

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITE 20 AOUT 1955 SKIKDA



Faculté des Sciences
Département de Chimie

THESE

En vue de l'obtention du diplôme de doctorat
3^{ème} cycle (LMD)

Domaine : Sciences de la matière **Filière : Chimie**
Spécialité : Chimie de l'environnement

Présentée par :
BAGHLOUL Rahima

Intitulée :

Élaboration et caractérisation d'un matériau composite à base de résine polyester insaturé (UPR) renforcé par des fillers de déchets de marbre – Étude de vieillissement

Soutenue publiquement le 02 / 02 / 2026, devant le jury composé de :

| Nom et Prénom | Grade | Établissement d'affiliation | Qualité |
|----------------------|----------------------|---|--------------------------------|
| CHETTAH Abd Elhak | Professeur | Université du 20 Août 1955 – Skikda, Algérie | Président |
| BABOURI Laidi | Professeur | Ecole Normale Supérieure d'Enseignement Technologique-Skikda, Algérie | Directeur de thèse, rapporteur |
| HEBHOUB Houria | Professeur | Université du 20 Août 1955 – Skikda, Algérie | Co-directrice de thèse |
| HALLADJA Sabrina | Professeur | Université du 20 Août 1955 – Skikda, Algérie | Examinatrice |
| BORDJIBA Tarik | Professeur | Université du 20 Août 1955 – Skikda, Algérie | Examineur |
| AYADI Hassane | MCA | Université du 8 Mai 1945 - Guelma, Algérie | Examineur |
| BOUKHELF Fouad | Enseignant chercheur | Grande école d'ingénieurs de la construction ESTP – France | Invité |

Année universitaire : 2025-2026

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

- **À mes chers parents**, qui m'ont guidée sur le chemin de la vie et comblée de leur amour. Sans vous, cette thèse n'aurait jamais vu le jour. Vous avez toujours été pour moi une source d'encouragement, de soutien et de volonté.
- **À mon cher mari**, pour son soutien indéfectible, son aide précieuse et sa contribution à chaque étape de la réalisation de ce travail.
- **À ma sœur, ma première amie dans la vie**, qui a été à mes côtés tout au long de mon parcours.
- **À mes deux frères, mon beau-frère, mon beau-père et mes deux belles-sœurs.**
- **À l'âme de ma chère belle-mère**, qui nous a quittés trop tôt mais qui restera toujours dans nos cœurs. Je sais qu'elle aurait été si fière de cette réussite.
- **À mes nièces et neveux**, ma source de joie : Louai, Kossai, Maria et Bilsan.
- **À mes chères amies** : Asma, Sara, Moufida et Amira.
- **À toute ma grande famille.**

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier **Dieu Tout-Puissant** de m'avoir donné la force, la volonté et les capacités nécessaires pour mener à bien ce travail.

Mes sincères remerciements et ma profonde gratitude s'adressent avant tout à mon directeur de thèse, **Monsieur Laidi BABOURI**, Professeur à l'École Nationale Supérieure de l'Enseignement Technologique (ENSET) d'Azzaba, Skikda. Je le remercie chaleureusement pour son encadrement précieux, sa disponibilité constante et son aide inestimable, malgré ses nombreuses responsabilités, tout au long de ce travail de recherche.

Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude à ma co-directrice de thèse, **Madame Houria HEBHOUB**, Professeure à l'Université du 20 Août 1955 de Skikda, pour sa contribution active, sa disponibilité et son accompagnement précieux.

Je remercie ensuite les membres du jury :

- Monsieur **Abdelhak CHETTAH**, Professeur à l'Université du 20 Août 1955 de Skikda, pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury de soutenance.
- Ainsi que nos honorables examinateurs, respectivement :
- Madame **Sabrina HALLADJA**, Professeur à l'université du 20 Aout 1955 de Skikda,
- Monsieur **Tarik BORJIBA**, Professeur à l'Université du 08 Mai 1945 de Guelma.
- Monsieur **Hassane AYADI**, Maître de Conférence Classe A à l'université du 20 Aout 1955 de Skikda.
- Monsieur **Fouad BOUKHELF**, enseignant chercheur à de l'Institut de Recherche de l'ESTP (École Spéciale des Travaux Publics), Paris/ France

Les différentes manipulations ont été effectuées au sein du laboratoire de l'École Nationale Supérieure de l'Enseignement Technologique de SKIKDA. Je remercie sincèrement les enseignants et ingénieurs du laboratoire pour leur accueil chaleureux et leur aide précieuse, notamment :

- **Mesdames Ouided DEHAS**, Maître de Conférences Classe A, et **Yasmina BISKRI**, Maître de Conférences Classe A.

- **Mesdames et Messieurs les ingénieurs du laboratoire** : Mohamed, Fares, Nadjoua, Noura, Leila.

Je tiens également à remercier les ingénieurs des laboratoires du Hall Technologique à l'Université du 20 Août 1955 de Skikda pour leur aide dans la réalisation de certaines expériences. Je cite en particulier mesdames : **Houda IBRAHIMI, Souhila BOUDJENAH, Noura ABDENOURI, Samira CHENIKI**

Un grand merci est adressé à **Messieurs Yassine EL MENDILI et Fouad BOUKHELF** de l'Institut de Recherche de l'ESTP (École Spéciale des Travaux Publics), Paris/France, pour leur contribution scientifique.

Ma profonde gratitude s'adresse également à Monsieur **Mohamed Chaouki NEBBAR**, Docteur à l'Université Mohamed Khider de Biskra et Ancien Directeur de PTAPC-CRAPC Biskra.

Je tiens à remercier Monsieur **Mohamed Lyamine CHELAGHMIA**, Professeur à l'Université du 8 Mai 1945 de Guelma.

Certains tests de caractérisation ont été effectués au sein de l'Université Ferhat Abbas 1 de Sétif/Algérie. Mes sincères remerciements vont à :

- Melle **Nour AOUADI**, Docteur à l'Université Ferhat Abbas 1 de Sétif.
- Monsieur **Kamel HEBBACHE**, Professeur à l'Université Ferhat Abbas 1 de Sétif.
- Monsieur **El Hadi BENADDI**, Ingénieur de laboratoire à l'Institut d'Optique et Mécanique de Précision.
- Le personnel de l'Unité de Recherche sur Matériaux Émergents, de l'Institut des Sciences et Techniques des Matériaux et du Laboratoire de Croissance et Caractérisation de Nouveaux Semi-conducteurs (LCCNS), Département d'Électronique, Faculté de Technologie.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude aux membres du laboratoire de l'usine K-Plast, unité Tube, située dans la zone industrielle de Sétif, pour leur précieuse assistance dans la réalisation des essais de résistance à la traction de nos échantillons.

Je remercie également le personnel administratif ainsi que les ingénieurs du laboratoire de l'usine SIPLAST, également située dans la zone industrielle de Sétif, pour leur contribution aux analyses de densité et de dureté.

Ma reconnaissance s'adresse aussi au personnel administratif du département de Chimie, ainsi qu'à celui de la Faculté des Sciences, pour leur soutien tout au long de ce travail.

Enfin, je tiens à remercier chaleureusement toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail, et que je n'aurais pas mentionnées explicitement.

Résumé

Cette thèse de doctorat présente la conception et l'évaluation complète d'un matériau composite innovant, élaboré à partir d'une matrice de résine polyester insaturé (UPR) renforcée par des fillers de déchets de marbre. L'étude s'inscrit dans une démarche d'économie circulaire, visant à valoriser des résidus industriels pour développer des matériaux performants et durables.

Les principaux résultats mettent en évidence un taux de charge optimal de 10 à 15 % en poids de filler de marbre, permettant d'atteindre un compromis exceptionnel entre propriétés mécaniques et intégrité structurale. Des améliorations significatives ont été observées, avec une augmentation de 111 % de la résistance au choc, ainsi qu'une augmentation notable de la résistance à la traction, à la flexion et de la dureté par rapport à la résine pure.

Les analyses structurales (MO, MEB, FTIR, DRX) ont confirmé une bonne intégration des charges minérales, principalement composées de calcite et de dolomite, avec une dispersion homogène dans la matrice polymère. L'analyse thermogravimétrique a révélé une stabilité thermique accrue, les phases minérales retardant la décomposition de la matrice.

L'étude de vieillissement a démontré une résistance exceptionnelle aux agressions environnementales (thermiques, UV, chimiques), avec dans certains cas une amélioration des propriétés mécaniques après vieillissement, suggérant des mécanismes de maturation structurale. Les processus de dégradation, incluant l'hydrolyse, la dissolution acide et les phénomènes osmotiques, ont été identifiés et caractérisés.

Cette recherche valide le potentiel des composites UPR/remplissage de déchets de marbre comme matériaux compétitifs pour les applications dans les secteurs de la construction, de l'automobile et des biens de consommation, répondant aux exigences croissantes de durabilité et d'éco-responsabilité.

Mots-clés : Composite, résine polyester insaturé (UPR), Filler de marbre, Propriétés physico-mécaniques - Vieillissement - Valorisation – Durabilité.

Abstract

This doctoral thesis presents the design and comprehensive evaluation of an innovative composite material, developed from an unsaturated polyester resin (UPR) matrix reinforced with marble waste fillers. The study is part of a circular economy approach, aiming to valorize industrial residues to create high-performance and sustainable materials.

The main results highlight that an optimal filler content of 10 to 15% by weight of marble powder was achieved, providing an exceptional balance between mechanical properties and structural integrity. Significant improvements were observed, with a 111% increase in impact strength being recorded, alongside notable enhancements in tensile strength, flexural strength, and hardness when compared to the pure resin.

Structural analyses (OM, SEM, FTIR, XRD) confirmed the effective integration of mineral fillers, primarily composed of calcite and dolomite, with homogeneous dispersion in the polymer matrix. Thermogravimetric analysis revealed improved thermal stability, with the mineral phases delaying matrix decomposition.

The aging study demonstrated exceptional resistance to environmental aggressions (thermal, UV, chemical), with some cases showing improved mechanical properties after aging, suggesting structural maturation mechanisms. Degradation processes, including hydrolysis, acid dissolution, and osmotic phenomena, were identified and characterized.

This research validates the potential of UPR/marble waste composites as competitive materials for applications in the construction, automotive, and consumer goods sectors, meeting growing demands for durability and eco-responsibility.

Keywords: Composite, Unsaturated Polyester Resin (UPR), Marble Filler, Physico-Mechanical Properties, Aging, Valorization, Durability

ملخص

تقدم هذه الأطروحة الدكتوراه تصميم وتقييمًا شاملاً لمادة مركبة مبتكرة، تم تطويرها من راتنج البوليستر غير المشبع (UPR) المعزز بحشوات مخلفات الرخام. حيث تأتي هذه الدراسة في إطار نهج الاقتصاد الدائري، الذي يهدف إلى تحسين قيمة المخلفات الصناعية لتطوير مواد عالية الأداء ومستدامة.

أسفرت النتائج الرئيسية للبحث المنجز عن تحديد نسبة مثلى للحشو تتراوح بين 10 إلى 15% من وزن مسحوق الرخام، مما يحقق توازناً استثنائياً بين الخواص الميكانيكية وسلامة الهيكل. فلقد لوحظت تحسينات كبيرة في الخواص، بما في ذلك زيادة مقاومة الصدمات بنسبة 111%، بالإضافة إلى تحسن ملحوظ في مقاومة الشد، ومقاومة الانحناء، والصلادة مقارنة بالراتنج النقي.

كما أكدت التحليلات الهيكلية (المجهري الضوئي، والمجهري الإلكتروني، وأشعة تحت الحمراء، وحيود الأشعة السينية) على التكامل الفعال للحشوات المعدنية، المكونة أساساً من الكالسيوم والدولوميت، مع انتشار متجانس في البوليمر. وكشف التحليل الحراري الوزني عن تحسن الاستقرار الحرارية، حيث أدت المراحل المعدنية إلى تأخير تحلل المادة.

أظهرت دراسة التقادم مقاومة استثنائية للعوامل البيئية المؤثرة (الحرارية، والأشعة فوق البنفسجية، والكيميائية)، حيث لوحظ في بعض الحالات تحسن في الخصائص الميكانيكية بعد عملية التقادم، مما يشير إلى وجود آليات نضج هيكلية. كما تم تحديد وتوصيف عمليات التدهور، بما في ذلك التحلل المائي، والذوبان الحمضي، والظواهر الأسموزية.

تؤكد هذه الدراسة على إمكانية استخدام المتراكبات المُحصَّرة من مُخَلَّات الرخام كمواد تنافسية في قطاعات البناء، والسيارات، والسلع الاستهلاكية، حيث تلبي هذه المواد المتطلبات المتزايدة للمتانة والمسؤولية البيئية.

الكلمات المفتاحية: مركب، راتنج البوليستر غير المشبع، حشو الرخام، الخواص الفيزيائية-الميكانيكية، التقادم، تحسين القيمة، المتانة.

Liste des Figures

Chapitre 1 : Revue Bibliographique et Etat de l'Art

| | |
|---|----|
| Figure 1.1 : Exemple de matériaux composites..... | 7 |
| Figure 1.2 : Différentes familles de matrices..... | 8 |
| Figure 1.3 : Exemple de résine thermodurcissable : (a) aspect, (b) structure moléculaire tridimensionnelle..... | 9 |
| Figure 1.4 : Résines thermoplastiques (a) aspect (b) structure moléculaire linéaire..... | 10 |
| Figure 1.5 : principaux matériaux des renforts..... | 11 |
| Figure 1.6 : Fibre de carbone..... | 12 |
| Figure 1.7 : Fibre d'aramide..... | 12 |
| Figure 1.8 : Fibre de verre..... | 14 |
| Figure 1.9 : Différentes formes de fibres de verre : (a) roving, (b) tissu, (c) mat..... | 14 |
| Figure 1.10 : Ensembles de fibres linéaires..... | 15 |
| Figures 1.11 : Ensembles surfaciques : (a) mats, (b) tissus, (c) tricots..... | 16 |
| Figure 1.12 : Ensembles multidirectionnels (a) Tresses, (b) Tissage..... | 17 |
| Figure 1.13 : Structures géométriques des composites : (a) fibres longues, (b) fibres courtes, (c) particules..... | 19 |
| Figures 1.14 : Architectures des composites : (a) Monocouches, (b) stratifiés, (c)sandwichs..... | 20 |
| Figure 1.15 : Principe du moulage au contact..... | 21 |
| Figure 1.16 : Principe du moulage par projection simultanée..... | 22 |
| Figure 1.17 : Moulage sous vide..... | 23 |
| Figure 1.18 : Principe du moulage RTM..... | 24 |
| Figure 1.19 : Principe du moulage à la presse à froid..... | 24 |
| Figure 1.20 : Injection thermodurcissable BMC..... | 25 |
| Figure 1.21 : Principe du moulage par compression..... | 26 |
| Figure 1.22 : Enroulement filamentaire..... | 26 |
| Figure 1.23 . Schéma de synthèse d'un prépolymère polyester insaturé par polycondensation. (a) Formation du monoester par addition d'un glycol sur l'anhydride | 31 |

| | |
|--|-----------|
| maléique, (b) Polycondensation du monoester conduisant à la structure du polyester insaturé..... | |
| Figure 1.24 : Exemples de composés acides couramment utilisés dans la synthèse des prépolymères polyesters insaturés..... | 32 |
| Figure 1.25 : Exemples de glycols couramment utilisés dans la synthèse des prépolymères polyesters insaturés..... | 32 |
| Figure 1.26 : Mécanisme de polymérisation d'une résine UP : réactions intermoléculaires (1,2) et intramoléculaires (3,4) mises en jeu (les molécules des précurseurs styrène (St) et polyester insaturé (UP) ont été volontairement simplifiées)... | 34 |
| Figure 1.27 : Schéma simplifié de la formation d'un microgel au cours de la polymérisation d'une résine UP..... | 35 |
| Figure 1.28. Mécanisme de gélification d'une résine UP et évolution de la viscosité au cours de la polymérisation..... | 36 |
| Figure 1.29 : Image de la carrière de marbre de FilFila, SKIKDA Algérie..... | 40 |
| Figure 1.30 : Spectre d'émission du soleil..... | 43 |
| Figure 1.31 : Comparaison entre photovieillissement naturel et artificiel..... | 44 |
| Figure 1.32 : Schéma du mécanisme de plastification..... | 46 |
| Figure 1.33 : Schéma du mécanisme de gonflement..... | 47 |

Chapitre 2 : Matériaux, Méthodes et Dispositifs Expérimentaux

| | |
|---|-----------|
| Figure 2.1 : Formule chimique de l'UPR..... | 64 |
| Figure 2.2 : (a) Granulats de déchets de marbre, (b) Poudre de déchets de marbre de taille de particule <80 µm..... | 66 |
| Figure 2.3 : Étapes d'élaboration des plaques de composites : (a) Mélange de la résine et du renfort, (b) Coulée du mélange dans le moule, (c) Post-cuisson des plaques..... | 70 |
| Figure 2.4 : Appareil de test de résistance au choc. (a) Vue d'ensemble de la machine, (b) Déposition de l'échantillon sur son support..... | 72 |
| Figure 2.5 : Appareil de test de traction pour le matériau composite étudié. (a) Vue d'ensemble de l'appareil de test, (b) Disposition de l'échantillon sur les mors..... | 74 |
| Figure 2.6 : Photographie du Duromètre Shore D utilisé pour les essais de dureté..... | 76 |

| | |
|--|-----------|
| Figure 2.7 : Vue de l'analyseur thermique SDT Q600 utilisé pour l'analyse thermogravimétrique (ATG)..... | 77 |
| Figure 2.8 : Photographie de l'appareil de mesure de densité..... | 77 |
| Figure 2.9 : Photographie de la balance analytique utilisée..... | 79 |
| Figure 2.10 : Photographie de l'immersion des échantillons dans l'eau..... | 80 |
| Figure 2.11 : Photographie du perméabilimètre de Blaine utilisé pour la mesure de la surface spécifique..... | 81 |
| Figure 2.12 : Photographie du microscope électronique à balayage (MEB)..... | 82 |
| Figure 2.13 : Photographie du microscope optique utilisé. (a) Vue de l'appareil Primo Star ZEISS, (b) Echantillon observé..... | 83 |
| Figure 2.14 : Photographie du diffractomètre de rayons X. (a) Vue d'ensemble de l'appareil, (b) Porte-échantillon..... | 84 |
| Figure 2.15 : Photographie du spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) utilisé..... | 85 |
| Figure 2.16 : Photographie de l'étuve utilisée pour le vieillissement thermique..... | 87 |
| Figure 2.17 : Vieillissement par lampe UV. (a) Photographie de la lampe UV utilisée, (b) Exposition des échantillons aux rayonnements UV..... | 88 |
| Figure 2.18 : Photographie de l'immersion des échantillons dans les solutions chimiques..... | 89 |

Chapitre 3 : Caractérisation et Evaluation des Propriétés des Composites UPR/MWF

| | |
|--|------------|
| Figure 3.1 : Spectre infra rouge de l'UPR..... | 95 |
| Figure 3.2 : Spectre infrarouge du composite UPR/MWF..... | 96 |
| Figure 3.3 : Résultats de la résistance au choc des composites UPR/MWF..... | 98 |
| Figure 3.4 : Résultats de la contrainte à la rupture des composites UPR/MWF..... | 99 |
| Figure 3.5 : La variation de la déformation des composites UPR/MWF..... | 100 |
| Figure 3.6 : La variation du module de Young des composites UPR/MWF..... | 101 |
| Figure 3.7 : Résultats de la résistance à la traction des composites UPR/MWF..... | 101 |
| Figure 3.8 : Résistance à la flexion des composites UPR/MWF..... | 102 |
| Figure 3.9 : Résultats de l'essai de dureté des composites UPR/MWF..... | 104 |
| Figure 3.10 : Résultats de la mesure de densité des composites UPR/MWF..... | 106 |

| | |
|--|------------|
| Figure 3.11 : Variation de l'absorption d'eau des composites..... | 108 |
| Figure 3.12 : Images de la surface des composites prises via microscope optique : (a) UPR/MWF0, (b) UPR/MWF5, (c) UPR/MWF10, (d) UPR/MWF15, (e) UPR/MWF20 | 110 |
| Figure 3.13 : Images MEB des composites..... | 112 |
| Figure 3.14 : Schéma de la microstructure dans un composite MWF/UPR contenant : (a) du MW bien dispersé et (b) du MW aggloméré..... | 112 |
| Figure 3.15 : Résultats de DRX des différents composites UPR/MWF..... | 114 |
| Figure 3.16 : Résultats de l'ATG des composites UPR/MWF : (a) Courbe ATG, (b) Courbe DTG..... | 116 |

Chapitre 4 : Etude de Vieillessement des Composites UPR/WF

| | |
|--|------------|
| Figure 4.1 : Photographie des échantillons après exposition à la chaleur..... | 125 |
| Figure 4.2 : Photographie des échantillons après exposition à la lumière UV..... | 125 |
| Figure 4.3 : Photographie des échantillons après immersion en eau distillée..... | 127 |
| Figure 4.4 : Photographie des échantillons après immersion dans NaCl..... | 128 |
| Figure 4.5 : Photographie des échantillons après immersion dans NaOH..... | 129 |
| Figure 4.6 : Photographie des échantillons après immersion dans HCl..... | 131 |
| Figure 4.7 : Photographie des échantillons après immersion dans un détergent (Pril ISIS)..... | 131 |
| Figure 4.8 : Spectres FTIR des composites UPR/MWF après vieillissement thermique à différentes durées : (a) 24h, (b) 48h, (c) 72h..... | 134 |
| Figure 4.9 : Spectres FTIR après vieillissement UV à différentes durées : (a) 24h, (b) 48h, (c) 72h..... | 137 |
| Figure 4.10 : Spectres FTIR des composites UPR/MWF après attaques chimiques à différentes solutions : (a) H ₂ O, (b) NaCl, (c) NaOH, (d) HCl, (e) Pril ISIS..... | 140 |
| Figure 4.11 : Résistance au choc après vieillissement thermique..... | 142 |
| Figure 4.12 : Résistance au choc après vieillissement UV..... | 143 |
| Figure 4.13 : Résistance au choc après immersion dans H ₂ O..... | 144 |
| Figure 4.14 : Résistance au choc après immersion dans NaCl 3,5%..... | 145 |
| Figure 4.15 : Résistance au choc après immersion dans NaOH 5%..... | 146 |
| Figure 4.16 : Résistance au choc après immersion dans HCl 5%..... | 147 |
| Figure 4.17 : Résistance au choc après immersion dans Pril ISIS 5%..... | 148 |

| | |
|---|------------|
| Figure 4.18 : Comportement en traction après vieillissement thermique des composites UPR/MWF : (a) contrainte à la rupture, (b) déformation..... | 149 |
| Figure 4.19 : Comportement en traction après vieillissement UV des composites UPR/MWF : (a) contrainte à la rupture, (b) déformation..... | 150 |
| Figure 4.20 : Résultats de la contrainte à la rupture des composites UPR/MWF après immersion dans différentes solutions : (a) H ₂ O, (b) NaCl, (c) NaOH, (d) HCl, (e) Pril Isis..... | 151 |
| Figure 4.21 : Résultats de la déformation à la rupture des composites UPR/MWF après immersion dans différentes solutions : (a) H ₂ O, (b) NaCl, (c) NaOH, (d) HCl, (e) Pril Isis..... | 153 |

Liste des Tableaux

Chapitre 1 : Revue Bibliographique et Etat de l'Art

Tableau 1.1 : Caractéristiques typiques des microbilles..... 13

Tableau 1.2 : Comparaison des principaux procédés de fabrication des composites.... 29

CHAPITRE 2 : Matériaux, Méthodes et Dispositifs Expérimentaux

Tableau 2.1 : Caractéristiques physico-chimiques de la résine UPR et de l'amorceur... 65

Tableau 2.2 : Propriétés physico-chimiques du renfort de marbre..... 66

Tableau 2.3 : Masses de renfort en fonction du taux de charge..... 69

CHAPITRE 3 : Caractérisation et Evaluation des Propriétés des Composites UPR/MWF

Tableau 3.1 : Paramètres de l'analyse thermogravimétrique (ATG)..... 117

Liste des Equations

Chapitre 1 : Etude Bibliographique et Etat de l'Art

| | |
|-------------|----|
| Eq.1.1..... | 49 |
| Eq.1.2..... | 50 |
| Eq.1.3..... | 51 |

Chapitre 2 : Matériaux, Méthodes et Dispositifs Expérimentaux

| | |
|--------------|----|
| Eq 2.1..... | 67 |
| Eq 2.2..... | 68 |
| Eq 2.3..... | 68 |
| Eq 2.4..... | 71 |
| Eq 2.5..... | 72 |
| Eq 2.6..... | 73 |
| Eq 2.7..... | 75 |
| Eq 2.8..... | 78 |
| Eq 2.9..... | 79 |
| Eq 2.10..... | 83 |

Chapitre 4 : Etude de Vieillessement des Composites UPR/MWF

| | |
|-------------|-----|
| Eq.4.1..... | 130 |
| Eq.4.2..... | 130 |
| Eq.4.3..... | 132 |
| Eq.4.4..... | 137 |
| Eq.4.5..... | 142 |
| Eq.4.6..... | 142 |

Liste des abréviations

- AFP:** Automated Fiber Placement (Placement automatisé de fibres)
- AFM:** Microscopie à force atomique (Atomic force microscopy)
- ATG :** Analyse thermogravimétrique (Thermogravimetric Analysis)
- BMC:** Bulk Molding Compound (Composite de moulage en vrac)
- CMM:** Composite à matrice métallique (Metal matrix composite)
- C:** Polycarbonate (Polycarbonate)
- COV :** Composé Organique Volatil
- CPG:** Chromatographie en phase gazeuse (Gas chromatography)
- DRX:** Diffraction des Rayons X (XRD - X-ray diffraction)
- DSC:** Calorimétrie différentielle à balayage (Differential scanning calorimetry)
- FTIR:** Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (Fourier transform infrared spectroscopy)
- HM:** Haut module (High modulus)
- HPLC:** Chromatographie liquide à haute performance (High performance liquid chromatography)
- HR:** Haute résistance (High resistance/strength)
- IM:** Module intermédiaire (Intermediate modulus)
- IRTF:** Infrarouge à transformée de Fourier (Same as FTIR)
- MEB:** Microscopie électronique à balayage (SEM - Scanning electron microscopy)
- MET:** Microscopie électronique en transmission (TEM - Transmission electron microscopy)
- MO:** Microscopie optique (OM - Optical microscopy)
- MWF:** Marble waste filler (Charge de déchet de marbre)
- OM:** Optical microscopy (See MO)
- PA:** Polyamide (Polyamide)
- PAN:** Polyacrylonitrile (Polyacrylonitrile)
- PE:** Polyéthylène (PE - Polyethylene)
- PET:** Polyéthylène téréphtalate (PET - Polyethylene terephthalate)
- PMMA:** Polyméthacrylate de méthyle (PMMA - Polymethyl methacrylate)
- PP:** Polypropylène (PP - Polypropylene)
- PS:** Polystyrène (PS - Polystyrene)

PSF: Polysulfone (PSU - Polysulfone)

PVC: Polychlorure de vinyle (PVC - Polyvinyl chloride)

RTM: Resin Transfer Molding (Moulage par transfert de résine)

SEM: Scanning electron microscopy (See MEB)

SM : Spectrométrie de masse (Mass Spectrometry)

SMC: Sheet Molding Compound (Composite de moulage en feuille)

ST: Styrène (Styrene)

TMA: Analyse thermomécanique (Thermomechanical analysis)

UPR: Unsaturated polyester resin (Résine polyester insaturée)

UV-Vis: Ultraviolet-visible (Ultraviolet-visible)

XRD: X-ray diffraction (See DRX)

Sommaire

| | |
|--|-------------|
| Dédicace | i |
| Remerciements | ii |
| Résumé | iii |
| Liste des Figures | iii |
| Liste des tableaux | iiii |
| Liste des équations | iiii |
| Liste des abréviations | iiii |
| | |
| Introduction générale | 2 |
| Références de l'introduction générale..... | 4 |

Chapitre 1 : Revue Bibliographique et Etat de l'Art

| | |
|--|-----------|
| Introduction | 6 |
| I. Généralités sur les matériaux composites | 6 |
| I.1. Définition | 6 |
| I.2. Constituants | 7 |
| I.2.1. La matrice..... | 7 |
| I.2.2. Le renfort..... | 11 |
| I.3. Architecture de renforcement | 15 |
| I.3.1. Architecture des fibres..... | 15 |
| I.4. Paramètres affectant les propriétés | 17 |
| I.4.1. Taux de renfort..... | 17 |
| I.4.2. Morphologie et taille du renfort..... | 17 |
| I.4.3. Orientation et dispersion du renfort..... | 18 |
| I.4.4. Interface matrice-renfort..... | 18 |
| I.4.5. Effet du traitement de surface..... | 18 |
| I.5. Classification | 18 |
| I.5.1. Suivant la matrice..... | 18 |
| I.5.2. Suivant la phase du renfort..... | 18 |

| | |
|--|-----------|
| I.6. Architectures des composites | 19 |
| I.7. Les procédés de fabrication | 21 |
| I.7.1. Technologies dites « en moule ouvert » | 21 |
| I.7.2. Technologies dites « en moule fermé » | 23 |
| I.7.3. Les technologies avancées de mise en forme..... | 27 |
| II. Les résines polyesters insaturée | 30 |
| Introduction..... | 30 |
| II.1. Synthèse et structure chimique | 30 |
| II.2. Classes de résines UP | 31 |
| II.3. Mécanisme de réticulation | 33 |
| II.3.1. Systèmes d’amorçage utilisés pour la réticulation..... | 33 |
| II.3.2. Réactions mises en jeu au cours de la réticulation..... | 33 |
| II.3.3. Formation de microgels au cours de la réticulation..... | 34 |
| II.4. Mécanisme de gélification des résines UP | 35 |
| II.5. Propriétés des UPR | 36 |
| II.6. Limitations et inconvénients | 36 |
| II.7. Formulations et améliorations possibles | 37 |
| II.8. Applications industrielles | 37 |
| II.9. Impact environnemental et perspectives durables | 37 |
| III. Les matériaux de marbre | 38 |
| III.1. Définition | 38 |
| III.2. Composition | 38 |
| III.3. Utilisations | 39 |
| III.4. Procédé d’extraction et de transformation | 39 |
| III.5. Déchets de marbre | 40 |
| III.6. Impacts environnementaux des déchets de marbre | 40 |
| III.7. Valorisation et utilisations des déchets de marbre | 41 |
| IV. Vieillessement des matériaux composites | 41 |
| Introduction..... | 41 |
| IV.1. Définition | 41 |
| IV.2. Types de vieillissement | 42 |
| IV.3. Méthodes d’évaluation du vieillissement | 51 |

| | |
|---|-----------|
| V. Synthèse des études antérieures sur les composites à matrice polyester renforcés de poudre de marbre..... | 52 |
| Conclusion du chapitre 1..... | 53 |
| Références du chapitre 1..... | 54 |

Chapitre 2 : Matériaux, Méthodes et Dispositifs Expérimentaux

| | |
|--|-----------|
| Introduction..... | 64 |
| 2.1. Matériaux utilisés | 64 |
| 2.1.1. Description de la matrice..... | 64 |
| 2.1.2. Préparation du renfort de marbre | 65 |
| 2.1.3. Élaboration des composites..... | 67 |
| 2.1.3.1. Formulation et calculs..... | 67 |
| 2.1.3.2. Élaboration des plaques de composites..... | 69 |
| 2.2. Méthodes et dispositifs expérimentaux..... | 70 |
| 2.2.1. Méthodes de caractérisation des matériaux..... | 70 |
| 2.2.2. Etude de vieillissement..... | 86 |
| Conclusion du chapitre 2 | 89 |
| Références du Chapitre 2..... | 90 |

Chapitre 3 : Caractérisation et Evaluation des Propriétés des Composites UPR/MWF

| | |
|---|-----------|
| Introduction..... | 94 |
| 3.1. Analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)..... | 94 |
| 3.1.1. Spectre FTIR de la résine UPR pure..... | 95 |
| 3.1.2. Spectre FTIR du composite UPR/MWF..... | 96 |
| 3.2. Caractérisation des propriétés physico-mécaniques..... | 97 |
| 3.2.1. Essais de Résistance au Choc..... | 97 |
| 3.2.2. Essai de Résistance à la traction..... | 99 |
| 3.2.3. Essais de Flexion Trois Points..... | 102 |
| 3.2.4. Essai de la Dureté..... | 103 |

| | |
|--|------------|
| 3.2.5. Mesure de la Densité..... | 105 |
| 3.2.6. Absorption d'Eau..... | 107 |
| 3.3. Propriétés Morphologiques et Structurales..... | 109 |
| 3.3.1. Microscopie Optique (MO) | 109 |
| 3.3.2. Microscopie Électronique à Balayage (MEB) | 111 |
| 3.3.3. Diffraction des Rayons X (DRX) | 114 |
| 3.4. Caractérisation Thermique..... | 115 |
| Conclusion du Chapitre 3..... | 118 |
| Références du Chapitre 3..... | 119 |

Chapitre 4 : Etude de Vieillessement des Composites UPR/MWF

| | |
|---|------------|
| Introduction..... | 124 |
| 4.1. Observation Visuelle et Interprétation Préliminaire..... | 125 |
| 4.1.1. Vieillessement Thermique et UV : Stabilité Superficielle..... | 125 |
| 4.1.2. Vieillessement en Milieu Chimique : Dégradation Prononcée..... | 126 |
| 4.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)..... | 133 |
| 4.2.1. Vieillessement thermique..... | 133 |
| 4.2.2. Vieillessement UV..... | 136 |
| 4.2.3. Vieillessement chimique..... | 138 |
| 4.3. Essais de la résistance au choc..... | 142 |
| 4.4. Essais de la résistance à la traction..... | 148 |
| Conclusion du Chapitre 4..... | 154 |
| Références du Chapitre 4..... | 155 |
| | |
| Conclusion générale..... | 160 |
| Références de la conclusion générale..... | 166 |

Annexes

Analyse par spectroscopie infrarouge à transformer Fourier FTIR

Article

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Dans un contexte mondial marqué par une prise de conscience croissante des enjeux environnementaux et une raréfaction des ressources naturelles [1], la communauté scientifique et industrielle est confrontée à un double défi : développer des matériaux performants tout en adoptant une approche durable et écoresponsable. Le secteur des matériaux composites, en pleine expansion, n'échappe pas à cette exigence.

Les composites à matrice polymère, et particulièrement ceux à base de résine polyester insaturée (UPR), sont largement utilisés dans divers secteurs tels que la construction, l'automobile, la marine et les biens de consommation en raison de leur excellent rapport performance/prix, leur facilité de mise en œuvre et leurs bonnes propriétés mécaniques [2].

Cependant, leur développement se heurte à plusieurs limitations, notamment leur fragilité intrinsèque, leur sensibilité aux rayonnements Ultraviolet [3] et l'utilisation de renforts parfois coûteux ou à fort impact environnemental.

Parallèlement, l'industrie de transformation du marbre génère des quantités importantes de déchets sous forme de poudre, qui représentent non seulement une perte économique mais aussi un problème environnemental en termes de stockage et de pollution. La valorisation de ces déchets en tant que charges renforçantes dans les composites polymères apparaît comme une solution prometteuse, s'inscrivant parfaitement dans une démarche d'économie circulaire [4, 5].

Cette approche innovante soulève cependant plusieurs questions fondamentales : Dans quelle mesure les déchets de marbre peuvent-ils améliorer les propriétés des composites UPR ?

Quelle est l'influence des paramètres de formulation sur les caractéristiques finales du matériau ?

Comment ces composites se comportent-ils face aux différentes sollicitations environnementales auxquelles ils seront soumis durant leur vie en service ?

La présente thèse vise à apporter des éléments de réponse à ces interrogations à travers une étude systématique de l'élaboration, de la caractérisation et du vieillissement de composites UPR renforcés par de la poudre de déchets de marbre (MWF « Marble waste filler »).

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les objectifs spécifiques sont :

- Élaborer et optimiser la formulation de composites UPR/MWF avec différents pourcentages de charge
- Caractériser les propriétés physiques, mécaniques, thermiques et morphologiques des composites développés
- Évaluer la durabilité et la stabilité des composites face à différents types de vieillissement accéléré (thermique, UV, chimique)
- Comprendre les mécanismes de dégradation et identifier les paramètres critiques influençant la durée de vie des matériaux
- Proposer des perspectives d'application et des voies d'amélioration pour ces composites biosourcés

Pour atteindre ces objectifs, ce travail de recherche a été structuré en quatre chapitres principaux, précédés de cette introduction générale et suivis d'une conclusion générale.

Le **Chapitre 1** présente une revue exhaustive de la littérature sur les matériaux composites, en se focalisant sur les résines polyesters insaturées [6], les charges minérales et plus particulièrement les déchets de marbre [7]. Il aborde également les différents mécanismes de dégradation des composites polymères et les méthodes d'évaluation de leur durabilité.

Le **Chapitre 2** décrit la méthodologie expérimentale adoptée, incluant les matériaux utilisés, les procédés de fabrication des composites, les techniques de caractérisation employées (essais mécaniques, analyses thermiques, observations morphologiques, spectroscopie FTIR) ainsi que les protocoles de vieillissement accéléré mis en œuvre selon les normes internationales en vigueur.

Le **Chapitre 3** présente et discute les résultats relatifs à l'élaboration et à la caractérisation des composites UPR/MWF. L'influence du taux de charge sur les propriétés physico-mécaniques, structurales et thermiques est analysée en détail, permettant d'identifier les formulations optimales.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le **Chapitre 4** est consacré à l'étude du vieillissement des composites sous différentes conditions environnementales. Les effets des traitements de vieillissement thermique, UV et chimique sur l'aspect visuel, la structure moléculaire et les propriétés mécaniques sont examinés, permettant d'évaluer la durabilité et la stabilité à long terme des matériaux développés dans des conditions opérationnelles variées.

Enfin, une **Conclusion Générale** synthétise les principaux résultats obtenus, dégage les perspectives de recherche futures et évalue le potentiel d'application industrielle des composites UPR/MWF (Marble waste fillers) dans le cadre du développement durable.

Cette approche méthodologique complète, alliant élaboration, caractérisation multidisciplinaire et étude de vieillissement accéléré, permet non seulement de valider le concept de valorisation des déchets de marbre dans les composites polymères, mais aussi de fournir des données scientifiques solides pour leur développement industriel et leur utilisation dans des applications exigeantes.

Références bibliographiques de l'introduction générale

- [1] United Nations Environment Programme. (2023). *Global resources outlook 2023*. Programme des Nations Unies pour l'environnement.
<https://www.unep.org/resources/global-resources-outlook-2023>
- [2] Mallick, P. K. (2007). *Fiber-reinforced composites: Materials, manufacturing, and design* (3e éd.). CRC Press.
<https://doi.org/10.1201/9781420005981>
- [3] Beg, M. D. H., & Pickering, K. L. (2008). Accelerated weathering of unbleached and bleached kraft wood fibre reinforced polypropylene composites. *Polymer Degradation and Stability*, 93(10), 1939-1946.
<https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2008.06.012>
- [4] European Commission. (2022). *EU circular economy action plan*. Directorate-General for Environment.
https://environment.ec.europa.eu/strategy/circular-economy-action-plan_fr
- [5] Ellen MacArthur Foundation. (2023). *Circular economy introduction*.
<https://www.ellenmacarthurfoundation.org/circular-economy/concept>
- [6] Decker, C. (2006). Polymérisation sous rayonnement UV. *Techniques de l'Ingénieur*, Article AM3715.
<https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/polymerisation-42430210/polymerisation-sous-rayonnement-uv-am3715/>
- [7] Baghloul, R., Babouri, L., Hebhouh, H., Boukhelf, F., & El Mendili, Y. (2024). Assessment of mechanical behavior and microstructure of unsaturated polyester resin composites reinforced with recycled marble waste. *Buildings*, 14(12), Article 3877.
<https://doi.org/10.3390/buildings14123877>

**CHAPITRE 1 – Revue
Bibliographique et Etat de
l’Art**

Introduction :

Ce chapitre propose une revue bibliographique des axes scientifiques et techniques liés à notre recherche, afin d'établir une base théorique solide et de situer les spécificités de notre étude.

La première partie présente les généralités sur les matériaux composites : définition, constitution, classification, architectures et procédés de fabrication, avec leurs avantages et limites.

La deuxième partie est dédiée aux résines polyesters insaturées, matrice de notre composite. Elle aborde leur synthèse, leur structure chimique, leurs principales classes ainsi que les mécanismes de réticulation influençant leurs performances.

La troisième partie traite du marbre, utilisé comme renfort dans notre composite. Elle décrit sa composition, ses usages et son extraction, avec un accent particulier sur les déchets de marbre, dont la valorisation, face à leur impact environnemental, constitue un enjeu central de notre étude.

La quatrième partie aborde le vieillissement des matériaux composites, en décrivant ses principaux types, mécanismes et effets sur les propriétés. Cet aspect, déterminant pour la durabilité, conditionne la performance et les applications industrielles des composites.

Enfin, une dernière partie présente les travaux antérieurs sur les composites à matrice polyester renforcés par des charges minérales ou issues de déchets industriels. Elle met en évidence les recherches utilisant notamment la poudre de marbre et d'autres déchets similaires, en soulignant leurs effets sur les propriétés mécaniques, thermiques et environnementales, ainsi que les approches de vieillissement étudiées. Cette analyse situe notre travail dans le contexte scientifique actuel et met en valeur son originalité.

I. Généralités sur les matériaux composites

I.1. Définition

Un matériau composite peut être défini comme l'association intentionnelle d'au moins deux constituants de nature différente, qui conservent leurs propriétés dans l'ensemble mais dont la combinaison confère au matériau final des caractéristiques supérieures à celles de chacun des composants pris isolément [1].

De façon générale, un composite est constitué d'un renfort (fibres, charges ou particules) dispersé au sein d'une matrice (polymère, métal ou céramique). La matrice assure la cohésion et le transfert des efforts mécaniques, tandis que le renfort confère rigidité et résistance.

Cette synergie permet d'obtenir des matériaux à hautes performances adaptés à des applications variées (aéronautique, automobile, bâtiment, biomédical, etc.) [2].

Aujourd'hui, le terme « matériaux composites » est couramment utilisé pour désigner les matériaux à base de polymères renforcés par des fibres ou des charges minérales. Ces matériaux présentent un intérêt croissant en raison de leur légèreté, de leur polyvalence et de la possibilité d'adapter leurs propriétés aux exigences spécifiques d'un domaine d'utilisation donné [3].

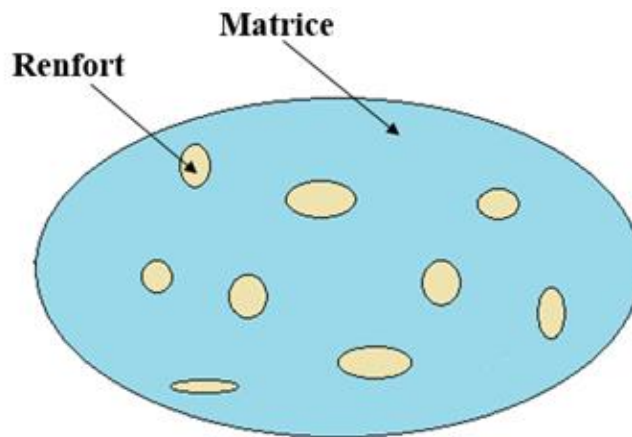


Figure 1.1 : Exemple de matériaux composites [2].

I.2. Constituants

I.2.1. La matrice

La matrice est l'élément continu du matériau composite. Elle peut être organique (polymères thermodurcissables, thermoplastiques ou élastomères) ou minérale (céramique ou métallique).

Son rôle est multiple :

- Assurer la cohésion du matériau en liant les renforts entre eux,
- Transférer et répartir les efforts mécaniques (compression, flexion, cisaillement),
- Protéger les fibres contre les agressions chimiques et physiques,
- Permettre l'obtention de formes complexes par les procédés de moulage,
- Contribuer à la durabilité du matériau [4-5].

L'organigramme ci-dessous illustre les grandes familles de matrices :

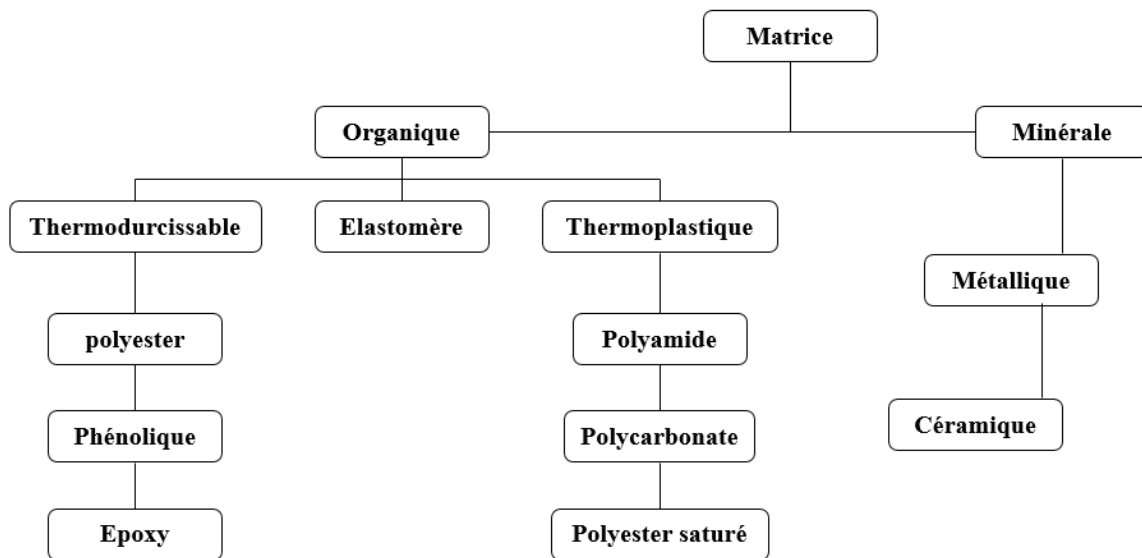


Figure 1.2 : Différentes familles de matrices [4].

A. Les matrices organiques

a. Les résines thermodurcissables

Elles sont constituées de polymères qui, après un traitement thermique ou chimique (catalyseur, durcisseur), se transforment en matériaux infusibles et insolubles. Leur mise en forme n'est donc possible qu'une seule fois [4].

Elles présentent les caractéristiques suivantes [5-6] :

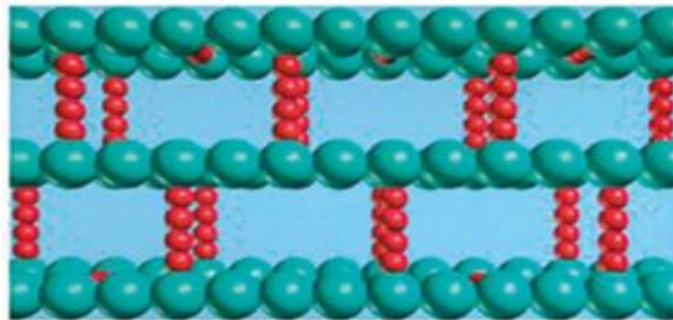
- Aspect initial liquide visqueux ou poudreux,
- Durcissement irréversible et exothermique,
- Excellente tenue mécanique et chimique.

Les principales résines thermodurcissables utilisées sont :

- **Polyesters insaturés (UPR)** : très répandus grâce à leur faible coût, leur facilité de mise en œuvre et leurs bonnes propriétés mécaniques et chimiques.
- **Vinylesters et dérivés allyliques** : offrant de meilleures performances en termes de résistance chimique.
- **Résines phénoliques, aminoplastes et furaniques** : reconnues pour leur bonne tenue thermique et leur faible coût.
- **Résines époxydes** : utilisées dans les composites de hautes performances (aéronautique, spatial) en raison de leur excellente adhérence et de leurs propriétés mécaniques supérieures.



(a)



(b)

Figure 1.3 : Exemple de résine thermodurcissable : (a) aspect, (b) structure moléculaire tridimensionnelle [5].

b. Les résines thermoplastiques

Les thermoplastiques sont des polymères linéaires ou ramifiés, généralement solubles et réversiblement déformables par chauffage. Contrairement aux thermodurcissables, ils peuvent être ramollis puis solidifiés plusieurs fois.

Principales caractéristiques [5,7] :

- Présentés sous forme de granulés, poudres ou plaques,
- Malléables sous l'effet de la chaleur (transformation réversible),
- Bonne aptitude au recyclage.

Exemples : polyéthylène (PE), polypropylène (PP), polystyrène (PS), polyamide (PA), polycarbonate (PC), PVC, etc.

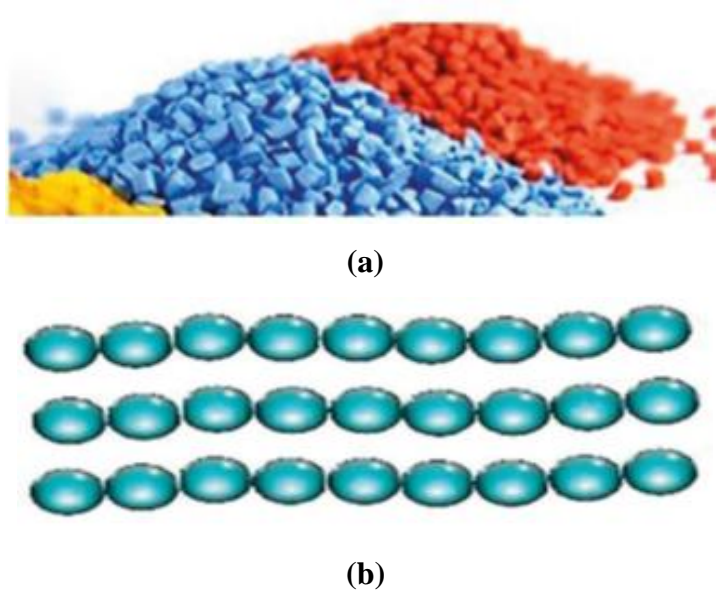


Figure 1.4 : Résines thermoplastiques (a) aspect (b) structure moléculaire linéaire [5].

c. Les résines élastomères thermostables

Elles se distinguent par leur **stabilité thermique élevée** et leur maintien des propriétés mécaniques au-delà de 200 °C. Les résines **bismaléimides** et **polyimides** sont les plus utilisées, notamment dans l'aéronautique et l'espace.

Avantages :

- Excellente résistance thermique (>250 °C),
- Très bonnes propriétés mécaniques,
- Durabilité dans les environnements sévères [6].

B. Les matrices minérales

a. Matrice céramique

Composée principalement de carbures, nitrures ou oxydes (ex. SiC, Al₂O₃), elle confère aux composites une très haute résistance thermique et à l'usure. Cependant, son coût est élevé et elle reste fragile.

b. Matrice métallique

Les composites à matrice métallique (CMM) sont utilisés lorsqu'une bonne conductivité thermique ou électrique est requise. Ils présentent :

- Une excellente tenue à haute température,
- Une grande stabilité dimensionnelle,
- Une bonne résistance à l'usure [8].

I.2.2. Le renfort

Le renfort est l'élément discontinu du matériau composite. Son rôle principal est d'apporter au composite ses propriétés mécaniques (résistance à la traction, rigidité, ténacité) et parfois fonctionnelles (conductivité, absorption thermique, propriétés diélectriques).

L'efficacité d'un renfort dépend de plusieurs paramètres :

- La **nature** du matériau constitutif,
- La **forme** (fibres longues, courtes, poudres, microbilles, feutres, tissus),
- La **distribution** et l'orientation dans la matrice,
- La **qualité de l'interface** matrice/renfort [5].

L'organigramme ci-dessous présente les principales familles de renforts :

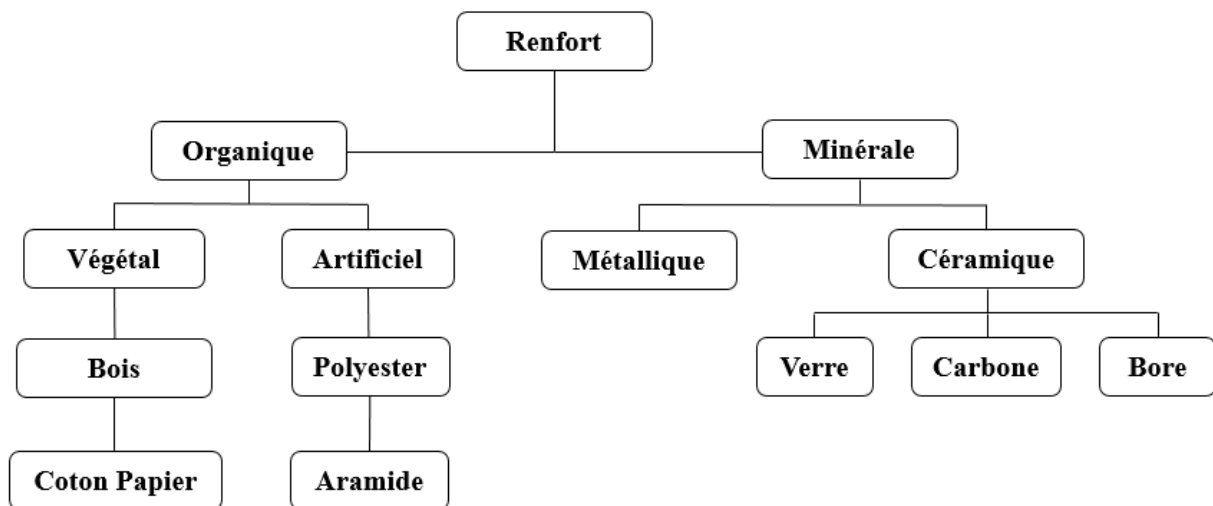


Figure 1.5 : Principaux matériaux des renforts [9].

A. Renforts organiques

a. Fibres de carbone

Les fibres de carbone présentent un rapport résistance/poids exceptionnel. Elles sont élaborées principalement à partir de précurseurs tels que le polyacrylonitrile (PAN) ou le brai de pétrole/houille.

- **Étapes de fabrication** : oxydation, carbonisation (≈ 1500 °C) ou graphitisation (≈ 3000 °C).
- **Types de fibres** :
 - HR (haute résistance),
 - HM (haut module),
 - IM (module intermédiaire).
- **Avantages** : module élevé, faible dilatation thermique, bonne conductivité.

- **Limites** : coût élevé, faible résistance aux chocs et à l'abrasion [5,10].



Figure 1.6 : Fibre de carbone.

b. Fibres d'aramide

Issues de la chimie des polyamides aromatiques, elles sont connues pour leur résistance exceptionnelle à l'impact et à l'abrasion.

- **Fibres basse module** : utilisées dans les câbles, gilets pare-balles.
- **Fibres haute module** : utilisées dans les composites hautes performances (aéronautique, militaire) [11].

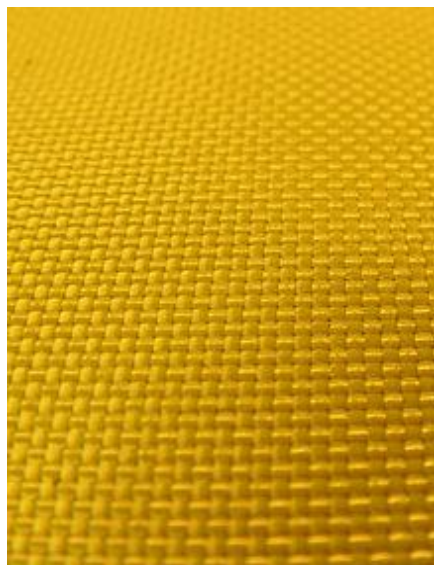


Figure 1.7 : Fibre d'aramide [11].

c. Fibres naturelles

Les fibres végétales (lin, chanvre, coton, sisal, jute, etc.) connaissent un intérêt croissant en raison de leur :

- Faible coût,
- Légèreté,
- Caractère renouvelable et biodégradable.

Elles sont de plus en plus utilisées dans l'automobile (panneaux intérieurs) et le bâtiment (profilés, isolants), contribuant à la durabilité environnementale [10].

d. Renforts non-fibreux (sphériques)

Les microbilles ou microsphères (pleines ou creuses) sont utilisées pour améliorer certaines propriétés :

- Diminution de la densité,
- Réduction des concentrations de contraintes,
- Amélioration de la tenue en compression.

Exemple : microbilles de carbone, de verre, ou organiques.

Tableau 1.1 : Caractéristiques typiques des microbilles [6].

| Type de microbilles | Masse volumique (kg/m ³) | Diamètre (µm) |
|--------------------------------|--------------------------------------|---------------|
| Carbone | 120 | 5–150 |
| Organiques (époxy, phénolique) | 100–500 | 10–800 |

B. Renforts minéraux

a. Fibres de verre

Elles représentent le renfort le plus utilisé dans les composites à grande diffusion, grâce à leur coût relativement faible et à leurs bonnes propriétés mécaniques.

- **Origine** : sable siliceux + additifs (alumine, carbonate de calcium, magnésie, oxyde de bore).
- **Types principaux** :
 - Verre E : le plus courant, bonnes propriétés diélectriques,
 - Verre D : haute performance diélectrique,
 - Verre C : forte résistance chimique (anticorrosion),
 - Verre R/S : haute résistance mécanique et module élevé.

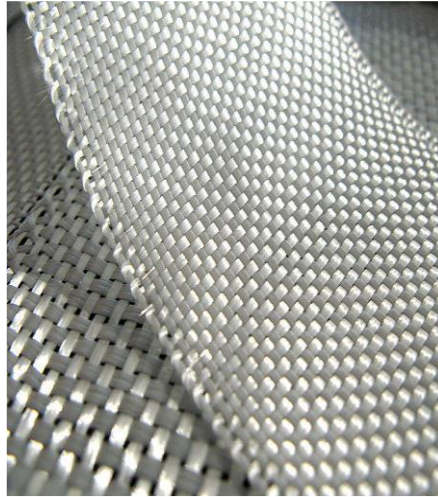
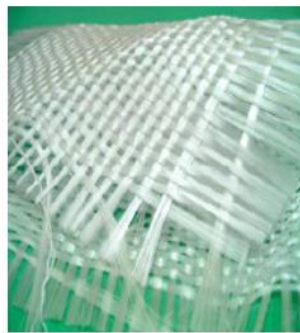


Figure 1.8 : Fibre de verre.



(a)



(b)



(c)

Figure 1.9 : Différentes formes de fibres de verre : (a) roving, (b) tissu, (c) mat [12].

Les fibres de verre sont fragiles, d'où l'ajout d'un **ensimage** (revêtement) pour les protéger et améliorer l'adhésion matrice/renfort [10,13].

b. Fibres de bore

Elles présentent un **module élevé** et une **excellente stabilité thermique**. Leur production (dépôt chimique en phase vapeur sur fil de tungstène) les rend toutefois très coûteuses, limitant leurs applications [10].

c. Renforts non-fibreux

- **Microbilles de verre creuses :**
 - Faible masse volumique (100–400 kg/m³),
 - Amélioration du module spécifique,
 - Bonne tenue en compression.

- **Mica** : utilisé sous forme d'écaillés, il améliore la tenue diélectrique et thermique des composites [6].

I.3. Architecture de renforcement [14 -15]

I.3.1. Architecture des fibres

A. Ensembles linéaires (unidirectionnels)

- **Fil de base** : obtenu par juxtaposition de fibres (parallèles ou retordues), il constitue l'élément de construction des stratifiés et des retors.
- **Fils retors** : ensemble de fils torsadés.
- **Stratifiles** : groupement de fils de base parallèles, sans torsion.

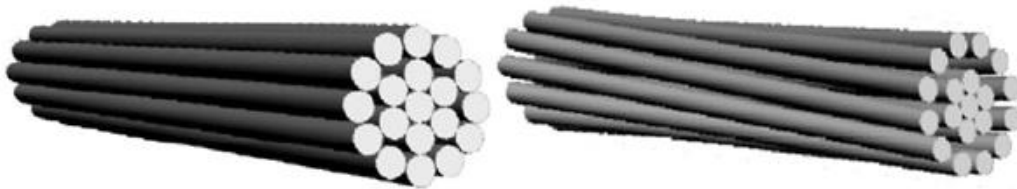
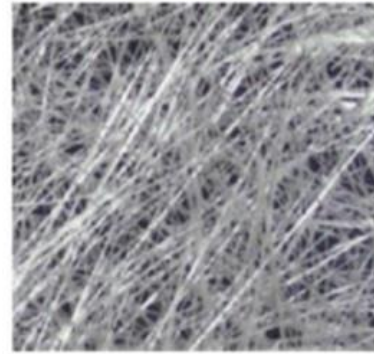
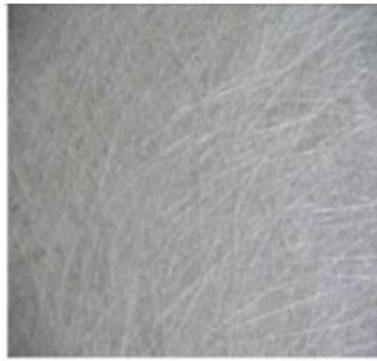


Figure 1.10 : Ensembles de fibres linéaires.

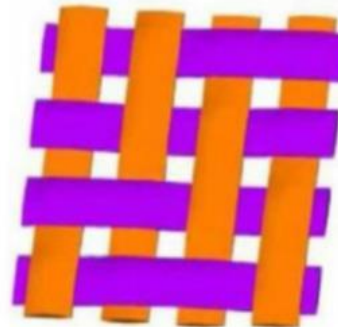
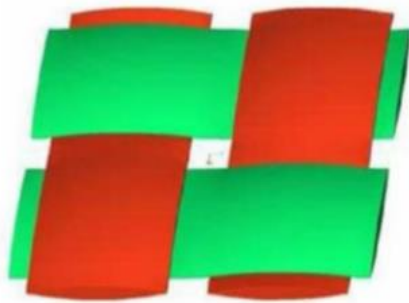
B. Ensembles surfaciques (bidirectionnels)

On distingue trois principales catégories :

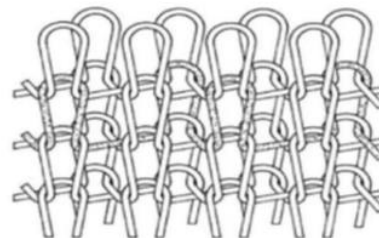
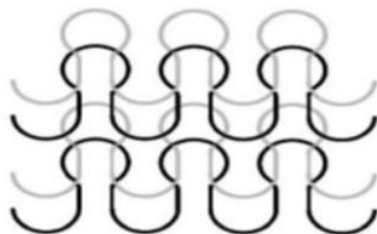
- **Les mats** : nappes de filaments discontinus, sans orientation préférentielle, maintenus par un liant soluble ou non dans les résines (matrice). Ils sont largement utilisés dans diverses applications (boîtiers électriques, navires...).
- **Les tissus** : obtenus par entrecroisement de fils (mèches) dans deux directions perpendiculaires (chaîne et trame). Selon le mode de tissage, plusieurs architectures existent : taffetas, satin, sergé, etc.
- **Les tricots** : constitués par bouclage d'un ou plusieurs fils, ils se caractérisent par une grande déformabilité.



(a)



(b)



(c)

Figures 1.11 : Ensembles surfaciques : (a) mats, (b) tissus, (c) tricots [16].

C. Ensembles multidirectionnels

- **Tresses** : tissage cylindrique avec entrecroisements réguliers des fils (utilisés par exemple pour la fabrication des pales d'avion).
- **Tissage 3D** : orientation des mèches suivant plusieurs axes non coplanaires.

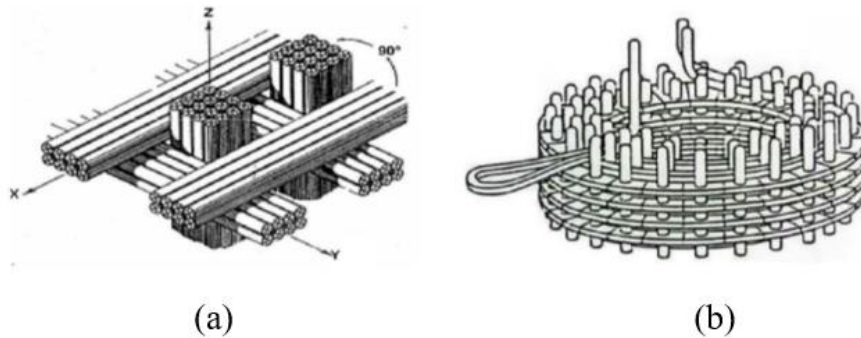


Figure 1.12 : Ensembles multidirectionnels (a) Tresses, (b) Tissage 3D [17].

I.4. Paramètres affectant les propriétés

Les propriétés d'un matériau composite dépendent de la nature, de la texture, de la forme et de la quantité du renfort, de la qualité de l'interface matrice/renfort, ainsi que du procédé de mise en œuvre. On peut ainsi imaginer une infinité de combinaisons, adaptées selon l'application finale [1].

I.4.1. Taux de renfort

L'augmentation du pourcentage de renforts améliore généralement la rigidité des composites. Cependant, une trop grande quantité peut nuire à l'adhésion matrice/renfort et réduire les performances.

- **Adeosun et al. [18]** ont montré qu'au-delà de 50 % de fibres, les matériaux deviennent rugueux et présentent des ruptures en surface.
- **Panaïtescu et al. [19]** ont étudié des composites PP/fibres de sisal : la résistance et le module d'élasticité augmentent avec la teneur en fibres, ce dernier doublant lorsque la charge passe de 0 à 25 %.

Ainsi, un taux optimal de renfort doit être recherché pour concilier rigidité et qualité d'adhésion.

I.4.2. Morphologie et taille du renfort

- **Composites à phase dispersée** : particules très fines (taille $< 0,1 \mu\text{m}$) dispersées dans une matrice, généralement métallique. Avantages : résistance accrue et stabilité à haute température (applications : aéronautique, spatial).
- **Composites à particules** : particules de taille $> 1 \mu\text{m}$ noyées dans la matrice. Exemple : cermets, plastiques armés. Applications : tuyères de fusée, outils de coupe, écrans antiradiations, etc.

- **Composites à fibres** : la matrice transfère les contraintes aux fibres, offrant une très bonne ténacité. Ce sont les composites les plus utilisés en industrie, car peu sensibles aux entailles [20].

I.4.3. Orientation et dispersion du renfort

L'orientation influence fortement la répartition des contraintes et la résistance du matériau. Une dispersion homogène améliore la stabilité mécanique et thermique.

I.4.4. Interface matrice-renfort

L'interface joue un rôle clé dans le transfert des contraintes fibre/matrice. Elle :

- Assure la continuité physique entre constituants en limitant les porosités ;
- Transmet efficacement les efforts entre fibres et matrice [21].

I.4.5. Effet du traitement de surface

Le traitement de surface des renforts améliore l'adhésion matrice/renfort, réduit l'hydrophilidité des charges minérales et influence directement le mode de rupture ainsi que les propriétés mécaniques finales [22].

I.5. Classification

Les composites peuvent être classés selon deux critères : la nature de la matrice ou la phase du renfort.

I.5.1. Suivant la matrice [23]

- **Matrice organique** : polymères renforcés par fibres minérales (verre, carbone), organiques (Kevlar, polyamides) ou métalliques (aluminium, bore).
- **Matrice métallique** : alliages légers (Al, Mg, Ti) renforcés par fibres de carbone, SiC, bore, etc.
- **Matrice céramique** : renforcée par particules ou fibres métalliques et minérales (cermets, carbures, oxydes réfractaires).

I.5.2. Suivant la phase du renfort [24]

- **Fibres** : longues, courtes, continues ou discontinues.
- **Particules** : utilisées pour améliorer rigidité, résistance à l'abrasion, tenue thermique et réduction du retrait.

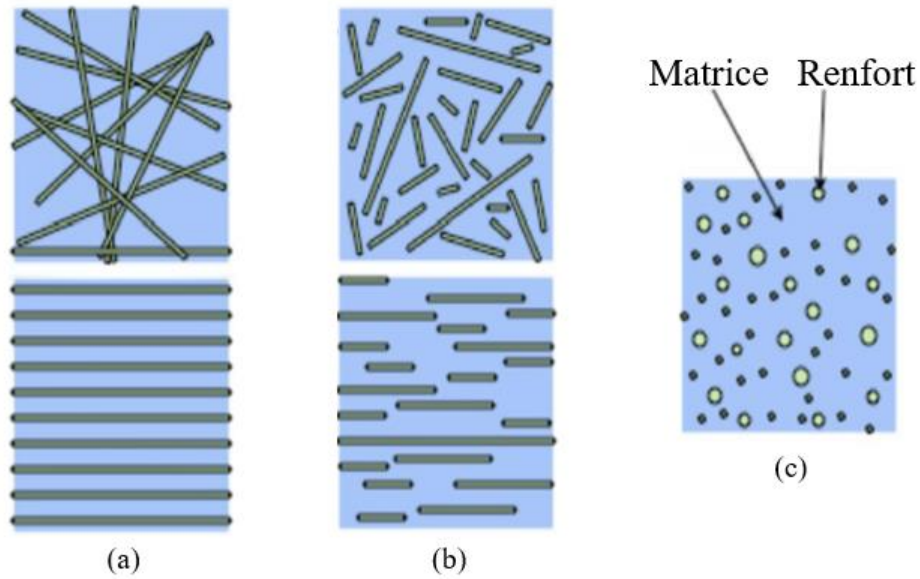
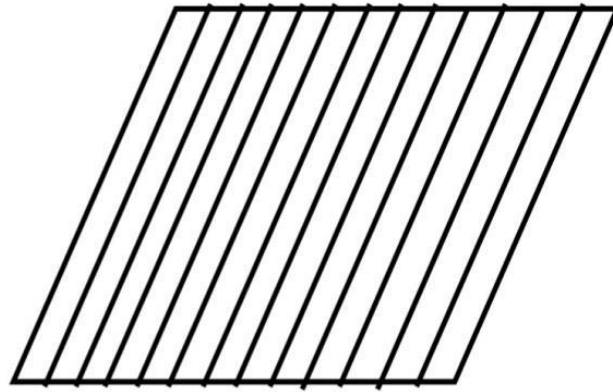


Figure 1.13 : Structures géométriques des composites : **(a)** fibres longues, **(b)** fibres courtes, **(c)** particules [21].

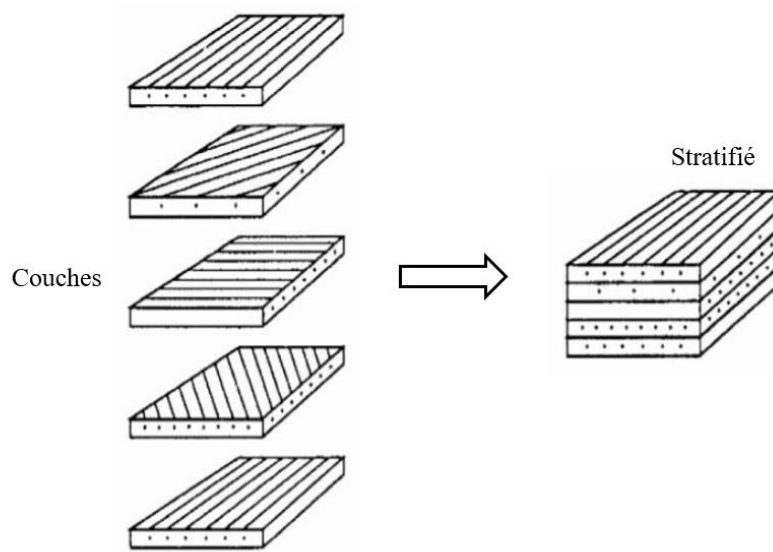
I.6. Architectures des composites [25]

Trois grandes structures existent :

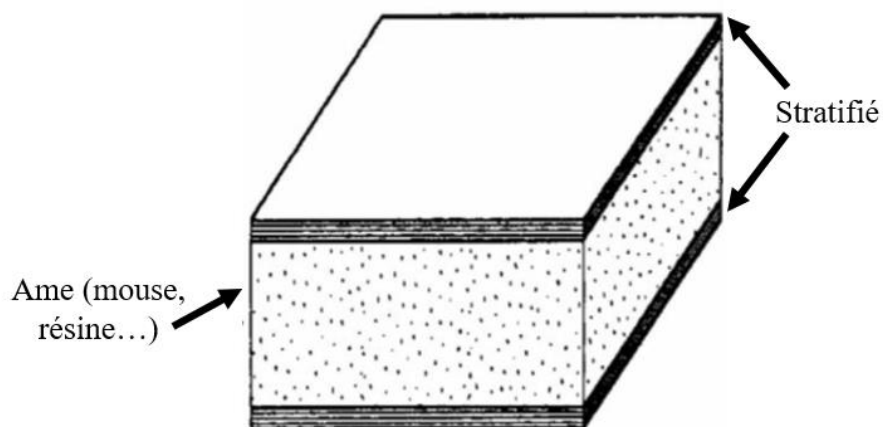
- **Monocouches** : éléments de base caractérisés par la forme du renfort (fibres continues, courtes, tissus, mats).
- **Stratifiés** : empilement de couches successives de renforts imprégnés de résine.
- **Sandwichs** : deux peaux rigides et minces entourant une âme légère et épaisse. Ces structures allient rigidité, légèreté et bonne isolation thermique.



(a)



(b)



(c)

Figures 1.14 : Architectures des composites : (a) Monocouches, (b) stratifiés, (c) sandwichs [25].

I.7. Les procédés de fabrication

Les techniques de fabrication jouent un rôle crucial dans l'élaboration des matériaux composites, car chaque opération influence de manière irréversible les propriétés finales du produit. De nombreuses méthodes ont été développées pour répondre à des besoins spécifiques, leur choix dépendant principalement de la géométrie de la pièce et des performances mécaniques recherchées.

I.7.1. Technologies dites « en moule ouvert »

A. Moulage au contact

Ce procédé consiste à réaliser manuellement des pièces à partir de résines thermodurcissables, à température ambiante et sans pression.

Les renforts sont déposés sur le moule, puis imprégnés de résine liquide (accélérée et catalysée). Après durcissement, la pièce est démoulée et détournée.

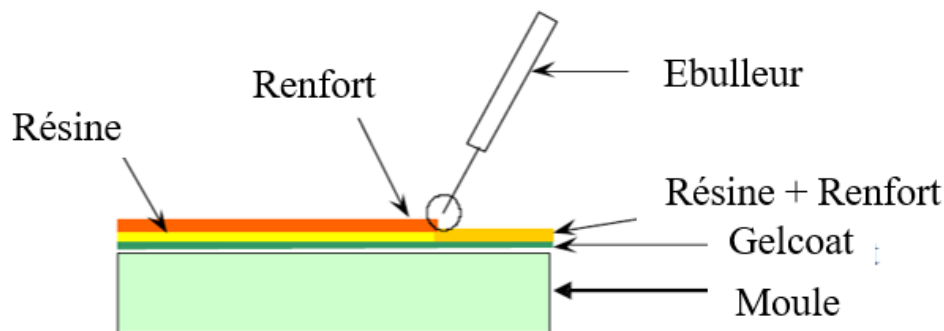


Figure 1.15 : Principe du moulage au contact [11].

Applications :

- Petites séries (1 à 1000 pièces/an),
- Pièces de très grandes dimensions,
- Revêtements sur supports divers.

Avantages :

- Grande liberté de formes,
- Absence de limite dimensionnelle,
- Surface lisse gelcoatée (esthétique, tenue à la corrosion),
- Propriétés mécaniques moyennes à bonnes,
- Investissements très faibles,
- Moules simples et économiques, réalisables en interne.

Inconvénients :

- Une seule face lisse,
- Nécessité d'opérations de finition (détourage, perçage...),
- Qualité fortement dépendante du savoir-faire de l'opérateur,
- Cadence de production limitée,
- Espace de travail important,
- Conditions de travail peu favorables (émissions de styrène, poussières).

B. Moulage par projection simultanée

Les matières premières sont mises en œuvre à l'aide d'une machine de projection, composée de :

- Un dispositif de coupe-projection du renfort (roving),
- Un ou deux pistolets projetant simultanément la résine.

Les fils coupés et la résine sont projetés sur la surface du moule, puis compactés et ébullés à l'aide de rouleaux. La résine est catalysée en continu lors de la projection.

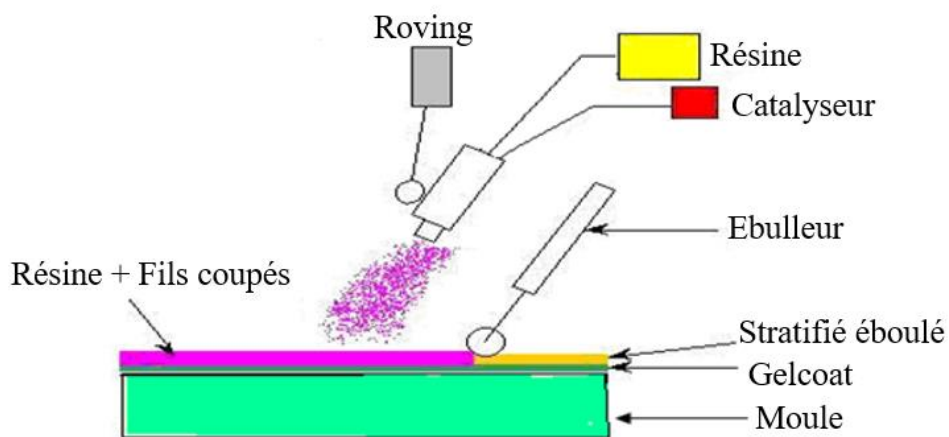


Figure 1.16 : Principe du moulage par projection simultanée [11].

Avantages :

- Grande liberté de formes et dimensions,
- Suppression de l'opération de découpe du renfort (mise en forme directe),
- Investissement modéré,
- Moules simples et économiques.

Limites :

- Propriétés mécaniques moyennes,
- Défauts similaires au moulage au contact (qualité liée à la main d'œuvre, cadence faible).

I.7.2. Technologies dites « en moule fermé »

A. Moulage sous vide

Le renfort est placé dans un moule ouvert et imprégné de résine catalysée. Une bâche plastique souple recouvre le tout hermétiquement grâce à un joint d'étanchéité. Le vide est ensuite fait, permettant :

- L'évacuation des bulles d'air,
- L'absorption de l'excédent de résine par un tissu drainant.

L'ensemble est soumis à une polymérisation en étuve ou en autoclave. La résine peut aussi être injectée par l'aspiration générée par le vide.

Ce procédé est adapté aux petites séries nécessitant deux faces lisses.

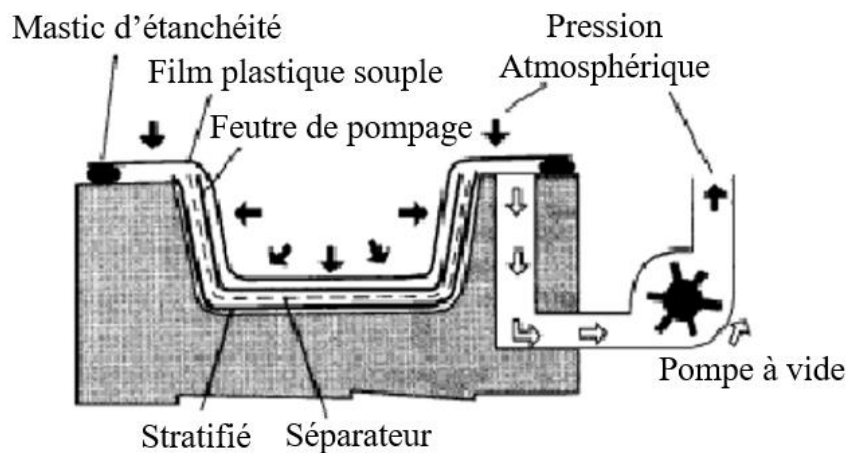


Figure 1.17 : Moulage sous vide.

B. Moulage par injection de résine (RTM)

Le procédé RTM (*Resin Transfer Molding*) consiste à placer le renfort (mats, préformes, tissus) dans un moule fermé et rigide. La résine catalysée est injectée à basse pression (1,5 à 4 bars) jusqu'au remplissage complet de l'empreinte.

Ce procédé permet une production allant jusqu'à 30 pièces par jour.

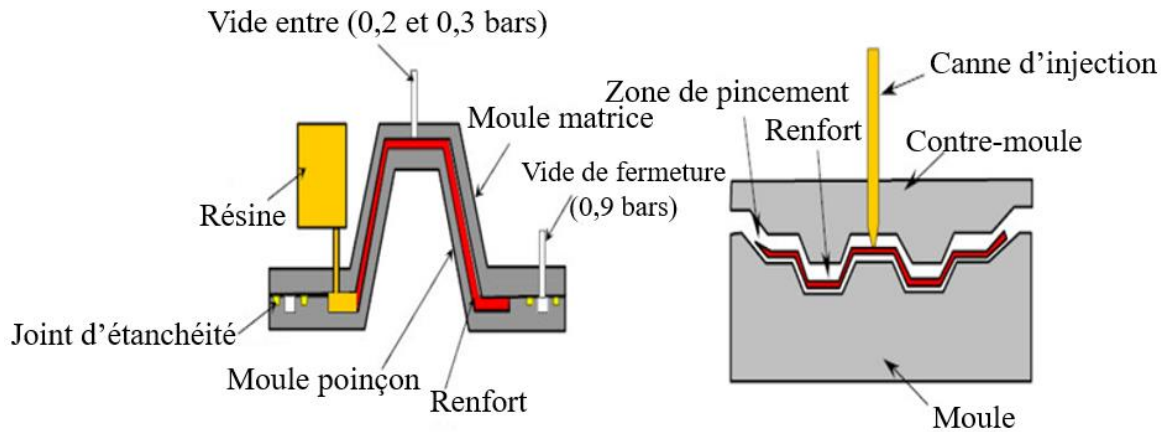


Figure 1.18 : Principe du moulage RTM [11].

C. Moulage à froid (presse à compression)

Le renfort (mat) est disposé dans la partie inférieure du moule. La résine catalysée est versée, puis le moule est fermé sous faible pression (2 à 4 bars). La réaction exothermique entraîne un échauffement progressif qui accélère le durcissement et permet un démoulage rapide.

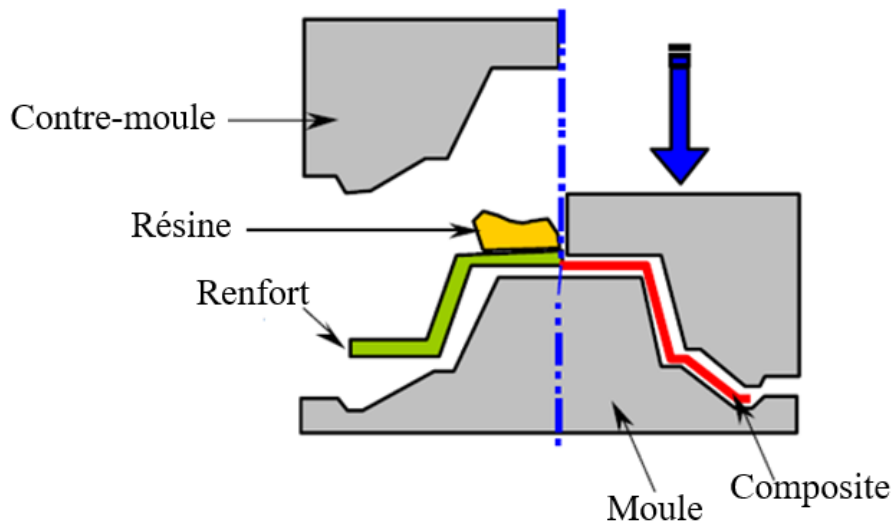


Figure 1.19 : Principe du moulage à la presse à froid [11].

D. Moulage par injection de compound BMC

Le *Bulk Molding Compound (BMC)* est un mélange pâteux de résine, charges, additifs et fibres de verre coupées. Il est injecté à chaud (130-150 °C) dans un moule acier usiné, sous pression (50 à 100 bars).

Le temps de cycle court permet une production en grandes séries de pièces petites à moyennes [11].

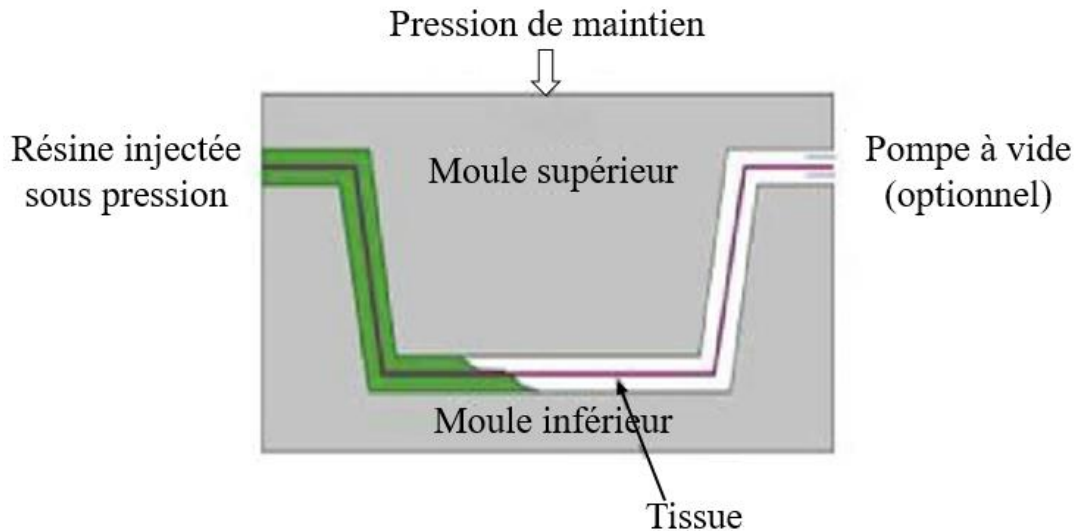


Figure 1.20 : Injection thermosable BMC [26].

E. Moulage par compression de SMC

Le *Sheet Molding Compound (SMC)* est une nappe pré-imprégnée de résine polyester, charges et fibres (coupées ou continues). Découpée en flans de dimensions adaptées, elle est moulée à chaud (140-160 °C) par compression entre deux moules en acier usiné.

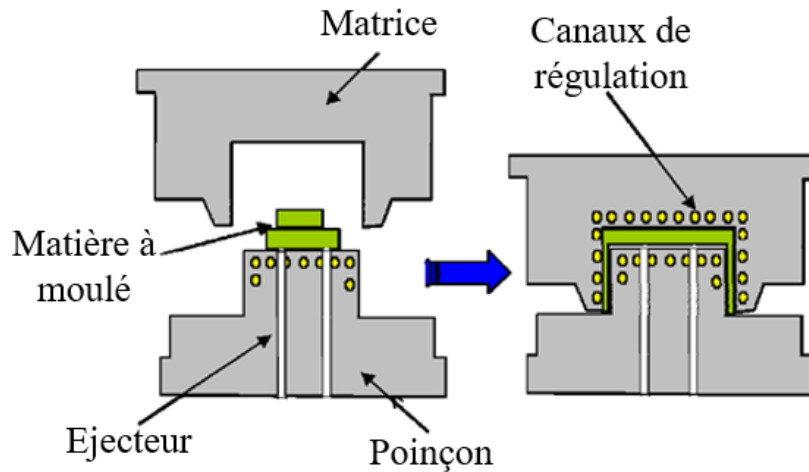


Figure 1.21 : Principe du moulage par compression [11].

F. Moulage par enroulement filamentaire

Les fibres sont enroulées de manière contrôlée autour d'un mandrin de forme définie, puis imprégnées de résine et polymérisées (en étuve ou autoclave). Ce procédé permet la fabrication en continu de tubes de grande longueur ou de pièces axisymétriques (réservoirs, enveloppes de fusées, conteneurs) [2].

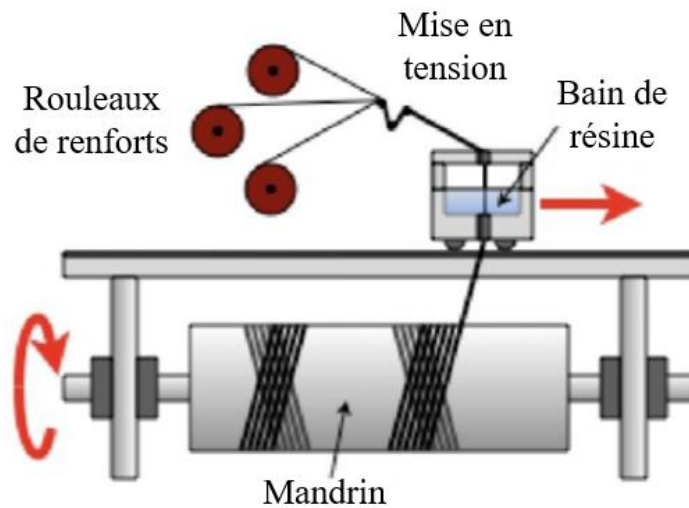


Figure 1.22 : Enroulement filamentaire [1]

I.7.3. Les technologies avancées de mise en forme

a) Pultrusion

La pultrusion est un procédé continu permettant d'obtenir des profilés de section constante (tubes, poutres, barres, cornières, etc.). Les fibres de verre (ou de carbone) continues sont imprégnées de résine thermodurcissable puis entraînées à travers une filière chauffée qui assure la polymérisation [27].

Ce procédé permet :

- Une production en grande série et en continu ;
- Des pièces présentant une excellente régularité dimensionnelle ;
- De très bonnes propriétés mécaniques longitudinales.

Applications : profils de construction, gaines électriques, renforts de structures, pièces de charpentes composites [28-29].

b) Pultrusion par enroulement continu (Filament winding continu)

Cette technique combine les principes de la pultrusion et de l'enroulement filamentaire pour la production continue de tuyaux ou de réservoirs de grandes longueurs. Le renfort, généralement sous forme de mèches continues, est imprégné de résine puis enroulé autour d'un mandrin mobile ou tournant, avec polymérisation par chauffage continu [30].

Applications : tuyaux de transport de fluides corrosifs, conduites sous pression, gaines techniques [27].

c) Moulage par infusion de résine (RIM – Resin Infusion Molding)

Le procédé d'infusion consiste à disposer les renforts secs dans un moule fermé, puis à injecter la résine liquide sous l'effet d'une dépression. Cette technique présente plusieurs atouts :

- Bonne imprégnation des renforts, même pour des géométries complexes
- Réduction du taux de vides
- Excellent compromis entre propriétés mécaniques et coût de fabrication [31].
- **Applications** : coques de bateaux, pièces automobiles de grande dimension, pales d'éoliennes [28].

d) Procédés hybrides et automatisés

L'avènement de la robotisation et du contrôle numérique a permis le développement de technologies combinant plusieurs approches :

- **AFP (Automated Fiber Placement)** : placement automatisé de fibres continues imprégnées
- **ATL (Automated Tape Laying)** : dépôt automatisé de bandes pré-imprégnées

Ces procédés garantissent une très haute précision et sont largement utilisés dans les secteurs exigeants comme l'aéronautique et l'aérospatial [32-34].

Chapitre 1 : Revue Bibliographique et Etat de l'Art

Tableau 1.2 : Comparaison des principaux procédés de fabrication des composites [27-28,30].

| Procédé | Type de moule | Investissement | Cadence | Propriétés mécaniques | Dimensions réalisables | Applications typiques |
|---------------------------------------|------------------------|----------------|-------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|---|
| Moulage au contact | Moule ouvert | Très faible | Faible (1–1000 pièces/an) | Moyennes à bonnes | Sans limite (pièces grandes) | Revêtements, coques, pièces uniques |
| Projection simultanée | Moule ouvert | Faible | Faible à moyenne | Moyennes | Grandes surfaces | Panneaux, revêtements, coques |
| Moulage sous vide | Moule semi-fermé | Moyen | Petite série | Bonnes (faible taux de vides) | Moyennes | Pièces à 2 faces lisses, petites séries |
| RTM (Injection résine basse pression) | Moule fermé rigide | Moyen à élevé | Moyenne (≈ 30 pièces/jour) | Bonnes à très bonnes | Petites à moyennes | Automobile, pièces techniques |
| Compression à froid | Moule fermé | Moyen | Moyenne | Bonnes | Petites à moyennes | Petites pièces techniques |
| Injection BMC | Moule fermé chauffé | Élevé | Grande série | Bonnes | Petites à moyennes | Connecteurs, pièces électriques |
| Compression SMC | Moule fermé chauffé | Élevé | Grande série | Très bonnes | Petites à moyennes | Carrosseries, capots, éléments auto |
| Enroulement filamentaire | Mandrin démontable | Moyen à élevé | Moyenne | Excellentes (résistance pression) | Tubes, réservoirs, enveloppes | Réservoirs, tuyaux, fusées |
| Pultrusion | Filière chauffée | Moyen à élevé | Continue, grande série | Très bonnes (longitudinales) | Profilés constants | Poutres, barres, cornières |
| Infusion (RIM, VARTM) | Moule semi-fermé | Moyen | Moyenne | Bonnes (faible taux de vides) | Grandes dimensions | Coques de bateaux, pales d'éoliennes |
| AFP / ATL (robotisés) | Moule complexe + robot | Très élevé | Moyenne à élevée | Excellentes (contrôle optimal) | Moyennes à grandes | Aéronautique, spatial |

II. Les résines polyesters insaturées (UPR)

Introduction

Les résines polyesters insaturées sont des systèmes polymères thermodurcissables constitués d'un prépolymère polyester insaturé dissous dans un solvant réactif, généralement le styrène (St). Elles sont désignées sous la forme UPR (taux UP / taux St). Le polyester insaturé constitue la matrice réticulante. Le nombre de fonctions vinyliques insaturées par molécule dépend de la composition et de la masse molaire du prépolymère, généralement de l'ordre d'une dizaine de doubles liaisons.

Le styrène joue un double rôle :

- Il confère une **bonne fluidité** à la résine, facilitant son écoulement et son imprégnation à température ambiante,
- Il participe activement à la **copolymérisation radicalaire**, assurant une réticulation rapide et efficace en présence d'un amorceur.

La production industrielle des UPR s'est développée dans les années 1950, lorsque leur association avec les fibres de verre a permis la mise au point de matériaux composites légers et résistants. Aujourd'hui, elles sont largement utilisées dans divers procédés (moulage au contact, SMC, BMC, RTM, enroulement filamentaire, pultrusion...) pour la fabrication de réservoirs, cuves, coques de bateaux, carrosseries, éléments pour le Bâtiment et travaux publics (BTP), mais aussi dans des formulations non renforcées comme les gelcoats et les liants dans le béton.

La teneur en styrène dans les résines commerciales est généralement de 30–40 %, la composition la plus courante étant UPR (65/35). Dans les procédés SMC et BMC, un excès de styrène peut être ajouté pour ajuster la viscosité et assurer une bonne imprégnation des fibres [35].

II.1. Synthèse et structure chimique

Les polyesters insaturés sont obtenus par polycondensation d'un ou plusieurs glycols avec un ou plusieurs diacides ou anhydrides, à température élevée. L'anhydride maléique est fréquemment employé, comme illustré en **Figure 1.23**.

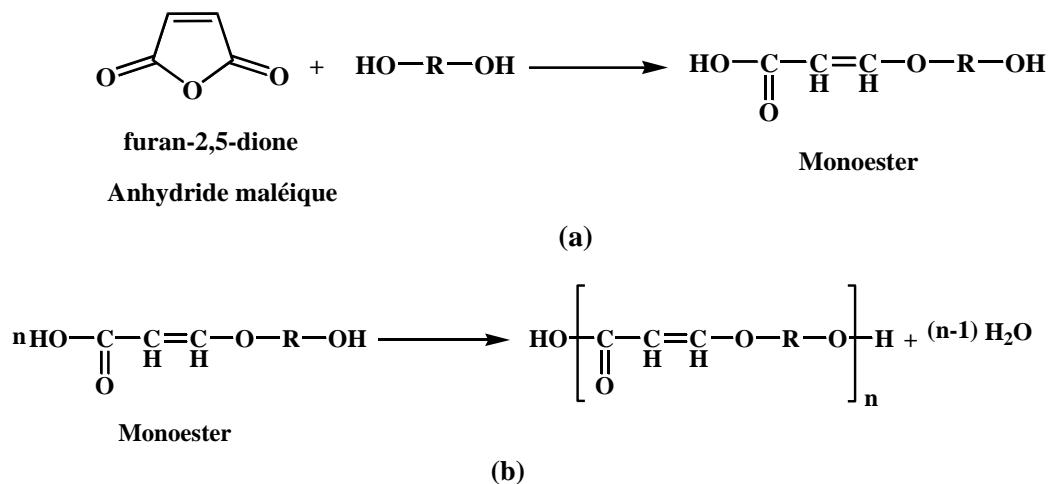


Figure 1.23. Schéma de synthèse d'un prépolymère polyester insaturé par polycondensation.

(a) Formation du monoester par addition d'un glycol sur l'anhydride maléique, (b) Polycondensation du monoester conduisant à la structure du polyester insaturé.

La réaction se déroule en deux étapes :

1. Formation d'un monoester par réaction du glycol sur l'anhydride,
2. Polycondensation du monoester avec élimination d'eau [36].

La structure réelle est complexe, car de nombreuses réactions secondaires (isomérisation, transestérification, réactions d'Ordelt, déshydratation) interviennent [37].

L'isomérisation des doubles liaisons maléate (cis) en fumarate (trans) est particulièrement importante, car ces dernières sont beaucoup plus réactives dans les réactions de réticulation [1,2].

II.2. Classes de résines UP

Les résines polyesters insaturées peuvent être classées en plusieurs catégories selon la composition du polyester. Parmi les plus courantes, on distingue les résines purement maléiques, orthophtalique et isophtalique.

Une résine UP est dite :

- **Purement maléique** lorsque le polyester est synthétisé à partir d'anhydride maléique (ou d'acide maléique ou fumarique) et d'un ou plusieurs glycols ;
- **Orthophtalique** lorsqu'il est obtenu à partir d'un mélange d'anhydride maléique et d'anhydride orthophtalique (ou des diacides correspondants), associés à un ou plusieurs glycols ;
- **Isophtalique** lorsqu'il est élaboré à partir d'un mélange d'anhydride maléique (ou des diacides correspondants) et d'acide isophtalique, en présence d'un ou plusieurs glycols.

Les structures des principaux diacides et anhydrides utilisés pour la synthèse des résines UP (anhydride maléique, anhydride orthophtalique et acide isophtalique) sont représentées en **Figure 1.24**.

Quant aux glycols les plus employés, on retrouve notamment le propylène glycol, l'éthylène glycol, le néopentyle glycol, le diéthylène glycol et le dipropylène glycol, illustrés en **Figure 1.25**.

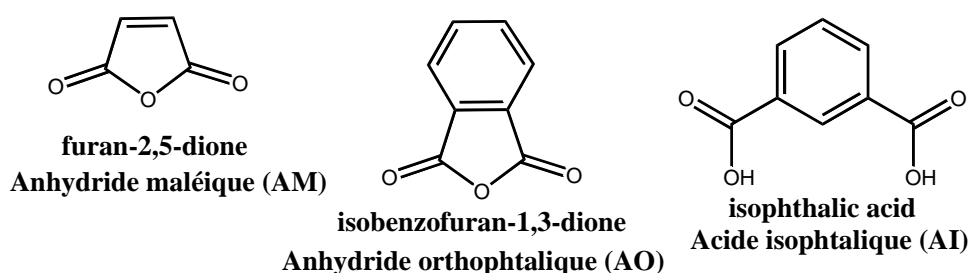


Figure 1.24 : Exemples de composés acides couramment utilisés dans la synthèse des prépolymères polyesters insaturés.

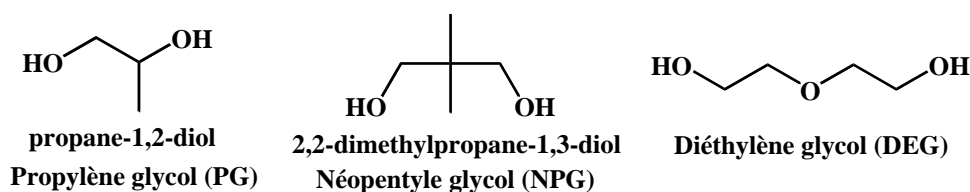


Figure 1.25 : Exemples de glycols couramment utilisés dans la synthèse des prépolymères polyesters insaturés.

II.3. Mécanisme de réticulation

Les réactions mises en jeu lors de la réticulation des résines UP sont présentées après une discussion sur le système d'amorçage. L'évolution de la morphologie du système réactif jusqu'au point de gel est également abordée. Enfin, la vitrification, le taux de conversion après polymérisation de la résine, ainsi que les hétérogénéités du réseau polyester obtenu sont discutés.

II.3.1. Systèmes d'amorçage utilisés pour la réticulation

Un amorceur de type peroxyde est utilisé pour initier la polymérisation des résines UP. La température de décomposition initiale du peroxyde varie généralement de 20 °C à 140 °C selon sa nature chimique. Le choix de l'amorceur dépend donc de la température et de la cinétique de polymérisation souhaitée.

Lorsque l'on souhaite stocker un compound à température ambiante avant le moulage du composite, il est nécessaire d'incorporer un amorceur stable à 25 °C (cas des composites BMC et SMC). Dans d'autres cas, un catalyseur peut être associé à certains peroxydes pour former un système d'amorçage **redox**, permettant une décomposition à plus basse température. À titre d'exemple, le système peroxyde de méthyléthylcétone (MEKP) / octoate de cobalt est largement utilisé pour assurer une polymérisation rapide de la résine à température ambiante.

- **Amorçage thermique** (peroxyde seul) : utilisé industriellement pour une polymérisation rapide à température élevée (procédés SMC, BMC, pultrusion, etc.).
- **Amorçage redox** : employé pour une polymérisation relativement lente à température ambiante (moulage au contact, RTM, etc.).

Dans le cas d'une polymérisation à basse température, une **post-cuisson en étuve** peut être réalisée afin d'atteindre un taux de conversion maximal [1].

II.3.2. Réactions mises en jeu au cours de la réticulation

Les résines UP polymérisent en masse par **copolymérisation radicalaire** des groupes **fumarate (et maléate)** du polyester avec le styrène.

La **Figure 1.26** illustre les principales réactions radicalaires possibles d'une chaîne en croissance. La liaison formée peut être de type :

- polyester–polyester,
- polyester–styrène,
- styrène–polyester,
- ou styrène–styrène.

Le centre actif d'une chaîne en croissance peut réagir :

1. par réaction intermoléculaire avec un précurseur du réseau styrène ou polyester,
2. avec une autre chaîne en croissance (ou désactivée par terminaison),
3. sur une double liaison pendante de sa propre molécule par réaction intramoléculaire de cyclisation.

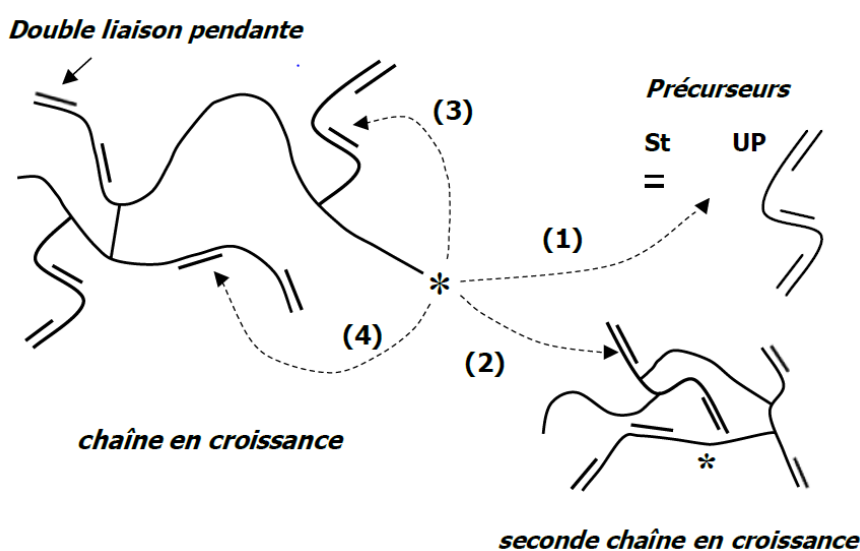


Figure 1.26 : Mécanisme de polymérisation d'une résine UP : réactions intermoléculaires (1,2) et intramoléculaires (3,4) mises en jeu (les molécules des précurseurs styrène (St) et polyester insaturé (UP) ont été volontairement simplifiées) [38].

II.3.3. Formation de microgels au cours de la réticulation

La copolymérisation UP / St conduit, dès un faible taux de conversion (< 5 %) [35], à la formation de domaines microscopiques réticulés localement, gonflés de polyester et de styrène, appelés microgels [8, 39,40]. Leur mécanisme de formation est schématisé en **Figure 1.27**.

La fonctionnalité moyenne de la résine étant strictement supérieure à 2, la réticulation a lieu. Cependant, comme la polymérisation radicalaire est caractérisée par une vitesse d'amorçage faible devant la vitesse de propagation, les microgels se forment localement dans le milieu réactionnel et sont donc individualisables.

Ce mécanisme contraste avec une polymérisation par étapes, beaucoup plus homogène (par exemple la réticulation d'une résine époxyde).

D'après **Yang [41]**, les microgels formés au cours de la polymérisation des résines UP peuvent être décrits comme des chaînes primaires de polymérisation (chaque radical initiateur engendre un microgel).

En début de polymérisation, les réactions intermoléculaires entre chaînes en croissance étant peu probables, les microgels deviennent des domaines fortement réticulés, en raison des nombreuses réactions de cyclisation qui ne participent pas directement à la constitution du macro-réseau.

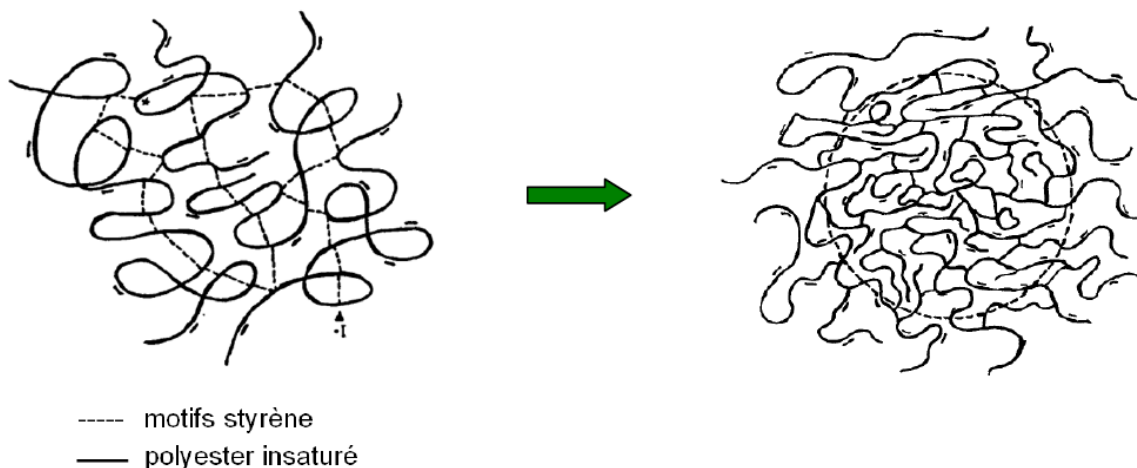


Figure 1.27 : Schéma simplifié de la formation d'un microgel au cours de la polymérisation d'une résine UP [41].

II.4. Mécanisme de gélification des résines UP

Le mécanisme de gélification des résines UP, proposé initialement par **Yang [42]** et repris par **Pascualt [38]**, est illustré en **Figure 1.28**.

L'évolution de la viscosité jusqu'au point de gel est directement corrélée aux transformations morphologiques du système réactif. La gélification des résines UP peut être décomposée en quatre étapes successives :

1. **Induction** : période initiale où les réactions sont limitées et la viscosité reste faible.
2. **Formation des microgels** : apparition de domaines localement réticulés dispersés dans le milieu réactionnel.
3. **Transition** : interconnexion progressive des microgels, entraînant une forte augmentation de la viscosité.
4. **Macrogélification** : formation d'un réseau tridimensionnel continu caractérisant le passage à l'état de gel.

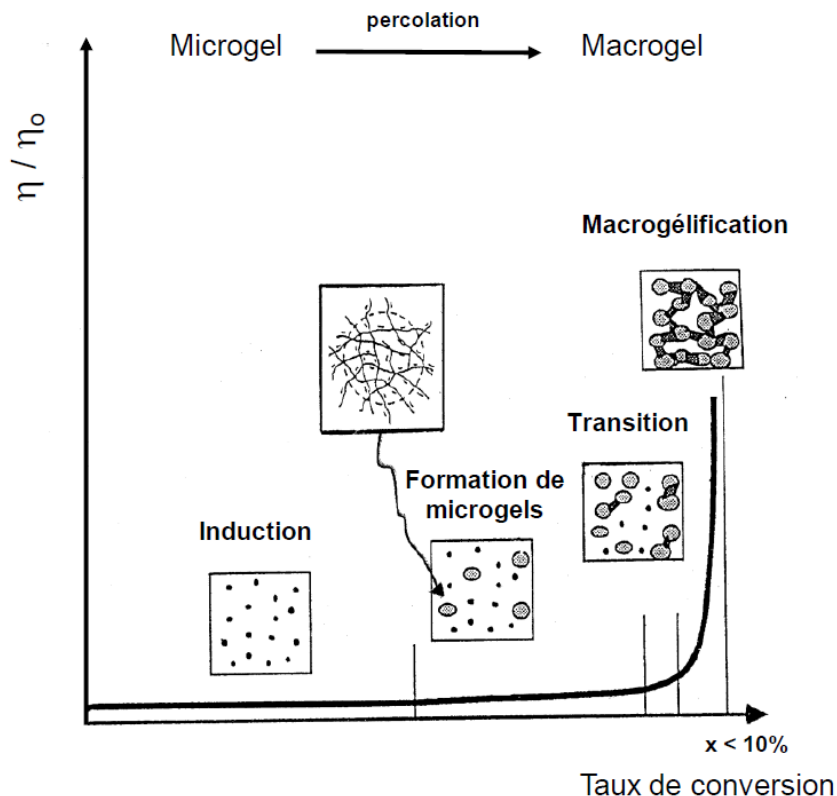


Figure 1.28. Mécanisme de gélification d'une résine UP et évolution de la viscosité au cours de la polymérisation [10,13].

II.5. Propriétés des UPR

Les résines polyester insaturées présentent de bonnes propriétés mécaniques telles que la rigidité, la résistance en traction et en flexion, mais restent relativement fragiles [43].

Sur le plan thermique, elles possèdent une température de transition vitreuse (T_g) caractéristique et une stabilité thermique correcte, mais leur comportement au feu nécessite souvent l'ajout de retardateurs [44].

Chimiquement, elles offrent une résistance appréciable à l'eau, aux solvants et à de nombreux agents chimiques [45].

II.6. Limitations et inconvénients

Malgré leurs atouts, les UPR présentent plusieurs limitations :

- Un comportement fragile (faible allongement à la rupture),
- Une sensibilité au vieillissement Ultraviolet (UV) [45],
- Des problèmes sanitaires et environnementaux liés aux émissions de styrène [46],
- Et une difficulté de recyclage inhérente à leur nature thermodurcissable [47].

II.7. Formulations et améliorations possibles

Diverses stratégies sont explorées pour améliorer les UPR :

- La réduction ou substitution du styrène par des monomères alternatifs pour limiter les émissions de COV [46],
- L'incorporation d'additifs tels que des stabilisants UV, plastifiants et retardateurs de flamme [45],
- Le renforcement par des charges minérales, fibres synthétiques ou naturelles [43-44],
- Et le développement de résines partiellement ou totalement biosourcées [46-47].

II.8. Applications industrielles

Grâce à leur rapport performance/coût attractif, les UPR sont largement utilisées dans :

- Le transport (pièces automobiles et aéronautiques),
- La construction (panneaux, profilés, béton polymère),
- Le nautisme (coques de bateaux, piscines),
- Le stockage (réservoirs, cuves, tuyauterie),
- Ainsi que dans les revêtements et gelcoats [43-44].

II.9. Impact environnemental et perspectives durables

Les UPR posent plusieurs défis environnementaux :

- Émissions de composés organiques volatils (styrène),
- Recyclabilité limitée des thermodurcissables.

Cependant, de nouvelles pistes sont explorées :

- Développement de formulations biosourcées à base d'acides et de glycols renouvelables [46-47],
- Incorporation de charges issues de déchets industriels ou naturels pour réduire l'impact environnemental [44],
- Mise au point de procédés innovants de valorisation en fin de vie [47].

III. Les matériaux de marbre

III.1. Définition

Le marbre est une roche métamorphique issue de la recristallisation du calcaire sous l'effet de hautes pressions et températures. Il se caractérise par une grande diversité de coloris et de veines, dues principalement à la présence d'oxydes métalliques ou d'impuretés minérales. Certains types de marbre portent des appellations spécifiques, tels que le cipolin ou la griotte. D'un point de vue pétrographique, le marbre est essentiellement constitué de carbonate de calcium (CaCO_3), à texture compacte ou cristalline, pouvant se laisser rayer par un outil métallique et réagissant avec les acides. Sa densité moyenne est de 2,7.

La classification des marbres repose principalement sur la teinte et les dessins qu'ils présentent : blanc, beige, bleu, rose, gris, jaune, rouge, vert, violet ou noir [48].

En Algérie, la production marbrière est gérée par l'**Entreprise Nationale du Marbre (ENAMARBRE)**, qui applique des procédés conformes aux normes européennes (notamment italiennes et françaises). Les techniques d'exploitation utilisées sont similaires à celles rencontrées à l'échelle mondiale :

- **Extraction en carrière** : sciage au fil hélicoïdal ou diamanté, haveuse pour l'abattage et le tranchage.
- **Transformation** : débitage secondaire à la scie, découpe aux disques diamantés, polissage au moyen de pierres abrasives [48].

III.2. Composition

Le marbre résulte de la métamorphose de roches carbonatées telles que le calcaire, la dolomie, la calcite ou la serpentine. Sa composition est dominée par le carbonate de calcium (CaCO_3), avec parfois une faible teneur en dioxyde de silicium (SiO_2).

Selon les conditions géologiques, on peut y trouver d'autres minéraux accessoires : dolomite, brucite, olivine, serpentine, trémolite ou phlogopite, en particulier dans les marbres de contact ou les skarns [45]. Les cristaux de calcite du marbre présentent généralement une forme rhomboédrique.

Le marbre est plus tendre que le quartzite (qui est siliceux), ce qui permet de les distinguer facilement. Outre son utilisation en construction et décoration, le calcaire, la dolomie et le marbre sont également employés dans les produits bitumineux et comme granulats pour béton [49-50].

III.3. Utilisations

Historiquement, le marbre a toujours été considéré comme un matériau noble et luxueux. Ses domaines d'utilisation sont variés :

A. Sculpture

- Antiquité : statues grecques et romaines en marbre.
- Renaissance : chefs-d'œuvre tels que *Le David* de Michel-Ange (Florence).
- Époque moderne : œuvres d'Auguste Rodin.
- Marqueterie et décoration intérieure (sols, murs).

B. Architecture

- Monuments antiques : l'Acropole d'Athènes, les tombeaux gréco-romains.
- Période médiévale : la basilique Sainte-Sophie (Istanbul), la Grande Mosquée de Kairouan.
- Époque moderne : château de Versailles, Taj Mahal, palais de Marbre (Saint-Pétersbourg).
- Époque contemporaine : Arche de la Défense (Paris), Palais du Parlement (Bucarest).

C. Usages modernes

Le marbre reste utilisé pour les revêtements, plans de travail, mobilier et objets décoratifs. Dans le langage professionnel, le terme « marbre » désigne encore les plans de travail des ateliers, même lorsqu'ils sont désormais fabriqués en métal.

III.4. Procédé d'extraction et de transformation

L'exploitation du marbre débute par des études géologiques pour localiser les zones exploitables. Les techniques employées incluent :

- **Découpe primaire** : par explosifs contrôlés (usage limité pour éviter les fissurations), ou par câbles en acier sertis de segments diamantés.
- **Découpe secondaire** : mise en position des blocs (~7 m²) et sciage aux disques diamantés pour produire des dalles de différentes dimensions.
- **Transformation en atelier** : sciage, calibrage, polissage et finitions [48,51].

III.5. Déchets de marbre

L'exploitation des carrières génère d'importantes quantités de déchets : blocs fissurés, chutes, poussières, boues de sciage. La poudre de marbre, en particulier, représente jusqu'à 25 % de la masse initiale extraite [52].

En Algérie, l'ENAMARBRE dispose de plusieurs sites de production. À titre d'exemple, la production de blocs en 2018 atteignait environ **200 000 m²**, avec un volume de déchets estimé à **50 000 m³** (carrières) et plus de **12 000 tonnes** pour les sous-produits de transformation (Oran, Guelma, Sig).

Le **gisement de Fil-Fila (Skikda)** est l'un des plus importants d'Algérie. Il se compose de :

- Une carrière de blocs de marbre blanc et réséda vert (déchets : 56 % de la production),
- Une usine de transformation (déchets : 22 m²/m³, soit environ 20 000 m³ de stock),
- Une carrière dérivée de Chatt (déchets granulaires : 19 %, stock ~18 000 t) [53, 54].



Figure 1.29 : Image de la carrière de marbre de Fil Fila, SKIKDA /Algérie [55].

III.6. Impacts environnementaux des déchets de marbre

Le rejet direct des déchets dans l'environnement entraîne [54] :

- Une augmentation de l'alcalinité des sols,
- Une dégradation des écosystèmes (faune, flore, ressources agricoles et touristiques),
- Des risques sanitaires (maladies respiratoires, allergies dues aux poussières fines),
- Une pollution visuelle et paysagère,
- Des perturbations hydrologiques et hydrogéologiques affectant la qualité de l'eau.

III.7. Valorisation et utilisations des déchets de marbre

La valorisation des déchets de marbre s'inscrit dans une logique d'économie circulaire. Parmi les applications étudiées ou déjà mises en œuvre [51-54,56-58] :

- Production de carbonate de calcium,
- Formulation de bétons et mortiers,
- Fabrication de granulats artificiels ou de sables manufacturés,
- Production de matériaux composites,
- Agents de désulfuration,
- Amendements agricoles,
- Revêtements décoratifs imitation pierre,
- Médias filtrants pour le traitement des eaux usées.

Ces pistes de valorisation permettent de réduire l'impact environnemental tout en créant une valeur ajoutée pour les filières industrielles et de construction.

IV. Vieillessement des matériaux composites

Introduction

Après avoir exploré les matériaux composites dans le chapitre précédent, il est nécessaire d'évoquer les notions de vieillissement ainsi que les mécanismes impliqués dans ces matériaux, constituant l'axe de notre recherche.

La durée de vie d'un matériau est décrite comme étant « le temps pendant lequel le matériau, ou plus précisément une de ses propriétés, va conserver sa fonctionnalité dans des conditions bien définies ». Pour les matériaux composites, « le vieillissement peut agir sur chacun des constituants de manière individuelle ou combinée, mais également à l'interface entre les fibres (renfort) et la matrice, qui est souvent un lieu privilégié de dégradation ». En d'autres termes, plus un matériau vieillit lentement, plus il sera qualifié de durable [59-60].

IV.1. Définition

Le vieillissement peut être défini comme une évolution lente et irréversible d'une ou de plusieurs propriétés du matériau à partir d'un point de référence, généralement pris dès la fin du cycle de fabrication, selon Verdu [61]. Ce phénomène peut être provoqué soit par :

- L'instabilité propre du matériau,
- Divers facteurs environnementaux (exemple : rayonnement solaire),
- Des contraintes mécaniques,
- Ou encore par la combinaison de ces causes.

Cette évolution peut résulter de modifications structurales des macromolécules qui assurent la cohésion mécanique, de leur composition ou de leur morphologie [62].

Le vieillissement s'exprime généralement par une altération des propriétés fonctionnelles (aspect, résistance mécanique, etc.) ou de propriétés plus spécifiques liées à une utilisation donnée (isolation électrique, perméabilité gazeuse ou liquide, protection contre le feu, etc.) [62].

Parmi les conséquences du vieillissement, on distingue :

- **Les phénomènes irréversibles** : changement irrémédiable des propriétés, appelé endommagement.
- **Les phénomènes réversibles** : modification temporaire des propriétés, disparaissant avec la suppression du facteur responsable.

Il est à noter que l'endommagement peut se manifester à l'échelle microscopique sans que, à l'échelle macroscopique, les propriétés globales du matériau soient immédiatement altérées [60].

IV.2. Types de vieillissement

Conformément aux notions expliquées ci-dessus, on distingue deux grandes classifications du vieillissement des matériaux composites :

A. Selon les facteurs (causes) [62,63]

Ils constituent les éléments de l'environnement à l'origine du vieillissement (température, rayonnement solaire, eau, gaz...), ainsi que les conditions d'exposition (temps, concentration, immersion, etc.) :

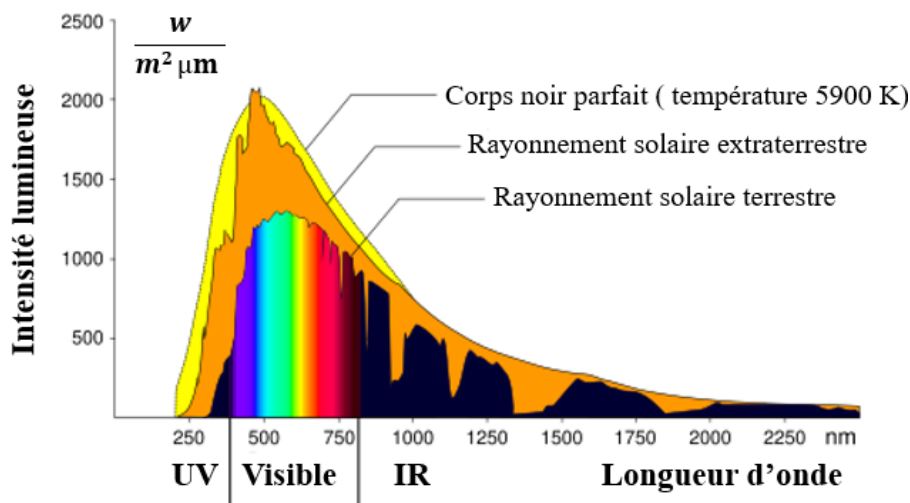
- **Vieillissement naturel**
- **Vieillissement accéléré (artificiel).**

a. Vieillissement naturel

Le vieillissement naturel est une opération durant laquelle un matériau est exposé aux facteurs environnementaux naturels (soleil, pluie, etc.) rencontrés lors de son utilisation prévue sur de longues durées, pouvant s'étendre sur plusieurs années. L'objectif est d'évaluer l'effet de ces paramètres et de prédire la durabilité du matériau, laquelle résulte de la combinaison de tous ces éléments aléatoires et impossibles à contrôler. C'est un procédé lent et difficile à mettre en œuvre concrètement.

L'initiation de cette dégradation est principalement provoquée par l'absorption de l'énergie radiative du soleil, conduisant à des réactions photochimiques spécifiques telles que la rupture des chaînes, la peroxydation et la réticulation. Quel que soit le type de réaction, celle-ci entraîne des changements indésirables dans les propriétés du matériau : coloration, fissuration en surface, diminution de la température de transition vitreuse (T_g), altération de la résistance et de l'allongement à la rupture, etc. Ces modifications réduisent fortement la durée de vie de ces matériaux.

Le rayonnement solaire, et plus particulièrement les rayonnements ultraviolets (UV), est le principal facteur à l'origine de la dégradation des polymères en milieu naturel. Les rayonnements UV ne représentent que 1 à 5 % de l'irradiation solaire totale (**Figure 1.30**), contre 39 à 53 % pour le visible et 42 à 60 % pour l'infrarouge. Cependant, ils sont beaucoup plus dégradants en raison de leur forte énergie et de leur capacité à pénétrer les matrices organiques.



Outre les UV, la présence d'autres éléments tels que la pluie, la température, la poussière et les polluants atmosphériques affecte également le comportement du matériau lors du vieillissement naturel.

La plastification par l'eau peut favoriser la diffusion de l'oxygène. Le ruissellement de l'eau de pluie sur la surface exposée peut accélérer la migration des additifs par extraction. L'eau joue ainsi un rôle important dans l'amplification du vieillissement par photo-oxydation.

De plus, les polluants atmosphériques (SO₂, NO_x, O₃, hydrocarbures aromatiques polycycliques...) agissent comme des photo-sensibilisateurs. Sous l'effet des UV, ils peuvent se transformer en espèces chimiques actives qui augmentent la dégradation en surface des matériaux lors du vieillissement naturel.

Dans le cas des processus d'oxydation contrôlés par la diffusion de l'oxygène, l'alternance jour-nuit induit des cycles de saturation et de désaturation de l'échantillon en oxygène.

Pour une énergie globale reçue constante, un échantillon irradié de manière continue devrait donc être moins dégradé qu'un échantillon ayant subi une irradiation discontinue.

b. Vieillissement accéléré

Le vieillissement accéléré, aussi appelé vieillissement artificiel, est un procédé généralement mis en œuvre en laboratoire afin d'évaluer le comportement à long terme des matériaux. Les paramètres d'accélération peuvent être la contrainte mécanique appliquée, le rayonnement, la température ou une attaque chimique.

Grâce au vieillissement accéléré, il est possible d'étudier un seul facteur de vieillissement ou plusieurs combinaisons de facteurs sur une courte durée. On a recours à cette méthode pour provoquer en peu de temps des changements mesurables sur les propriétés étudiées, qui autrement prendraient des années à apparaître en conditions naturelles.

Ainsi, il devient possible d'analyser les paramètres cinétiques des réactions de dégradation sur une échelle de temps réduite (**Figure 1.31**).

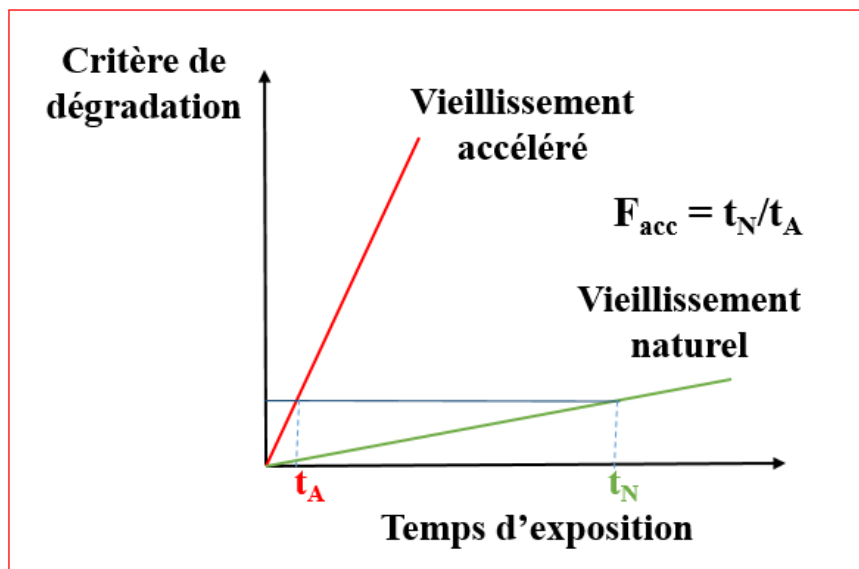


Figure 1.31 : Comparaison entre photovieillissement naturel et artificiel [62].

B. Processus (conséquences)

Ils constituent les phénomènes physico-chimiques engendrés par l'action des différents facteurs de vieillissement (thermolyse, irradiation, plastification, oxydation...) : on distingue le vieillissement physique et le vieillissement chimique.

a. Vieillissement physique

Le vieillissement physique entraîne des modifications des caractéristiques d'un matériau sans altération de sa composition chimique. Cela peut se manifester par :

- Des changements de configuration des macromolécules (cristallisation, relaxations d'enthalpie, de volume, de contrainte...);
- Des modifications de surface (fissuration en milieu tensioactif, perte de la surface lisse...);
- L'activation de phénomènes de transport (migration d'additifs, pénétration de liquides).

On distingue deux grandes catégories de phénomènes selon qu'ils impliquent ou non un transfert de masse, c'est-à-dire un transport de petites molécules du matériau vers l'environnement (perte d'additifs) ou de l'environnement vers le matériau (absorption de solvant).

i. Processus physique avec transfert de masse

Les phénomènes de transport de masse font appel aux notions de solubilité, de diffusion et de plastification.

Vieillissement par absorption de solvants

Le solvant pénètre dans le polymère selon une loi de diffusion. Cette pénétration est influencée par les facteurs suivants :

- La structure chimique du motif structural élémentaire : elle détermine l'affinité du polymère pour le solvant considéré.
- La morphologie : les zones cristallines étant imperméables, la stabilité globale décroît avec le taux de cristallinité.
- Le taux de réticulation : la pénétration du solvant est d'autant plus aisée que le taux de réticulation est faible.

Les conséquences physiques de ce type de vieillissement sont :

- **Plastification** : modification du comportement mécanique (diminution du module d'élasticité, de la contrainte au seuil d'écoulement et de la contrainte à la rupture ; augmentation de l'allongement à la rupture).

- **Gonflements différentiels** : ils se produisent au niveau microscopique si le matériau est hétérogène, générant une instabilité dimensionnelle ou des contraintes internes qui peuvent conduire à des ruptures mécano-chimiques de chaînes.

Les molécules de solvant pénètrent dans le réseau macromoléculaire et se fixent préférentiellement sur les groupes hydrophiles du matériau. Ceci induit la formation de liaisons secondaires de type Van der Waals ou de liaisons hydrogène entre les groupes polaires des chaînes macromoléculaires voisines. Ces groupes polaires du matériau peuvent également se lier aux molécules d'eau. La **Figure 1.32** décrit le mécanisme de plastification dans le polymère.

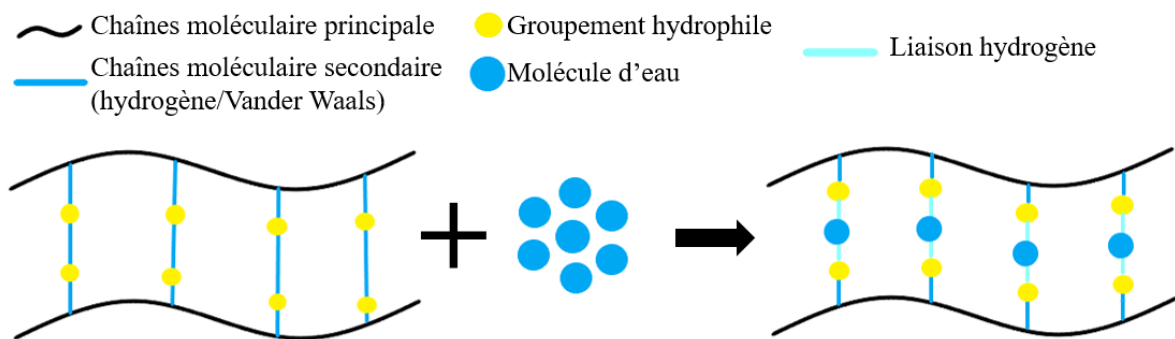


Figure 1.32 : Schéma du mécanisme de plastification [62,64].

Ce phénomène provoque une augmentation de la mobilité des segments de chaîne, caractéristique de la plastification. Cette mobilité influence les propriétés physico-chimiques et mécaniques du matériau (généralement les modules de Young et de cisaillement). Il en résulte un comportement plus ductile et une diminution de la température de transition vitreuse [63].

La plastification s'accompagne également de gonflement. Ce dernier est dû à la diffusion d'eau à l'intérieur du polymère, engendrant le plus souvent le développement de contraintes internes ou une croissance dimensionnelle. La **Figure 1.33** décrit la pénétration d'eau dans un polymère. **Adamson et al.** [66] ont identifié deux types de gonflement : un gonflement faible, lorsque l'eau est principalement absorbée par les pores, et un gonflement plus important lorsque l'eau se diffuse dans la structure moléculaire.

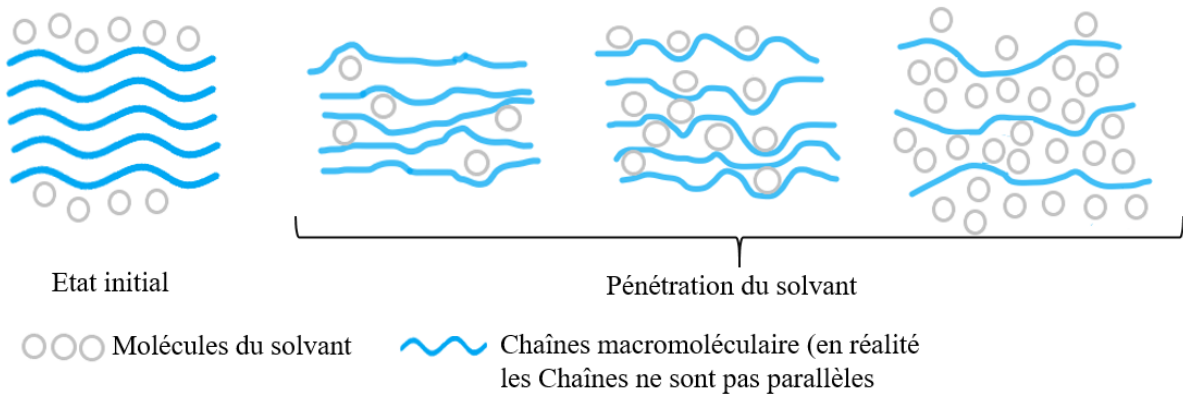


Figure 1.33 : Schéma du mécanisme de gonflement [67].

Vieillessement par migration d'additifs

La plupart des additifs incorporés dans la résine lors de la mise en œuvre du polymère migrent du matériau vers l'environnement durant son utilisation. Le transfert de ces petites molécules s'effectue selon trois mécanismes principaux :

- **Évaporation :**

C'est le cas le plus fréquent dans les applications électriques (isolation de câbles). Les molécules de plastifiant en surface passent dans l'atmosphère, créant un gradient de concentration dans l'épaisseur du matériau. Ce gradient entraîne la diffusion du plastifiant du cœur vers la surface, conduisant à sa disparition progressive. La capacité d'évaporation du plastifiant est liée à sa masse moléculaire. Ce phénomène se manifeste par une perte de masse et affecte considérablement les propriétés mécaniques du polymère.

- **Extraction :**

Les phénomènes d'extraction interviennent lors du contact entre un polymère et un milieu liquide. La stabilité de l'additif dans le liquide est alors le paramètre déterminant à prendre en compte lors du choix du matériau.

- **Exsudation :**

L'exsudation résulte d'une évolution du matériau vers l'équilibre thermodynamique. Dans certains cas, le mélange (polymère + additifs) peut être destabilisé par un composé tiers provenant de l'environnement.

ii. Processus physique sans transfert de masse

- Fissuration sous contrainte en milieu tensioactif

En milieu tensioactif, les polymères développent des fissures dans les zones les plus contraintes, après un temps variant de quelques minutes à plusieurs jours selon les conditions et la nature du polymère. Les phénomènes de fissuration sont liés au développement de forces de tension superficielle à l'interface polymère-liquide. Ils dépendent de plusieurs paramètres externes (contrainte mécanique, température, tensioactivité du liquide) et internes (structure du polymère, distribution des masses moléculaires, morphologie).

- Vieillissement par chocs thermiques

Les chocs thermiques peuvent entraîner des ruptures mécaniques induites par une dilatation différentielle. Deux mécanismes sont susceptibles d'intervenir :

- **Gradient de température dans l'épaisseur :**

Les matériaux organiques étant généralement isolants thermiques, une variation rapide de température crée un gradient dans l'épaisseur du matériau, générant une dilatation différentielle entre surface et cœur. Un choc thermique important peut provoquer une rupture immédiate, tandis que des cycles de moindre amplitude endommagent le matériau à long terme par fatigue thermique.

- **Matériaux hétérogènes :**

Dans les matériaux composites, les différences de coefficients de dilatation thermique entre les phases génèrent des contraintes internes lors des variations de température, pouvant endommager le matériau par un phénomène de fatigue mécanique.

iii. Vieillissement physique interne

Le vieillissement physique interne est lié à des causes intrinsèques au matériau (mobilité moléculaire), résultant du fait que le matériau se trouve, après sa mise en œuvre, dans un état thermodynamiquement instable. Le vieillissement correspond alors à une évolution plus ou moins lente vers un état plus stable.

Cette évolution est d'autant plus rapide que la température est élevée, et d'autant plus lente que l'histoire thermique en fin de mise en œuvre a permis au matériau d'approcher l'état de stabilité.

Le vieillissement physique se traduit par une augmentation de la compacité du réseau macromoléculaire, c'est-à-dire une réduction du volume spécifique qui peut être expliquée par le concept de volume libre (volume disponible pour les mouvements des segments macromoléculaires) [62].

b. Vieillissement chimique

Il correspond à tout phénomène impliquant une modification chimique du matériau sous l'influence de son environnement d'usage, telle que l'oxydation et l'hydrolyse. Dans la pratique, ce vieillissement se superpose le plus souvent au vieillissement physique et les deux phénomènes interfèrent. Le vieillissement chimique comprend :

i. Vieillissement thermochimique

Ce processus est activé essentiellement par la température. Lorsque la température est suffisamment élevée, elle peut fournir l'énergie nécessaire à la dissociation des liaisons constitutives de la structure chimique du polymère. Cela peut entraîner la rupture des chaînes ou le déclenchement de réactions chimiques.

Généralement, les produits du vieillissement thermochimique varient avec la température. Selon l'absence ou la présence d'O₂, on distingue le vieillissement thermique anaérobie du vieillissement thermo-oxydatif.

Des chercheurs (Verdu 1984 [68] ; Wise, Gillen et al. 1995 [69]) ont proposé un mécanisme de thermo-oxydation, schématisé par l'équation suivante :



Eq.1.1 : Mécanisme de la thermooxydation.

La température joue également un rôle important et influence le mécanisme du vieillissement. Au-dessus de la température de fusion (T_f), le matériau peut subir une réaction de thermodégradation. En dessous de T_f, le vieillissement thermo-oxydatif est dominant.

Dans le cas des matériaux thermoplastiques, lorsque la température est inférieure à la température de transition vitreuse (T_g), le matériau présente une mobilité réduite. La partie amorphe est vitreuse, ce qui limite la dégradation. Lorsque la température dépasse la T_g, la phase amorphe devient souple et la réaction se propage dans cette région.

Quand la température est supérieure à la température de fusion, l'ensemble du matériau peut subir une réaction de thermodégradation ou de pyrolyse.

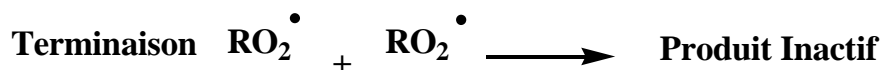
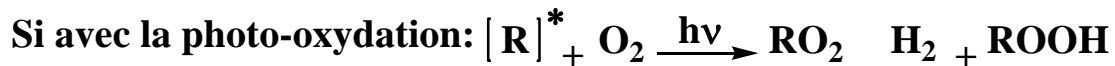
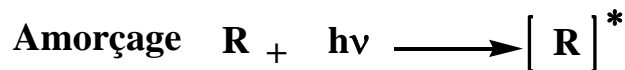
ii. Vieillessement photochimique

Deux types de dégradation doivent être considérés lors du vieillissement photochimique : la photolyse et la photo-oxydation. Nous traiterons ici uniquement du mécanisme général du vieillissement photo-oxydatif.

Les mécanismes du vieillissement thermo-oxydatif et photo-oxydatif sont similaires. La différence réside dans la source d'énergie lors de la création des radicaux libres.

Pour le vieillissement thermo-oxydatif, la chaleur fournit l'énergie de dissociation des liaisons chimiques. Quant au vieillissement photochimique, le polymère absorbe les photons apportés par le rayonnement solaire.

L'énergie absorbée par le polymère provoque la rupture des liaisons chimiques et la création de radicaux libres. C'est l'amorçage du vieillissement photochimique. Le mécanisme est schématisé par la réaction suivante [62] :



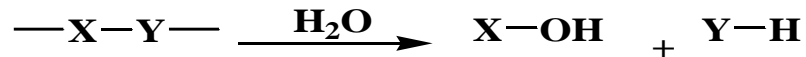
Eq.1.2 : Mécanisme de la réaction de vieillissement photochimique.

On distingue deux types de polymères :

- **Polymères aliphatiques** : ces polymères (ex. PE, PP, PVC et PMMA) présentent un motif structural régulier qui n'absorbe pas les ultraviolets (UV) solaires lorsque la longueur d'onde est supérieure à 300 nm. Le vieillissement photochimique est donc lié à l'existence d'irrégularités structurales et d'impuretés.
- **Polymères aromatiques** : le motif régulier de ces polymères (ex. PC, PET et PSF) absorbe dans l'UV solaire pour des longueurs d'onde comprises entre 300 nm et 330 nm.

iii. Vieillessement hydrolytique

Le phénomène d'hydrolyse est généralement très lent à température ambiante. Il est contrôlé par la diffusion d'eau dans le matériau. Il se déroule en deux étapes : premièrement, le polymère absorbe de l'eau jusqu'à l'équilibre (étape également qualifiée de vieillissement physique) ; ensuite, l'hydrolyse du polymère proprement dite se produit. Le mécanisme général peut être décrit par la réaction suivante :



Eq.1.3 : Mécanisme de l'hydrolyse.

Le groupe X-Y peut être latéral, mais dans le cas le plus général, il est situé dans le squelette de la macromolécule. Dans ce cas, l'hydrolyse provoque une rupture du squelette et entraîne la perte des propriétés mécaniques. L'hydrolyse peut être catalysée par divers agents chimiques, tels que les ions H^+ , OH^- , ou un métal de transition [62].

IV.3. Méthodes d'évaluation du vieillissement [62]

L'évaluation du vieillissement des polymères fait appel à diverses techniques analytiques permettant de caractériser les modifications structurales et propriétés :

1. Méthodes physiques

- Analyse thermique (DSC, ATG, TMA)
- Mesures mécaniques (traction, flexion, dureté)
- Caractérisation morphologique (MEB, MET, AFM)
- Mesures rhéologiques

2. Méthodes chimiques

- Spectroscopie (IRTF, Raman, UV-Vis)
- Analyse chromatographique (CPG, HPLC)
- Méthodes spectrométriques (RMN, SM)

3. Méthodes physico-chimiques

- Perméabilité aux gaz et vapeurs
- Angle de contact
- Gonflement

V. Synthèse des études antérieures sur les composites à matrice polyester renforcés de poudre de marbre

L'incorporation de charges minérales, particulièrement la poudre de marbre issue de déchets industriels, dans les composites à matrice polyester représente une approche innovante conciliant amélioration des propriétés matérielles et valorisation de sous-produits dans une perspective d'économie circulaire [70].

Les études démontrent unanimement l'impact positif de la poudre de marbre sur les propriétés mécaniques. Les composites à matrice polyester insaturée exhibent une augmentation significative de la résistance à la flexion et à la compression [70-72], tandis que la dureté et la résistance à l'usure sont notablement améliorées [57,73]. Cependant, la résistance à la traction présente un comportement plus complexe, montrant une relation inversement proportionnelle au taux de charge dans les composites à base de fibres de jute [74].

Sur le plan thermique, la nature minérale de la charge induit des améliorations substantielles. L'incorporation de poudre de marbre accroît la cristallinité polymère, élevant ainsi la température de fusion et la stabilité thermique [75]. Les composites hybrides polypropylène/poudre de marbre développent d'excellentes propriétés isolantes [76], tandis que les composites polyesters chargés manifestent une résistance au feu supérieure [77].

Les applications couvrent divers secteurs industriels. Le domaine biomédical bénéficie de matériaux dentaires aux propriétés mécaniques renforcées [78], tandis que le secteur de la construction exploite ces composites dans des systèmes ciment-résine et des matériaux isolants durables [72, 76].

La sélection de la matrice polymère s'avère déterminante, comme l'illustre l'étude comparative des performances de composites à base de polyester insaturé, d'époxy et de résine novolac [78]. L'optimisation de ce choix peut s'appuyer sur des méthodes multicritères intégrant performance et durabilité [80].

La durabilité à long terme dépend fondamentalement de facteurs interdépendants : nature de la matrice, caractéristiques interfaciales et conditions environnementales. L'absorption hydrique, phénomène inévitable en conditions réelles, altère les propriétés thermophysiques et affecte indirectement le comportement mécanique [1]. Cette sensibilité s'accroît avec les fibres naturelles, nécessitant des traitements de surface spécifiques [8].

La microstructure, étroitement liée aux conditions de polymérisation, influence crucialement la résistance au vieillissement. La morphologie fractale issue de la réticulation des résines polyester conditionne directement la durabilité [39-40], tandis que la modélisation de la polymérisation dynamique permet d'optimiser la longévité [10].

Les récents travaux sur les nanocomposites confirment que l'optimisation interfaciale par traitements de surface ou charges nanométriques améliore la résistance aux dégradations chimiques et hygrothermiques [81-82].

L'efficacité renforçante de la poudre de marbre dépend essentiellement de l'adhésion interfaciale. L'incompatibilité naturelle entre charge hydrophile et matrice hydrophobe est surmontée par l'utilisation d'agents de couplage. La distribution homogène des particules évite les points de contrainte et la fissuration prématurée [83], tandis que les particules fines et angulaires améliorent l'adhésion mécanique et la résistance en compression [84]. Les traitements de surface aux silanes renforcent l'adhésion, réduisent l'absorption d'eau et améliorent la stabilité à long terme [85].

L'optimisation des formulations requiert des modèles prédictifs pour déterminer la teneur optimale en charge, évitant la fragilisation observée en traction [74]. Les combinaisons hybrides avec d'autres charges offrent un potentiel multifonctionnel prometteur. Des analyses du cycle de vie complètes s'imposent pour quantifier les bénéfices environnementaux [76,80]. Enfin, l'étude du vieillissement accéléré sous sollicitations combinées demeure insuffisante et nécessite des investigations approfondies pour garantir la fiabilité en conditions réelles.

Conclusion du chapitre I

Les matériaux composites tirent leurs performances remarquables de la synergie entre une matrice polymère et des renforts spécifiquement adaptés. Parmi les matrices disponibles, les résines polyesters insaturées (UPR) se distinguent par leurs propriétés distinctives : une excellente fluidité et une cinétique de réticulation rapide, bien qu'elles présentent certaines limitations, notamment une fragilité intrinsèque, une sensibilité aux rayonnements UV et des émissions de styrène lors de leur mise en œuvre.

Parallèlement, le marbre, en tant que ressource naturelle abondante, offre des opportunités prometteuses pour la valorisation de ses déchets sous forme de poudre. Cette valorisation présente un double intérêt : son utilisation comme charge renforçante dans les composites et son potentiel pour d'autres applications industrielles dans une perspective d'économie circulaire.

La combinaison des résines UPR avec des déchets de marbre permet de développer des composites performants, durables et écologiques. Ces matériaux répondent aux exigences industrielles contemporaines tout en s'inscrivant dans une démarche de valorisation des déchets.

Les études démontrent que la poudre de marbre améliore significativement les propriétés mécaniques (résistance à la flexion et à la compression, dureté) et thermiques (stabilité dimensionnelle, comportement isolant) des composites. Toutefois, cette efficacité dépend crucialement de la qualité de l'interface charge/matrice, généralement optimisée par des traitements de surface appropriés.

L'analyse des mécanismes de vieillissement révèle que la durabilité des composites est conditionnée par trois facteurs majeurs : la nature de la matrice polymère, la qualité de l'interface charge/matrice et la sévérité des conditions environnementales d'exposition. Les phénomènes de dégradation physique et chimique, souvent interdépendants et synergiques, conduisent à une altération progressive des propriétés mécaniques et thermiques. Cette compréhension souligne l'impérative nécessité de développer des composites à interfaces optimisées, utilisant des agents de couplage, des traitements de surface spécifiques ou des systèmes de renforts hybrides pour améliorer leur résistance au vieillissement en conditions sévères.

Alors que les applications des composites UPR/charge minérale se diversifient, du secteur de la construction au domaine des biens de consommation, les recherches futures devront se concentrer sur l'optimisation fine des formulations, la réalisation d'analyses de cycle de vie rigoureuses et l'évaluation approfondie du comportement à long terme. Les enseignements tirés de l'étude des composites traditionnels fournissent un cadre méthodologique précieux pour asseoir l'utilisation industrielle à grande échelle de ces composites innovants, alliant performance technique et valorisation durable des ressources naturelles.

Références bibliographiques du Chapitre 1 :

- [1] Boudenne, A. (2003). *Étude expérimentale et théorique des propriétés thermophysiques de matériaux composites à matrice polymère* [Thèse de doctorat, Université Paris-XII]. Thèses.fr.
- [2] Berthelot, J.-M. (1999). *Matériaux composites : Comportement mécanique et analyse des structures*. Éditions Tec & Doc.
- [3] Kaouche, N. (2016). *Prise en compte du vieillissement et de l'endommagement dans le dimensionnement de structures en matériaux composites* [Thèse de doctorat, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf].

- [4] Jules, E. J. (2001). *Couplages entre propriétés thermiques, réactivité chimique et viscosité des matériaux composites thermodurcissables : Relation avec les conditions de leur élaboration, fondée sur l'hystérésis diélectrique* [Thèse de doctorat, École nationale supérieure d'Arts et Métiers].
- [5] Moumene, T. (s.d.). *Les composites* [Polycopié de cours]. Université Ibn Khaldoun, Tiaret.
- [6] Berthelot, J.-M. (2012). *Matériaux composites : Comportement mécanique et analyse des structures* (5e éd.). Lavoisier.
- [7] Kausch, H.-H., Heymans, N., Plumer, C. J., & Decroly, P. (2001). *Matériaux polymères : Propriétés mécaniques et physique*. Presses polytechniques et universitaires romandes.
- [8] Troedec, M. (2009). *Caractérisation des interactions physico-chimique dans un matériau composite à base phyllosilicates, de chaux et de fibres cellulosiques* [Thèse de doctorat, Université de Limoges].
- [9] Mokaddem, A. (2008). *Modélisation du comportement de l'interface fibre-matrice de matériaux composites* [Mémoire de magister, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf].
- [10] Paris, C. (2011). *Étude et modélisation de la polymérisation dynamique de composites à matrice thermodurcissable* [Thèse de doctorat, Université de Toulouse].
- [11] CARMA. (2006). *Glossaire des matériaux composites*. Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés.
- [12] DJEBLOUN. Y. (2004). *Etude de la rupture en mode I d'ouverture des matériaux composites* [Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider Biskra].
- [13] Renard, J. (2005). *Élaboration, microstructure et comportement des matériaux composites à matrice polymère*. Lavoisier.
- [14] Tadjedit, S. (2014). *Optimisation par un algorithme génétique de l'endommagement de l'interface fibre/matrice d'un nanocomposite graphite-époxy* [Mémoire de magister, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf].
- [15] Mahmoudi, N. (2010). *Étude et modélisation du comportement mécanique des matériaux composites* [Thèse de doctorat, Université de Mostaganem].
- [16] Laine, B. (2008). *Influence des déformations d'un renfort fibreux sur sa perméabilité : Modélisations et expériences* [Thèse de doctorat, Arts et Métiers ParisTech].
- [17] Abouab, N. (2024). *Matériaux sandwichs en composites à matrice céramique : Réalisation et caractérisation, modélisation du comportement thermomécanique* [Thèse de doctorat, Université de Bordeaux].

[18] Klason, C., Kubát, J., & Strömvall, H.-E. (1984). The efficiency of cellulosic fillers in common thermoplastics. Part 1. Filling without processing aids or coupling agents. *International Journal of Polymeric Materials*, 10(3), 157-170.

<https://doi.org/10.1080/00914038408075962>

[19] Panaitescu, D. M., et al. (2007). L'effet de l'interface dans les composites de fibres naturelles et de matières plastiques. *Revue Roumaine de Chimie*, 52(4), 327-334.

[20] Gay, D. (1997). *Matériaux composites* (4e éd.). Hermès.

[21] Reyne, M. (1990). *Technologie des composites*. Hermès.

[22] Benmerad, C. (2009). *Effet du traitement de surface sur les propriétés physico-mécaniques et thermiques des composites polyéthylène haute densité / farine de grignon d'olive* [Mémoire de magister, Université Abderrahmane Mira Béjaïa].

[23] Rokbi, M. (2001). *Comportement à la rupture et caractérisation mécanique de composites polyester-fibres de verre* [Mémoire de magister, Université de M'Sila - Mohamed Boudiaf].

[24] Rouam, K. (2015). *Élaboration, caractérisation mécanique et hygrothermique d'un stratifié renforcé par des fibres naturelles* [Thèse de doctorat, Université M'Hamed Bougara].

[25] Gornet, L. (2008). *Généralités sur les matériaux composites* [Note de cours]. École d'ingénieur, France.

[26] Daghia, F., & Gendre, L. (2011). Quelques procédés de mise en forme des composites. *Site DESCO Sciences de l'Ingénieur*.

[27] Strong, A. B. (2008). *Fundamentals of composites manufacturing: Materials, methods, and applications* (2nd ed.). Society of Manufacturing Engineers (SME).

[28] Gay, D., Hoa, S. V., & Tsai, S. W. (2002). *Composite materials: Design and applications* (1st ed.). CRC Press.

[29] Minchenkov, K., Vedernikov, A., Safonov, A., & Akhatov, I. (2021). Thermoplastic pultrusion: A review. *Polymers*, 13(2), Article 180.

<https://doi.org/10.3390/polym13020180>

[30] Mazumdar, S. K. (2001). *Composites manufacturing: Materials, product, and process engineering* (1st ed.). CRC Press.

[31] Hocheng, H. (Ed.). (2017). *Advanced composite materials manufacturing*. World Scientific.

<https://doi.org/10.1142/10634>

[32] Campbell, F. C. (Ed.). (2003). *Manufacturing processes for advanced composites* (1st ed.). Elsevier.

<https://doi.org/10.1016/B978-1-85617-415-2.X5000-X>

[33] Hoa, S. V. (2009). *Principles of the manufacturing of composite materials* (2nd ed.). DEStech Publications.

[34] Brasington, A., Sacco, C., Halbritter, J., Wehbe, R., & Harik, R. (2021). Automated fiber placement: A review of history, current technologies, and future paths forward. *Composites Part C: Open Access*, 6, Article 100182.

<https://doi.org/10.1016/j.jcomc.2021.100182>

[35] Zaske, O. C., & Goodman, S. H. (1998). Unsaturated polyester and vinyl ester resins. In S. H. Goodman (Ed.), *Handbook of thermoset plastics* (2nd ed., pp. 1-52). Noyes Publications.

[36] Yang, Y. S., & Pascault, J. P. (1997). Modeling of unsaturated polyester prepolymer structures. I. Chain branches and overall chain end numbers. *Journal of Applied Polymer Science*, 64(1), 133-145.

[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19970404\)64:1<133::AID-APP12>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19970404)64:1<133::AID-APP12>3.0.CO;2-3)

[37] Fradet, A., & Arlaud, P. (1989). Unsaturated polyesters. In *Comprehensive polymer science* (Vol. 5, pp. 331-344). Pergamon Press.

[38] Pascault, J. P., Sautereau, H., Verdu, J., & Williams, R. J. J. (2002). *Thermosetting polymers*. Marcel Dekker.

[39] Yang, Y. S., & Lee, L. J. (1988). Microstructure formation in the cure of unsaturated polyester resins. *Polymer*, 29(10), 1793-1800.

[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(88\)90212-1](https://doi.org/10.1016/0032-3861(88)90212-1)

[40] Ruffier, M., Merle, G., Pascault, J. P., Bouleçane, H., & Vincent, N. (1996). The shrinkage compensation of unsaturated polyester resins - polyvinyl acetate blends : La polymérisation se déroule selon des morphologies fractales : Caractérisation et simulation. *Journal of Materials Science*, 31, 4679-4687.

<https://doi.org/10.1007/BF00356085>

[41] Yang, Y. S., & Pascault, J. P. (1997). Modeling of unsaturated polyester prepolymer structures. I. Chain branches and overall chain end numbers. *Journal of Applied Polymer Science*, 64(1), 133-145.

[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19970404\)64:1<133::AID-APP12>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19970404)64:1<133::AID-APP12>3.0.CO;2-3)

- [42] Yang, Y. S., & Suspène, L. (1991). Curing of unsaturated polyester resins : Études de viscosité et simulations à l'état pré-gel. *Polymer Engineering & Science*, 31(5), 321-332.
<https://doi.org/10.1002/pen.760310510>
- [43] Ahmad, T., Ali, R., & Jawaid, M. (2017). Improvement in mechanical and thermal properties of unsaturated polyester-based hybrid composites. *Iranian Polymer Journal*, 26(7), 541-548.
<https://doi.org/10.1007/s13726-017-0520-6>
- [44] Dehas, W., Bensaada, R., Haro, A., Satha, H., & Hamou, A. (2018). Thermal, mechanical, and viscoelastic properties of recycled poly(ethylene terephthalate) fiber-reinforced unsaturated polyester composites. *Polymer Composites*, 39(10), 3620-3628.
<https://doi.org/10.1002/pc.24119>
- [45] Chaohua, J., Jin, C., Wei, M., Yan, S., & Chen, D. (2018). Mechanical and thermal properties improvement of unsaturated polyester resin by incorporation of TiO₂ nanoparticle surface modified with titanate. *Materials Research Express*, 5(9), Article 095303.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/aadc42>
- [46] Li, J., Zhang, Y., Chen, H., Wang, C., & Liu, B. (2022). Highly bio-based unsaturated polyester resins with improved performance by incorporating isosorbide into the polyester prepolymer. *Macromolecular Materials and Engineering*, 307(9), Article 2200203.
<https://doi.org/10.1002/mame.202200203>
- [47] Li, J., Sun, H., & Zhao, W. (2025). Life cycle assessment of novel partially bio-based unsaturated polyester resins. *Journal of Polymers and the Environment*. Publication en ligne anticipée.
<https://doi.org/10.1007/s10924-025-03596-3>
- [48] Saadani, S. (2006). *Comportement des bétons à base de granulats recyclés* [Mémoire de magister, Université Mentouri Constantine].
- [49] Bentlemsan, N. (2024). *Durabilité et vieillissement des matériaux composites à base de fibres et de marbre recyclés* [Thèse de doctorat, Université Saad Dahlab Blida 1].
- [50] Gouvernement du Québec. (s.d.). *Minéraux - Propriétés : Calcaire, dolomie, marbre*. Ministère des Ressources naturelles et des Forêts. Consulté le 14 février 2026, sur <https://mern.gouv.qc.ca/mines/industrie/mineraux/mineraux-proprietes-calcaire-dolomie-marbre.jsp>
- [51] Mármoles Oiasso. (s.d.). *L'incroyable processus d'extraction du marbre*. Consulté le 14 février 2026, sur <https://www.marmolesoiasso.es/fr/lincroyable-proces-dextraction-du-marbre/>

- [52] Université de Biskra. (s.d.). *Poudre de marbre : Production et utilisation* [Extrait de thèse]. Consulté le 14 février 2026, sur <http://thesis.univ-biskra.dz/2446/3/chapitre1.pdf>
- [53] Hebhouh, H. (s.d.). *Granulats recyclés de substitution pour béton hydraulique : Déchets de marbre* [Thèse de doctorat, Université 20 Août 1955 Skikda].
- [54] Abbas, Y. (2024). *Incorporation de déchets industriels dans la formulation des bétons à hautes performances à base de matériaux locaux* [Thèse de doctorat, Université 20 Août 1955 Skikda].
- [55] <https://www.cdha.fr/les-carrieres-de-marbres-du-fil-fila>
- [56] Mohammed Belhadj, A. H., Mahi, A., Kazi Aouel, M. Z., Derbal, R., & Abdelhadi, H. (2016). Valorisation du déchet de marbre et de la pouzzolane naturelle dans les mortiers. *Journal of Materials and Environmental Science*, 7(2), 429-437.
- [57] Nayak, S. K., & Satapathy, A. (2020). Development and characterization of polymer-based composites filled with micro-sized waste marble dust. *Polymers and Polymer Composites*, 29(5), 497-508.
<https://doi.org/10.1177/0967391120913698>
- [58] Epic Powder. (2025, août 23). *10 ways of comprehensive utilization of marble tailing and waste residue*. Consulté le 14 février 2026, sur <https://www.epic-powder.com/fr/10-ways-of-comprehensive-utilization-of-marble-tailing-and-waste-residue/>
- [59] Mortaigne, B. (2005). Vieillissement des composites - Évolution des propriétés et modélisation. *Techniques de l'Ingénieur*. Référence AM5320.
- [60] Regazzi, A. (2013). *Contribution à l'étude du vieillissement couplé thermo-hydro-mécanique de bio-composites* [Thèse de doctorat, École nationale supérieure des mines de Paris].
- [61] Fayolle, B., & Verdu, J. (2019). Vieillissement physique des matériaux polymères. *Techniques de l'Ingénieur*. Référence COR108.
<https://doi.org/10.51257/a-v1-cor108>
- [62] Chelaghmia, L. (2018). *Vieillissement et dégradation des matériaux* [Polycopié de cours]. Université 8 Mai 1945 Guelma.
- [63] Castaing, P. (1992). *Vieillissement des matériaux composites verre-polyester en milieu marin : Délaminage d'origine osmotique* [Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse]. (NNT : 1992INPT0621).
- [64] Rouch, M. (2018). *Contribution à la compréhension des mécanismes de vieillissement hydrothermique de matériaux composites unidirectionnels polyester insaturé/fibre de lin* [Thèse de doctorat, Université de Normandie].

- [65] Ben Abdalah, A. (2020). *Influence du vieillissement sur l'effet mémoire des polymères / Modélisation du mécanisme de mémoire de forme* [Thèse de doctorat, HESAM Université ; Université du Centre (Sousse, Tunisie)]. (NNT : 2020HESAE046).
- [66] Adamson, M. J. (1980). Thermal expansion and swelling of cured epoxy resin used in graphite/epoxy composite materials. *Journal of Materials Science*, 15, 1736-1745.
<https://doi.org/10.1007/BF00550593>
- [67] Fayolle, B., & Verdu, J. (2005). Vieillessement physique des matériaux polymères. In *Techniques de l'ingénieur*.
- [68] Verdu, J. (1984). *Le vieillissement des plastiques*. AFNOR Technique / Eyrolles.
- [69] Gillen, K. T., Wise, J., & Clough, R. L. (1995). General solution for the basic autoxidation scheme. *Polymer Degradation and Stability*, 47(1), 149-161.
[https://doi.org/10.1016/0141-3910\(94\)00105-H](https://doi.org/10.1016/0141-3910(94)00105-H)
- [70] Ihsan, L., & Nuzuli, F. (2018). Composite materials characteristic analysis of marble waste and resin with bending test. *Jurnal Inovasi Teknologi dan Rekayasa*, 3(2), 93-93.
- [71] Abdulkader, N. J., Abdula, A. M., & Ahmed, S. S. (2020). Mechanical properties of polyester matrix composites reinforced with waste marble particles. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 978, Article 012034.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/978/1/012034>
- [72] Memon, N. A., et al. (2014). Experimental study of compressive strength of resin grout with marble powder. *European International Journal of Science and Technology*, 3(4).
<https://doi.org/10.13140/RG.2.1.2847.4404>
- [73] Doan, T. T. L., Brodowsky, H. M., Gohs, U., & Mader, E. (2018). Re-use of marble stone powders in producing unsaturated polyester composites. *Advanced Engineering Materials*, 20(2), Article 1700689.
<https://doi.org/10.1002/adem.201700689>
- [74] Sharma, A., Choudhary, M., Arwal, P., Biswas, S. K., & Patnaik, A. (2021). Effect of micro-sized marble dust on mechanical and thermo-mechanical properties of needle-punched nonwoven jute fiber reinforced polymer composites. *Polymer Composites*, 42(5), 2337-2346.
<https://doi.org/10.1002/pc.25873>
- [75] Lendvai, L., Singh, T., & Ronkay, F. (2024). Thermal, thermomechanical and structural properties of recycled polyethylene terephthalate (rPET)/waste marble dust composites. *Heliyon*, 10(4), Article e25015.
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e25015>

[76] Bakshi, P., Pappu, A., Patidar, R., Kumar, M. G., & Kumar, V. T. (2020). Transforming marble waste into high-performance, water-resistant, and thermally insulative hybrid polymer composites for environmental sustainability. *Polymers*, 12(8), Article 1735.

<https://doi.org/10.3390/polym12081735>

[77] Abenojar, J., Martínez, M. A., López de Armentia, S., Paz, E., Real, J.-C., & Velasco, F. (2021). Mechanical properties and fire-resistance of composites with marble particles. *Journal of Materials Research and Technology*, 12, 1403-1417.

<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.03.071>

[78] Kumar, S. R., Patnaik, A., & Bhat, I. (2016). Development and characterization of marble dust-filled dental composite. *Journal of Composite Materials*, 51(7), 903-914.

<https://doi.org/10.1177/0021998316666334>

[79] Bogiatzidis, C., et al. (2021). Thermoset polymer matrix composites of epoxy, unsaturated polyester, and novolac resin embedding construction and demolition wastes powder: A comparative study. *Polymers*, 13(5), Article 737.

<https://doi.org/10.3390/polym13050737>

[80] Singh, T., Patnaik, P., Shekhawat, D., Ranakoti, L., & Lendvai, L. (2023). Waste marble dust-filled sustainable polymer composite selection using a multi-criteria decision-making technique. *Arabian Journal of Chemistry*, 16(5), Article 104695.

<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.104695>

[81] Tadjedit, S. (2014). *Optimisation par un algorithme génétique de l'endommagement de l'interface fibre/matrice d'un nanocomposite graphite-époxy* [Mémoire de magister, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf].

[82] Mokaddem, A. (2013). *Effet de l'arrangement des fibres sur l'optimisation de l'endommagement de l'interface fibre-matrice d'un matériau composite par un algorithme génétique* [Thèse de doctorat, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf].

[83] Emin, M. Ç., & Filiz, K. (2018). Characterization of composite produced from waste PET and marble dust. *Construction and Building Materials*, 163, 734-741.

<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.138>

[84] Wang, J., Wu, L., Zhou, J., Qi, X., & Yi, D. (2011). Preparation and characterization of marble/unsaturated polyester resin composite materials. **Advanced Materials Research*, 152-153*, 825-828.

<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.152-153.825>

[85] Lendvai, L., Singh, T., & Ronkay, F. (2022). Development and characterization of composites produced from recycled polyethylene terephthalate and waste marble dust. *Polymer Composites*, 43(8), 5360-5369.

<https://doi.org/10.1002/pc.26669>

Chapitre 2 :
Matériaux, Méthodes
et Dispositifs
Expérimentaux

Introduction :

Le but de cette étude est basé sur l'élaboration et la caractérisation d'un matériau composite à base de résine polyester insaturée (la matrice) renforcée par une charge minérale, le filler de déchet de marbre, à différents taux, suivies d'une étude de vieillissement des composites élaborés.

Dans ce chapitre, nous présentons les différents produits, matériels et modes d'élaboration utilisés dans la réalisation de cette étude, ainsi que les techniques de caractérisation mises en œuvre.

2.1. Matériaux utilisés :

2.1.1. Description de la matrice :

Dans le cadre de ce travail, la résine utilisée est une **résine de polyester insaturée** de type orthophtalique. Ce polymère thermodurcissable est commercialisé sous la référence "**TP200TICO**" par la société Turquoise Polyester Resin Chemistry. Ses propriétés de viscosité moyenne, sa thixotropie et sa pré-accélération sont idéales pour l'incorporation de charges.

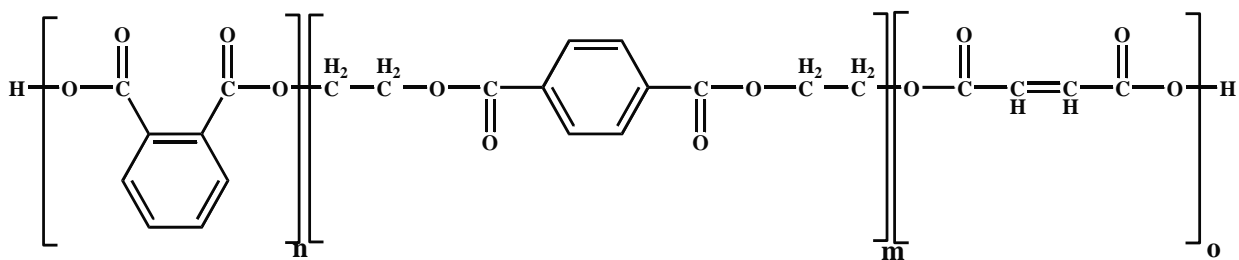


Figure 2.1 : Formule chimique de l'UPR [1].

Le durcissement de cette résine est initié par un **amorceur** (souvent désigné par le terme générique de « durcisseur » dans le langage courant), un composant essentiel pour déclencher la polymérisation. L'amorceur utilisé est une solution de **peroxyde de méthyléthylcétone (PMEC)**, diluée dans du phtalate de diméthyle et commercialisée sous le nom de BUTANOX M-50.

Contrairement à un catalyseur, l'amorceur se décompose sous l'effet d'un **accélérateur** (ou promoteur) présent dans la résine pour générer des radicaux libres. Ce sont ces radicaux qui initient la réaction de réticulation des doubles liaisons C=C de la résine, la transformant en un réseau tridimensionnel solide et rigide. Ce processus est irréversible et ne s'apparente pas à une simple accélération de réaction, mais à une **polymérisation en chaîne** [2].

Les principales caractéristiques physico-chimiques de la résine et de son amorceur sont présentées dans le **Tableau 2.1**.

Tableau 2.1 : Caractéristiques physico-chimiques de la résine UPR et de l'amorceur [3, 4]

| Caractéristique | Résine UPR | Amorceur (PMEC) |
|-------------------------|--------------------------|--|
| Formule chimique | / | $C_8H_{18}O_6$ |
| Apparence | Liquide | Liquide |
| Couleur | Bleu pâle | Incolore, clair |
| Odeur | Odeur de styrène | Faible |
| Point d'éclair (°C) | $23 < T < 60$ | N/A |
| Solubilité | Insoluble dans l'eau | Miscible avec les phtalates de diméthyle |
| Viscosité | 1800 - 2500 mPa·s à 25°C | 24 mPa·s à 20°C |
| Densité à 20°C | 1,0852 | 1,180 |
| Gravité spécifique | 1,17 | N/A |
| Teneur en oxygène actif | / | 8,8 - 9,0 % |

2.1.2. Préparation du renfort de marbre :

Dans le cadre de cette étude, le renfort utilisé est une poudre de marbre issue des déchets de la carrière de CHATT, située dans la commune de Filfila, à environ 25 km à l'est de la ville de Skikda, en Algérie.

Le déchet de marbre brut, se présentant sous forme de granulats de tailles relativement grandes (**Figure 2.2-a**), a été traité pour obtenir une poudre fine. Le but de cette transformation est d'assurer une meilleure homogénéisation et dispersion de la charge dans la matrice de résine UPR, ce qui est crucial pour optimiser les propriétés du matériau composite. Le broyage a été effectué au Laboratoire des Géo-matériaux et de l'Environnement de l'Université d'Annaba, en Algérie, à l'aide d'un broyeur à billes d'une capacité de 10 kg. Les particules de marbre ont été broyées jusqu'à l'obtention d'une poudre fine de diamètre inférieur ou égal à 80 μm (**Figure 2.2-b**).



(a)



(b)

Figure 2.2 : (a) Granulats de déchets de marbre, (b) Poudre de déchets de marbre de taille de particule $<80 \mu\text{m}$.

La composition chimique et les propriétés physiques de ce filler de marbre sont détaillées dans le **Tableau 2.2**.

Tableau 2.2 : Propriétés physico-chimiques du renfort de marbre [5].

| Composition chimique | Pourcentage (%) |
|---|-----------------|
| Dioxyde de silicium (SiO_2) | 0,73 |
| Oxyde d'aluminium (Al_2O_3) | 0,23 |
| Oxyde de fer (Fe_2O_3) | 0,15 |
| Oxyde de calcium (CaO) | 56,01 |
| Oxyde de magnésium (MgO) | 1,96 |
| Oxyde de sodium (Na_2O) | 0,43 |
| Oxyde de potassium (K_2O) | 0,01 |
| Trioxyde de soufre (SO_3) | 0,01 |
| Chlorure (Cl^-) | 0,12 |
| Perte au feu | 40,35 |

L'analyse des propriétés de ce renfort révèle que le filler de déchets de marbre obtenu est principalement composé d'oxyde de calcium (CaO), avec une teneur élevée de plus de 56 %. Cette composition est typique des marbres à base de calcite.

En outre, les propriétés physiques du filler indiquent une finesse importante, comme le montre sa surface spécifique de Blaine (SSB) de 5307 cm²/g. Cette finesse est un facteur clé, car elle se traduit par une surface de contact étendue entre les particules de marbre et la résine, ce qui est essentiel pour une bonne homogénéisation et une meilleure adhérence interfaciale.

Le filler présente également une densité élevée de 2,79. Cette caractéristique est directement liée à la nature minérale de la charge et aura une incidence sur la densité finale et les propriétés mécaniques des composites élaborés.

2.1.3. Élaboration des composites

2.1.3.1. Formulation et calculs

A. Volume de la plaque à élaborer :

Pour élaborer les plaques composites UPR/MWF (unsaturated polyester resin/ marble waste filler), nous avons procédé à des calculs en tenant compte des dimensions des plaques des composites à élaborer (longueur (L), largeur (l) et épaisseur (e)), le taux du renfort en PCR, la densité (d) de la résine. Les plaques à élaborer sont confectionnées dans une moule, sous forme rectangulaire en bois conçu spécialement en adéquation avec les dimensions des plaques (**Figure 2.3**).

Les calculs effectués sont basés sur l'équation (**Eq 2.1**) :

$$V_{\text{plaque}} = L \times l \times e \quad \text{Eq 2.1}$$

Où :

V_{plaque} : Volume de la plaque à élaborer (mm³) ;

L : Longueur (mm) ;

l : Largeur (mm) ;

e : Epaisseur (mm).

Données :

L= 173.6, l= 113.6, e= 4 mm

Application numérique :

$V_{\text{plaque}} = 173.6 \times 113.6 \times 4 = 78.883 \text{ mm}^3 = 78.883 \text{ ml}$.

B. Masses de la résine, du durcisseur et du renfort

Pour l'élaboration des composites, la formulation a été réalisée en calculant précisément les masses de la résine, du durcisseur et du renfort pour chaque plaque.

a) La résine UPR

La masse de résine nécessaire (m_{UPR}) est déterminée à partir du volume de la plaque et de la densité de la résine.

- **Données :**

- Densité de la résine UPR (ρ_{UPR}) = 1,0852 g/mL
- Volume de la plaque (V_{plaque}) = 78,883 mL

La masse de la résine est calculée en utilisant la formule (**Eq 2.2**) :

$$m_{UPR} = \rho_{UPR} \times V_{plaque} \quad \text{Eq 2.2}$$

- **Application numérique :** $m_{UPR} = 1,0852 \text{ g/mL} \times 78,883 \text{ mL} = 85,656 \text{ g}$

La masse de résine UPR nécessaire pour une plaque est donc d'environ **85,6 g**.

b) Le durcisseur P MEC

Le durcisseur est dosé à 2 PCR (parts pour cent de résine), ce qui signifie que sa masse représente 2 % de la masse de la résine utilisée.

- **Données :**

- Masse de la résine UPR (m_{UPR}) = 85,6 g
- Taux de durcisseur = 2 PCR

La masse du durcisseur (m_{PMEC}) est calculée comme suit :

$$m_{PMEC} = 0,02 \times m_{UPR}$$

- **Application numérique :** $m_{PMEC} = 0,02 \times 85,6 \text{ g} = 1,712 \text{ g}$

La masse de durcisseur P MEC requise est de **1,712 g**.

c) Le renfort (poudre de marbre)

La masse de la poudre de marbre (m_{PM}) est calculée en fonction du taux de renfort souhaité (en PCR). Pour un taux de renfort "x" PCR, la masse est déterminée par la formule :

$$m_{PM} = \frac{x}{100} m_{UPR} \quad \text{Eq 2.3}$$

Les masses de poudre de marbre correspondant aux différents taux de renfort utilisés dans cette étude sont regroupées dans le **Tableau 2.3**.

Tableau 2.3 : Masses de renfort en fonction du taux de charge.

| Désignation du composite | Taux de renfort (PCR) | Masse de renfort (g) |
|--------------------------|-----------------------|----------------------|
| UPR/MWF0 | 0 | 0 |
| UPR/MWF5 | 5 | 4,28 |
| UPR/MWF10 | 10 | 8,56 |
| UPR/MWF15 | 15 | 12,84 |
| UPR/MWF20 | 20 | 17,12 |

2.1.3.2. Élaboration des plaques de composites

Les plaques composites UPR/MWF ont été élaborées par le procédé de moulage au contact, selon les étapes suivantes :

1. **Préparation du moule :** Afin de faciliter le démoulage, des feuilles de téflon ont été préalablement fixées sur des plaques de verre, sur lesquelles les moules en bois ont été déposés.
2. **Préparation du mélange (Figure 2.3-a) :** La résine UPR a été manuellement mélangée à la poudre de marbre (MWF) selon les proportions massiques définies dans le Tableau II.3. Le durcisseur a ensuite été ajouté et mélangé délicatement à la résine jusqu'à l'obtention d'un mélange parfaitement homogène.
3. **Moulage (Figure 2.3-b) :** Le mélange final a été coulé dans les moules en bois et laissé durcir à l'air libre pendant 24 heures pour la première phase de réticulation.
4. **Post-cuisson (Figure 2.3-c) :** Après démoulage, les plaques composites ont été placées dans une étuve pour une post-cuisson de 16 heures à 40 °C. Cette étape de post-cuisson est essentielle pour parfaire la réticulation du polymère, optimiser les propriétés mécaniques du composite et assurer une stabilité dimensionnelle à long terme [6].

L'ensemble de ces étapes est schématisé sur la **Figure 2.3**.

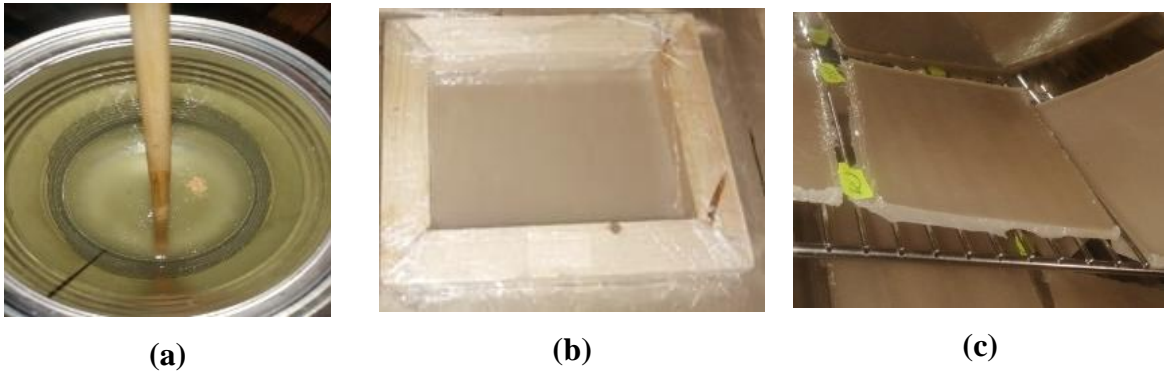


Figure 2.3 : Étapes d'élaboration des plaques de composites : (a) Mélange de la résine et du renfort, (b) Coulée du mélange dans le moule, (c) Post-cuisson des plaques.

Les plaques composites UPR/MWF ainsi élaborées ont été découpées pour préparer les échantillons de test. Ce processus a été réalisé à l'aide d'un disque diamanté sous un jet d'eau afin d'éviter la surchauffe du matériau et l'émission de poussières.

Les échantillons ont été préparés conformément aux normes de test spécifiques :

- **ISO 527** pour les essais de traction [7].
- **ISO 180** pour les essais de choc [8].

Après la découpe, les éprouvettes ont subi des étapes de finition cruciales pour garantir la validité des tests. Elles ont d'abord été **poncées** pour lisser les bords coupés et éliminer les micro-défauts de surface. Elles ont ensuite été **nettoyées et séchées** afin de retirer tout résidu susceptible d'affecter les résultats. Ces étapes de préparation sont essentielles pour obtenir des échantillons standardisés, prêts pour les tests physico-mécaniques décrits plus en détail dans la section "Méthodes".

2.2. Méthodes et dispositifs expérimentaux :

Pour évaluer les performances et comprendre les caractéristiques des plaques composites élaborées, une série de tests et d'analyses a été menée. Les méthodes expérimentales utilisées, qui incluent des analyses **physico-chimiques, mécaniques et morphologiques**, ainsi que les protocoles de l'**étude de vieillissement**, sont détaillées dans la présente section.

2.2.1. Méthodes de caractérisation des matériaux

A. Essai de résistance au choc

L'essai de résistance au choc est une méthode essentielle pour évaluer la ténacité d'un matériau, c'est-à-dire sa capacité à absorber l'énergie avant la rupture. Ce test consiste à soumettre une éprouvette à une sollicitation mécanique très rapide, entraînant sa fracture en une fraction de seconde. Il permet de mesurer la fragilité du matériau dans des conditions de forte sollicitation, une propriété qui dépend à la fois de son faible allongement et de son énergie de rupture.

La résistance au choc d'un matériau est influencée par plusieurs facteurs, tels que la relaxation moléculaire du polymère, ainsi que la présence de défauts ou d'hétérogénéités (par exemple, des agglomérations de charges) qui peuvent créer des concentrations de contraintes. Ces effets dépendent du type, de la forme et du pourcentage de renfort incorporé [9-10].

La résistance au choc (IS) a été déterminée à température ambiante en mesurant l'énergie absorbée lors de la rupture de l'échantillon. Les valeurs sont calculées à l'aide de l'équation suivante :

$$R = \frac{E}{S_0} \quad \text{Eq 2.4}$$

Où :

- **R** : Résistance au choc (en kJ/m²).
- **E** : Énergie d'impact absorbée (en kJ).
- **S₀** : Section initiale [11].

Pour cette étude, les essais ont été réalisés sur une machine **CEAST Resil Impactor (Figure 2.4)**, située au département de génie des procédés de l'Université Ferhat Abbas Sétif 1, en Algérie. Les dimensions moyennes des échantillons de composites étaient de **65 mm** de longueur et **15 mm** de largeur.

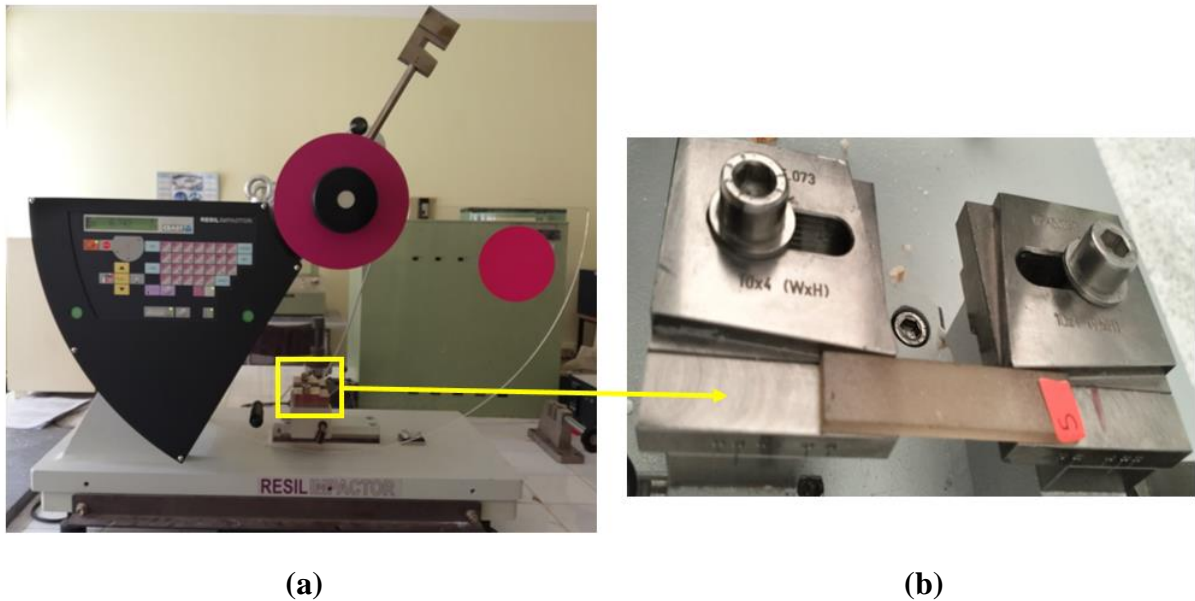


Figure 2.4 : Appareil de test de résistance au choc. **(a)** Vue d'ensemble de la machine, **(b)** Déposition de l'échantillon sur son support.

B. Essai de résistance à la traction

L'essai de traction est une méthode fondamentale pour évaluer les propriétés mécaniques d'un matériau. Il consiste à soumettre une éprouvette à une force progressive qui tend à l'allonger jusqu'à sa rupture. Les données obtenues permettent de tracer une courbe contrainte-déformation (σ - ϵ), à partir de laquelle plusieurs paramètres essentiels sont déterminés.

La **résistance à la traction** (ou *tensile strength* en anglais) n'est pas la limite élastique, mais la **contrainte maximale** que le matériau peut supporter avant de se rompre. Elle est généralement exprimée en Pascals (Pa), mais plus couramment en Méga pascals (MPa) pour les matériaux solides.

Le calcul de la contrainte se fait à partir de l'équation suivante :

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad \text{Eq 2.5}$$

Où :

σ : Contrainte à la rupture en MPa ;

F : force appliquée en N ;

S : Section de l'éprouvette (mm^2) [12].

À partir de la courbe contrainte-déformation, les principaux paramètres mécaniques sont :

- **Limite d'élasticité (Re ou σ_e)** : C'est la contrainte à partir de laquelle la déformation du matériau cesse d'être totalement réversible (élastique) et devient permanente (plastique).
- **Module d'élasticité (E)** : Également connu sous le nom de **module de Young**, il caractérise la rigidité du matériau. Il est calculé comme la pente de la portion linéaire de la courbe contrainte-déformation. Plus E est élevé, plus le matériau est rigide (par exemple, l'acier avec $E \approx 210$ GPa), tandis qu'une valeur faible indique un matériau souple (comme le caoutchouc avec $E \approx 0,01$ GPa).
- **Allongement à la rupture (ϵ)** : Ce paramètre indique la ductilité du matériau. Il est calculé comme le pourcentage d'allongement de l'échantillon au moment de la rupture, à partir de la relation suivante :

$$\epsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \times 100 \quad \text{Eq 2.6}$$

Où :

- ϵ : Allongement à la rupture (Déformation à la rupture) ;
- l_0 : Longueur initiale de l'éprouvette (mm) ;
- l : Longueur de l'éprouvette à la rupture (point de rupture) (mm) [13].

Les essais de traction ont été menés sur une machine **Zwick/Roell Z010** à l'usine K-Plast, située dans la zone industrielle de Sétif, en Algérie. La machine est équipée d'une cellule de charge (dynamomètre) qui enregistre simultanément le temps, le déplacement, la force et la déformation. Les données collectées sont ensuite traitées par un logiciel dédié.

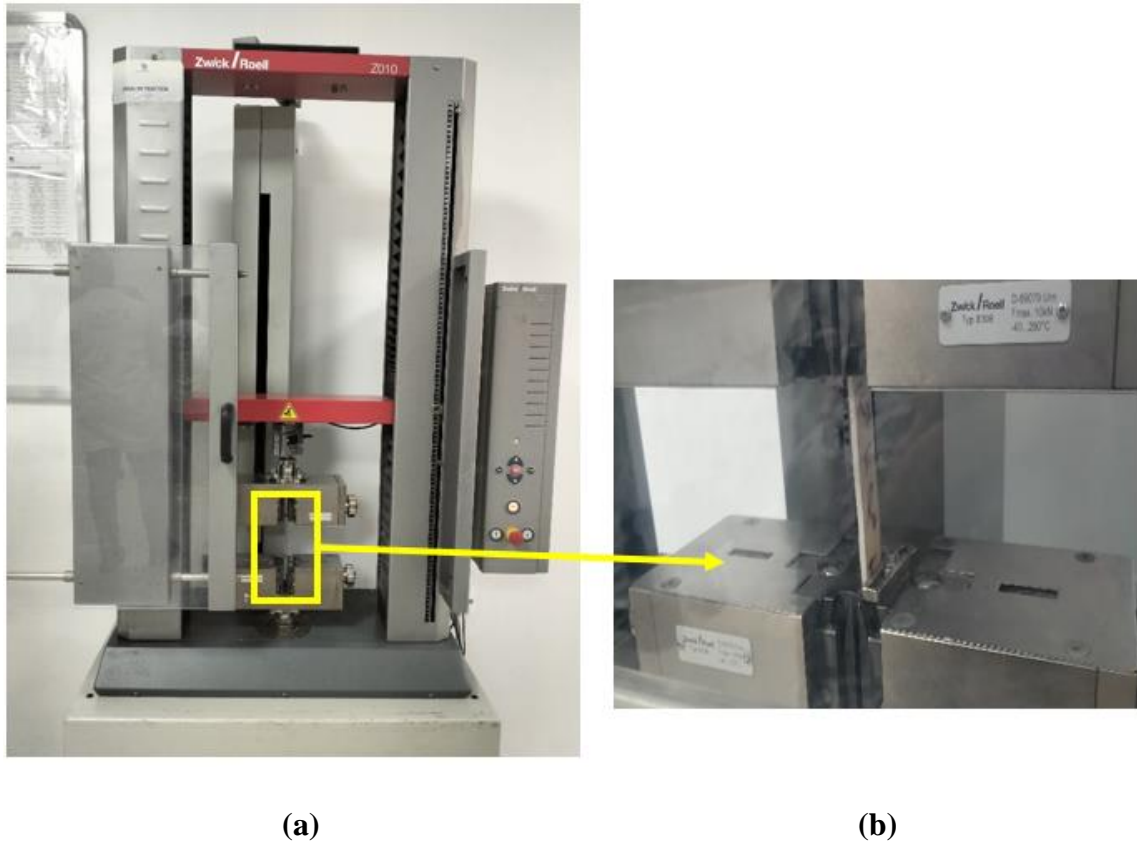


Figure 2.5 : Appareil de test de traction pour le matériau composite étudié. (a) Vue d'ensemble de l'appareil de test, (b) Disposition de l'échantillon sur les mors.

L'essai de résistance à la traction consiste à étirer une éprouvette à une vitesse constante (10 mm/min) le long de son axe principal, à température ambiante, jusqu'à sa rupture. Durant cet essai, la charge supportée par l'éprouvette et son allongement sont mesurés en continu.

Les essais sont réalisés conformément à la **norme ISO 527 [7]**, dans des conditions normales de température et de pression. Les déplacements et la déformation sont mesurés précisément à l'aide d'un **extensomètre** placé sur la partie calibrée de l'éprouvette.

C. Essai de flexion trois points

L'essai de la flexion par trois points permet de caractériser le comportement mécanique du matériau d'étude le principe de cet essai s'appuie sur l'évaluation de la capacité du matériau à se déformer il consiste à appliquer une force à vitesse constante et perpendiculaire sur l'éprouvette qui est posée entre deux appuis [14].

L'essai de la flexion a été effectué à l'aide d'une machine universelle de type **Zwick /Roell** à l'institut d'optique et mécanique de précision au sein de l'université Ferhat Abbas Sétif 1.

Le calcul de la résistance à la flexion se fait par l'équation suivante :

$$\sigma = \frac{3Pl}{2bh^2} \quad \text{Eq 2.7}$$

Avec :

P : force maximale appliquée (N) ;

l : distance entre les deux appuis (mm) ;

b : largeur de l'éprouvette (mm) ;

h : épaisseur de l'éprouvette [15].

C. Essai de dureté

L'essai de dureté est une méthode couramment utilisée pour mesurer la résistance d'un matériau à la déformation permanente causée par la pénétration d'un indenteur. C'est une propriété complexe qui dépend à la fois de la rigidité et de la résistance du matériau.

Pour cette étude, la dureté a été mesurée à l'aide d'un **duromètre Shore D CEAST (Figure 2.6)** à l'usine Siplast, dans la zone industrielle de Sétif. Cet instrument est spécifiquement conçu pour évaluer la dureté des polymères, notamment des plastiques rigides. Son principe consiste à mesurer la profondeur de pénétration d'une pointe conique dans le matériau, sous l'effet d'une force de ressort calibrée. Plus la pénétration est faible, plus la valeur de dureté est élevée. Le protocole de test respecte les normes applicables, telles que la **norme ASTM D-2240**, qui est la référence pour ce type de mesure [16].

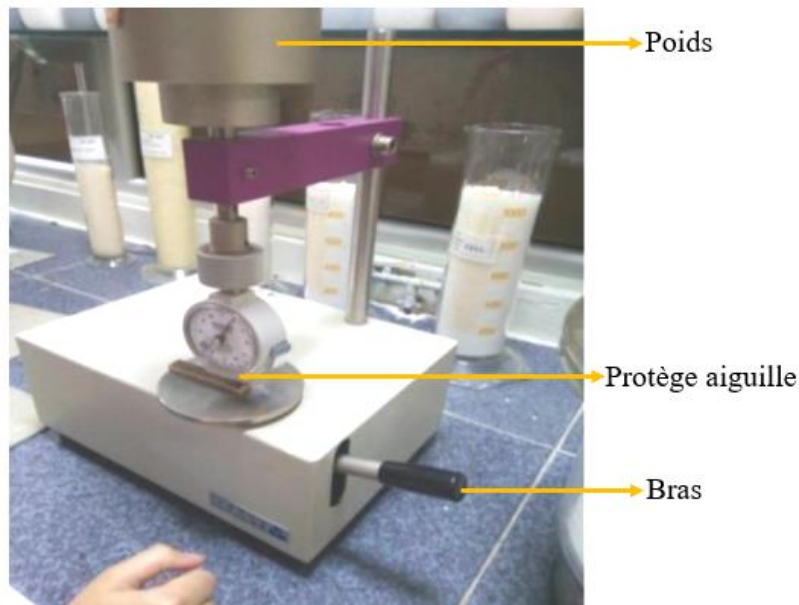


Figure 2.6 : Photographie du Duromètre Shore D utilisé pour les essais de dureté.

Le déplacement du pénétrateur est lu sur une échelle graduée de 0 à 100. Sur cette échelle, 100 correspond à une pénétration nulle (dureté maximale), et 0 correspond à la pénétration maximale autorisée par l'instrument (dureté minimale). Cette mesure fournit des informations précieuses sur la dureté du matériau, ce qui est crucial pour évaluer son adéquation à diverses applications.

D. Analyse thermogravimétrique ATG :

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique qui mesure la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps. Elle permet d'étudier la stabilité thermique et la composition d'un matériau en enregistrant les pertes de masse dues à la décomposition, la déshydratation, la volatilisation ou d'autres réactions chimiques. Les résultats de l'ATG sont présentés sous forme d'une courbe de thermo-gramme, où le pourcentage massique est tracé en fonction de la température ou du temps [17-18].

Cette analyse a été réalisée à l'aide d'un analyseur thermique **SDT Q600**, à l'Unité de Recherche sur les Matériaux Émergents (URME) de l'Université Ferhat Abbas Sétif 1, en Algérie. Le protocole expérimental consistait à chauffer les échantillons de la température ambiante jusqu'à **600 °C**. La vitesse de chauffage a été maintenue constante à **20 °C/min**. L'analyse a été menée sous une atmosphère inerte d'azote gazeux, avec un débit de 100 mL/min, afin de prévenir toute oxydation de l'échantillon.



Figure 2.7 : Vue de l'analyseur thermique SDT Q600 utilisé pour l'analyse thermogravimétrique (ATG) [19].

E. Mesure de la densité :

Les mesures de densité ont été effectuées à l'aide d'une balance de précision de type **KERN**, avec une exactitude de 0,0001 g. Le protocole suivi est conforme à la **norme ISO 1183** [20].



Figure 2.8 : Photographie de l'appareil de mesure de densité.

La réalisation de l'essai de densité a été effectuée par la méthode de la poussée d'Archimède, selon les étapes suivantes :

1. La balance a été tarée,
2. Un échantillon d'une masse comprise entre 1 et 5 g a été prélevé,
3. L'échantillon a été placé sur le panier de la balance, et sa masse dans l'air, notée W_a , a été enregistrée,
4. La balance a été remise à zéro, puis l'échantillon a été immergé dans le liquide d'immersion. Sa masse immergée, notée W_l , a été enregistrée.

Les valeurs de densité ont ensuite été calculées à l'aide de la formule suivante, basée sur le principe d'Archimède [21] :

$$d = \frac{W_a \cdot \rho(l)}{W_a - W_l} + 0.0012 \text{ g. cm}^3 \quad \text{Eq 2.8}$$

Où :

- **d** : Densité de l'échantillon,
- **$\rho(l)$** : Masse volumique du liquide d'immersion (en g/cm³),
- **W_a** : Masse de l'échantillon dans l'air (en g),
- **W_l** : Masse de l'échantillon immergé dans le liquide (en g),

Note : Une correction pour la poussée de l'air peut également être appliquée en utilisant la masse volumique de l'air, dont la valeur est typiquement de 0,0012 g/cm³ dans des conditions normales.

F. L'absorption d'eau :

Cet essai est l'une des méthodes les plus couramment utilisées pour évaluer l'absorption des liquides par un matériau. Il permet de simuler un vieillissement naturel et de mettre en évidence les défauts liés à l'absorption d'humidité. Le principe de la méthode est de suivre l'évolution de la masse des échantillons en fonction du temps d'immersion.

Protocole expérimental

Des échantillons post-cuits ont d'abord été marqués, puis pesés. Ils ont ensuite été immergés dans de l'eau distillée à température ambiante pendant 28 jours. À des intervalles de temps prédéfinis (0, 24, 48, 72, 96, 168, 336, 504, 672, 840 heures) [22], les échantillons ont été retirés de l'eau, essuyés avec du papier absorbant pour éliminer l'excès d'eau en surface, puis pesés à l'aide d'une balance analytique de type KERN & Sohn GmbH (**Figure 2.9**) d'une précision de 0,1 mg.



Figure 2.9 : Photographie de la balance analytique utilisée.

Cette opération de mesure a été réalisée à intervalles réguliers. La **prise de masse** (M_t), exprimée en pourcentage par rapport à la masse initiale, est calculée en se référant à la masse initiale de chaque échantillon. La formule utilisée est la suivante [13]. :

$$M_t = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad \text{Eq 2.9}$$

Où :

- **Mt** : Prise de masse au temps t (en %)
- **m0** : Masse initiale de l'échantillon (en g)
- **mt** : Masse de l'échantillon après un temps t de vieillissement (en g)



Figure 2.10 : Photographie de l'immersion des échantillons dans l'eau.

G. Mesure de la surface spécifique de Blaine (SSB)

La finesse de la poudre de déchets de marbre a été mesurée par la méthode de la perméabilité à l'air, qui permet de déterminer la surface spécifique de Blaine (SSB). Le test a été réalisé à l'aide d'un perméabilimètre **Zwick/Roell Toni PERM**, à la cimenterie Hajar-Soud, à Skikda, en Algérie.

Le principe de cette méthode consiste à mesurer le temps que met une quantité d'air prédéfinie pour traverser un lit de poudre de marbre compacté. Ce temps de traversée est directement proportionnel à la surface spécifique des particules. Cette analyse est cruciale pour évaluer la finesse de la poudre, un paramètre qui influence directement l'homogénéité du mélange et les propriétés du composite final.



Figure 2.11 : Photographie du perméabilimètre de Blaine utilisé pour la mesure de la surface spécifique.

H. Observation par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) — ou *Scanning Electron Microscopy* (SEM) — est une technique d'analyse de surface qui permet d'obtenir des images à haute résolution avec un effet de relief marqué. Son principe repose sur l'interaction entre un faisceau d'électrons primaires balayant la surface de l'échantillon et le matériau analysé.

Lors de ce processus, des électrons secondaires sont émis par la surface. Leur détection génère une image qui reflète la topographie de l'échantillon : les zones saillantes apparaissent plus lumineuses, tandis que les creux sont plus sombres. Cette méthode est particulièrement appréciée pour sa grande profondeur de champ et sa capacité à fournir des images à différents grossissements [23, 24].

Pour cette étude, les analyses MEB ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage JEOL Neoscope à l'Université de Sétif, en Algérie. Ces observations ont permis d'étudier la morphologie de surface et de caractériser la microstructure des matériaux, en se concentrant spécifiquement sur l'interface fibre/matrice des composites.

Afin de permettre l'observation au MEB, les échantillons, de nature isolante du fait de leur matrice polymère, ont été préalablement rendus conducteurs par métallisation. Cette étape,

réalisée par pulvérisation cathodique d'un dépôt conducteur, vise à assurer la conductivité de surface et à garantir la qualité des images en évitant les effets de charge.

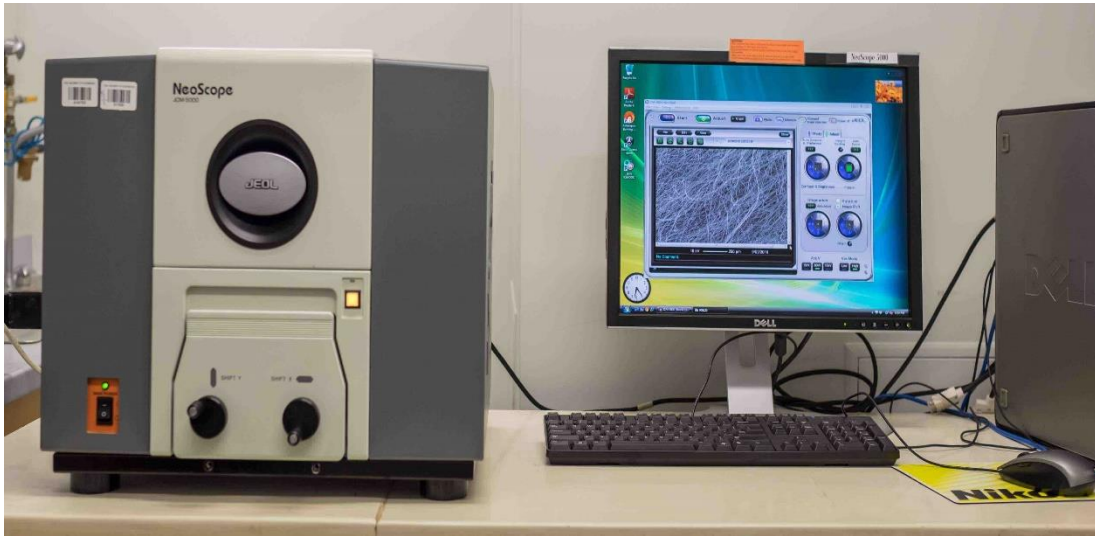


Figure 2.12 : Photographie du microscope électronique à balayage (MEB) utilisé [25].

I. Microscopie optique :

La microscopie optique (MO) est une technique utilisée pour examiner la surface des échantillons de composites et évaluer les dommages causés par les essais de vieillissement. Les observations ont été réalisées à l'aide d'un microscope optique électronique sophistiqué de type **Primo Star ZEISS**, assisté par un micro-ordinateur. L'appareil est situé au laboratoire du département de chimie de l'Université 20 Août 1955 de Skikda, en Algérie. Les ajustements des grossissements, la prise de photographies et le type d'images obtenues ont été gérés à l'aide du logiciel ZEN.

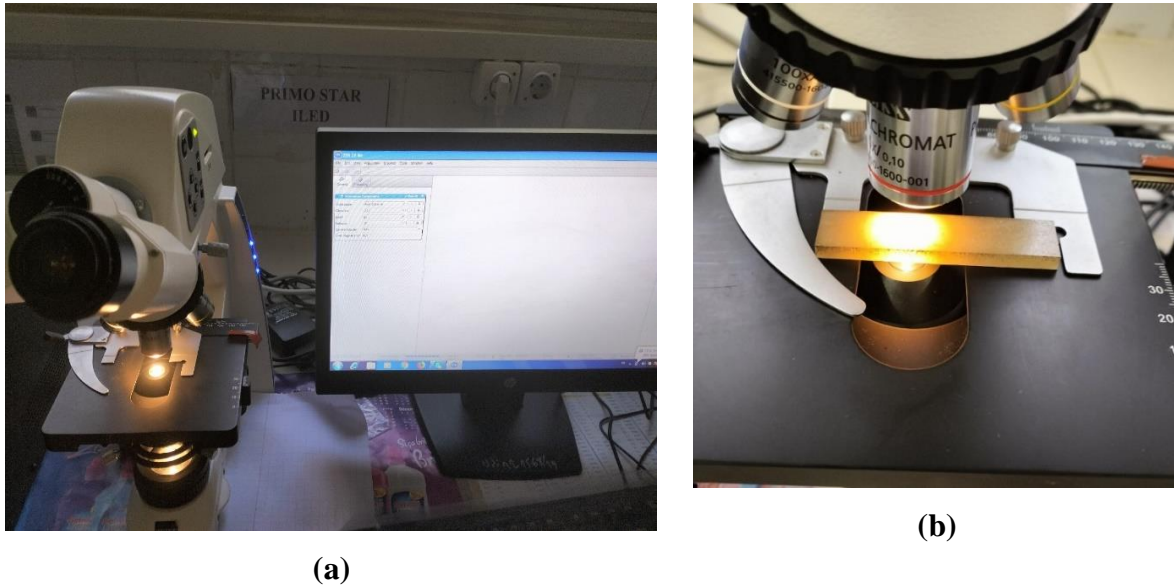


Figure 2.13 : Photographie du microscope optique utilisé. **(a)** Vue de l'appareil Primo Star ZEISS, **(b)** Echantillon observé.

J. La diffraction des Rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse non destructive utilisée pour déterminer les phases cristallines (micro- et poly-cristallines) des matériaux. Elle s'applique aux matériaux composés d'un grand nombre de cristaux aux orientations aléatoires, tels que les poudres, les céramiques et certains polymères.

Le principe de la DRX repose sur l'interaction d'un faisceau de rayons X, de longueur d'onde incidente λ , avec les plans atomiques réguliers d'un échantillon cristallin. Lorsque les conditions sont remplies, les rayons X sont diffractés de manière constructive selon un angle θ , créant des pics d'intensité mesurables. Cette relation est décrite par la loi de Bragg :

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad \text{Eq 2.10}$$

Où :

- n : ordre de diffraction (nombre entier)
- λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X
- d_{hkl} : distance interréticulaire entre deux plans cristallins (hkl)
- θ : angle d'incidence des rayons X [26]

Chapitre 2 : Matériaux, Méthodes et Dispositifs Expérimentaux

Les analyses cristallographiques des composites élaborés ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre de type BRUKER D8 Advance. Un faisceau de rayons X, généré par une anticathode en cuivre (Cu), a irradié l'échantillon. La longueur d'onde utilisée était $\lambda_{(\text{Cu } K\alpha)} = 1,5406 \text{ \AA}$. L'intervalle angulaire 2θ a été balayé de 10° à 90° , avec un pas de $0,020^\circ$.

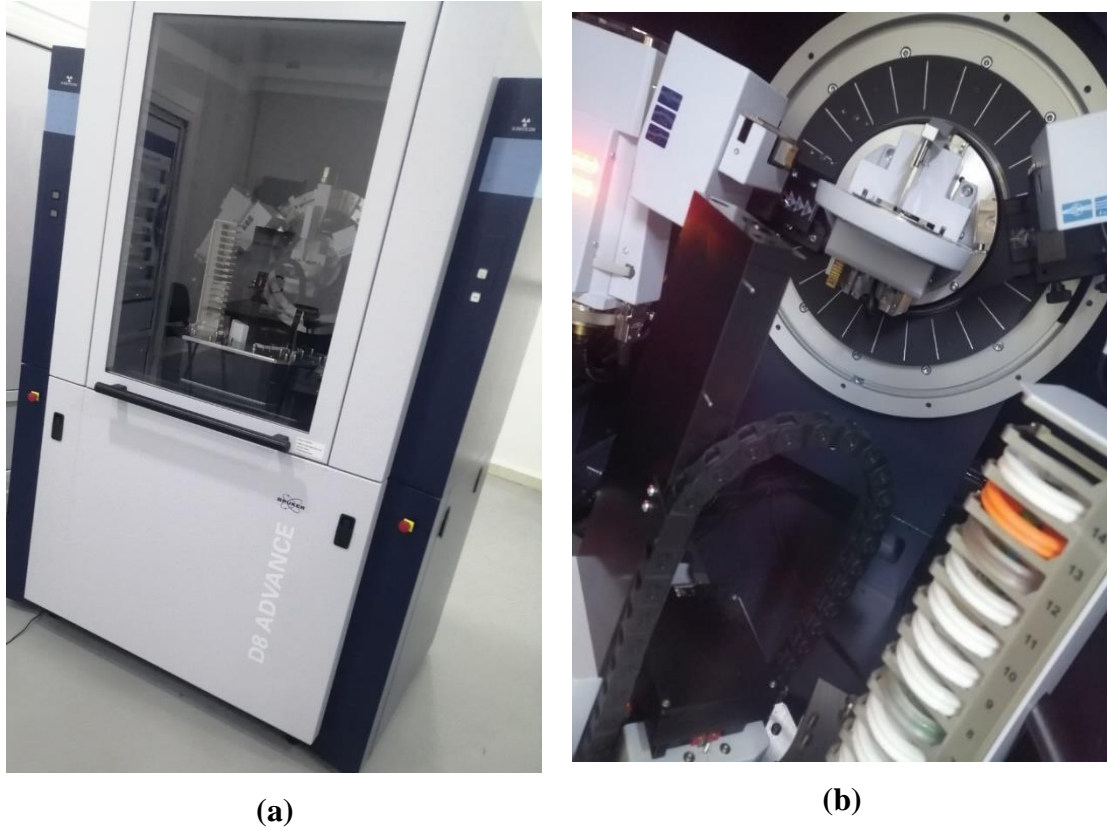


Figure 2.14 : Photographie du diffractomètre de rayons X. **(a)** Vue d'ensemble de l'appareil, **(b)** Porte-échantillon.

Pour analyser les données de diffraction des rayons X et déterminer les propriétés structurales ainsi que les paramètres cristallins des échantillons, le logiciel **X'Pert HighScore Plus** a permis d'exploiter les spectres de diffraction (DRX) pour identifier les phases cristallines présentes. Cette identification s'est faite par la comparaison des pics de diffraction avec une base de données de référence, la **PDF-2**.

K. Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une technique d'analyse qualitative utilisée pour identifier les groupements fonctionnels et les liaisons chimiques caractéristiques d'un matériau. Son principe repose sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par la matière, ce qui excite des modes de vibration spécifiques des liaisons (élongation et déformation). Chaque bande d'absorption sur un spectre correspond à un mode de vibration distinct, agissant ainsi comme une « empreinte digitale » moléculaire du composé analysé [27].

Cette technique est également précieuse pour étudier les modifications de la structure des matériaux, notamment celles qui résultent de traitements chimiques, de la dégradation ou de divers types de vieillissement [28].

Pour cette étude, deux spectromètres IRTF ont été utilisés :

- A. L'analyse pour l'identification des résines a été réalisée avec un spectromètre **Spectrum One de PerkinElmer** au Laboratoire d'Analyses Industrielles et de Génie des Matériaux (LAIGM) de l'Université de Guelma, en Algérie.
- B. L'analyse des composites a été effectuée à l'aide d'un spectromètre **SHIMADZU IRSpirit** à l'Université de Sétif, en Algérie. Cet instrument est piloté par un logiciel d'acquisition de données qui permet l'enregistrement des spectres.

Pour les deux analyses, les spectres ont été enregistrés en mode transmission sur une gamme de nombres d'onde allant de 400 à 4 000 cm^{-1} .



Figure 2.15 : Photographie du spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) utilisé.

2.2.2. Etude de vieillissement :

Le vieillissement d'un matériau correspond à la modification progressive de ses propriétés au fil du temps sous l'effet de facteurs environnementaux, de contraintes mécaniques ou d'une combinaison des deux. Afin d'étudier la durabilité des composites élaborés et d'examiner l'évolution de leurs propriétés, des tests de vieillissement accéléré ont été réalisés en laboratoire. Pour ce faire, les échantillons ont été exposés à des facteurs environnementaux (thermiques et chimiques) simulés à l'aide d'un appareillage spécifique. Les méthodes et les conditions opératoires sont détaillées dans les sections suivantes.

A. Vieillissement thermique

Au cours de leur utilisation, les matériaux sont fréquemment soumis à des variations de température (par exemple, dues aux changements saisonniers). Les températures élevées constituent généralement le facteur le plus dommageable. C'est pourquoi un test de vieillissement thermique a été réalisé dans une enceinte isolée, une étuve de type Memmert.

Cette étuve utilise des résistances électriques pour le chauffage, reliées à un régulateur électronique qui permet de contrôler la vitesse de montée en température et le maintien à une température constante. L'uniformité de la température est assurée par le système de ventilation de l'étuve.

Les dimensions des échantillons ont été choisies en fonction des exigences des différents essais à effectuer, conformément à la norme ASTM D3045-18 [29]. Pour le vieillissement thermique, les échantillons ont été exposés pendant des durées de 24, 48 et 72 heures, à une température constante de 60 °C. Pour chaque durée de vieillissement, de nouveaux échantillons ont été utilisés.



Figure 2.16 : Photographie de l'étuve utilisée pour le vieillissement thermique.

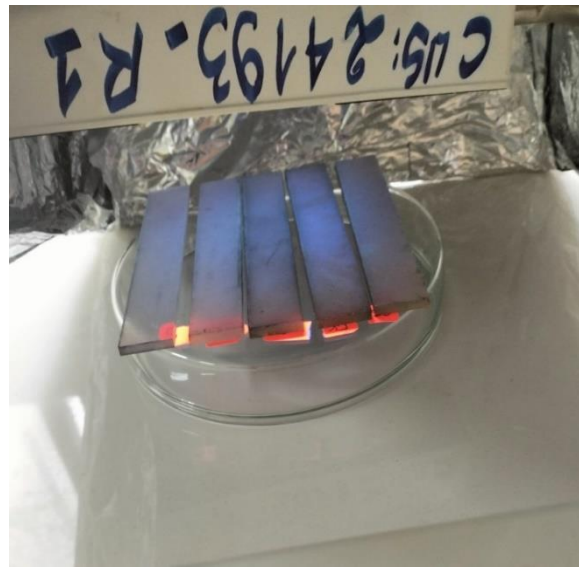
B. Vieillissement UV :

Les composites élaborés ont été exposés aux rayonnements ultraviolets (UV). Cette atmosphère de vieillissement a été choisie afin de simuler le rayonnement solaire. Pour cela, une lampe générant une lumière UV de type Waldmann N.600352 a été utilisée.

Les dimensions des échantillons ont été définies conformément aux exigences des différents essais à effectuer, selon la norme ASTM D2565-16 [30]. Les durées d'exposition ont été fixées à 24, 48 et 72 heures, avec de nouveaux échantillons pour chaque durée, à une longueur d'onde de 365 nm.



(a)



(b)

Figure 2.17 : Vieillissement par lampe UV. (a) Photographie de la lampe UV utilisée, (b) Exposition des échantillons aux rayonnements UV.

C. Vieillissement chimique

Le comportement chimique d'un matériau dépend en grande partie de la nature de sa matrice polymère et de son accessibilité aux agents extérieurs. L'essai de vieillissement chimique a pour but d'évaluer la résistance des composites aux produits agressifs, afin d'estimer leur durabilité en conditions d'utilisation.

Le protocole a consisté à immerger les échantillons pendant deux (02) mois consécutifs dans des récipients conçus pour assurer une immersion complète et multi-face (**Figure 2.18**). Les milieux chimiques suivants ont été choisis pour l'étude :

- Eau distillée ;
- Solution saline de NaCl à 3,5 % ;
- Solution basique de NaOH à 5 % ;
- Solution acide de HCl à 5 % ;
- Solution tensioactive de détergent Pril ISIS à 5 %.

Chapitre 2 : Matériaux, Méthodes et Dispositifs Expérimentaux

À l'issue de cette période, la résistance des échantillons a été évaluée à la fois visuellement (par observation des changements d'état de surface) et par la mesure de l'évolution de leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques.

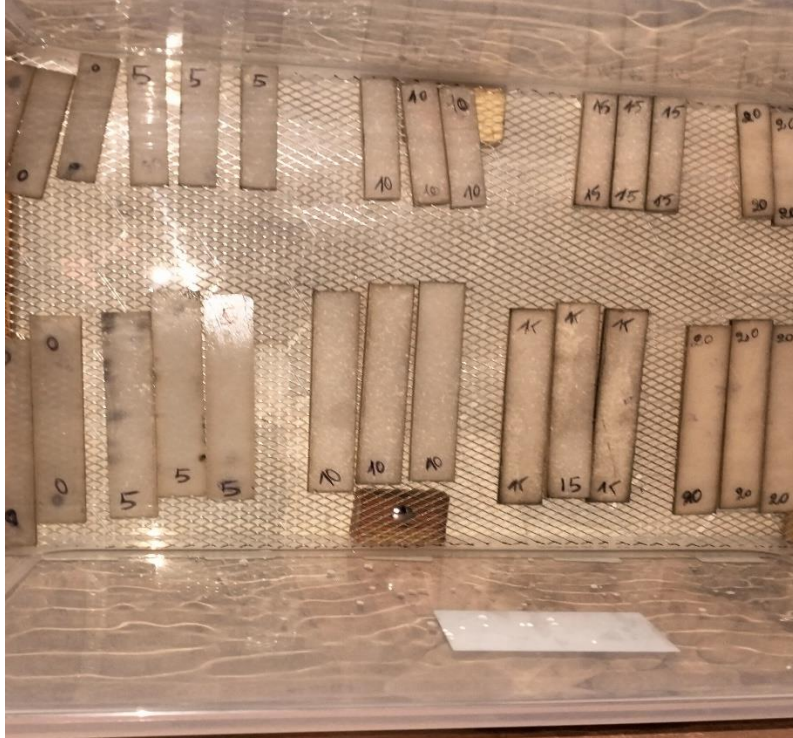


Figure 2.18 : Photographie de l'immersion des échantillons dans les solutions chimiques.

Conclusion du Chapitre 2

Ce chapitre a présenté les matériaux et les méthodes mis en œuvre pour l'élaboration et la caractérisation des composites, ainsi que pour l'étude de leur vieillissement.

Les différentes techniques de caractérisation (mécaniques, thermiques, physiques et morphologiques) ont été définies, en précisant les spécificités de chaque essai. Ce chapitre a également détaillé les conditions expérimentales des procédures de vieillissement appliquées.

Références bibliographiques du Chapitre 2 :

- [1] Siharova, N. V., Paćzkowski, P., Sementsov, Y. I., Zhuravsky, S. V., Borysenko, M. V., Terets, A. D., Mischanchuk, O. V., Terets, M. I., Hrebelsna, Y. V., & Gawdzik, B. (2025). Thermal degradation of polymer composites based on unsaturated-polyester-resin and vinyl-ester-resin filled kraft lignin. *Materials*, 18(3), Article 524.
<https://doi.org/10.3390/ma18030524>
- [2] Lahmar, H. (2016-2017). *Cours de catalyse et applications* [Polycopié de cours]. Université de Jijel.
- [3] Turkuaz Polyester. (2014). *Safety information form tp220tico tixotropic polyester resin*. Consulté le 14 février 2026, sur <https://www.turkuazpolyester.com.tr/dil/eng>
- [4] Nouryon. (2021). *Product data sheet Butanox M-50*. Consulté le 14 février 2026, sur <https://www.nouryon.com/globalassets/inriver/resources/pds-butanox-m-50-thermoset-composites-glo-en.pdf>
- [5] Babouri, L., Biskri, Y., Khadraou, F., & El Mendili, Y. (2020). Mechanical performance and corrosion resistance of reinforced concrete with marble waste. *European Journal of Environmental and Civil Engineering*. Publication en ligne anticipée.
<https://doi.org/10.1080/19648189.2020.1763843>
- [6] Perrot, Y. (2006). *Influence des propriétés de la matrice sur le comportement mécanique de matériaux composites* [Thèse de doctorat, Université de Bretagne Sud].
- [7] ISO. (2019). *Plastiques — Détermination des propriétés en traction — Partie 1: Principes généraux* (Norme ISO 527-1:2019).
<https://www.iso.org/fr/standard/75824.html>
- [8] ISO. (2019). *Plastiques — Détermination de la résistance au choc Izod* (Norme ISO 180:2019).
<https://www.iso.org/fr/standard/84394.html>
- [9] Moustabchir, H. (2008). *Étude des défauts présents dans des tuyaux soumis à une pression interne* [Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine de Metz].
- [10] Dehas, O., Babouri, L., & Biskri, Y. (2023). Élaboration et caractérisation d'un matériau composite à base de résine polyester insaturée (UPR) renforcé avec la perlite. *Revue Nature et Technologie*. (Sous presse ou à compléter avec volume et pages)
- [11] Abenojar, J., Martínez, M. A., López de Armentia, S., Paz, E., Real, J. C., & Velasco, F. (2021). Mechanical properties and fire-resistance of composites with marble particles. *Journal of Materials Research and Technology*, 12, 1403-1417.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.03.071>

- [12] Ladaci Naouri. (2015). *Effet du vieillissement et analyse des mécanismes du comportement mécanique et tribologique d'un PEHD* [Thèse de doctorat, Université du 8 Mai 1945 – Guelma].
- [13] Bouhank, S. (2017). *Élaboration de matériaux composites PVC/fibres de genêt d'Espagne : Formulations et caractérisations* [Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1].
- [14] Addour, Y. (2023). *Caractérisation expérimentale et numérique du comportement mécanique d'un composite à base d'une matrice thermodurcissable renforcée par des fibres végétales de la région de M'sila* [Thèse de doctorat, Université de Mohamed Boudiaf - M'sila].
- [15] Kumar, S. R., Patnaik, A., & Bhat, I. (2016). Development and characterization of marble dust-filled dental composite. *Journal of Composite Materials*, 51(7), 903-914.
<https://doi.org/10.1177/0021998316666334>
- [16] ASTM. (2015). *Standard test method for rubber property—Durometer hardness* (Norme ASTM D2240-15). ASTM International.
- [17] Wikberg, H., & Maunu, S. L. (2004). Characterisation of thermally modified hard- and softwoods by ¹³C CPMAS NMR. *Carbohydrate Polymers*, 58(4), 461-466.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.08.008>
- [18] Santoni, I., Callone, E., Sandak, A., Sandak, J., & Dirè, S. (2015). Solid state NMR and IR characterization of wood polymer structure in relation to tree provenance. *Carbohydrate Polymers*, 117, 710-721.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.10.040>
- [19] Crapc Expertise. (2025). *Technologies ATS*. Consulté le 23 juillet 2025, sur <https://crapcexpertise.dz/activity/technologies/ats/>
- [20] ISO. (2012). *Plastiques — Méthodes de détermination de la masse volumique des plastiques non alvéolaires — Partie 1: Méthode par immersion, méthode par pycnomètre en milieu liquide et méthode par titrage* (Norme ISO 1183-1:2012).
<https://www.iso.org/fr/standard/74990.html>
- [21] Chieruzzi, M., Miliozzi, A., & Kenny, J. M. (2013). Effects of the nanoparticles on the thermal expansion and mechanical properties of unsaturated polyester/clay nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 45, 44-48.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.09.016>

[22] Doan, T. T. L., Brodowsky, H. M., Gohs, U., & Mäder, E. (2018). Re-use of marble stone powders in producing unsaturated polyester composites. *Advanced Engineering Materials*, 20(2), Article 1700689.

<https://doi.org/10.1002/adem.201700689>

[23] Brisset, F., & Rust, J. (2024). Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement. *Techniques de l'Ingénieur*, Article P865 v4.

[24] Benmerad, C. (2009). *Effet du traitement de surface sur les propriétés physico-mécaniques et thermiques des composites polyéthylène haute densité / farine de grignon d'olive* [Mémoire de magister, Université Abderrahmane Mira Béjaïa].

[25] Centre de Microscopie et d'Imagerie. (2025). *JEOL JSM-5000 Neoscope*. The University of Queensland. Consulté le 24 juillet 2025, sur <https://cmm.centre.uq.edu.au/jeol-jsm-5000-neoscope>

[26] Addour, Y. (2023). *Caractérisation expérimentale et numérique du comportement mécanique d'un composite à base d'une matrice thermodurcissable renforcée par des fibres végétales de la région de M'sila* [Thèse de doctorat, Université de Mohamed Boudiaf - M'sila].

[27] Sedan, D. (2007). *Étude des interactions physico-chimiques aux interfaces fibres de chanvre/ciment. Influence sur les propriétés mécaniques du composite* [Thèse de doctorat, Université de Limoges].

[28] Gardette, J. L. (1996). Caractérisation des polymères par spectrométrie optique. *Techniques de l'Ingénieur*, Article AM3271, 1-17.

[29] ASTM. (2018). *Standard practice for heat aging of plastics without load* (Norme ASTM D3045-18). ASTM International.

<https://doi.org/10.1520/D3045-18>

[30] ASTM. (2016). *Standard practice for xenon-arc exposure of plastics intended for outdoor applications* (Norme ASTM D2565-16). ASTM International.

<https://doi.org/10.1520/D2565-16>

Chapitre 3 :
Caractérisation et
Evaluation des
Propriétés des
Composites
UPR/MWF

Introduction :

Ce chapitre présente et explique les résultats de nos expériences sur les matériaux composites. Ces matériaux sont fabriqués avec de la résine de polyester et de la poudre de marbre issue de déchets. Notre but est de comprendre les caractéristiques de ces nouveaux matériaux.

Nous identifierons tout d'abord les composants chimiques et vérifierons si de nouvelles liaisons se seront formées au moyen de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

Ensuite, nous décrirons les propriétés physiques et mécaniques du matériau. Nous mesurerons la densité, la porosité, la dureté ainsi que la résistance à la traction et à la flexion. Nous verrons comment la quantité de poudre de marbre influencera la solidité et la rigidité du composite. Une comparaison des résultats nous aidera à trouver la quantité optimale de poudre à utiliser.

Après, nous utiliserons la microscopie électronique à balayage (MEB) pour observer la microstructure, la façon dont les particules de marbre seront réparties dans la résine et la qualité de la liaison entre la poudre et la résine.

Enfin, nous étudierons le comportement du matériau face à la chaleur en utilisant la thermogravimétrie (ATG) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Ces tests nous permettront de comprendre comment le composite réagira à la chaleur, s'il sera stable et s'il subira des changements de phase.

3.1. Analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres FTIR de la résine polyester insaturée (UPR) pure et du composite UPR/poudre de marbre (MWF) ont été analysés pour identifier les groupes fonctionnels et les interactions chimiques entre la matrice et la charge. Les résultats sont présentés dans la **Figure 3.1** et la **Figure 3.2**, respectivement.

3.1.1. Spectre FTIR de la résine UPR pure

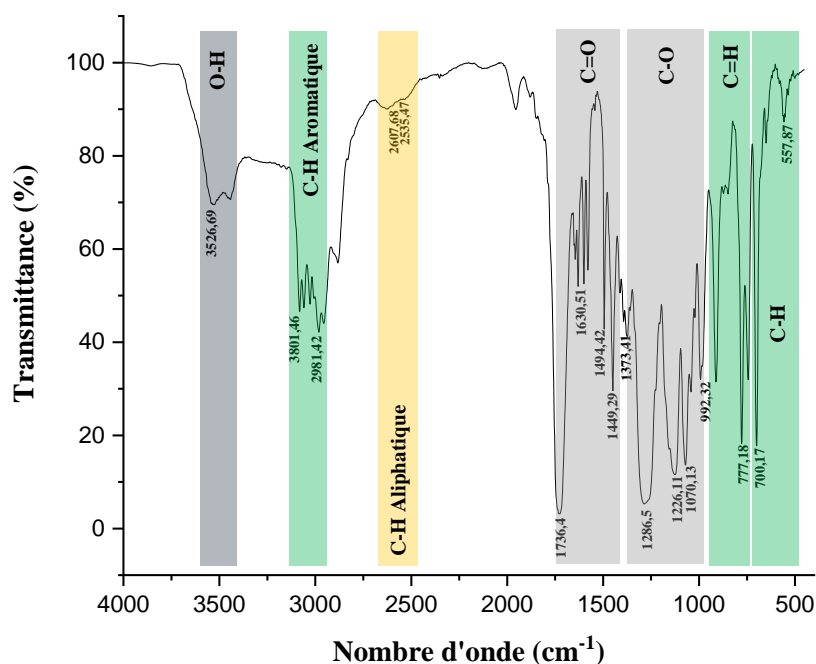


Figure 3.1 : Spectre infra rouge de l'UPR.

Le spectre FTIR de l'UPR pure (Figure 3.1) révèle les bandes d'absorption caractéristiques de sa structure moléculaire. Les principales vibrations identifiées sont [1-5] :

- **Groupes hydroxyles (O-H)** : Une large bande d'absorption est observée dans la région de 2526,69 cm⁻¹. Cette bande est typique des vibrations d'élongation des groupes hydroxyle, souvent résiduels dans les résines ou résultant de l'humidité.
- **Vibrations C-H** : On note la présence de bandes distinctes pour les groupes C-H aromatiques et aliphatiques. Les vibrations d'élongation des **C-H aromatiques** sont détectées entre 3090 et 3000 cm⁻¹, tandis que celles des **C-H aliphatiques** sont situées entre 2990 et 2850 cm⁻¹.
- **Groupe carbonyle (C=O)** : Une bande forte et très caractéristique est visible autour de 1720 cm⁻¹, correspondant aux vibrations d'élongation du groupe carbonyle du polyester. Ce pic est essentiel pour l'identification de la résine.
- **Anneau aromatique** : Des vibrations spécifiques de l'anneau aromatique sont localisées autour de 1600, 1504 et 1470 cm⁻¹. Des pics secondaires sont également observés à 872 cm⁻¹ (étirement du benzène para-disubstitué) et 700 cm⁻¹ (flexion hors plan du cycle aromatique).
- **Liaisons C-O** : La région complexe entre 1400 et 1000 cm⁻¹ est riche en bandes qui correspondent aux vibrations de déformation de la liaison C-O du polyester.

3.1.2. Spectre FTIR du composite UPR/MWF

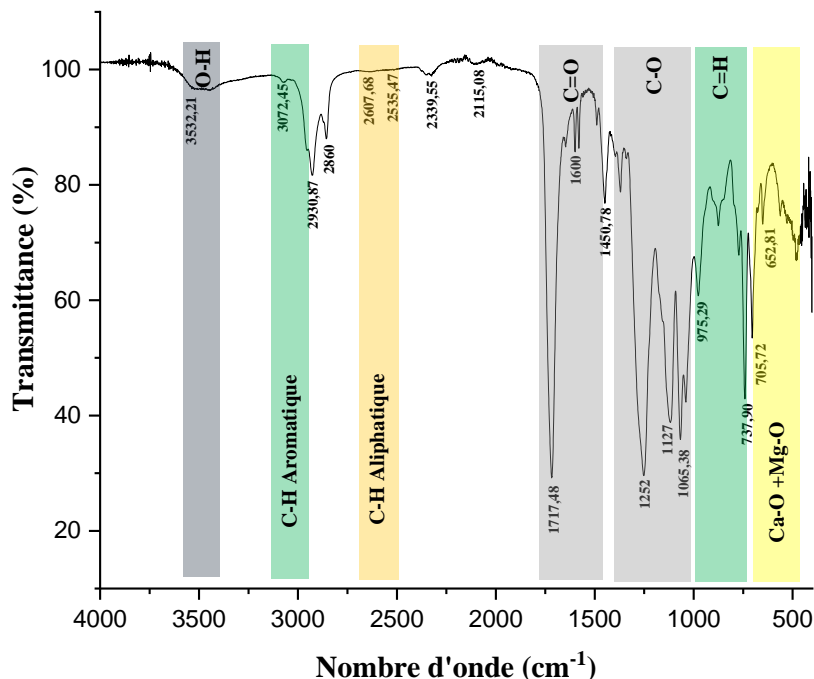


Figure 3.2 : Spectre infrarouge du composite UPR/MWF20.

Le spectre du composite UPR/MWF (**Figure 3.2**) est comparé à celui de la résine pure pour identifier l'impact de l'ajout de poudre de marbre. Tous les spectres des composites sont très similaires à celui de l'UPR pure, mais on observe des modifications significatives [6,7] :

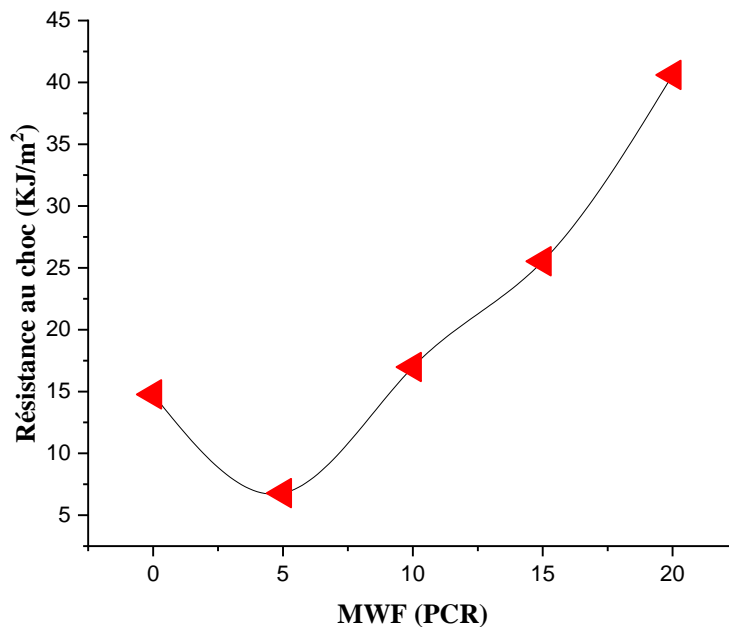
- **Atténuation des pics** : Tous les pics de l'UPR pure entre **3600** et **750 cm⁻¹** subissent une atténuation. Ce phénomène est dû au "remplacement" d'une partie de la matière organique (UPR) par une charge inorganique (poudre de marbre), qui n'absorbe pas dans cette région du spectre. La diminution de l'intensité des pics reflète directement la diminution de la concentration de la phase polymère dans les composites.
- **Apparition de nouvelles bandes** : La région basse du spectre, située entre **750** et **400 cm⁻¹**, présente de nouveaux pics. Ces bandes sont directement liées à la présence de la poudre de marbre. Elles correspondent aux vibrations des liaisons **Ca-O** et **Mg-O**, qui sont les constituants des carbonates et oxydes présents dans le marbre. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX), détaillée dans la section 3.3, confirme la présence de calcite (**CaCO₃**) et de dolomite (**CaMg(CO₃)₂**), ce qui corrobore parfaitement ces résultats FTIR.

3.2. Caractérisation des propriétés physico-mécaniques

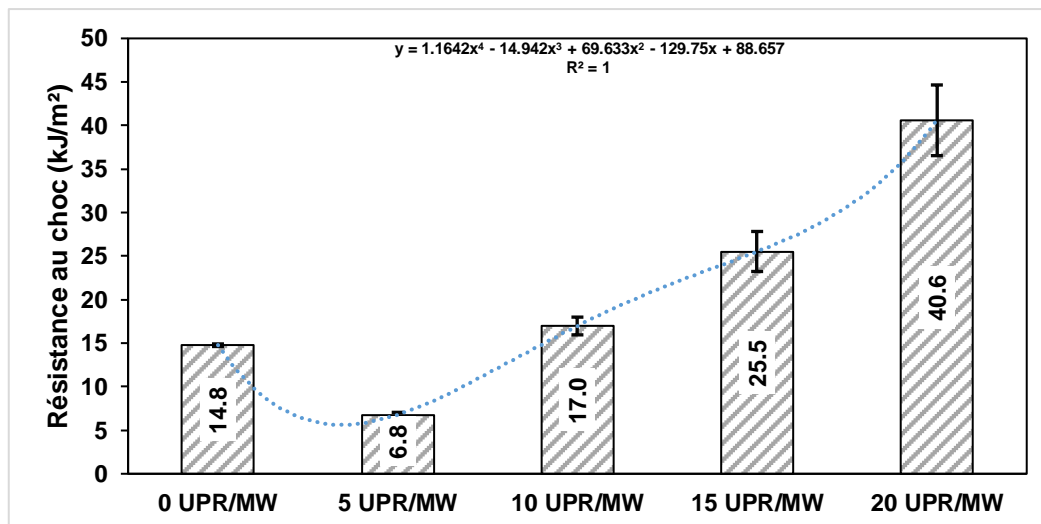
Dans cette section, nous présentons les résultats des essais réalisés pour évaluer les propriétés physico-mécaniques des composites. L'objectif est de mettre en évidence l'influence de la fraction volumique de poudre de marbre sur le comportement global du matériau.

3.2.1. Essais de Résistance au Choc

Pour évaluer la capacité des composites à absorber l'énergie d'un impact, nous avons réalisé des essais de résistance au choc, dont les résultats sont présentés dans la **Figure (3.3-a et 3.3-b)**. Ces résultats mettent en évidence l'effet significatif de l'ajout de poudre de marbre (MW) sur le comportement des matériaux.



(a)



(b)

Figure 3.3 : Résultats de la résistance au choc des composites UPR/MWF.

Les données indiquent que l'ajout de la charge minérale influence directement la capacité du composite à résister à un impact. On observe une diminution initiale de la résistance au choc pour l'échantillon UPR/MWF5, ce qui pourrait être dû à l'introduction de petites discontinuités ou de défauts au sein de la matrice, agissant comme des points de concentration de contraintes. Cependant, au-delà de ce point, la résistance au choc montre une augmentation notable et progressive avec l'incorporation de poudre de marbre. Elle atteint un maximum de 40,6 kJ/m² pour le composite UPR/MWF20. Cette amélioration n'est pas fortuite.

Elle peut être attribuée à plusieurs phénomènes, notamment une meilleure cohésion interfaciale entre la matrice polymère et la charge. La présence de la poudre de marbre bien dispersée agit comme un agent de dissipation d'énergie, obligeant la fissure à dévier de son chemin ou à se ramifier, ce qui nécessite une plus grande quantité d'énergie pour la propagation [8].

L'augmentation de la résistance au choc avec l'ajout de charges MWF est également étayée par nos analyses précédentes. L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a révélé la formation de liaisons chimiques entre la matrice et la charge. Cette liaison forte garantit un transfert de contrainte efficace de la matrice à la charge, permettant à la poudre de marbre de supporter une partie de l'énergie de l'impact et de compenser les défauts potentiels causés par l'agglomération des particules à des taux d'introduction plus élevés.

Contrairement aux observations souvent rapportées dans la littérature, où une forte teneur en charge minérale peut réduire la résistance au choc en raison d'une agglomération et d'une perte d'efficacité du transfert de contrainte [9], nos résultats suggèrent que les composites UPR/MWF

maintiennent un comportement favorable. Ce comportement inattendu peut être le résultat de plusieurs facteurs :

1. Des conditions de traitement optimisées : Un mélange précis et une dispersion homogène de la poudre de marbre peuvent avoir minimisé l'agglomération.
2. Les propriétés spécifiques de la charge : La morphologie et la distribution granulométrique de la poudre de marbre utilisée pourraient avoir favorisé une meilleure compatibilité avec la matrice UPR.

3.2.2. Essais de Résistance à la Traction

Les essais de traction ont été menés pour évaluer le comportement mécanique des composites sous une contrainte de traction. Ces essais ont permis de déterminer des propriétés fondamentales telles que la contrainte à la rupture, la déformation et le module de Young. Les résultats sont présentés respectivement dans la **Figure 3.4**, la **Figure 3.5**, la **Figure 3.6** et la **Figure 3.7**.

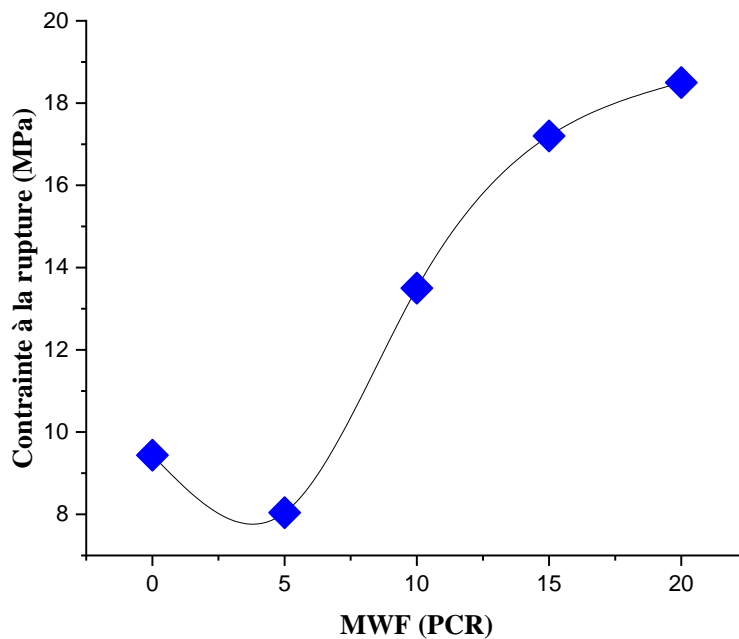


Figure 3.4 : Résultats de la contrainte à la rupture des composites UPR/MWF.

La **Figure 3.4** présente les résultats de la contrainte à la rupture, un indicateur direct de la résistance du matériau. On observe que l'ajout de poudre de marbre (MW) améliore significativement la résistance à la traction du composite. Cette propriété atteint sa valeur maximale de 18,5 MPa pour le composite UPR/MWF20. Cette amélioration est en parfaite

cohérence avec les résultats obtenus lors des essais de résistance au choc, ce qui suggère un renforcement efficace du matériau par l'ajout de la charge.

Cette augmentation de la résistance peut être attribuée à une adhérence interfaciale solide entre la matrice polymère et les particules de marbre. Comme l'a confirmé l'analyse FTIR dans une section précédente, des interactions chimiques se forment à l'interface, garantissant un transfert de contrainte efficace de la matrice vers la charge. Ce mécanisme permet aux particules de marbre de supporter une partie de la charge appliquée, réduisant ainsi la contrainte sur la matrice polymère et augmentant la résistance globale du composite [10].

Les résultats concernant la déformation et le module de Young (présentés dans les **Figures 3.5 et 3.6**) mettent en évidence un compromis classique dans la formulation des composites. On observe qu'une teneur élevée en poudre de marbre réduit la déformation à la rupture, ce qui se traduit par une diminution de la ductilité du matériau. Inversement, cette augmentation de charge entraîne une hausse significative du module de Young, ce qui indique une rigidité accrue.

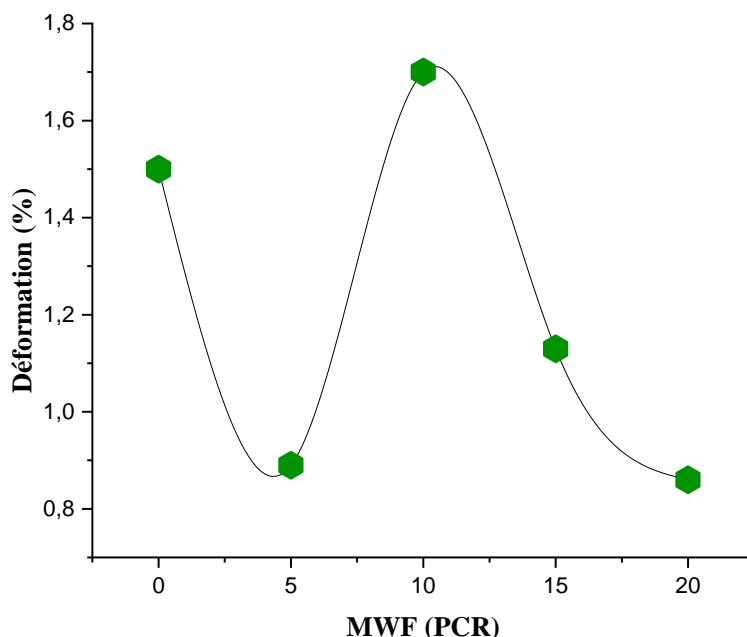


Figure 3.5 : La variation de la déformation des composites UPR/MWF.

Le composite **UPR/MWF10** illustre parfaitement ce phénomène : il possède la contrainte à la rupture la plus élevée, mais aussi la déformation la plus faible et le module de Young le plus élevé. Cette combinaison de propriétés le rend plus fragile que les autres formulations. La présence de la charge minérale, très rigide, limite le mouvement des chaînes polymères, ce qui restreint la capacité du matériau à se déformer plastiquement avant la rupture.

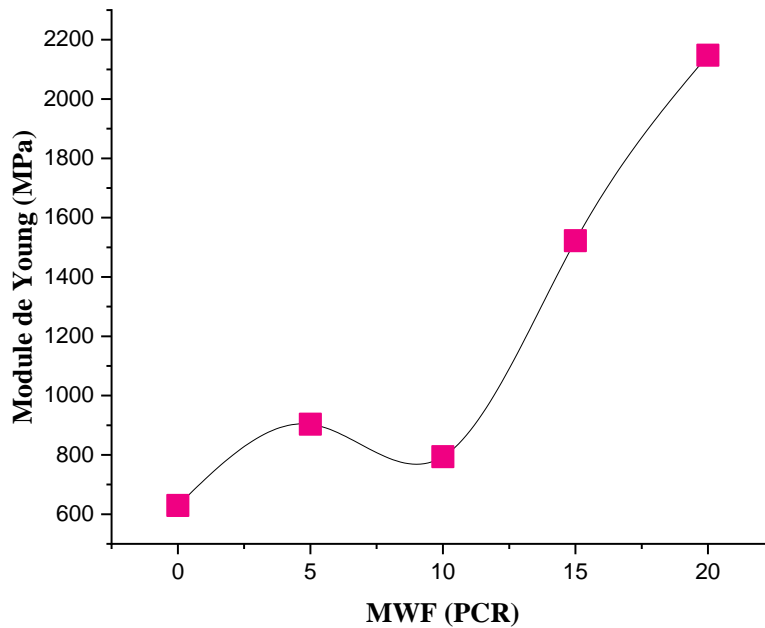


Figure 3.6 : La variation du module de Young des composites UPR/MWF.

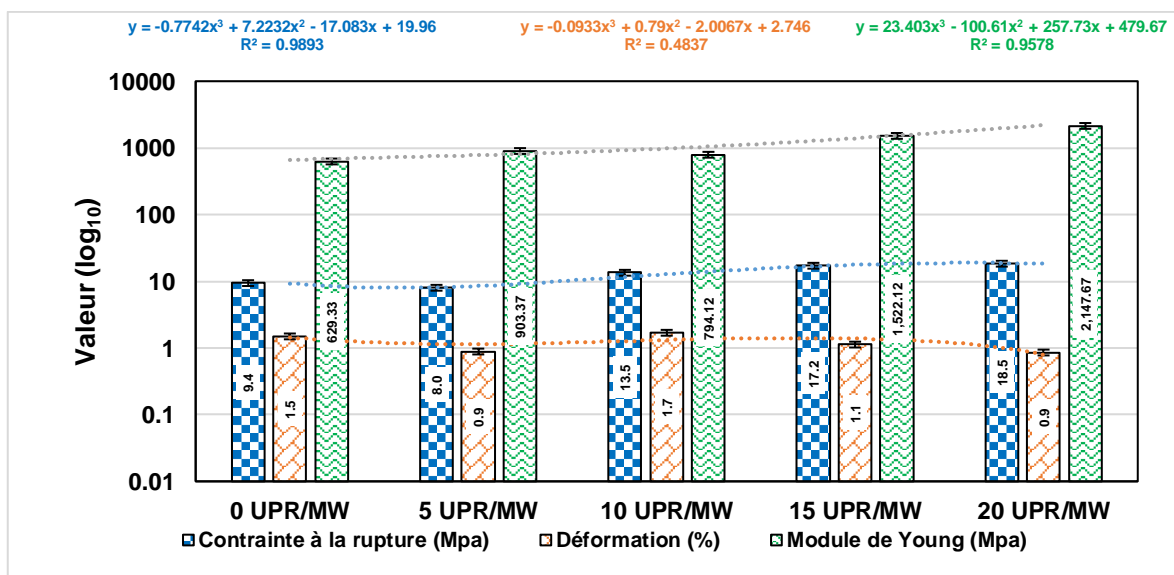


Figure 3.7 : Résultats de la résistance à la traction des composites UPR/MWF.

L'analyse de l'ensemble des résultats de traction (résistance, déformation, module) permet de déterminer le taux de charge optimal de poudre de marbre. Les données suggèrent que le meilleur compromis entre l'augmentation de la résistance et le maintien d'une ductilité suffisante est atteint pour une teneur en charge comprise entre 10 et 15 PCR.

Dans cette plage, le composite bénéficie d'une rigidité améliorée sans subir une perte de flexibilité excessive. Ce point d'équilibre est crucial pour des applications où le matériau doit

être à la fois résistant et capable d'absorber une certaine énergie de déformation. L'optimisation précise des niveaux de charge permet ainsi d'adapter les propriétés mécaniques du composite à des besoins spécifiques, rendant ce matériau polyvalent pour diverses applications industrielles.

3.2.3. Essais de Flexion Trois Points

Les essais de flexion trois points ont été menés pour évaluer le comportement des composites sous contrainte de flexion. Les résultats, qui montrent la résistance à la flexion des matériaux, sont synthétisés dans la **Figure 3.8**.

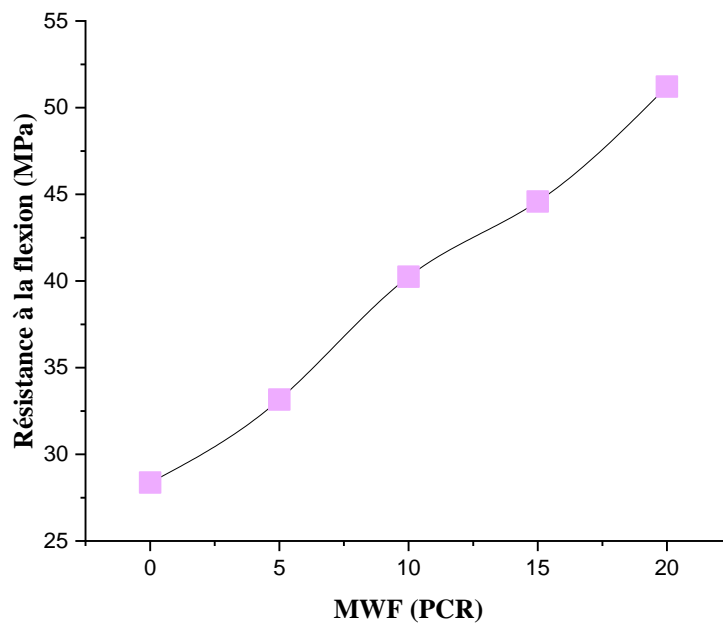


Figure 3.8 : Résistance à la flexion des composites UPR/MWF.

Les données de la **Figure 3.8** indiquent une amélioration significative de la résistance à la flexion des composites à mesure que la teneur en poudre de marbre (MWF) augmente. Cette tendance se maintient jusqu'au niveau de renfort maximal testé, atteignant une valeur de pointe de 51,21 MPa pour le composite contenant 20 parts pour cent de résine (PCR) de MWF.

Cela représente une amélioration remarquable de 80,50 % par rapport à la résistance de la résine pure (28,37 MPa).

Cette amélioration substantielle de la résistance à la flexion peut être attribuée à plusieurs facteurs synergiques :

- L'incorporation de particules de marbre, qui sont intrinsèquement plus rigides que la matrice polymère, augmente la rigidité globale du composite. Ces particules agissent

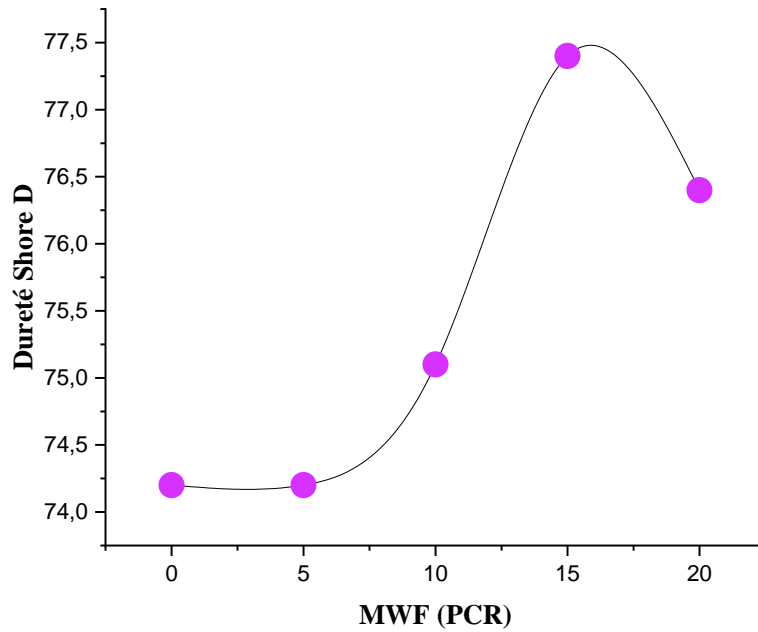
comme des barrières physiques qui entravent le mouvement des chaînes polymères et augmentent la résistance du matériau aux forces de flexion.

- La fine poudre de marbre remplit efficacement les micro-vides et les pores au sein de la matrice de résine. Un matériau plus dense et moins poreux présente moins de points de concentration de contraintes, ce qui améliore sa capacité à supporter des charges et sa résistance à la rupture sous flexion.
- L'amélioration constante de la résistance jusqu'à une concentration élevée de charge suggère une bonne dispersion des particules de marbre au sein de la matrice. Une distribution homogène est essentielle pour que la charge appliquée soit transférée efficacement de la matrice vers les particules rigides, renforçant ainsi l'ensemble de la structure.

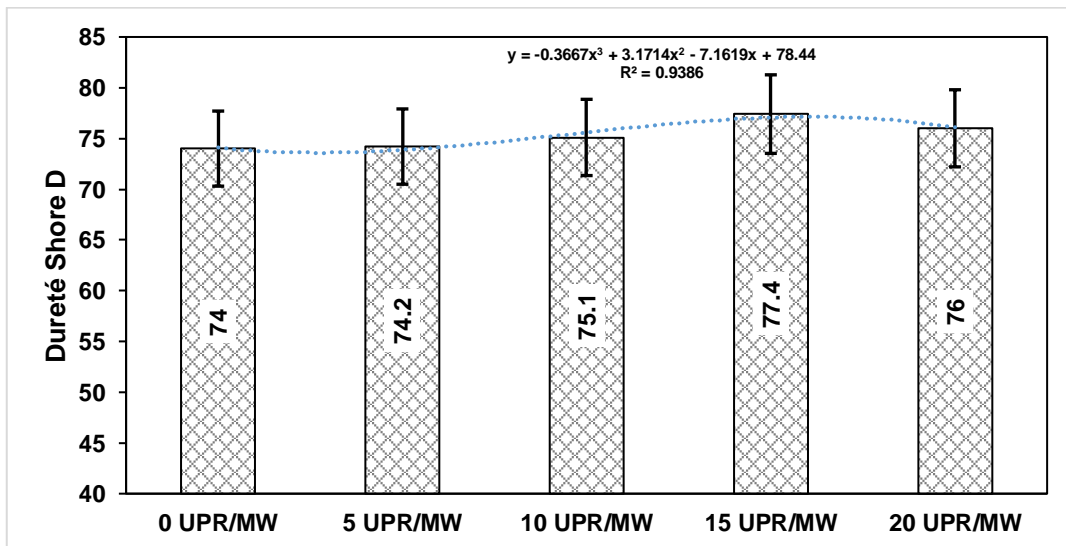
Il est important de noter que ces résultats contredisent les conclusions de plusieurs études de la littérature, qui rapportent souvent une diminution de la résistance à la flexion lorsque la teneur en charges augmente, en raison de l'agglomération des particules et d'une mauvaise adhérence interfaciale [11,13]. Nos résultats suggèrent que les conditions de fabrication spécifiques et la nature de la poudre de marbre utilisée ont permis d'atteindre une interface optimisée, assurant un transfert de contrainte efficace et un effet de renforcement positif, même à des concentrations élevées. Ces conclusions confirment le potentiel de valorisation de ces déchets dans des applications industrielles exigeant une grande rigidité et une excellente résistance à la flexion.

3.2.4. Essai de la Dureté

L'essai de dureté, mesuré à l'aide de l'échelle Shore D, a été mené pour évaluer la résistance des composites à la pénétration. Les résultats obtenus sont regroupés dans la **Figure (3.9-a et 3.9-b)**.



(a)



(b)

Figure 3.9 : Résultats de l'essai de dureté des composites UPR/MWF.

La **Figure 3.9** illustre une augmentation progressive de la dureté des composites avec l'incorporation de la poudre de marbre (MWF). On observe que la dureté passe de 74 pour la résine pure (UPR/MWF0) à 77,4 pour le composite contenant 15 PCR de charge (UPR/MWF15). Cette amélioration, qui représente une augmentation de 4,6 %, est directement liée au rôle de renforcement de la charge minérale.

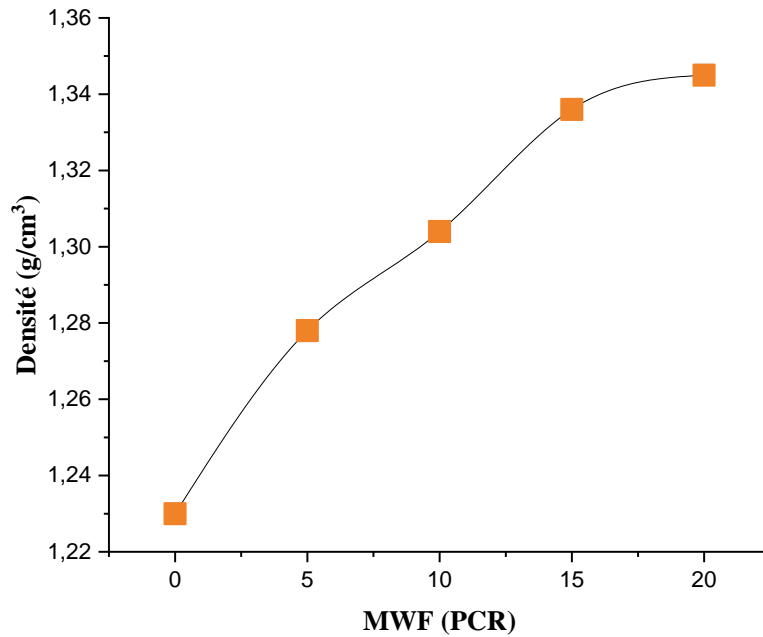
Cette hausse de la dureté peut être expliquée par plusieurs phénomènes interdépendants :

- L'amélioration de la dureté à des taux d'incorporation inférieurs à 20 PCR indique une dispersion homogène des particules de marbre dans la matrice polymère. Une bonne dispersion évite la formation d'agglomérats, qui agiraient comme des défauts et des points de faiblesse dans le matériau.
- La dispersion homogène favorise la formation d'une interface solide et stable entre la matrice et la charge. Cette interface permet un transfert de contrainte efficace, ce qui signifie que la contrainte appliquée est distribuée sur les particules rigides de marbre, réduisant ainsi la pénétration de la pointe de l'appareil de mesure. Ce mécanisme est confirmé par les analyses d'imagerie au microscope électronique à balayage (MEB), qui révèlent une bonne adhésion entre les phases.
- Une bonne mouillabilité des particules de marbre par la résine est cruciale pour une forte adhérence. Une mouillabilité améliorée, comme suggéré par ces résultats, assure une liaison plus intime et plus forte à l'interface, contribuant ainsi directement à l'augmentation de la dureté et à la rigidité globale du composite [14,15].

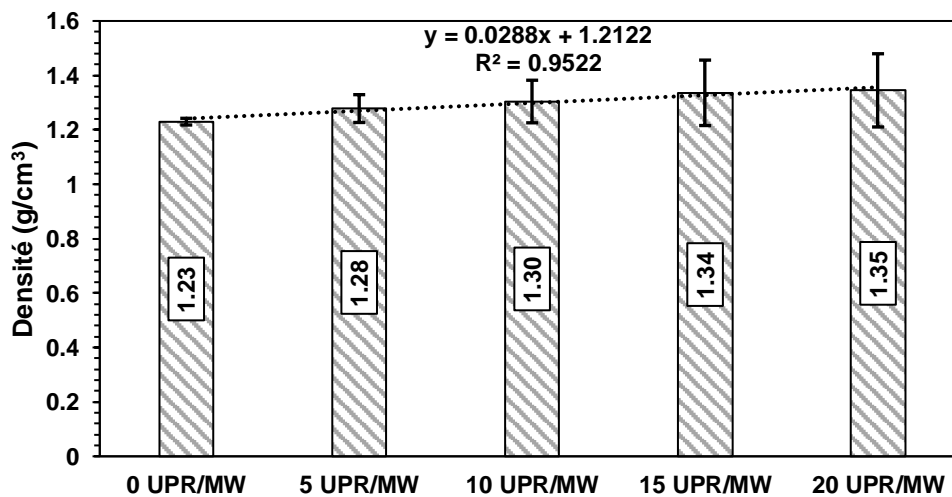
Il est important de noter que l'agglomération des particules de charge, qui se produit généralement à des taux d'incorporation plus élevés (au-delà de PCR), peut contrecarrer ces avantages. L'agglomération crée des zones de concentration de contraintes et affaiblit l'adhérence interfaciale, ce qui peut entraîner une stagnation, voire une diminution, des propriétés mécaniques. Ce comportement souligne l'importance d'un contrôle précis du taux de charge pour optimiser les performances des composites. L'objectif n'est pas simplement d'ajouter de la matière, mais de maximiser le potentiel de renforcement de cette charge pour obtenir le meilleur équilibre entre propriétés mécaniques et efficacité du procédé.

3.2.5. Mesure de la Densité

La mesure de la densité des composites a été réalisée pour évaluer l'impact de l'incorporation de la poudre de marbre (MWF) sur la masse volumique du matériau final. Les résultats obtenus sont présentés dans la **Figure (3.10-a et 3.10-b)**.



(a)



(b)

Figure 3.10 : Résultats de la mesure de densité des composites UPR/MWF.

Les résultats montrent une augmentation progressive de la densité des composites avec l'accroissement de la teneur en MWF. La densité passe de 1,23 g/cm³ pour la résine pure (UPR/MWF0) à 1,35 g/cm³ pour le composite UPR/MWF20, ce qui représente une augmentation de 12,8 %. Cette tendance est directement liée à la densité élevée du marbre (environ 2,79g/cm³), qui est significativement supérieure à celle de la résine polyester insaturée. L'ajout d'une charge plus dense augmente naturellement la densité du composite final, conformément à la règle des mélanges.

Cependant, il est intéressant de noter que la densité du composite UPR/MWF20 est très proche de celle de l'UPR/MWF15, bien qu'il contienne une plus grande quantité de charge. Ce comportement inattendu peut être expliqué par la formation d'agglomérats de particules à des taux d'incorporation élevés. Ces agglomérats, comme l'ont révélé les analyses au microscope électronique à balayage (MEB), créent des micro-vides et des pores au sein de la matrice. L'air piégé dans ces pores réduit la masse volumique globale du composite, contrebalançant ainsi l'effet d'augmentation de la densité que l'on attendait de l'ajout de charge supplémentaire.

Cette observation est cruciale car elle permet d'identifier le taux de charge optimal. La stagnation de la densité à partir de 15 % de MWF, comme cela a été observé dans des travaux similaires [16], confirme que l'ajout de charges au-delà de cette valeur n'apporte plus d'amélioration significative, voire peut dégrader certaines propriétés. Une densité plus élevée est souvent associée à de meilleures performances mécaniques, car elle indique une plus grande compacité et une meilleure liaison entre les phases [17]. Ainsi, un contrôle précis de la densité est essentiel pour optimiser le renforcement et la durabilité du matériau.

3.2.6. Absorption d'Eau

L'étude de l'absorption d'eau est cruciale pour évaluer la **durabilité à long terme** des composites, en particulier pour des applications en environnement humide. Les résultats de la variation de la masse des composites en fonction du temps d'immersion dans l'eau distillée sont présentés dans la **Figure 3.11**.

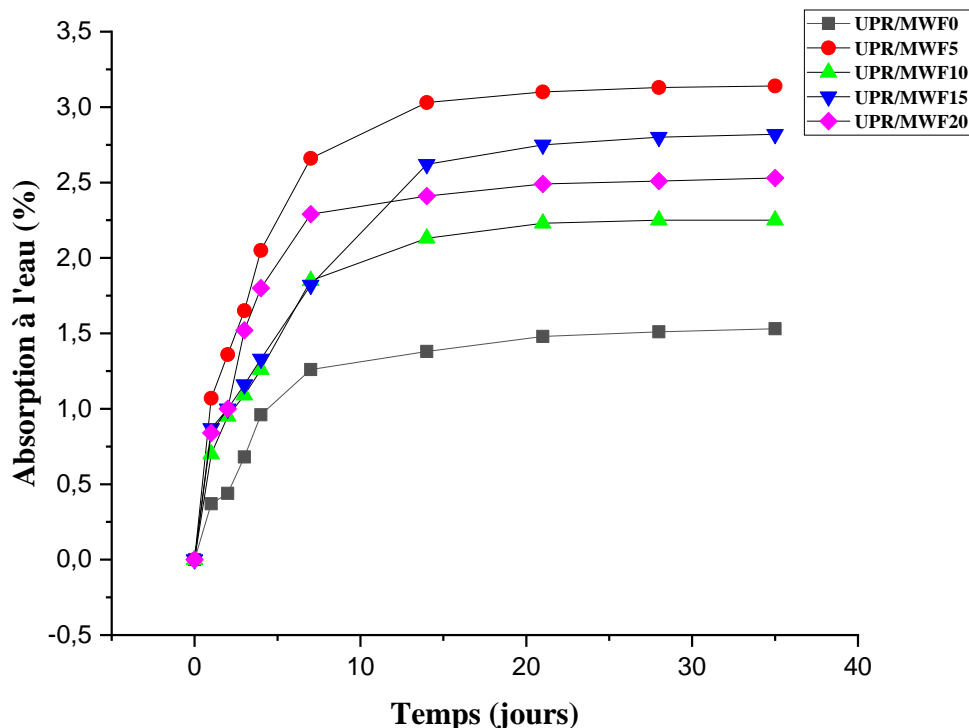


Figure 3.11 : Variation de l'absorption d'eau des composites.

L'analyse de la **Figure 3.11** révèle une augmentation progressive de l'absorption d'eau avec le temps d'immersion. On observe deux phases distinctes :

1. **Phase initiale rapide (première semaine)** : Pendant les 168 premières heures, la prise de poids est relativement rapide. Ce phénomène est principalement dû à la pénétration de l'eau par diffusion dans les microfissures et les vides préexistants au sein du matériau. L'eau s'infiltré rapidement dans ces défauts structurels, ce qui se traduit par une augmentation initiale de la masse du composite.
2. **Phase de saturation** : Après cette période initiale, le taux d'absorption d'eau diminue et tend vers un plateau. Le matériau atteint un état de saturation, où le taux d'absorption devient presque constant. Ce palier indique que les espaces vides accessibles ont été remplis par l'eau, et que la structure du matériau a atteint son équilibre de gonflement [18].

La nature hydrophile de la poudre de marbre (MWF), une charge minérale, est le facteur principal expliquant l'augmentation de l'absorption d'eau avec l'accroissement de sa concentration. Alors que la résine polyester insaturée (UPR) est intrinsèquement hydrophobe en raison de sa nature apolaire, la poudre de marbre attire et retient les molécules d'eau.

De plus, l'augmentation du taux de charge peut conduire à une plus grande concentration de vides à l'interface matrice/renfort, surtout en cas de dispersion imparfaite. Ces espaces interfaciales agissent comme des chemins privilégiés pour la pénétration de l'eau, augmentant ainsi l'absorption globale du composite [19].

L'absorption d'eau n'est pas sans conséquences sur l'intégrité du composite. L'eau qui pénètre dans le matériau peut avoir un effet plastifiant sur la matrice polymère, ce qui la rend plus flexible mais aussi moins rigide. Plus grave encore, la présence d'eau peut affaiblir les liaisons interfaciales entre la matrice et le renfort. Ce phénomène de dégradation de l'adhérence réduit l'efficacité du transfert de contrainte et, par conséquent, peut entraîner une diminution significative des propriétés mécaniques du composite, telles que la résistance à la traction et la rigidité [20].

Cette analyse met en lumière la nécessité d'optimiser la formulation des composites pour minimiser l'absorption d'eau et préserver leurs performances à long terme.

3.3. Propriétés Morphologiques et Structurales

Dans cette section, nous présentons les résultats des analyses dédiées à la compréhension de la microstructure et de la composition structurale des composites. L'objectif est d'étudier l'impact de l'incorporation de la poudre de marbre sur l'homogénéité et la structure du matériau final.

3.3.1. Microscopie Optique (MO)

L'observation par microscopie optique (MO) a été utilisée pour examiner l'homogénéité et la morphologie de la surface de nos échantillons. Des images représentatives, sont présentées dans la **Figure 3.12**.

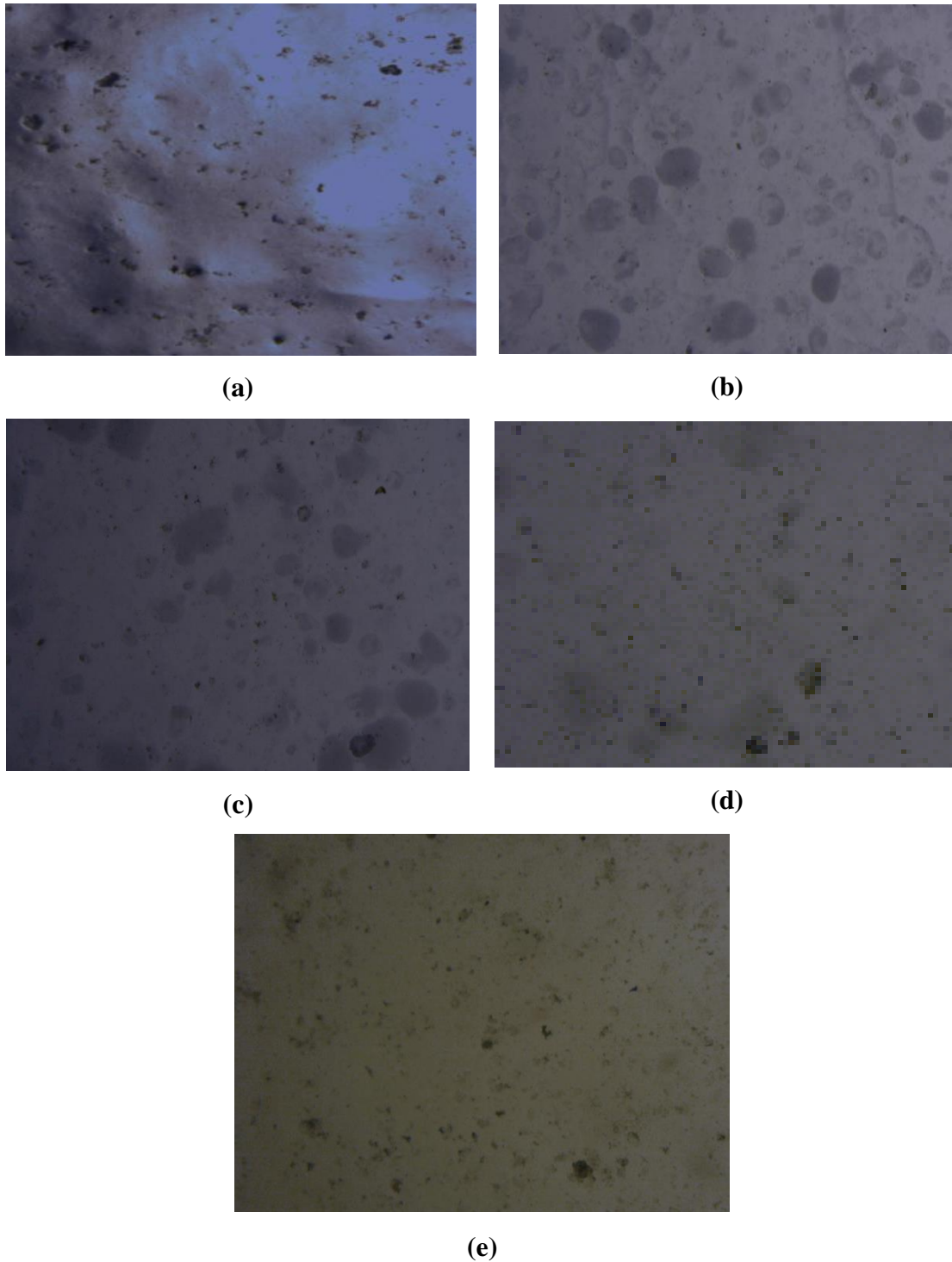


Figure 3.11 : Images de la surface des composites prises via microscope optique : (a) UPR/MWF0, (b) UPR/MWF5, (c) UPR/MWF10, (d) UPR/MWF15, (e) UPR/MWF20.

L'analyse des images obtenues par MO révèle des informations importantes sur la microstructure des composites. La résine pure UPR/MWF0 et les composites faiblement chargés (UPR/MWF5 et UPR/MWF10) présentent une surface visiblement moins homogène, avec la présence de vides et de pores qui se sont probablement formés lors du processus de fabrication, notamment à cause des bulles d'air.

Cependant, les images des composites avec une teneur en charge plus élevée, en particulier UPR/MWF15 et UPR/MWF20, montrent une surface plus lisse et plus compacte. Ce changement est la conséquence directe de l'effet de remplissage exercé par la poudre de marbre (MWF). Les fines particules de marbre s'insèrent dans les pores et les micro-vides de la matrice polymère, ce qui augmente la compacité du matériau et réduit sa porosité de surface.

Cette observation est en parfaite cohérence avec les résultats obtenus pour les propriétés physiques et mécaniques du matériau. Une plus grande compacité, comme celle observée pour UPR/MWF15 et UPR/MWF20, est directement liée à une meilleure résistance et à une densité plus élevée. La MO confirme donc que la poudre de marbre ne se contente pas d'agir comme un simple agent de renforcement, mais qu'elle joue également un rôle crucial dans l'amélioration de l'intégrité structurelle du composite en comblant les défauts.

3.3.2. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

Les images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) ont été cruciales pour explorer en profondeur la microstructure et la morphologie des composites UPR/MW. Ces analyses ont été menées à différents grossissements (20, 50 et 200 μm) afin d'examiner la dispersion des charges, la présence de défauts et la qualité de l'interface entre la matrice et le renfort. Les résultats sont présentés dans la **Figure 3.13** et la **Figure 3.14**.

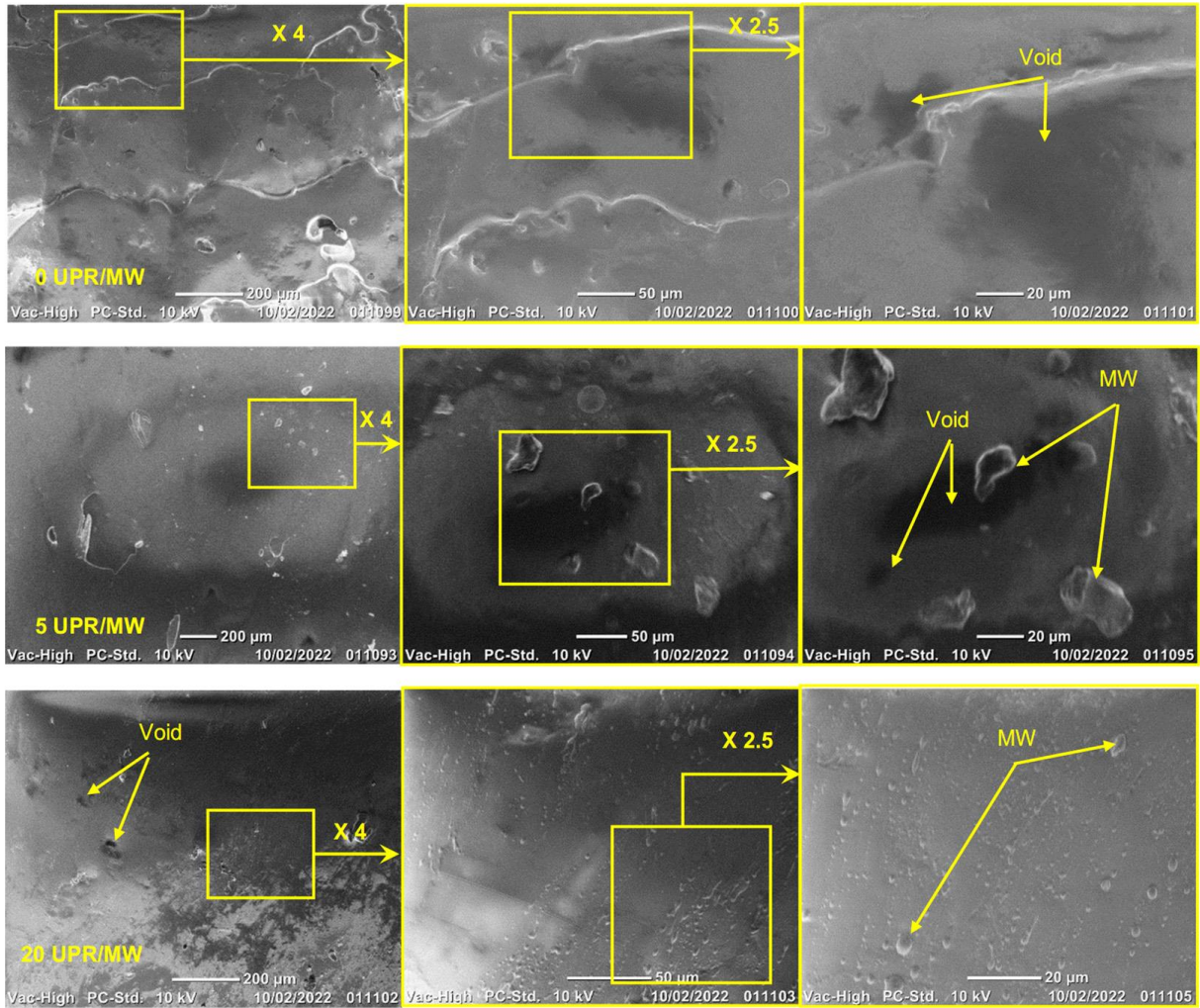


Figure 3.13 : Images MEB des composites [21].

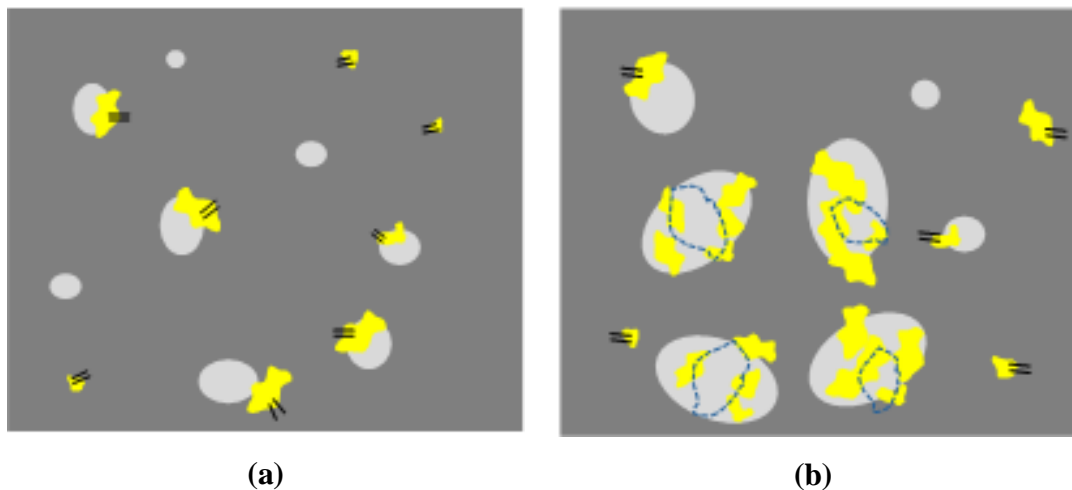


Figure 3.14 : Schéma de la microstructure dans un composite MWF/UPR contenant : (a) du MW bien dispersé et (b) du MW aggloméré [21].

L'analyse des images MEB révèle que la poudre de marbre (MW) a été efficacement dispersée dans la matrice de résine polyester insaturée (UPR), en particulier aux faibles concentrations. La granulométrie fine des particules a favorisé une distribution plus homogène, ce qui est directement lié aux améliorations des propriétés mécaniques observées dans les sections précédentes [22].

Malgré la bonne dispersion, les images MEB montrent clairement la présence de vides et de pores au sein des composites. Ces défauts sont principalement le résultat de l'évolution des gaz volatils durant le processus de fabrication et de durcissement [11]. Le principal gaz libéré est le styrène, un diluant réactif qui s'évapore et se volatilise durant la polymérisation de la résine [23]. Ces bulles de gaz restent souvent piégées dans la matrice, formant des pores déconnectés [24].

Les images MEB montrent une porosité qui augmente avec le taux de MW. Des pores larges et bien visibles sont notamment présents sur l'image du composite UPR/MWF20, ce qui indique que l'augmentation de la teneur en charge exacerbe ce problème. Ces défauts réduisent l'intégrité structurelle du matériau et contribuent à une diminution de ses propriétés mécaniques, car ils agissent comme des points de concentration de contraintes où les fissures peuvent facilement se propager [25].

À mesure que le taux de MW augmente, l'analyse MEB révèle une tendance à l'agglomération des particules. Ce phénomène est particulièrement prononcé pour le composite UPR/MWF20. À ce niveau de concentration, on observe de grosses zones d'agglomérats qui nuisent à la dispersion homogène.

Cette agglomération peut être due à une diminution de l'adsorption des groupes esters de la résine sur la surface des particules de MW, ce qui réduit la mouillabilité et la compatibilité entre les deux phases [26]. Ces agglomérats créent des zones de faiblesse, et l'analyse MEB montre des signes de décohésion interfaciale, c'est-à-dire une mauvaise adhésion entre la matrice polymère et ces amas de particules. Plus l'agglomérat est grand, plus la décohésion est prononcée, ce qui compromet le transfert de contrainte et, par conséquent, les propriétés mécaniques globales du composite [27].

En conclusion, si la microscopie électronique à balayage confirme l'efficacité de la charge à faible concentration, elle met également en évidence les défis majeurs liés à l'agglomération et à la porosité à des taux de renforcement plus élevés. Ces observations sont essentielles pour comprendre les limites de performance des composites et orienter les futures stratégies d'optimisation.

3.3.3. Diffraction des Rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée pour identifier et caractériser les phases cristallines et amorphes présentes dans les composites. Les diagrammes de diffraction obtenus sont illustrés dans la **Figure 3.15**.

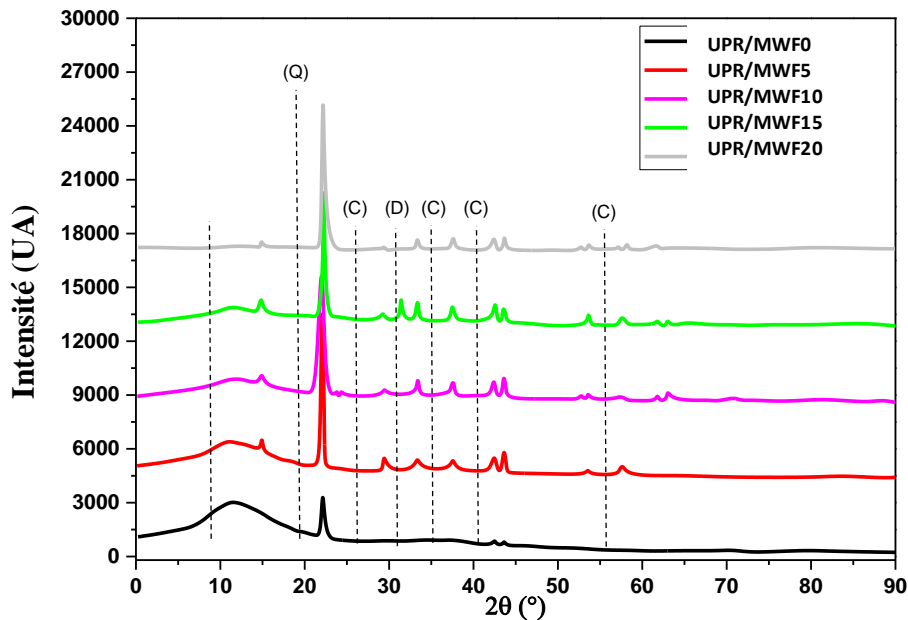


Figure 3.15 : Résultats de DRX des différents composites UPR/MWF Q (Quartz : SiO_2), C (Calcite : CaCO_3), and D (Dolomite : $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$).

L'analyse révèle la présence de phases à la fois amorphes et cristallines au sein des composites. La phase amorphe provient de la matrice UPR, comme en témoigne un large pic centré vers 12° (2θ), caractéristique des polymères organiques et indicateur de la nature amorphe de la résine [28]. Ce pic reflète l'arrangement désordonné des chaînes polymériques, qui confère à la résine sa flexibilité et sa résistance aux chocs.

La prédominance de la calcite dans la composition des déchets de marbre (MWF) joue un rôle déterminant dans les performances mécaniques et thermiques des composites. La calcite, reconnue pour sa résistance élevée à la compression, forme une structure rigide qui contribue à une meilleure répartition des contraintes au sein de la matrice. Cette contribution se traduit notamment par l'augmentation des résistances à la traction et aux chocs observée pour les composites à plus forte teneur en MWF.

La dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) [29,30], plus dure et légèrement plus abrasive, complète l'action de la calcite en renforçant davantage le composite et en améliorant sa résistance à l'usure.

L'incorporation de phases cristallines telles que la calcite et la dolomite influence également favorablement la stabilité thermique du composite, comme le confirment les résultats de l'analyse thermogravimétrique (ATG) présentés à la section 3.4 [21]. Ces minéraux, résistants à la décomposition thermique aux températures élevées, contribuent à l'augmentation des températures de dégradation et à l'amélioration de la stabilité thermique observée. Les diagrammes de DRX attestent directement de la présence de ces phases thermostables et de leur rôle dans le renforcement de la résistance à la dégradation thermique.

Les diagrammes de diffraction montrent également une bonne intégration des phases cristallines apportées par les charges MWF au sein de la matrice UPR, suggérant une liaison interfaciale de qualité. Cette cohésion à l'interface est essentielle pour assurer un transfert efficace des contraintes de la matrice vers les charges, condition nécessaire à l'optimisation des performances mécaniques globales du composite. Toutefois, au-delà d'une certaine teneur en MWF, un risque d'agglomération des particules peut apparaître, susceptible de compromettre l'homogénéité de l'interface matrice-charge. Une telle agglomération pourrait alors générer des concentrations de contraintes locales et, par conséquent, une possible diminution des propriétés mécaniques.

3.4. Caractérisation Thermique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) et sa dérivée (DTG) ont été utilisées pour évaluer la stabilité thermique des composites en fonction de leur composition. Les résultats sont présentés dans la **Figure 3.16**.

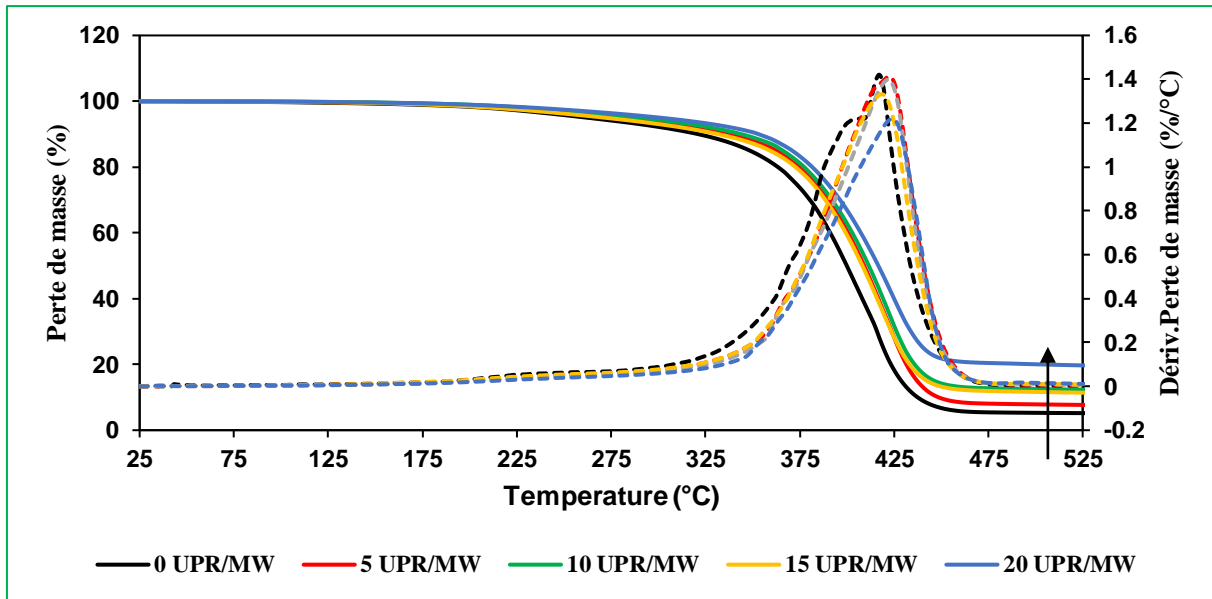


Figure 3.16 : Résultats de l'ATG des composites UPR/MWF.

Les courbes ATG et DTG révèlent deux étapes principales de perte de masse pour tous les échantillons, ce qui est en accord avec les travaux de la littérature [31].

1. Première Étape de Décomposition (110-250 °C) :

- Cette première perte de masse est principalement attribuée à l'évaporation des molécules d'eau piégées dans le matériau.
- Les composites présentent des pertes de masse différentes : 4,2% (UPR/MWF0), 3,19% (UPR/MWF5), 2,57% (UPR/MWF10), 2,88% (UPR/MWF15) et 3,76% (UPR/MWF20). Ces résultats sont cohérents avec les observations de porosité faites au MEB. La légère augmentation de la perte de masse pour les composites à forte charge (UPR/MWF15 et UPR/MWF20) pourrait s'expliquer par l'agglomération et la mauvaise dispersion de la poudre de marbre, créant des vides plus importants où l'eau peut se loger.

2. Deuxième Étape de Décomposition (275-475 °C) :

- Cette étape correspond à la décomposition thermique de la matrice polymère (UPR) [32,33].
- Le pourcentage de perte de masse est inversement proportionnel à la teneur en charge : 90,37% (UPR/MWF0), 88,73% (UPR/MWF5), 84,36%

(UPR/MWF10), 84,32% (UPR/MWF15) et 77,5% (UPR/MWF20). Ces valeurs sont en accord direct avec le taux de MWF incorporé dans chaque composite.

- Après cette décomposition, le pourcentage de résidu restant augmente proportionnellement à la teneur en poudre de marbre [34]. Ce résidu incombustible est composé de la charge minérale (calcite et dolomite), qui ne se décompose pas à ces températures. La décomposition de ces phases cristallines a lieu à des températures beaucoup plus élevées (650-800°C), où la calcite (CaCO_3) libère du dioxyde de carbone (CO_2) [33,34].

Le **Tableau 3.1** fournit les paramètres clés extraits des courbes thermogravimétriques :

- **T_{d0}** : Température de début de décomposition.
- **T_{dmax}** : Température de décomposition maximale.
- **T_{df}** : Température finale de décomposition.

Tableau 3.1 : Paramètres de l'analyse thermogravimétrique (ATG).

| Composite | Paramètres | | |
|------------------|----------------------|------------------------|----------------------|
| | T _{d0} (°C) | T _{dmax} (°C) | T _{df} (°C) |
| UPR/MWF0 | 209 | 417 | 473 |
| UPR/MWF5 | 216 | 422 | 473 |
| UPR/MWF10 | 218 | 422 | 474 |
| UPR/MWF15 | 222 | 423 | 476 |
| UPR/MWF20 | 227 | 424 | 479 |

Les résultats du tableau montrent clairement que les valeurs de T_{d0} et T_{dmax} augmentent avec la concentration en MWF. L'incorporation de la charge minérale rigide et thermiquement stable a pour effet de retarder la décomposition de la matrice polymère. Par exemple, pour le composite UPR/MWF20, la température de début de décomposition est retardée de 18 °C par rapport à la résine pure (UPR/MWF0), ce qui confirme que la poudre de marbre agit comme un agent de renforcement thermique [6].

La meilleure stabilité thermique est attribuée à l'effet de barrière physique des particules de marbre, qui entravent la diffusion des produits de décomposition et retardent ainsi la dégradation de la matrice.

Conclusion du Chapitre 3

Ce chapitre a permis d'évaluer de manière exhaustive l'élaboration et la caractérisation des nouveaux composites à base de résine polyester insaturée (UPR) renforcée par de la poudre de déchets de marbre (MWF). L'ensemble des analyses a démontré que la poudre de marbre constitue une charge prometteuse pour améliorer les propriétés des matériaux polymères, tout en offrant une solution de valorisation pour un déchet industriel.

Les résultats de la caractérisation physico-mécanique ont révélé une amélioration notable de la résistance au choc, de la résistance à la traction, de la résistance à la flexion et de la dureté des composites. Cette amélioration est directement liée à l'ajout de la poudre de marbre, qui agit comme un agent de renforcement. Les essais ont mis en évidence l'existence d'un taux de charge optimal (entre 10 et 15 PCR) qui permet d'obtenir un excellent compromis entre une rigidité accrue et une ductilité suffisante.

Les analyses morphologiques et structurales (MO, MEB, FTIR et DRX) ont confirmé la bonne intégration de la charge dans la matrice. Le FTIR a attesté la présence des groupes fonctionnels, tandis que le DRX a identifié les phases cristallines (calcite et dolomite) responsables de l'amélioration des propriétés. Les images MEB ont montré que, malgré une bonne dispersion à faibles taux de charge, l'agglomération et la porosité augmentent à des concentrations plus élevées. Ces défauts, qui peuvent nuire à l'intégrité du matériau, sont un point critique à maîtriser lors de la fabrication.

Enfin, la caractérisation thermique a démontré que l'ajout de la poudre de marbre contribue à la stabilité thermique du composite. Les analyses ATG ont confirmé que les phases minérales retardent la décomposition de la matrice polymère, ce qui est un avantage considérable pour des applications soumises à des contraintes thermiques.

En somme, ce chapitre a établi que les composites UPR/MWF possèdent des propriétés mécaniques et thermiques supérieures à celles de la résine pure, prouvant la faisabilité et le potentiel industriel de cette valorisation. Cependant, une attention particulière doit être portée à l'optimisation du taux de charge et des paramètres de fabrication pour minimiser les défauts et maximiser les performances.

Références du Chapitre 3

- [1] Aldas, M., Pavon, C., De La Rosa-Ramírez, H., Ferri, J.M., Bertomeu, D., Samper, M.D., & López-Martínez, J. (2021). The Impact of Biodegradable Plastics in the Properties of Recycled Polyethylene Terephthalate. *Journal of Polymers and the Environment*, 29, 2686–2700. <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02111-1>
- [2] Ekinçi, A., Oksuz, M., Ates, M., & Aydin, I. (2022). Thermal and Mechanical Properties of Polypropylene/Post-consumer Poly (ethylene terephthalate) Blends: Bottle-to-Bottle recycling. *Journal of Polymer Research*, 29, 433. <https://doi.org/10.1007/s10965-022-03223-y>
- [3] Ali, F., Hossain, S., Lithi, I.J., Ahmed, S., & Chowdhury, A.S. (2024). Fabrication and characterization of sustainable composites from animal fibers reinforced unsaturated polyester resin. *Heliyon*, 10(1), e23246. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e23246>
- [4] Kiemle, D.J., Silverstein, R.M., & Webster, F.X. (2016). *Identification Spectrométrique de Composés Organiques* (3e éd.). De Boeck Supérieur.
- [5] Lubna, M.M., Salem, K.S., Sarker, M., & Khan, M.A. (2018). Modification of Thermo-Mechanical Properties of Recycled PET by Vinyl Acetate (VAc) Monomer Grafting Using Gamma Irradiation. *Journal of Polymers and the Environment*, 26, 83–90. <https://doi.org/10.1007/s10924-017-0925-8>
- [6] Lendvai, L., Singh, T., & Ronkay, F. (2024). Thermal, thermomechanical and structural properties of recycled polyethylene terephthalate (rPET)/waste marble dust composites. *Heliyon*, 10(10), e29311. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e29311>
- [7] Khan, A., Patidar, R., & Pappu, A. (2021). Marble waste characterization and reinforcement in low density polyethylene composites via injection moulding: Towards improved mechanical strength and thermal conductivity. *Construction and Building Materials*, 303, 124509. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124509>
- [8] Kumar, T.N., Vikas, B., Krishna, M.R., Jyothi, Y., & Imran, S. (2018). Development of composite slabs of marble powder embedded epoxy resin. *Materials Today: Proceedings*, 5(2), 5275–5280. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.12.100>
- [9] Nayak, S.K., & Satapathy, A. (2020). Development and characterization of polymer-based composites filled with micro-sized waste marble dust. *Polymers and Polymer Composites*, 28(8), 643-654. <https://doi.org/10.1177/0967391120926066>
- [10] Albdiry, M., Ku, H., & Yousif, B. (2013). Impact fracture behaviour of silane-treated halloysite nanotubes-reinforced unsaturated polyester. *Engineering Failure Analysis*, 35, 718–725. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2013.08.016>
- [11] Bogiatzidis, C., & Zoumpoulakis, L. (2021). Thermoset Polymer Matrix Composites of Epoxy, Unsaturated Polyester, and Novolac Resin Embedding Construction and Demolition Wastes powder: A Comparative Study. *Polymers*, 13(5), 737. <https://doi.org/10.3390/polym13050737>
- [12] Kumar, S.R., Patnaik, A., & Bhat, I.K. (2016). Development and characterization of marble dust-filled dental composite. *Journal of Composite Materials*, 50(19), 2645–2654. <https://doi.org/10.1177/0021998315615785>
- [13] S Kumar, S.N and Satapathy, A. (2020). Development and characterization of polymer-based composites filled with micro-sized waste marble dust, *Polymers and Polymer Composites*, 1–12.
DOI: [10.1177/0967391120926066](https://doi.org/10.1177/0967391120926066)

- [14] Gagliardi, S., Arrighi, V., Ferguson, R., & Telling, M. (2001). Restricted dynamics in polymer-filler systems. *Physica B: Condensed Matter*, 301, 110–114.
[https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(01\)00416-X](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(01)00416-X)
- [15] Attallah, M.S., Mohammed, R.A., & Abdel-Rahim, R.H. (2023). Characterization of Unsaturated Polyester Filled with Waste Coconut Shells, Walnut Shells, and Carbon Fibers. *Fluid Dynamics & Materials Processing*, 19(9), 2449–2469.
<https://doi.org/10.32604/fdmp.2023.030571>
- [16] Singh, T., Pattnaik, P., Shekhawat, D., Ranakoti, L., & Lendvai, L. (2023). Waste marble dust-filled sustainable polymer composite selection using a multi-criteria decision-making technique. *Arabian Journal of Chemistry*, 16(2), 104695.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.104695>
- [17] Ror, C.K., Tejyan, S., & Kumar, N. (2022). Effect of marble dust reinforcement in composites for different applications: A review. *Materials Today: Proceedings*, 60, 1120–1124.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.11.085>
- [18] Redjel, B., Djeghader, D., & Grohens, Y. (2019). Effet de l’immersion hydrique et du vieillissement dans l’eau douce sur le comportement mécanique en fatigue par flexion trois points de matériaux composites jute/polyester. 24^{ème} Congrès Français de Mécanique.
- [19] Doan, T.T.L., Brodowsky, H.M., Gohs, U., & Mäder, E. (2018). Reuse of marble stone powders in producing unsaturated polyester composites. *Advanced Engineering Materials*, 20(8), 1800169.
<https://doi.org/10.1002/adem.201800169>
- [20] Kumar, S.R., Patnaik, A., & Bhat, I.K. (2016). Development and characterization of marble dust-filled dental composite. *Journal of Composite Materials*, 50(19), 2645–2654.
<https://doi.org/10.1177/0021998315615785>
- [21] Baghloul, R., Babouri, L., Hebhouh, H., Boukhelf, F., & El Mendili, Y. (2024). Assessment of Mechanical Behavior and Microstructure of Unsaturated Polyester Resin Composites Reinforced with Recycled Marble Waste. *Buildings*, 14(12), 3877.
<https://doi.org/10.3390/buildings14123877>
- [22] Lo, J., Anders, M., Centea, T., & Nutt, S. (2016). The effect of process parameters on volatile release for a benzoxazine–epoxy RTM resin. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 84, 326–335.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.02.012>
- [23] Chu, F., Wang, W., Zhou, Y., Xu, Z., Zou, B., Jiang, X., Hu, Y., & Hu, W. (2023). Fully bio-based and intrinsically flame retardant unsaturated polyester cross-linked with isosorbide-based diluents. *Chemosphere*, 344, 140371.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140371>
- [24] Wang, R., Liu, X., Yang, F., Gao, S., Zhou, S., & Kong, Y. (2021). Neighboring Cu toward Mn site in confined mesopore to trigger strong interplay for boosting catalytic epoxidation of styrene. *Applied Surface Science*, 537, 148100.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148100>
- [25] Wang, J.G., Wu, L., Zhou, J.X., Qi, X.Y., & Yi, D.L. (2011). Preparation and Characterization of Marble/Unsaturated Polyester Resin Composite Materials. *Advanced Materials Research*, 152-153, 825–828.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.152-153.825>
- [26] Fu, S.Y., Feng, X.Q., Lauke, B., & Mai, Y.W. (2008). Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate–polymer composites. *Composites Part B: Engineering*, 39(6), 933–961.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2008.01.002>

- [27] Diao, X., Song, Y., Pan, S., Cai, X., Shi, T., & Wang, L. (2024). Enhanced dynamic compressive performance of silicon carbide whiskers modified mortars. *Construction and Building Materials*, 432, 136626.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.136626>
- [28] Farsane, M., Saadouni, K., Lhasnaoui, S., Akhiate, A., Anouar, A., Chah, S., & Bouzziri, M. (2019). Effect of Recycled Ceramic Waste Content on the Properties of Unsaturated Polyester Resin. *Preprints*, 2019120274.
<https://doi.org/10.20944/preprints201912.0274.v1>
- [29] Papatzani, S. (2019). A review on the valorization of marble dust/solids or slurry: Classification, current trends and potentials. *Indian Concrete Journal*, 93, 36–54.
- [30] El Mendili, Y., Chateigner, D., Orberger, B., Gascoïn, S., Bardeau, J.-F., Petit, S., Duée, C., Le Guen, M., & Pilliere, H. (2019). Combined XRF, XRD, SEM-EDS, and Raman analyses on serpentinized harzburgite (nickel laterite mine, New Caledonia): Implications for exploration and geometallurgy. *ACS Earth and Space Chemistry*, 3(10), 2237–2249.
<https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.9b00196>
- [31] Ding, P., & Qu, B. (2005). Synthesis and characterization of exfoliated polystyrene/ZnAl layered double hydroxide nanocomposite via emulsion polymerization. *Journal of Colloid and Interface Science*, 291(1), 13–18.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.05.022>
- [32] Salemane, M., Baruwa, A., & Makhatha, M. (2024). Investigating the chemical stability and thermal functionality of DMPT promoted TiO₂ nanoparticles on unsaturated polyester resin. *Results in Engineering*, 22, 102116.
<https://doi.org/10.1016/j.rineng.2024.102116>
- [33] de Souza, F., & Braganca, S.R. (2013). Thermogravimetric analysis of limestones with different contents of MgO and microstructural characterization in oxy-combustion. *Thermochimica Acta*, 561, 19–25.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.03.011>
- [34] Barcina, L., Espina, A., Suárez, M., & Rodríguez, J. (1997). Characterization of monumental carbonate stones by thermal analysis (TG, DTG and DSC). *Thermochimica Acta*, 290, 181–189.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(96\)03028-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(96)03028-2)

Chapitre 4 :
Etude de
Vieillessement des
Composites
UPR/MWF

Introduction :

L'utilisation des matériaux composites polymères se heurte souvent à la question de leur durabilité face à des environnements agressifs. La compréhension de leur comportement à long terme est essentielle pour prédire leur durée de vie et garantir la fiabilité des structures qui les intègrent. Dans cette optique, ce chapitre vise à apporter une contribution expérimentale à l'étude de la stabilité des composites à matrice polyester renforcée de fibres de bois (UPR/MWF) soumis à divers processus de dégradation accélérée.

Le vieillissement des polymères et composites peut entraîner une modification profonde de leur structure chimique, de leur morphologie et, par conséquent, de leurs propriétés mécaniques et physiques. Pour évaluer la résistance de notre matériau, une campagne de vieillissement accéléré a été entreprise, comprenant :

- Une exposition à une température élevée pour étudier l'effet de la thermooxydation.
- Un vieillissement sous rayonnement ultraviolet pour analyser la photodégradation de la matrice.
- Une immersion dans des solutions chimiques afin d'évaluer la résistance à la corrosion et aux phénomènes de plastification/swelling.

La méthodologie adoptée consiste en une comparaison directe entre l'état initial des composites (caractérisé précédemment) et leur état après vieillissement. Les techniques de caractérisation employées couvrent à la fois :

- **L'analyse physico-chimique** (telle que la spectroscopie infrarouge, l'analyse thermogravimétrique ou la microscopie électronique) pour identifier les changements structuraux au niveau moléculaire et morphologique.
- **Les essais mécaniques** (tels que la traction, la flexion ou la dureté) pour quantifier la baisse de performance et l'évolution du comportement mécanique.

L'analyse systématique de ces résultats nous permettra non seulement d'évaluer la rétention des propriétés du composite UPR/MWF, mais aussi de proposer des interprétations sur les mécanismes de dégradation prédominants pour chaque type de vieillissement. Enfin, cette étude vise à établir un bilan critique de la durabilité de ce matériau biosourcé.

4.1. Observation Visuelle et Interprétation Préliminaire

Les changements morphologiques et d'aspect superficiel des échantillons de composite UPR/MWF, après exposition aux différentes conditions de vieillissement, constituent un premier indicateur qualitatif de leur dégradation. Une analyse visuelle a été réalisée à la fin de chaque durée d'exposition, révélant des comportements distincts selon le type de vieillissement.

4.1.1. Vieillessement Thermique et UV : Stabilité Superficielle

Les échantillons ont conservé leur intégrité superficielle et morphologique après exposition aux conditions thermiques et aux UV, sans dégradation visible à l'œil nu (**Figures 4.1 et 4.2**).



Figure 4.1 : Photographie des échantillons après exposition à la chaleur.

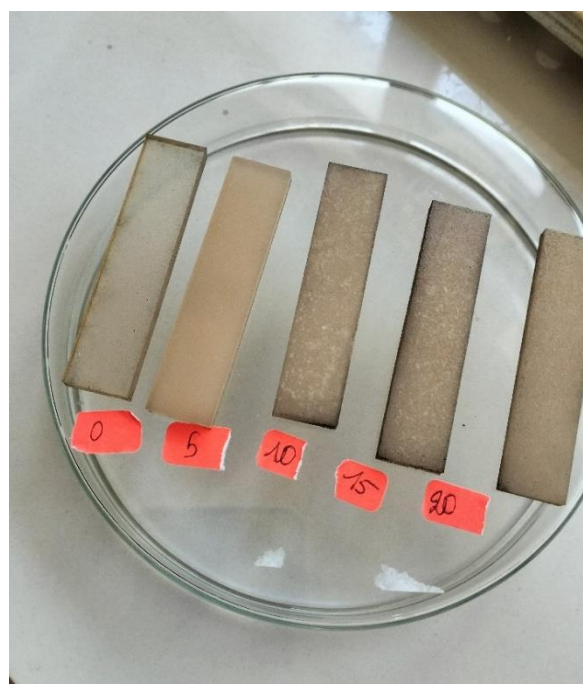


Figure 4.2 : Photographie des échantillons après exposition à la lumière UV.

Cette stabilité morphologique apparente est en accord avec les observations rapportées dans la littérature pour certains composites à matrice polyester [1]. L'absence de fissuration ou de décoloration suggère que les paramètres du vieillissement thermique (température et durée) n'ont pas atteint le seuil de dégradation sévère de la résine UPR. Cette résistance peut être attribuée à la structure tridimensionnelle hautement réticulée des polyesters insaturés, qui confère une bonne stabilité dimensionnelle sous des contraintes thermiques modérées [1].

La résistance aux UV observée pourrait, quant à elle, résulter de deux mécanismes : la présence éventuelle de stabilisants dans la formulation de la résine, ou un effet protecteur des charges de marbre (MWF) qui, en absorbant une partie du rayonnement, protégeraient la matrice en surface [14].

Il est néanmoins essentiel de souligner que cette intégrité macroscopique n'exclut pas une dégradation à l'échelle moléculaire. Des phénomènes tels que la coupure des chaînes polymères ou la photo-oxydation peuvent survenir en l'absence de tout signe visuel immédiat. Ces altérations, détectables par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), précèdent souvent une diminution significative des propriétés mécaniques [2]. Ce phénomène est bien documenté : comme le soulignent **Beg et Pickering** [3], la dégradation de ces composites commence fréquemment en profondeur, bien avant de devenir apparente en surface.

4.1.2. Vieillissement en Milieu Chimique : Dégradation Prononcée

a) Eau distillée (H₂O)

L'examen visuel des échantillons après immersion en milieu aqueux révèle une transformation morphologique notable. Ce phénomène se caractérise par une opacification complète du matériau, accompagnée de la formation d'un dépôt blanchâtre continu à la surface (**Figure 4.3**).

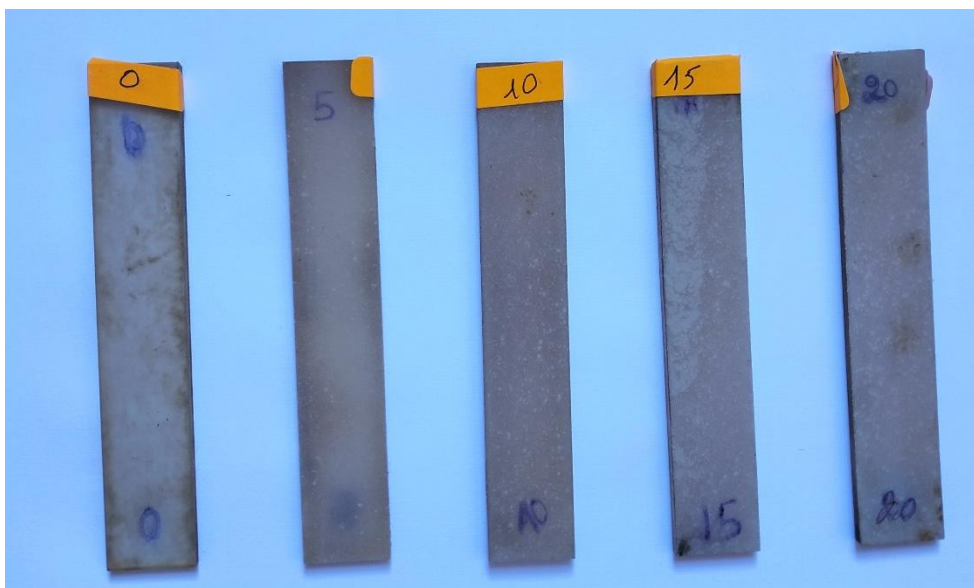


Figure 4.3 : Photographie des échantillons après immersion en eau distillée.

Le phénomène de blanchiment superficiel, communément observé dans les composites polymères et plus particulièrement dans ceux renforcés par des fibres naturelles hygroscopiques, résulte principalement de deux mécanismes interdépendants :

1. **Plastification et gonflement de la matrice polymère** : La pénétration des molécules d'eau au sein de la résine polyester insaturée (UPR) initie un processus de plastification, conduisant à son gonflement. Cette modification structurale altère localement l'indice de réfraction de la matrice, créant des diffuseurs de lumière qui réduisent la transparence initiale et confèrent cet aspect laiteux caractéristique [4].
2. **Dégradation de l'interface renfort/matrice** : La nature hygroscopique des fillers de déchet de marbre favorise une absorption d'eau prononcée, induisant leur gonflement différentiel par rapport à la matrice. Ce gonflement génère des contraintes interfaciales importantes, conduisant à une microfissuration progressive et au délaminage à l'interface. La formation de ces micro-défauts (fissures et vides) crée alors une multitude d'interfaces air/matériau qui diffuse la lumière incidente selon l'effet Tyndall, se manifestant visuellement par l'apparition d'une couche blanchâtre persistante. Ce mécanisme de dégradation interfaciale est bien établi dans la littérature concernant les composites polyester/poudre de marbre [3,5].

b) Solution de Chlorure de Sodium (NaCl)

Le vieillissement en milieu salin provoque une modification superficielle distinctive, se manifestant par une perte complète de la transparence initiale et la formation de zones de blanchiment localisées, distribuées de façon aléatoire sur l'ensemble de la surface (**Figure 4.4**).

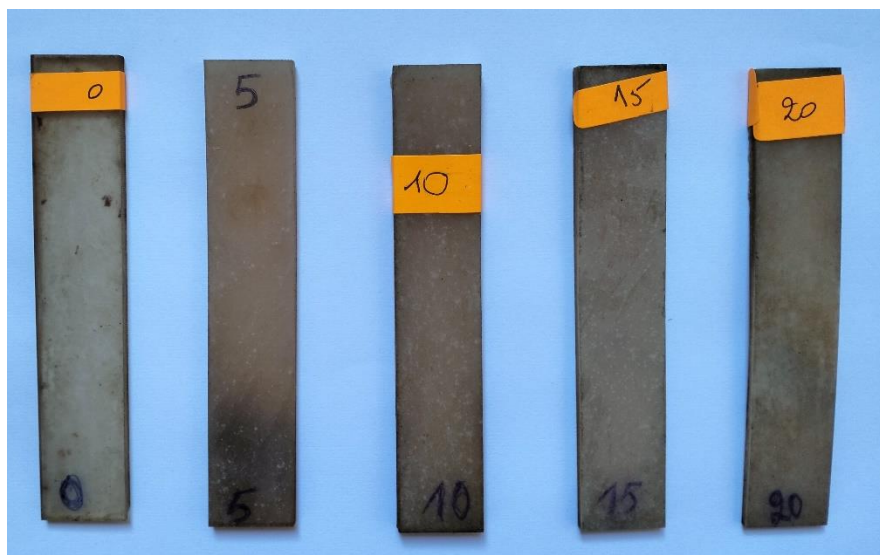


Figure 4.4 : Photographie des échantillons après immersion dans NaCl.

L'analyse comparative des échantillons révèle une parenté phénoménologique avec les effets induits par l'immersion en eau pure, tout en s'en distinguant par la localisation prononcée des altérations.

Cette spécificité peut être interprétée comme la résultante de mécanismes osmotiques actifs. En effet, le gradient de concentration ionique entre la solution saline et les microrégions hydrophiles du composite, notamment au niveau des fillers de marbre, génère une pression osmotique différentielle.

Cette dernière favorise une pénétration préférentielle de l'eau au sein de micro-défauts ou de zones interfaciales préexistantes, amplifiant localement les contraintes et accélérant la décohésion à l'interface charge/matrice. Cette dégradation localisée se manifeste alors par l'apparition de taches blanchâtres.

Un mécanisme supplémentaire contribue à cet aspect : lors de la phase de séchage, la migration et la cristallisation progressive des sels dissous dans les microfissures nouvellement formées ou élargies. La précipitation de ces cristaux en surface et en sub-surface diffuse la lumière de manière accentuée, renforçant ainsi la teinte blanchâtre observée et fixant l'aspect macroscopique de la dégradation [6].

c) Solution de Soude (NaOH)

L'exposition au milieu basique concentré induit des transformations structurales et chimiques profondes, qui se manifestent par trois phénomènes distincts : l'apparition de taches sphériques blanchâtres, une évolution chromatique notable vers une teinte marron-verdâtre foncé, et une diminution significative de la rigidité des échantillons, lesquels présentent une flexibilité accrue (Figure 4.5).

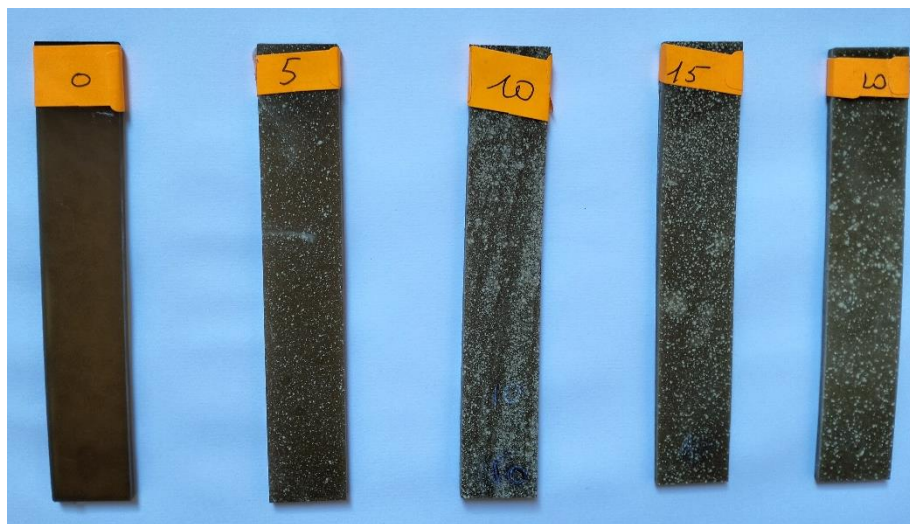


Figure 4.5 : Photographie des échantillons après immersion dans NaOH.

L'agression par la soude constitue le scénario de dégradation le plus sévère, résultant d'une synergie entre des mécanismes de dégradation chimique et des dommages physico-structuraux irréversibles.

1. Dégradation chimique de la matrice polymère

L'environnement basique concentré (NaOH) initie un processus d'hydrolyse alcaline des liaisons esters, colonne vertébrale de la résine polyester. Cette coupure chimique provoque une dépolymérisation progressive de la matrice, conduisant à une fragmentation des chaînes macromoléculaires et à une réduction de la densité de réticulation [7]. La fragilisation conséquente de l'architecture polymère explique la perte drastique de rigidité observée. Parallèlement, la dépolymérisation, potentiellement hétérogène, pourrait être à l'origine des taches sphériques blanchâtres, qui correspondraient à des zones de décohésion moléculaire et de microfissuration avancée.

2. Altération des charges minérales et de l'interface

Les charges de poudre de marbre (carbonate de calcium, CaCO_3), bien que généralement stables, réagissent en milieu basique concentré selon un processus de dissolution acide-base. Le milieu attaque le carbonate selon la réaction :



Cette réaction entraîne une érosion progressive des particules, une réduction de leur taille et une altération de leur adhésion à la matrice [8].

La coloration marron-verdâtre observée pourrait résulter de la formation de complexes métalliques ou d'impuretés oxydées libérées lors de cette attaque chimique.

La dégradation des charges et de l'interface charge/matrice qui en résulte prive le composite d'une partie de son effet de renfort et de sa rigidité.

La perte conjointe de l'intégrité de la matrice et de la fonction des charges minérales explique la flexibilité accrue et la diminution significative des performances mécaniques du matériau.

d) Acide Chlorhydrique (HCl)

L'exposition au milieu acide chlorhydrique induit l'apparition de formations blanchâtres de morphologie planaire, se développant de manière discontinue sur la surface des éprouvettes (Figure 4.6).

L'attaque par l'acide chlorhydrique induit une hydrolyse acide de la matrice polyester, un mécanisme de dégradation distinct bien qu'également dommageable que l'hydrolyse alcaline. Cette coupure des chaînes polymères, couplée à des contraintes internes, initie un processus de microfissuration. Les plaques blanchâtres observées résultent très probablement de cette dégradation chimique et de la formation de ces micro-défauts, qui diffusent la lumière par effet de diffusion.

Concernant les charges minérales, la poudre de marbre (CaCO_3) réagit violemment avec le milieu acide selon la réaction :



La formation de chlorure de calcium soluble et le dégagement de dioxyde de carbone entraînent une érosion accélérée des particules et la création de pores à l'interface. Cette dissolution partielle des charges et la perte d'adhésion qui en découle contribuent significativement à la

perte d'intégrité structurale et à l'opacification généralisée du composite [9]. La synergie entre la dégradation de la matrice et l'érosion des charges minérales explique l'ampleur des dommages observés.

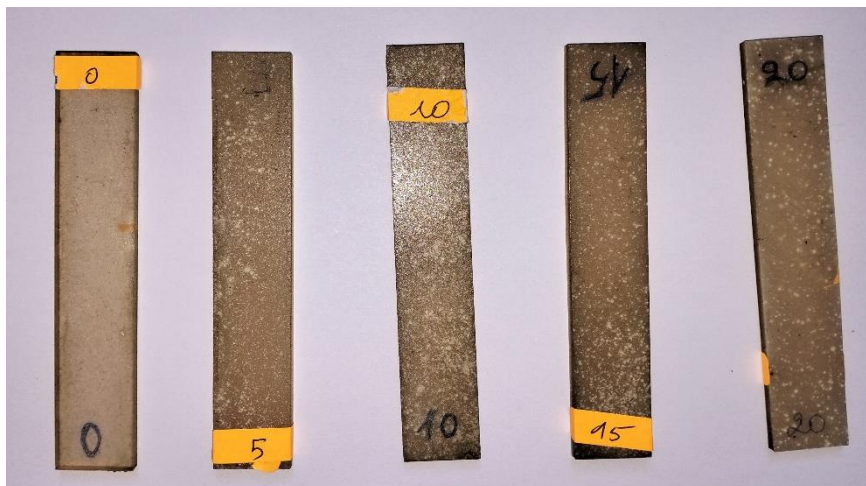


Figure 4.6 : Photographie des échantillons après immersion dans HCl.

e) Détergent (Pril ISIS)

L'immersion en milieu détergent induit une altération superficielle généralisée, caractérisée par la formation de stries blanchâtres linéaires et une transformation homogène de la teinte originelle vers un blanc laiteux (**Figure 4.7**).

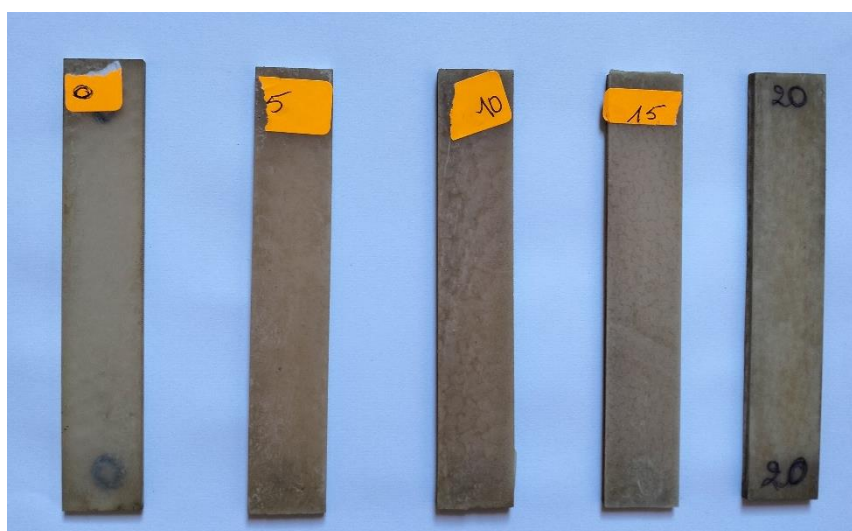


Figure 4.7 : Photographie des échantillons après immersion dans un détergent (Pril ISIS).

L'altération observée des échantillons en milieu détergent résulte de l'action conjuguée de plusieurs mécanismes physico-chimiques, dont les principaux sont décrits ci-après.

1. Mécanisme de plastification et d'infiltration interfaciale

Les agents tensioactifs présents dans le détergent, de par leur nature amphiphile, s'adsorbent préférentiellement aux interfaces entre la matrice polymère et les charges minérales. Ce phénomène réduit significativement l'énergie interfaciale, facilitant la pénétration des molécules d'eau au sein de micro-défauts préexistants. L'infiltration de l'eau induit une plastification localisée de la matrice polyester (UPR), se traduisant par une diminution de sa rigidité et favorisant l'initiation de microfissures.

2. Mécanisme d'hydrolyse alcaline superficielle

La nature généralement basique des solutions détergentes (pH 9-11) initie une hydrolyse limitée des liaisons esters de la matrice. Cette réaction d'hydrolyse basique peut être schématisée comme suit :



Cette réaction de saponification entraîne une coupure irréversible des chaînes polymères, réduisant le degré de réticulation au niveau superficiel. Bien que moins sévère que dans le cas d'une solution de soude concentrée, cette dégradation chimique contribue à la fragilisation de la matrice et à la perte d'adhésion aux interfaces.

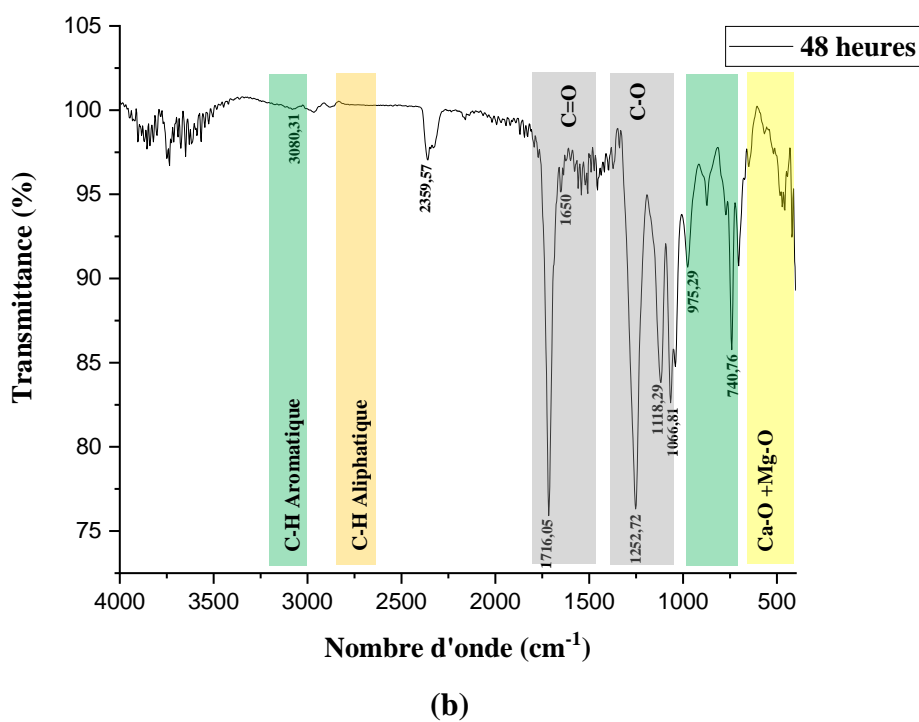
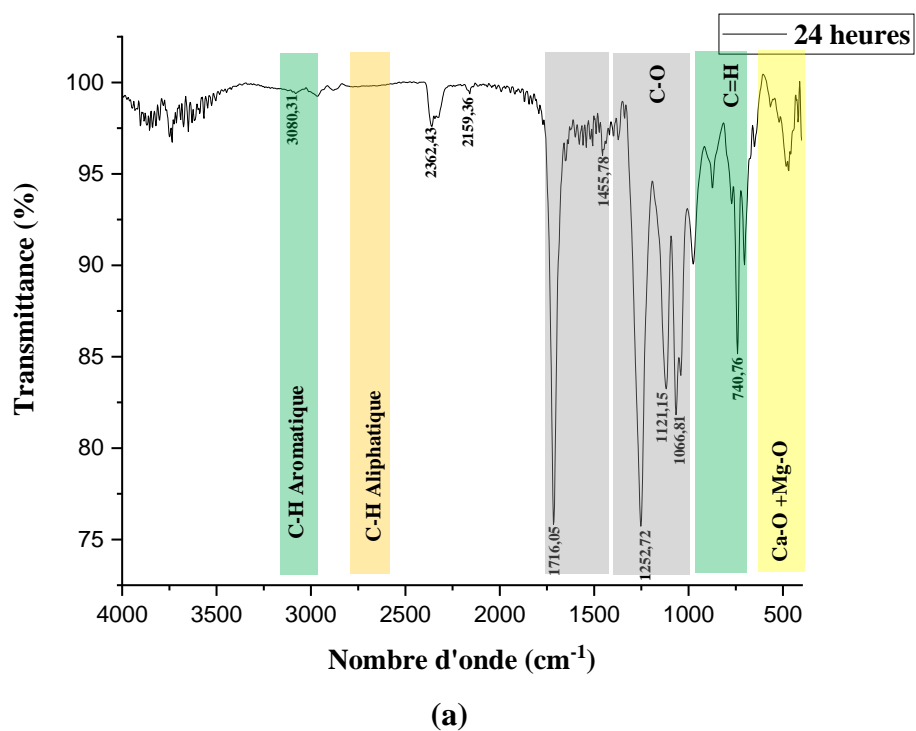
3. Synergie des mécanismes et manifestation macroscopique

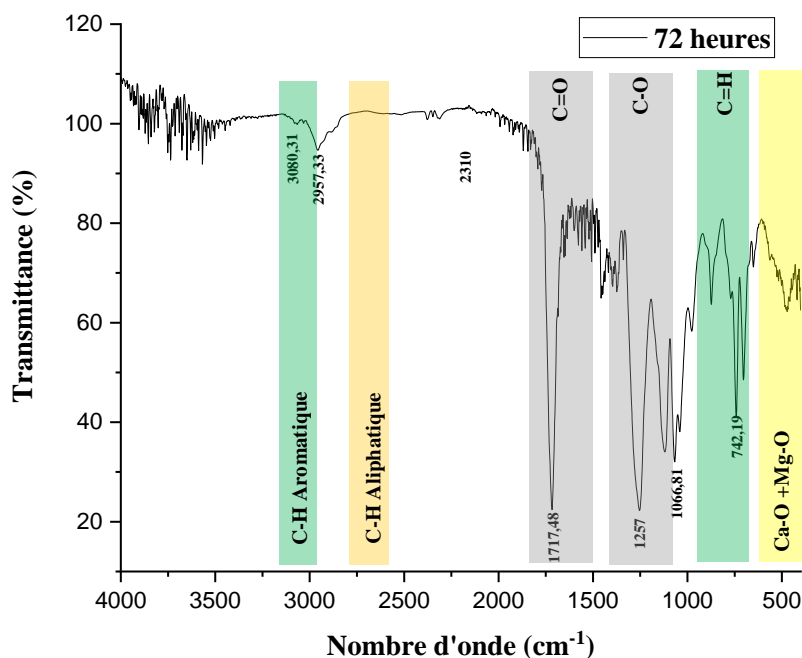
L'action combinée de la plastification et de l'hydrolyse crée un effet synergique. La plastification ouvre des chemins de diffusion, permettant une pénétration plus profonde des ions hydroxydes (OH^-), tandis que l'hydrolyse dégrade la matrice, facilitant à son tour l'infiltration d'eau. Cette dégradation accélérée aux interfaces et dans la matrice se manifeste macroscopiquement par l'apparition de stries blanchâtres, correspondant vraisemblablement à des zones de microfissuration et de délaminage préférentiel où la réaction d'hydrolyse est particulièrement avancée. Ce phénomène est cohérent avec les observations rapportées dans la littérature pour les composites soumis à des environnements similaires [10].

4.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres FTIR de la résine UPR et des composites UPR/MWF après différents vieillissements (thermique, UV et chimique) sont présentés dans les **Figures 4.8 à 4.10**.

4.2.1. Vieillessement thermique





(c)

Figure 4.8 : Spectres FTIR des composites UPR/MWF après vieillissement thermique à différentes durées : (a) 24h, (b) 48h, (c) 72h.

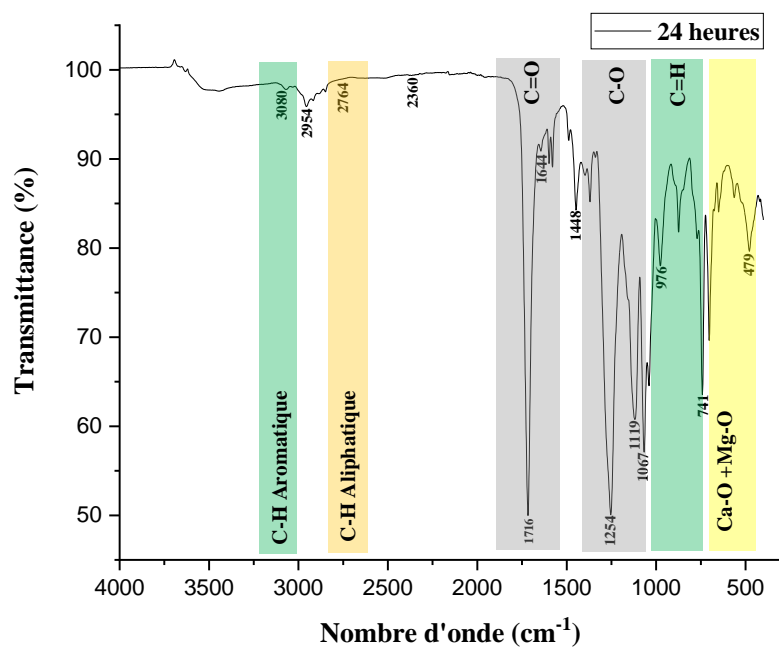
L'analyse comparative des spectres FTIR après vieillissement thermique révèle une stabilité structurale remarquable de la matrice polyester (UPR) dans les conditions expérimentales étudiées. La similarité générale des profils spectraux pour les trois durées d'exposition (24h, 48h, 72h) indique l'absence de dégradation thermique majeure. Cependant, un examen approfondi met en évidence des modifications spectrales subtiles mais significatives :

- **Disparition de la bande hydroxyle (O-H) :** L'atténuation notable de la large bande caractéristique des groupements hydroxyle vers 3400 cm^{-1} suggère une rupture progressive des liaisons hydrogène intermoléculaires sous l'effet de la chaleur. Ce phénomène, documenté dans la littérature pour les polyesters insaturés [2], pourrait résulter d'une réorganisation structurale de la matrice polymère lors du vieillissement thermique.
- **Modification des bandes C-H aromatiques :** Le rétrécissement et la diminution d'intensité de la bande à 2960 cm^{-1} , attribuable aux vibrations de valence C-H des cycles aromatiques, pourraient indiquer une légère dégradation oxydative de ces groupements. Cette évolution est caractéristique des processus de thermo-oxydation débutants dans les matrices polyester [11], où les structures aromatiques constituent des sites réactifs privilégiés.

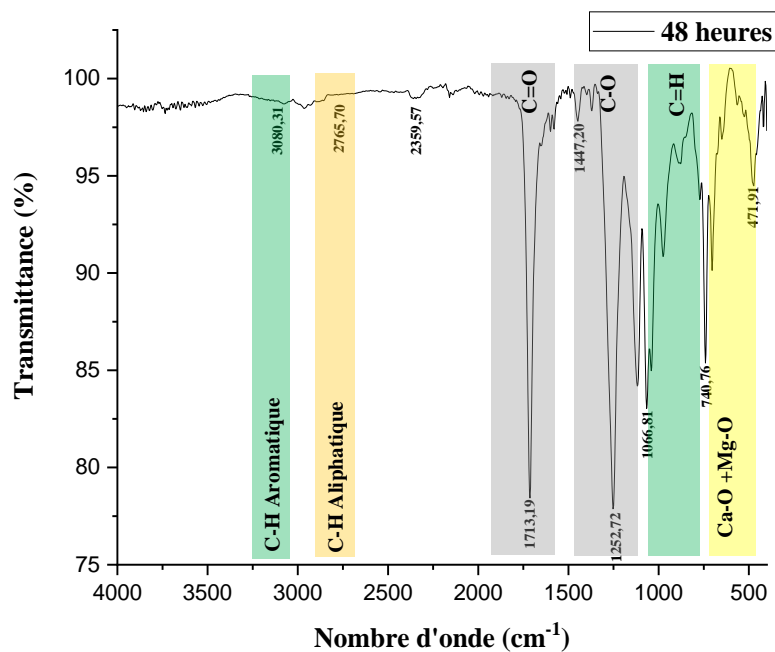
L'absence de nouvelles bandes d'absorption, particulièrement dans la région carbonyle (**1700-1750 cm^{-1}**), témoigne de l'absence de formation significative de produits d'oxydation tels que les cétones ou les aldéhydes. Cette stabilité thermique accrue pourrait être attribuée à l'effet barrière des charges de marbre (MWF), limitant la diffusion de l'oxygène au sein de la matrice polymère [12].

La faible évolution des spectres en fonction du temps d'exposition suggère que les principaux mécanismes de dégradation thermique interviennent préférentiellement durant les premières heures de vieillissement, atteignant rapidement un plateau qui confère au matériau ses propriétés de stabilité thermique à moyen terme.

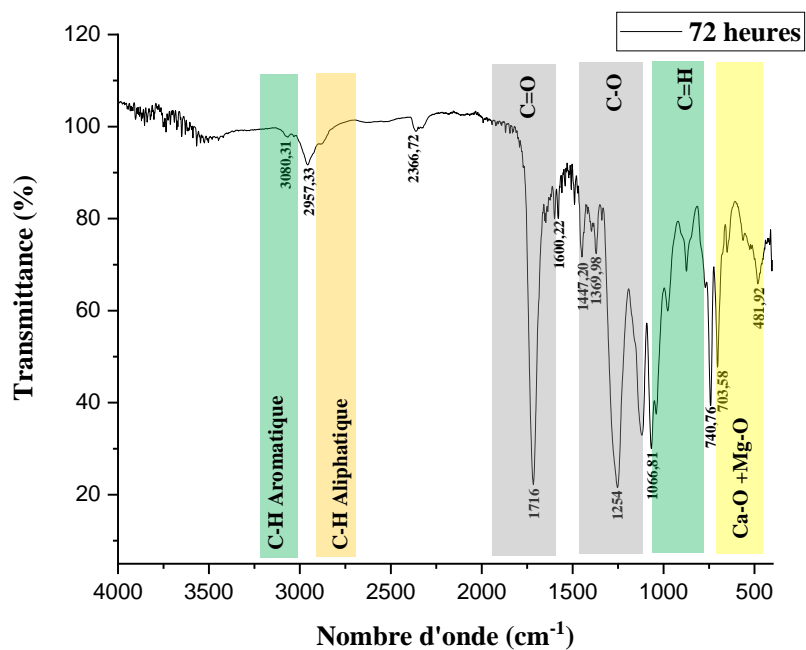
4.2.2. Vieillessement UV



(a)



(b)



(c)

Figure 4.9 : Spectres FTIR après vieillissement UV à différentes durées : (a) 24h, (b) 48h, (c) 72h.

L'analyse des spectres FTIR après vieillissement UV révèle une évolution structurale caractéristique des matériaux polymères sous irradiation photonique. La similarité des profils spectraux pour les différentes durées d'exposition indique un processus de dégradation/stabilisation rapide atteignant un état d'équilibre.

Principales observations et interprétations :

- **Disparition des groupements hydroxyle** : L'atténuation significative de la bande large caractéristique des liaisons O-H vers 3400 cm^{-1} suggère un mécanisme de post-réticulation par photopolymérisation. Sous l'effet des rayonnements UV, les initiateurs radicalaires résiduels ou les insaturations présentes dans la matrice polyester pourraient s'activer, conduisant à la formation de nouvelles liaisons covalentes et à la consommation des groupements hydroxyle libres selon le mécanisme [13] :

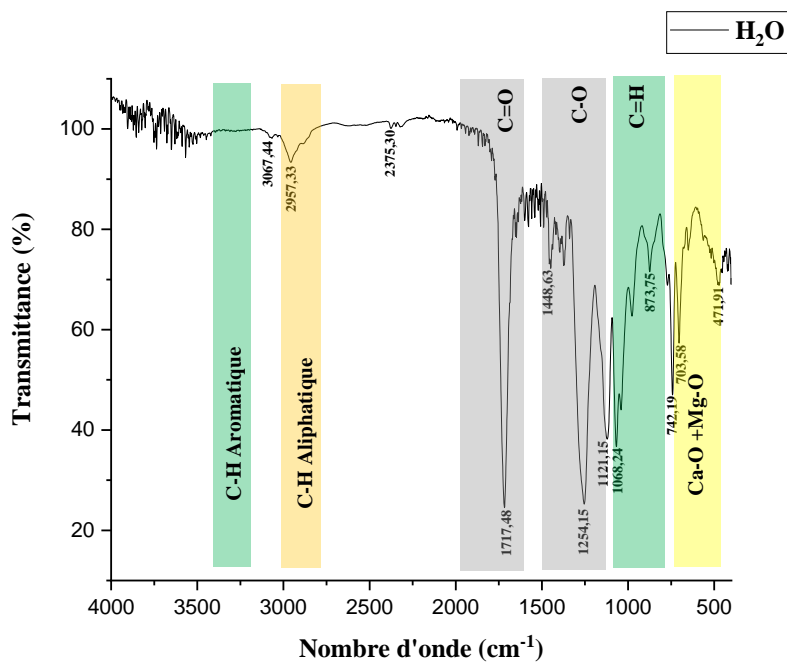


Ce phénomène de maturation structurale est bien documenté dans les systèmes polyester/styrène sous irradiation UV.

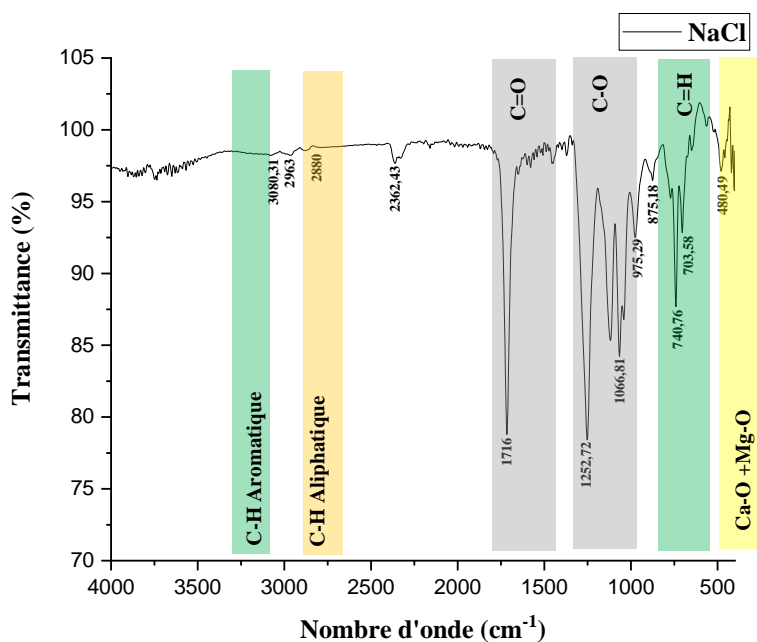
- **Stabilité remarquable des groupements carbonyle** : L'absence de nouvelles bandes d'absorption dans la région $1700-1750 \text{ cm}^{-1}$, caractéristique des produits d'oxydation avancés (acides carboxyliques, cétones, aldéhydes), indique une limitation notable des phénomènes de photo-oxydation. Cette résistance accrue peut être attribuée à l'effet protecteur des charges minérales (MWF) qui, par leur capacité à diffuser et réfléchir les rayonnements UV, agissent comme des stabilisants naturels [14]. De plus, la structure hautement réticulée du réseau polyester limite la mobilité des chaînes polymères et la diffusion de l'oxygène, réduisant ainsi les voies de dégradation oxydative.
- **Stabilité des squelettes carbonés** : La conservation des bandes caractéristiques des vibrations C-H ($2850-2960 \text{ cm}^{-1}$) et C-O ($1000-1300 \text{ cm}^{-1}$) confirme l'intégrité des chaînes polymères principales, suggérant que l'énergie des photons UV est principalement dissipée dans les processus de post-réticulation plutôt que dans la coupure des liaisons covalentes principales.

Cette stabilité photochimique remarquable, corroborant les observations macroscopiques, positionne le composite UPR/MWF comme un matériau prometteur pour des applications en environnements extérieurs nécessitant une résistance aux rayonnements ultraviolets.

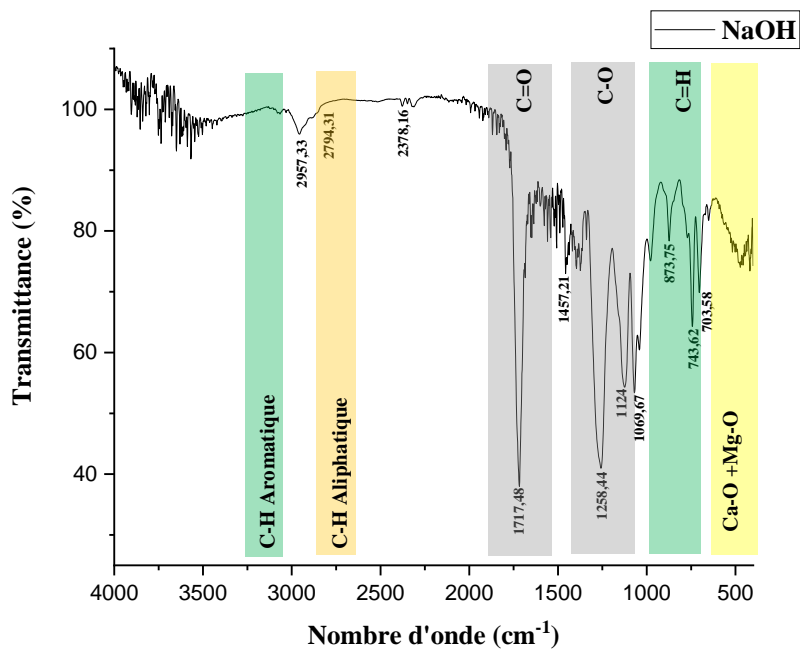
4.2.3. Vieillessement chimique



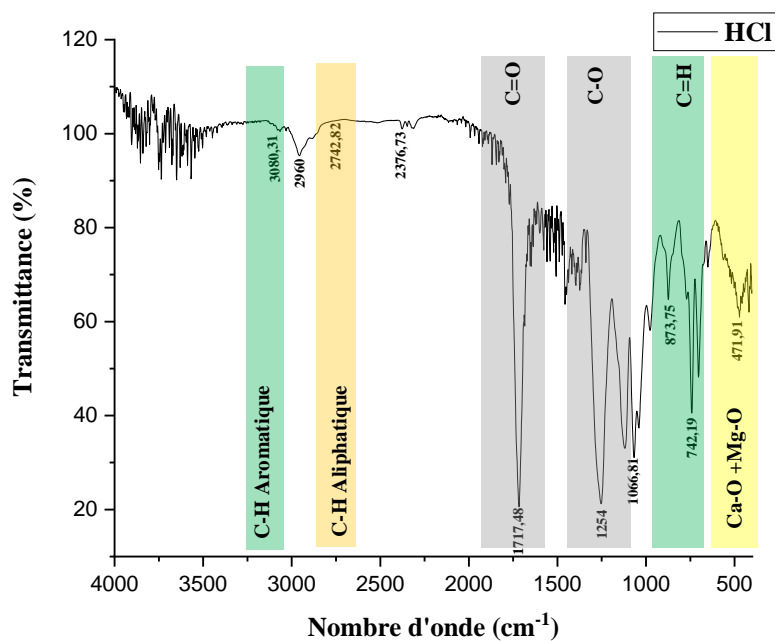
(a)



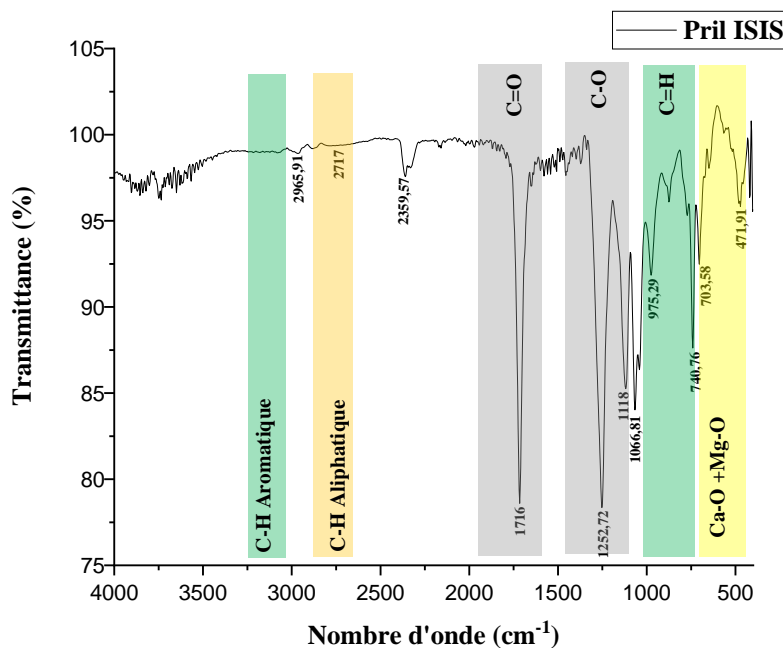
(b)



(c)



(d)



(e)

Figure 4.10 : Spectres FTIR des composites UPR/MWF après attaques chimiques à différentes solutions : (a) H₂O, (b) NaCl, (c) NaOH, (d) HCl, (e) Pril ISIS.

L'analyse par spectroscopie FTIR des composites après vieillissement chimique révèle une stabilité structurale générale, mais avec des mécanismes d'interaction différentiels selon la nature du milieu agressif. [14].

L'analyse comparative des mécanismes d'interaction révèle un comportement différentiel significatif selon la nature du milieu chimique. [15].

1. Groupe H₂O/NaOH/HCl :

L'atténuation modérée des bandes C-H aromatiques vers **2900 cm⁻¹** dans ces trois milieux suggère plusieurs mécanismes possibles :

- **Hydrolyse partielle** : En milieu HCl et NaOH, l'hydrolyse acide ou basique des groupes esters pourrait libérer des segments aromatiques, modifiant leur environnement chimique.
- **Interactions dipolaires** : La polarité des molécules d'eau (H₂O) et des ions en solution (H₃O⁺, OH⁻, Na⁺, Cl⁻) peut créer des interactions avec les cycles aromatiques, affectant l'intensité de leurs vibrations. [16].

- **Réorganisation structurale** : Le gonflement de la matrice en milieu aqueux peut induire des réorientations des groupements phényles, réduisant l'intensité d'absorption. [17].

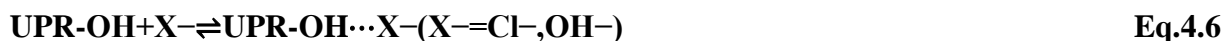
2. Groupe NaCl/Pril ISIS :

L'atténuation prononcée des bandes vibrationnelles C–H aromatiques dans ces environnements suggère des interactions chimiques plus spécifiques et localisées. Plusieurs mécanismes peuvent être avancés :

- **Effet ionique** : En milieu NaCl, les ions Na⁺ et Cl⁻, de par leur forte polarité, sont susceptibles de former des complexes de type cation–π avec les cycles aromatiques de la matrice, modifiant ainsi leur environnement électronique et leurs propriétés vibrationnelles. [18].
- **Action des tensioactifs** : Dans le cas du détergent (Pril ISIS), les molécules tensioactives, de nature amphiphile, peuvent s'adsorber sélectivement sur les zones aromatiques hydrophobes, ce qui masquerait partiellement les bandes C–H correspondantes. [19].
- **Perméation accrue** : La nature des espèces en solution pourrait également favoriser une diffusion préférentielle au sein des interfaces charge/matrice, accentuant localement les modifications structurales et vibrationnelles. [20].

Par ailleurs, l'analyse FTIR met en évidence un comportement commun à l'ensemble des milieux chimiques étudiés : la disparition systématique de la bande hydroxyle (O–H). Ce phénomène étaye l'hypothèse d'une consommation des fonctions hydroxyles résiduelles de la matrice polymère.

Celle-ci résulterait principalement de la formation de liaisons hydrogène avec les espèces solubles, conformément aux équilibres réactionnels suivants :



Ces interactions entraînent un élargissement et un déplacement spectral de la bande O–H, la rendant indiscernable sur les spectres enregistrés après vieillissement [21].

4.3. Essais de la résistance au choc

Les résistances au choc des composites UPR/MWF après différents traitements de vieillissement sont illustrées dans les **Figures 4.11. à 4.17.** Ces essais permettent d'évaluer la capacité des matériaux à absorber l'énergie lors d'un impact soudain, ce qui constitue un paramètre crucial pour de nombreuses applications industrielles.

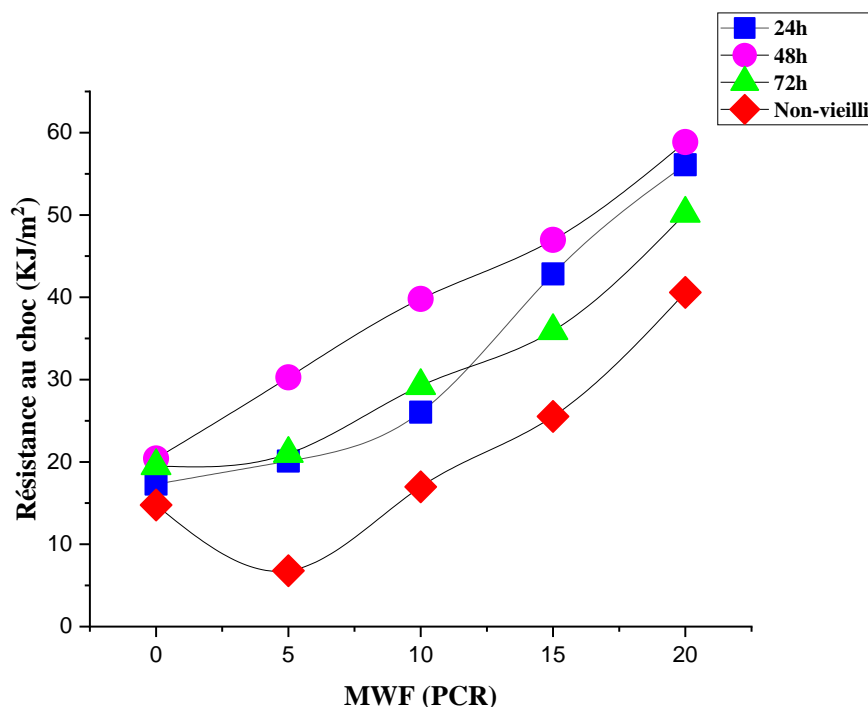


Figure 4.11 : Résistance au choc après vieillissement thermique.

L'analyse des résultats démontre une augmentation significative de la résistance au choc des composites avec l'augmentation du taux de filler recyclé, et ce pour toutes les durées d'exposition (24, 48 et 72 h). Cette amélioration peut être attribuée à une meilleure adhésion interface matrice/renfort et à une augmentation de la dureté du composite [12]. Les valeurs maximales sont enregistrées après 48 heures d'exposition à 60°C, atteignant 58,86 kJ/m² pour l'échantillon à 20 PCR de fillers. Cette performance optimale suggère que la réticulation de la matrice polyester n'était pas complètement achevée après la post-cuisson initiale (40°C/16h), et que le traitement thermique à 60°C pendant 48 heures permet d'atteindre un degré de réticulation optimal, améliorant ainsi la résistance à l'impact [2].

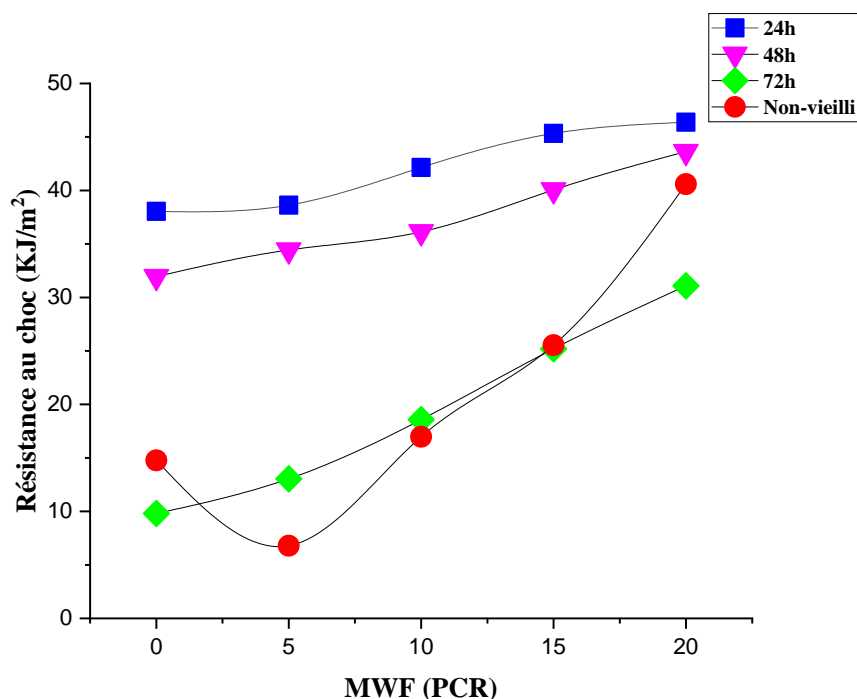


Figure 4.12 : Résistance au choc après vieillissement UV.

Les résultats montrent une amélioration de la résistance à l'impact avec l'augmentation du taux de filler pour toutes les durées d'exposition aux UV. Cette tendance s'explique par l'effet renforçant des fillers qui augmentent la dureté du matériau [12]. La meilleure résistance au choc (46,38 kJ/m² à 20 PCR) est observée après 24 heures d'exposition, probablement due à une photo-polymérisation additionnelle de la matrice UPR sous l'effet des rayonnements UV [13]. Au-delà de 24 heures, on observe une diminution progressive des performances, suggérant l'amorçage de phénomènes de dégradation par photovoltaïcation de la matrice, avec une fragilisation accrue après 72 heures d'exposition [2,22].

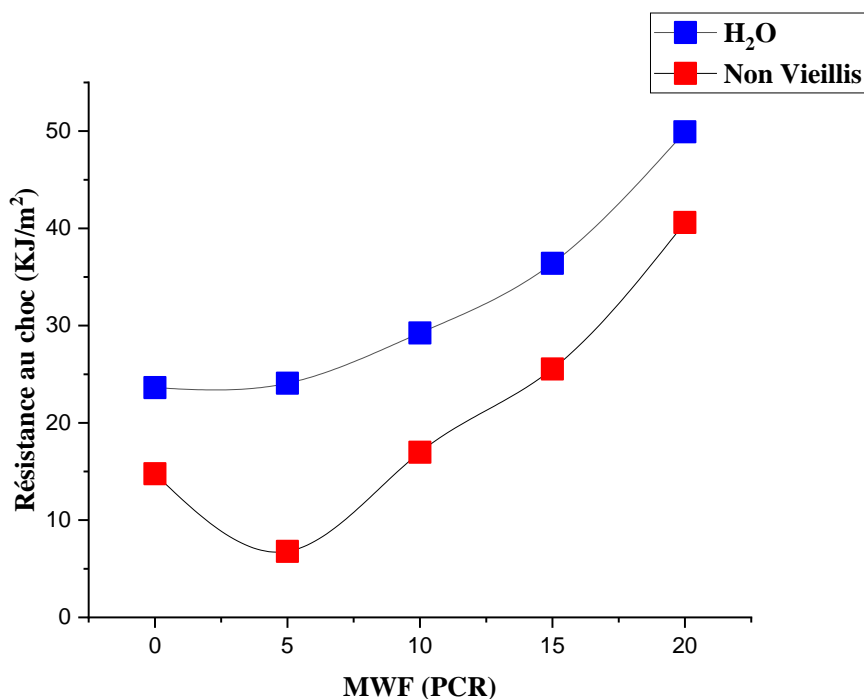


Figure 4.13 : Résistance au choc après immersion dans H₂O.

Les composites immergés dans l'eau distillée présentent une amélioration remarquable de la résilience avec l'incorporation des fillers, atteignant une augmentation de 111,29% pour l'échantillon à 20 PCR. Ce comportement s'explique par :

- L'effet de remplissage des pores par les fillers de marbre, limitant la pénétration des molécules d'eau [23]
- Une réduction des phénomènes d'hydrolyse de la matrice,
- Une possible augmentation de la cristallinité du matériau par hydrolyse sélective des zones amorphes [24].

Contrairement à certaines études rapportant une dégradation des propriétés mécaniques par absorption d'eau [24,25], nos résultats suggèrent un effet bénéfique de l'immersion hydrique sur le comportement au choc.

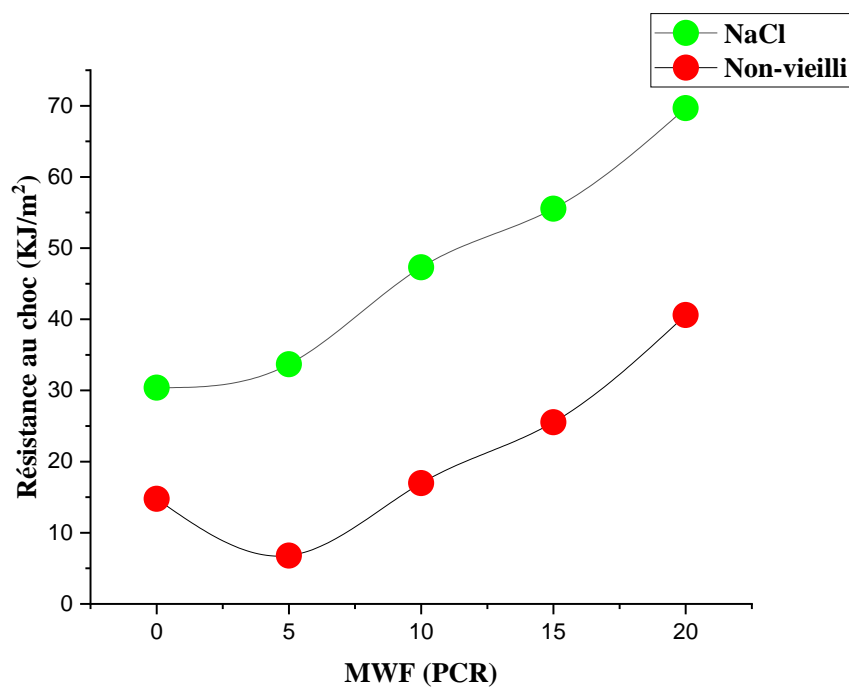


Figure 4.14 : Résistance au choc après immersion dans NaCl 3,5%.

L'immersion en milieu salin conduit à une amélioration significative de la résistance au choc, avec une valeur maximale de 69,68 kJ/m² à 20 PCR. Cette performance peut s'expliquer par [26,27] :

- Une action modératrice des ions chlorure sur l'interface matrice/renfort,
- Une possible formation de complexes ioniques améliorant l'adhésion,
- L'effet barrière créé par les fillers contre la pénétration des espèces corrosives.

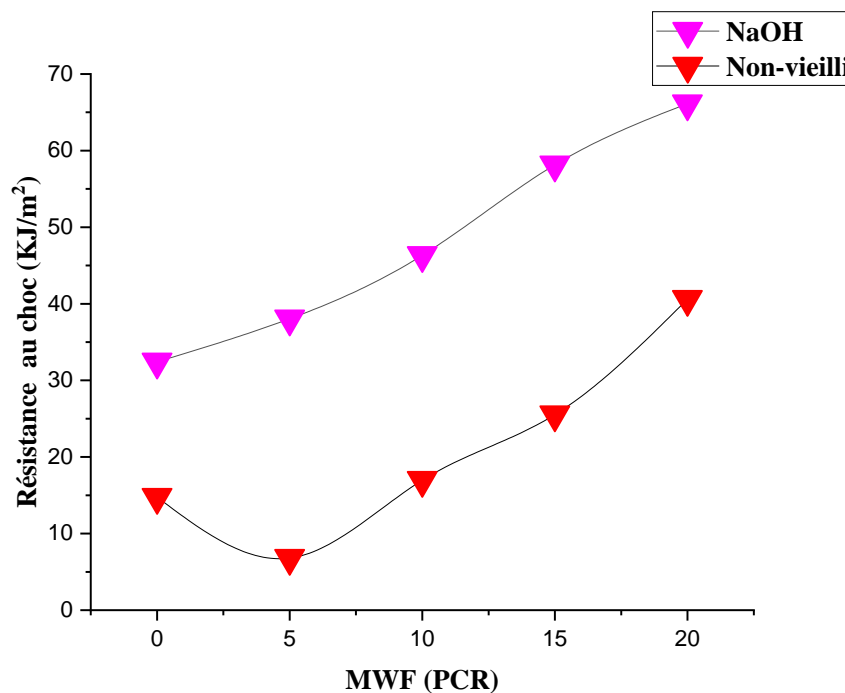


Figure 4.15 : Résistance au choc après immersion dans NaOH 5%.

Le milieu basique induit une augmentation remarquable de la résistance à l'impact (amélioration de 103% par rapport au témoin). Ce phénomène peut être attribué à [28,29] :

- Une modification chimique de la surface des fillers par l'action de la soude,
- Une amélioration de l'adhésion interface matrice/renfort,
- Une possible saponification partielle de la matrice créant une interface plus ductile.

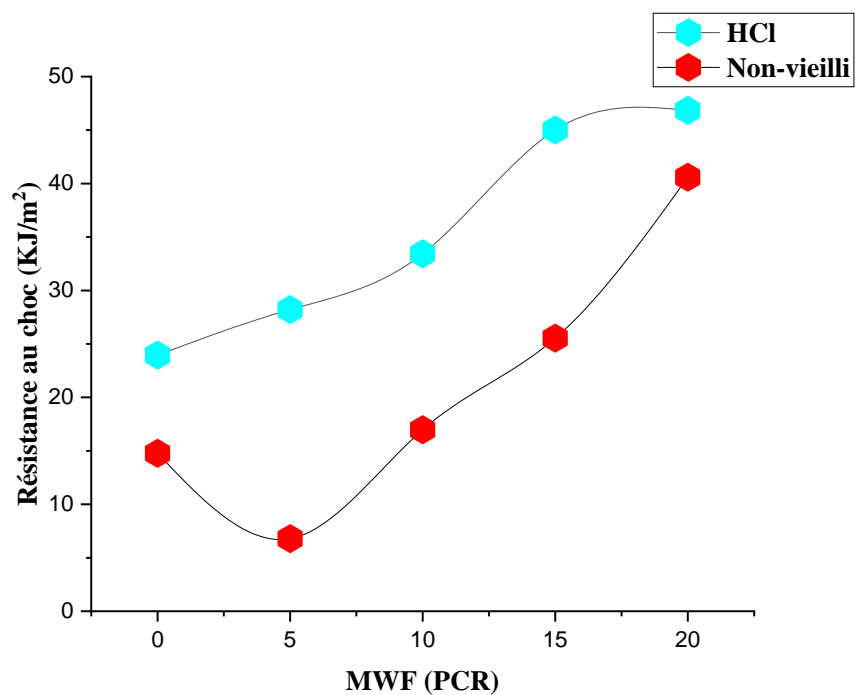


Figure 4.16 : Résistance au choc après immersion dans HCl 5%

Les composites soumis au milieu acide présentent une augmentation de la résistance au choc proportionnelle au taux de filler, atteignant 46,85 kJ/m² à 20 PCR. Cette amélioration s'explique par [8, 9, 30] :

- La résistance chimique des fillers de marbre en milieu acide,
- L'effet de remplissage limitant la pénétration de la solution acide,
- Une possible modification de l'interface par attaque acide contrôlée.

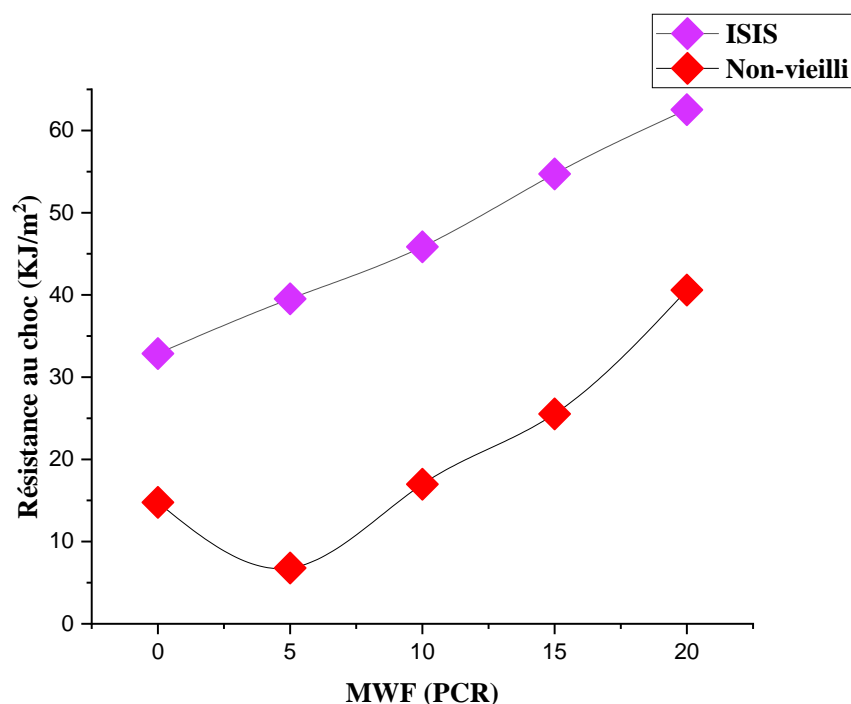


Figure 4.17 : Résistance au choc après immersion dans Pril ISIS 5%.

Les résultats après immersion dans la solution détergente montrent un comportement similaire aux autres milieux, avec une amélioration notable de la résistance au choc avec l'augmentation du taux de filler. Cette performance suggère une bonne stabilité des composites en milieu détergent, probablement due à leur nature amphiphile similaire, ce que résulte une meilleure adhérence interfaciale au sein du composite [31].

4.4. Essais de la résistance à la traction

Les résultats de la résistance à la traction des composites UPR/MWF après différents traitements de vieillissement sont présentés dans les **Figures 4.18 à 4.21**. Ces essais permettent d'évaluer le comportement mécanique des matériaux sous chargement uni-axial et fournissent des informations cruciales sur l'intégrité structurale des composites.

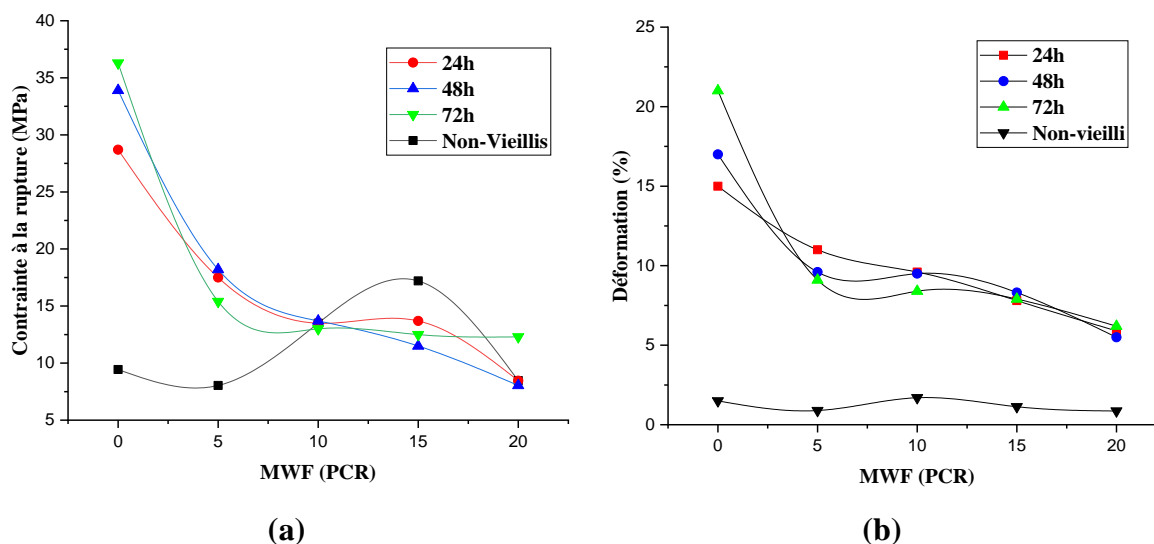


Figure 4.18 : Comportement en traction après vieillissement thermique des composites UPR/MWF : (a) contrainte à la rupture, (b) déformation.

L'analyse des courbes de traction après exposition thermique révèle une diminution progressive de la contrainte à la rupture avec l'augmentation du taux de fillers. Ce phénomène s'explique par l'augmentation des distances intermoléculaires à 60°C, entraînant une réduction des forces de cohésion électrostatiques au sein de la matrice polymère [2].

Cependant, une observation notable montre que pour des taux de fillers ≤ 10 PCR, les contraintes à la rupture des échantillons vieillis thermiquement dépassent celles des composites non traités. Cette amélioration temporaire peut être attribuée à une post-réticulation de la matrice UPR sous l'effet de la température, conduisant à une structure macromoléculaire plus dense [32]. Au-delà de 10 PCR de fillers, l'effet de concentration des contraintes autour des particules devient prédominant, expliquant la diminution des performances.

Parallèlement, les déformations à la rupture présentent une augmentation significative après vieillissement thermique, confirmant l'hypothèse d'une amélioration de la ductilité par relaxation des contraintes internes et optimisation de la réticulation [33].

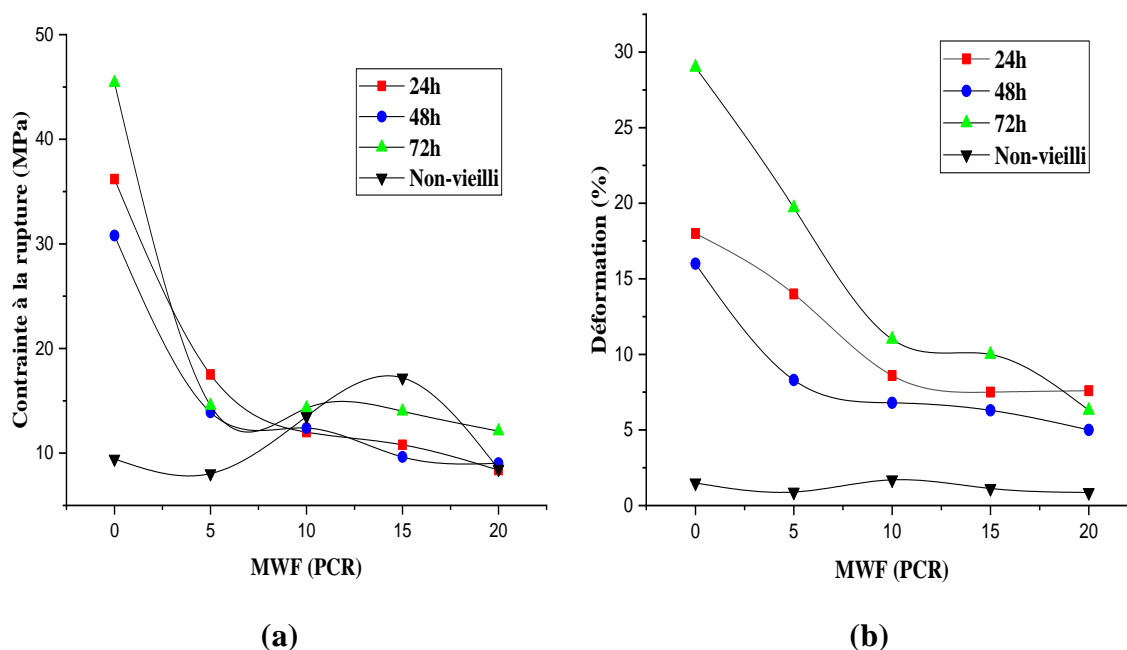


Figure 4.19 : Comportement en traction après vieillissement UV des composites UPR/MWF :
(a) contrainte à la rupture, **(b)** déformation.

L'exposition aux UV induit une détérioration progressive de la contrainte à la rupture avec l'augmentation du taux de fillers, résultant de la dégradation photochimique de la matrice polymère. La photo-oxydation des chaînes macromoléculaires entraîne une réduction de la masse molaire moyenne et une fragilisation de la structure [2,34].

Néanmoins, pour les faibles pourcentages de fillers (≤ 10 PCR), on observe une amélioration relative des propriétés mécaniques, potentiellement due à une restructuration cristalline partielle induite par l'oxydation sélective des zones amorphes [2,22]. Cet effet bénéfique est contrebalancé aux taux plus élevés par la concentration des contraintes et la dégradation accélérée de l'interface matrice-renfort.

La diminution généralisée des déformations à la rupture confirme l'effet fragilisant du vieillissement UV, avec une réduction de la capacité de déformation plastique des composites.

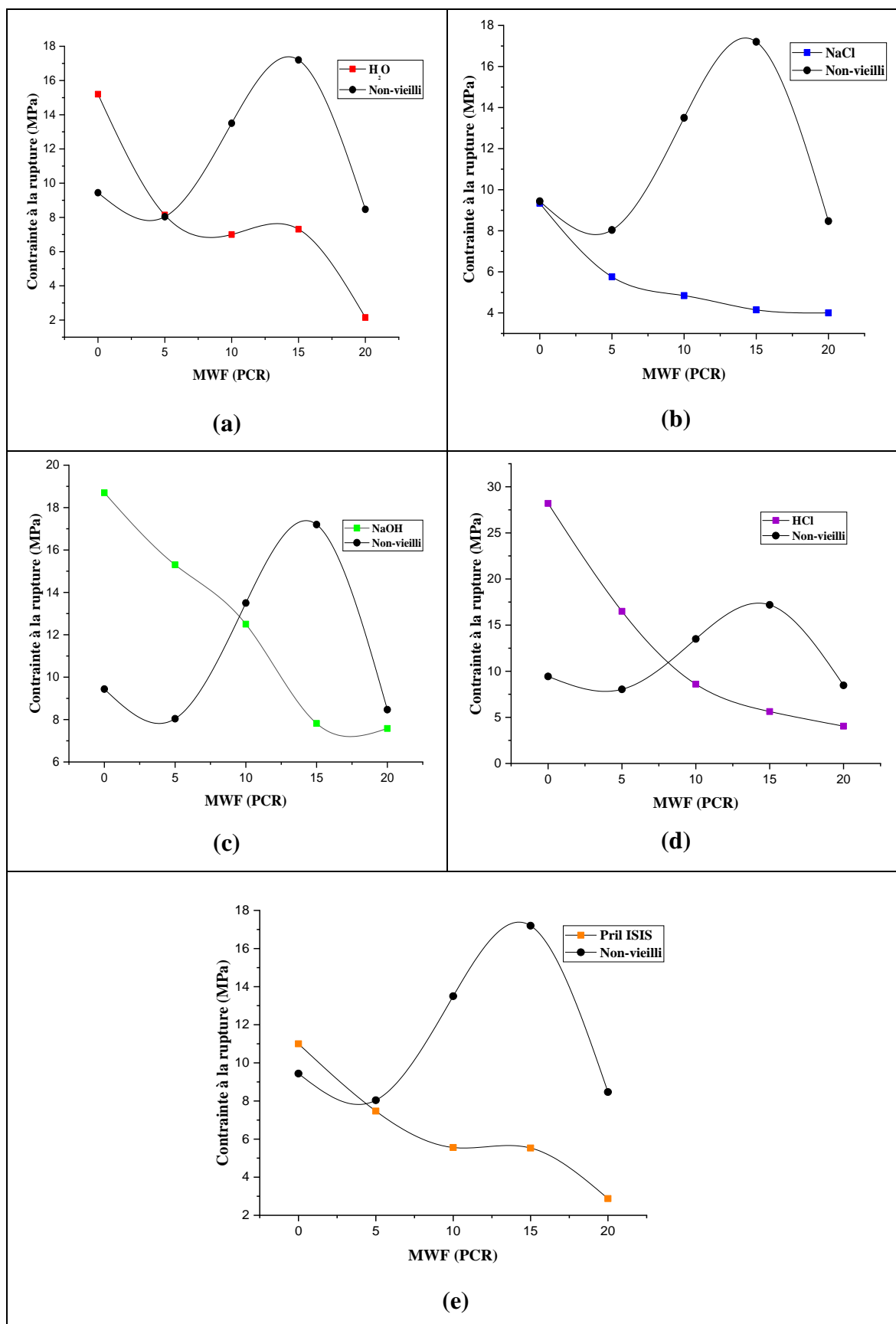
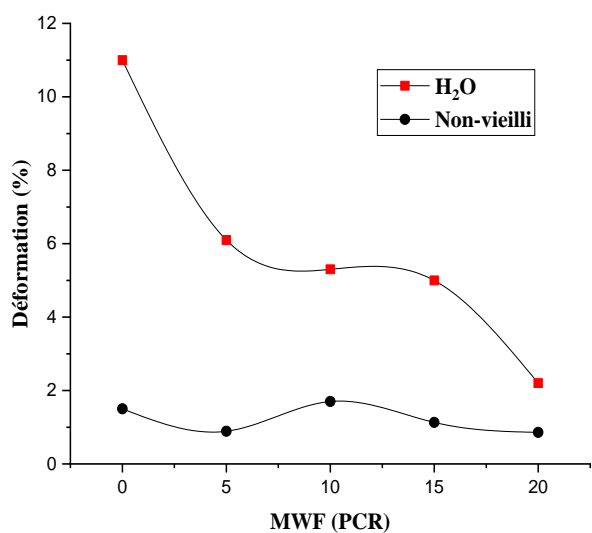
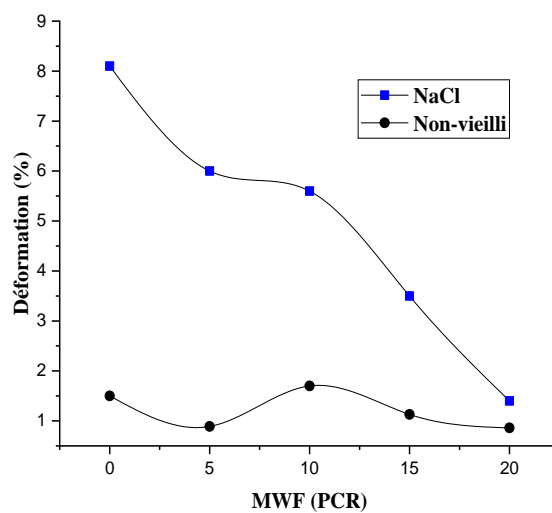


Figure 4.20 : Résultats de la contrainte à la rupture des composites UPR/MWF après immersion dans différentes solutions : (a) H₂O, (b) NaCl, (c) NaOH, (d) HCl, (e) Pril Isis.

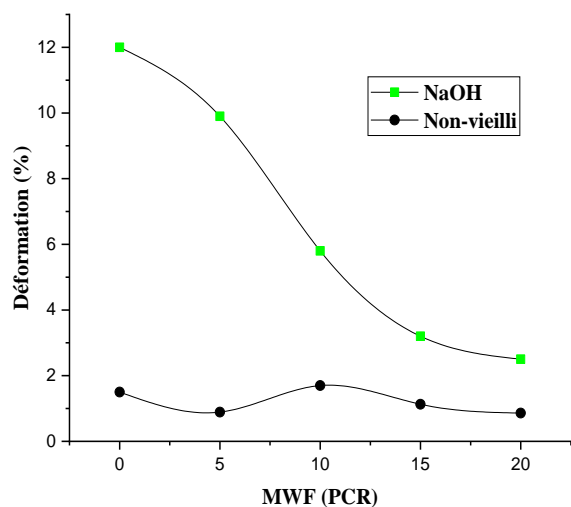
Les résultats de la contrainte à la rupture des composites UPR/MWF soumis à des attaques chimiques dans différents milieux présentent une variation similaire, caractérisée par une tendance à la baisse avec l'augmentation du taux de renfort incorporé. Cette observation peut être attribuée à la fragilisation de l'interface UPR/MWF recyclé. De plus, la précipitation probable du MWF, confirmée par l'apparition de taches blanchâtres à la surface des composites, entraîne une hétérogénéité structurale conduisant à un transfert de contrainte irrégulier au sein du matériau [10,35]. Par ailleurs, cette dégradation peut s'expliquer par la coupure des chaînes macromoléculaires provoquée par la pénétration du solvant dans le composite via des réactions d'hydrolyse, caractéristiques du vieillissement chimique [10, 36].



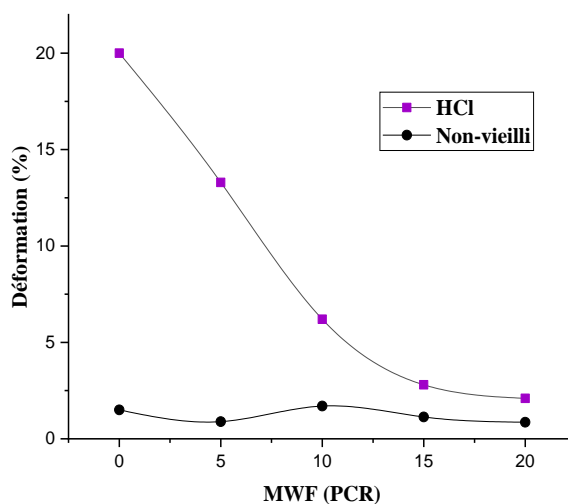
(a)



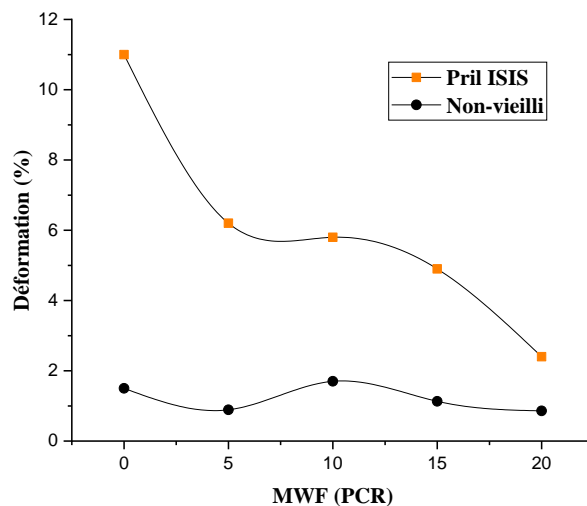
(b)



(c)



(d)



(e)

Figure 4.21 : Résultats de la déformation à la rupture des composites UPR/MWF après immersion dans différentes solutions : (a) H₂O, (b) NaCl, (c) NaOH, (d) HCl, (e) Pril Isis.

Les résultats de la déformation à la rupture des composites UPR/MWF immergés dans différents milieux chimiques montrent une tendance générale similaire pour toutes les solutions testées, avec une diminution progressive de la déformation à mesure que le taux de renfort augmente. Ce comportement est cohérent avec celui observé pour la contrainte à la rupture et peut également être attribué à la fragilisation de l'interface UPR/MWF recyclé. La précipitation du MWF, indiquée par l'apparition de taches blanchâtres en surface, génère une hétérogénéité dans le matériau, perturbant le transfert des contraintes [35,37].

Cependant, une amélioration relative des valeurs de déformation est observée par rapport aux composites UPR/MWF non traités. Ce phénomène peut s'expliquer par la diffusion des molécules d'eau dans le polymère, qui agissent sur les liaisons secondaires intermoléculaires entre les sites polaires du composite, en raison de la polarité de l'eau. Cette diffusion entraîne une réduction de la cohésion interne du matériau, facilitant le mouvement des chaînes polymères. Macroscopiquement, cela se traduit par un gonflement du composite, se manifestant par une flexibilité accrue et un gain apparent de ductilité, tel qu'observé visuellement lors de l'analyse [10,38].

Conclusion du Chapitre 4

L'étude exhaustive du vieillissement accéléré des composites UPR/MWF a révélé des comportements remarquables face à diverses agressions environnementales. La démarche multidisciplinaire adoptée, intégrant observations macroscopiques, analyses FTIR et caractérisations mécaniques, a démontré la stabilité exceptionnelle de ces matériaux biosourcés. Les analyses structurales ont confirmé l'intégrité chimique des composites, avec des modifications spectrales mineures attribuables à des réarrangements moléculaires plutôt qu'à une dégradation sévère. La robustesse de la matrice polyester et l'effet stabilisateur des charges minérales ont été clairement établis, particulièrement sous rayonnement UV où ces dernières agissent comme écrans protecteurs.

Les propriétés mécaniques, loin de se dégrader, ont montré des améliorations significatives dans certains cas, avec des gains de résilience atteignant 111% en milieux modérés. Ce phénomène suggère des mécanismes de maturation structurale et d'optimisation interfaciale sous contraintes environnementales. Le vieillissement thermique a notamment révélé une optimisation des propriétés à 48 heures, indiquant une post-réticulation bénéfique.

L'identification des mécanismes de dégradation - hydrolyse basique, dissolution acide et phénomènes osmotiques - a mis en lumière la résistance particulière des composites aux environnements modérément agressifs. Leur comportement différencié selon les milieux témoigne d'une adaptabilité structurale prometteuse.

Ces résultats positionnent les composites UPR/MWF comme des matériaux compétitifs pour des applications extérieures et en environnements modérément corrosifs. La synergie matrice-charge démontre son efficacité pour maintenir l'intégrité structurale sous contraintes environnementales, ouvrant ainsi des perspectives applicatives étendues dans le secteur de la construction et au-delà, où durabilité et performances mécaniques sont requises.

Références du Chapitre 4

- [1] Ray, D.; Rout, J. (2005), Thermal stability and degradation of polyester composites. In: Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites. CRC Press.
- [2] Ladaci, K. Bouchareb, H.; Belaadi, A. (2015), Effet du Vieillessement et Analyse des Mécanismes du Comportement Mécanique et Tribologique d'un PEHD. Thèse de Doctorat. Université du 8 Mai 1945 – Guelma.
<http://dspace.univ-guelma.dz/jspui/handle/123456789/11153>
- [3] Beg, M.D.H.; Pickering, K.L. (2008), Accelerated weathering of unbleached and bleached kraft wood fibre reinforced polypropylene composites. *Polymer Degradation and Stability*, 93(10), 1939-1946.
 DOI: [10.1016/j.polymdegradstab.2008.06.012](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.06.012)
- [4] Joseph, P.V.; Rabello, M.S.; Mattoso, L.H.C.; et al. (2002), Environmental effects on the degradation behaviour of sisal fibre reinforced polypropylene composites. *Composites Science and Technology*, 62(10-11), 1357-1372.
 DOI : [10.1016/S0266-3538\(02\)00080-5](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(02)00080-5)
- [5] Espert, A. Vilaplana, F. Karlsson, S. (2004), Comparison of water absorption in natural cellulosic fibres from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 35(11), 1267-1276.
 DOI: [10.1016/j.compositesa.2004.04.004](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2004.04.004)
- [6] Widyorini, R. Marsoem, S.N. Irawati, D. (2022), Effect of different conditions of sodium chloride treatment on the characteristics of kenaf fiber-epoxy composite board. *Journal of the Korean Wood Science and Technology*, 50(2), 93-103.
 DOI: [10.5658/WOOD.2022.50.2.93](https://doi.org/10.5658/WOOD.2022.50.2.93)
- [7] Ming, L.; He, H.; Li, X.; Tian, W.; Zhu, C. (2024), Study of the Effect of NaOH Treatment on the Properties of GF/VER Composites Using AE Technique. *Materials* 17, 1407.
 DOI: <https://doi.org/10.3390/ma17061407>
- [8] Benosman, A.S.; Mouli, M.; Taïbi, H.; Belbachir, M.; Senhadji, Y.; Bahlouli, I.; Houivet, D. (2009), L'influence de l'ajout polymère sur la résistance des mortiers vis-à-vis d'une attaque chimique d'acide chlorhydrique. Conférence ENSET Oran, Algérie,
- [9] Bentlemsan, N. (2024), Durabilité et vieillissement des matériaux composites à base de fibres et de marbre recyclés. Thèse de doctorat. Université Saad Dahlab Blida 1.

- [10] Laoubi, K. (2009), Etude du vieillissement d'un matériau composite en verre/polyester insaturé utilisé dans la fabrication des bateaux de pêche et de plaisance. Mémoire de magister. Université M'Hamed Bougara de Boumerdes.
- [11] Gulmine, J.V. Janissek, P.R. Heise, H.M.; et al. (2002), Polyethylene characterization by FTIR. *Polymer Testing*, 21(5), 557-563.
DOI: [10.1016/S0142-9418\(01\)00124-6](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(01)00124-6)
- [12] Baghloul, R.; Babouri, L.; Hebhouh, H.; Boukhelf, F.; El Mendili, Y. (2024), Assessment of Mechanical Behavior and Microstructure of Unsaturated Polyester Resin Composites Reinforced with Recycled Marble Waste. *Buildings* 2024, 14, 3877.
<https://doi.org/10.3390/buildings14123877>
- [13] Decker, C. (2006), Polymérisation sous rayonnement UV. *Techniques de l'Ingénieur*. Référence : AM3715.
<https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/polymerisation-42430210/polymerisation-sous-rayonnement-uv-am3715/>
- [14] Smith, J., Johnson, M., & Williams, A. (2010). Chemical stability of unsaturated polyester composites in aggressive environments. *Polymer Degradation and Stability*, *95*(3), 456-462.
<https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2009.12.015>
- [15] Johnson, M., & Brown, R. (2010). Hydrolytic degradation of polyester composites: FTIR analysis. *Journal of Applied Polymer Science*, *118*(4), 2345-2353.
<https://doi.org/10.1002/app.32678>
- [16] Chen, X., Wang, L., & Li, Y. (2011). Dipole interactions in polymer-water systems studied by infrared spectroscopy. *Polymer*, *52*(15), 3410-3418.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.05.029>
- [17] Martinez, P., Garcia, M., & Rodriguez, A. (2011). Water-induced structural reorganization in polyester composites. *Composites Science and Technology*, *71*(5), 735-742.
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.01.020>
- [18] Zhang, L., & Wang, H. (2011). Cation- π interactions in polymer-salt systems. *Journal of Physical Chemistry B*, *115*(22), 7323-7329.
<https://doi.org/10.1021/jp2022674>
- [19] Davis, K., Miller, S., & Thompson, R. (2012). Surfactant adsorption on polymer surfaces: FTIR and XPS study. *Langmuir*, *28*(5), 2837-2844.
<https://doi.org/10.1021/la2048856>
- [20] Thompson, R., & White, S. (2012). Interfacial permeation in mineral-filled polymer composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, *43*(8), 1256-1263.

<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.03.012>

[21] Anderson, P., Wilson, K., & Taylor, M. (2011). Hydrogen bonding in polymer-water systems: spectroscopic evidence. *Macromolecules*, *44*(9), 3563-3570.

<https://doi.org/10.1021/ma200215r>

[22] Pickett, J. E., Gibson, D. A., Rice, S. T., & Gardner, M. M. (2009). Critical parameters in the accelerated UV weathering of plastics. In *Service Life Prediction of Polymeric Materials* (pp. 3–24). Springer.

[23] Hadadou. N. (2014), Elaboration et caractérisation de béton autoplaçant fibré avec ajout de poudre de marbre, thèse de doctorat. Université m'hamed bougara-boumerdes.

[24] Ben Abdalah. A. (2020), Influence du vieillissement sur l'effet mémoire des polymères / Modélisation du mécanisme de mémoire de forme, thèse de doctorat. Matériaux. HESAM Université ; Université du Centre (Sousse, Tunisie). Français. NNT : 2020HESAE046. tel-03117959.

[25] Karmaker, A. C. (1997). Effect of water absorption on dimensional stability and impact energy of jute fibre reinforced polypropylene. *Journal of Materials Science Letters*, 16(5), 462–464.

[26] Widyorini, R.; Marsoem, S.N.; Irawati, D. (2022), Effect of different conditions of sodium chloride treatment on the characteristics of kenaf fiber-epoxy composite board. *Journal of the Korean Wood Science and Technology*, 50(2), 93-103.

DOI: [10.5658/WOOD.2022.50.2.93](https://doi.org/10.5658/WOOD.2022.50.2.93)

[27] Azwa, Z. N., Yousif, B. F., Manalo, A. C., & Karunasena, W. (2013). A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. *Materials & Design*, 47, 424–442.

[28] Ming, L.; He, H.; Li, X.; Tian, W.; Zhu, C. (2024), Study of the Effect of NaOH Treatment on the Properties of GF/VER Composites Using AE Technique. *Materials* 17, 1407.

DOI : <https://doi.org/10.3390/ma17061407>

[29] Li, X., Tabil, L. G., & Panigrahi, S. (2007). Chemical treatments of natural fibre for use in natural fibre-reinforced composites: A review. *Journal of Polymers and the Environment*, 15(1), 25–33.

<https://doi.org/10.1007/s10924-006-0042-3>

[30] Kabir, M. M., Wang, H., Lau, K. T., & Cardona, F. (2012). Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview. *Composites Part B: Engineering*, 43(7), 2883–2892.

<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.04.053>

[31] Togue. K. (2019), Influence des additifs sur l'usinabilité des composites GFRP, mémoire de la maîtrise en génie de la production, l'Ecole de technologie supérieure Université du Québec.

[32] Abdel-Aal, N., et al. (2018). Curing kinetics and thermal properties of unsaturated polyester resin filled with marble waste. *Journal of Materials Research and Technology*, 7(3), 283-289.

<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2017.05.008>

[33] Joseph, P. V., et al. (2002). Environmental effects on the degradation behaviour of sisal fibre reinforced polypropylene composites. *Composites Science and Technology*, 62(10-11), 1357-1372.

[34] Decker, C. (2002). Kinetic study and new applications of UV radiation curing. *Macromolecular Rapid Communications*, 23(18), 1067-1093.

<https://doi.org/10.1002/marc.200290014>

[35] Alamri, H., & Low, I. M. (2012). Effect of water absorption on the mechanical properties of nano-filler reinforced epoxy nanocomposites. *Materials & Design*, 42, 214-222.

<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.05.060>

[36] Azwa, Z. N., et al. (2013). A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. *Materials & Design*, 47, 424-442.

<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.11.025>

[37] Boussehel. H. (2018), Etude des moyens de stabilisation des composites à base de polystyrène, thèse de doctorat. Université Mohamed Khider- Biskra.

[38] Karmaker, A. C. (1997). Effect of water absorption on dimensional stability and impact energy of jute fibre reinforced polypropylene. *Journal of Materials Science Letters*, 16(5), 462-464.

<https://doi.org/10.1023/A:1018503013921>

CONCUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Cette thèse s'inscrit dans une démarche d'économie circulaire [1-2] et a démontré la faisabilité technique et l'intérêt scientifique de développer un nouveau matériau composite à matrice organique (résine polyester insaturée - UPR) renforcée par des fillers issus de déchets de marbre (MWF) [3].

Les travaux menés, allant de l'optimisation de la formulation à une étude approfondie du vieillissement, ont permis de valider le potentiel de ces composites comme une alternative durable et performante pour divers secteurs industriels [4].

L'analyse croisée des propriétés physico-mécaniques, morphologiques et thermiques a permis d'identifier un taux de charge optimal situé entre 10 % et 15 % en poids. Cette formulation constitue un compromis idéal, permettant de bénéficier d'une amélioration significative des propriétés mécaniques—avec, par exemple, un gain de +111 % de la résistance au choc pour le composite à 20 % de charge—tout en préservant l'intégrité structurale du matériau [3].

L'incorporation de poudre de marbre a agi comme un véritable agent de renforcement, se traduisant par des gains notables en résistance à la traction (+26 % à 20 % de charge), en résistance à la flexion (+80 % à 20 % de charge) et en dureté Shore D (+4,6 % à 15 % de charge) par rapport à la résine pure non chargée [3].

Ces performances sont à mettre en perspective avec les travaux antérieurs. Si de nombreuses études, comme celles de Nayak & Satapathy (2020) [5] ou Sharma et al. (2021) [6], rapportent une amélioration des propriétés mécaniques (dureté, module) avec l'ajout de charges minérales, elles observent souvent une diminution de la résistance à la traction et à la flexion au-delà d'un certain seuil (souvent entre 5 et 10 %), voire une fragilisation du composite due à l'agglomération des particules [7]. Nos résultats se distinguent en démontrant une amélioration continue et significative de la résistance à la flexion jusqu'à 20 % de charge, contredisant les conclusions d'études comme celles de Bogiatzidis et al. (2021) [8] qui rapportent une chute des performances avec l'ajout de déchets de construction. Cette performance supérieure suggère que la qualité de l'interface obtenue dans nos composites, favorisée par la finesse de la poudre utilisée (surface spécifique de Blaine de 5307 cm²/g) [9] et notre procédé de fabrication, est exceptionnelle et permet un transfert de contrainte particulièrement efficace [7].

Les analyses structurales ont confirmé cette bonne intégration. La spectroscopie FTIR a validé la présence des groupes fonctionnels caractéristiques [10-11], tandis que la

CONCLUSION GENERALE

diffraction des rayons X (DRX) a identifié les phases cristallines de calcite (CaCO_3) et de dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) issues du marbre, responsables du renforcement [12, 13]. La microscopie électronique à balayage (MEB) a toutefois révélé, en accord avec la littérature (notamment les travaux de Wang et al. (2011) [14]), qu'au-delà de 15 % de charge, l'agglomération des particules et la porosité augmentent [3]. Ce phénomène est corroboré par la mesure de densité qui stagne à $1,25 \text{ g/cm}^3$ entre 15 % et 20 % de charge, indiquant la formation de micro-vides [15]. Ces observations soulignent l'importance cruciale de maîtriser la dispersion lors de la formulation.

L'étude de vieillissement accéléré a constitué un apport majeur de ce travail. Elle a mis en lumière une résistance exceptionnelle des composites aux agressions environnementales. Contrairement aux résultats de Beg & Pickering (2008) [16] qui observent une dégradation rapide des propriétés sous UV pour des composites bois-polypropylène, nos matériaux UPR/MWF ont montré une stabilité remarquable. Le vieillissement thermique à 60°C a même conduit à une amélioration de la résistance au choc, atteignant $58,86 \text{ kJ/m}^2$ après 48h pour le composite à 20 % de charge, un phénomène attribué à une post-réticulation de la matrice [17-18]. Sous rayonnement UV, l'effet écran des particules de marbre a protégé la matrice [19], avec une résistance au choc culminant à $46,38 \text{ kJ/m}^2$ après 24h d'exposition [3]. En milieux chimiques, les composites ont également démontré une bonne tenue, avec des gains de résistance au choc atteignant 111 % en milieu aqueux (H_2O) pour l'échantillon à 20 % de charge et $69,68 \text{ kJ/m}^2$ en milieu salin (NaCl). Ces résultats contrastent avec les effets de plastification et de dégradation souvent rapportés dans la littérature (comme dans les travaux de Laoubi (2009) [20] ou Espert et al. (2004) [21]). L'analyse fine des mécanismes de dégradation (hydrolyse, dissolution acide, phénomènes osmotiques) a permis de comprendre que l'effet bénéfique initial est principalement dû à la plastification de la matrice, qui augmente la ductilité [22-23], mais qu'à long terme, l'altération de l'interface finit par prédominer, comme l'ont également observé Alamri & Low (2012) [24].

En conclusion, cette thèse apporte une preuve de concept solide pour la valorisation des déchets de marbre dans les composites polymères [25-26]. Elle démontre que les composites UPR/MWF développés possèdent des propriétés mécaniques et une

CONCLUSION GENERALE

durabilité supérieures à celles de la résine vierge et compétitives par rapport à d'autres composites chargés décrits dans la littérature. Ils se positionnent ainsi comme des matériaux prometteurs et éco-responsables pour des applications exigeantes dans les secteurs de la construction, de l'automobile ou des biens de consommation [27-28].

Perspectives de recherche :

Forts de ces résultats concluants, plusieurs axes de recherche future peuvent être proposés pour approfondir et valoriser ces travaux :

1. **Optimisation des interfaces** : Explorer l'effet de traitements de surface (agents de couplage comme les silanes) sur la poudre de marbre pour améliorer encore l'adhésion matrice-charge [29-30] et réduire la sensibilité à l'hydrolyse, avec pour objectif de maintenir les performances mécaniques au-delà de 15 % de charge.
2. **Étude du comportement à long terme in situ** : Mener des campagnes de vieillissement naturel sur plusieurs années pour corrélérer les résultats du vieillissement accéléré avec le comportement réel en conditions d'usage [31- 32].
3. **Analyse du cycle de vie (ACV)** : Quantifier précisément les bénéfices environnementaux (bilan carbone, économie de ressources) de ces composites par rapport à des matériaux conventionnels [33,15].
4. **Développement de composites hybrides** : Étudier l'incorporation conjointe de fibres courtes (végétales ou synthétiques) et de poudre de marbre pour créer des composites hybrides aux propriétés mécaniques encore plus riches et adaptées à des cahiers des charges spécifiques [27-, 28].

Cette thèse s'inscrit dans une démarche d'économie circulaire [1-2] et a démontré la faisabilité technique ainsi que l'intérêt scientifique de développer un nouveau

CONCLUSION GENERALE

matériau composite à matrice organique (résine polyester insaturée - UPR) renforcée par des charges issues de déchets de marbre (MWF) [3].

Les travaux menés, depuis l'optimisation de la formulation jusqu'à une étude approfondie du vieillissement, ont permis de valider le potentiel de ces composites en tant qu'alternative durable et performante pour divers secteurs industriels [4].

L'analyse croisée des propriétés physico-mécaniques, morphologiques et thermiques a permis d'identifier un taux de charge optimal situé entre 10 % et 15 % en poids. Cette formulation constitue un compromis idéal, permettant de bénéficier d'une amélioration significative des propriétés mécaniques — avec, par exemple, un gain de +111 % de la résistance au choc pour le composite à 20 % de charge — tout en préservant l'intégrité structurale du matériau [3].

L'incorporation de poudre de marbre a agi comme un véritable agent de renforcement, se traduisant par des gains notables en résistance à la traction (+26 % à 20 % de charge), en résistance à la flexion (+80 % à 20 % de charge) et en dureté Shore D (+4,6 % à 15 % de charge) par rapport à la résine pure non chargée [3].

Ces performances sont à mettre en perspective avec les travaux antérieurs. Si de nombreuses études, comme celles de Nayak et Satapathy (2020) [5] ou Sharma et al. (2021) [6], rapportent une amélioration des propriétés mécaniques (dureté, module) avec l'ajout de charges minérales, elles observent souvent une diminution de la résistance à la traction et à la flexion au-delà d'un certain seuil (souvent entre 5 et 10 %), voire une fragilisation du composite due à l'agglomération des particules [7]. Nos résultats se distinguent en démontrant une amélioration continue et significative de la résistance à la flexion jusqu'à 20 % de charge, contredisant les conclusions d'études comme celles de Bogiatzidis et al. (2021) [8] qui rapportent une chute des performances avec l'ajout de déchets de construction. Cette performance supérieure suggère que la qualité de l'interface obtenue dans nos composites, favorisée par la finesse de la poudre utilisée (surface spécifique de Blaine de 5307 cm²/g) [9] et notre procédé de fabrication, est exceptionnelle et permet un transfert de contrainte particulièrement efficace [7].

Les analyses structurales ont confirmé cette bonne intégration. La spectroscopie FTIR a validé la présence des groupes fonctionnels caractéristiques [10-11], tandis que la diffraction des rayons X (DRX) a identifié les phases cristallines de calcite (CaCO₃) et de dolomite (CaMg(CO₃)₂) issues du marbre, responsables du renforcement [12-13]. La microscopie électronique à balayage (MEB) a toutefois révélé, en accord avec la

CONCLUSION GENERALE

littérature (notamment les travaux de Wang et al. (2011) [14]), qu'au-delà de 15 % de charge, l'agglomération des particules et la porosité augmentent [3]. Ce phénomène est corroboré par la mesure de densité qui stagne à 1,25 g/cm³ entre 15 % et 20 % de charge, indiquant la formation de microvides [15]. Ces observations soulignent l'importance cruciale de maîtriser la dispersion lors de la formulation.

L'étude de vieillissement accéléré a constitué un apport majeur de ce travail. Elle a mis en lumière une résistance exceptionnelle des composites aux agressions environnementales. Contrairement aux résultats de Beg et Pickering (2008) [16] qui observent une dégradation rapide des propriétés sous UV pour des composites bois-polypropylène, nos matériaux UPR/MWF ont montré une stabilité remarquable. Le vieillissement thermique à 60°C a même conduit à une amélioration de la résistance au choc, atteignant 58,86 kJ/m² après 48 heures pour le composite à 20 % de charge, un phénomène attribué à une post-réticulation de la matrice [17-18]. Sous rayonnement UV, l'effet écran des particules de marbre a protégé la matrice [19], avec une résistance au choc culminant à 46,38 kJ/m² après 24 heures d'exposition [3]. En milieux chimiques, les composites ont également démontré une bonne tenue, avec des gains de résistance au choc atteignant 111 % en milieu aqueux (H₂O) pour l'échantillon à 20 % de charge et 69,68 kJ/m² en milieu salin (NaCl). Ces résultats contrastent avec les effets de plastification et de dégradation souvent rapportés dans la littérature (comme dans les travaux de Laoubi (2009) [20] ou Espert et al. (2004) [21]). L'analyse fine des mécanismes de dégradation (hydrolyse, dissolution acide, phénomènes osmotiques) a permis de comprendre que l'effet bénéfique initial est principalement dû à la plastification de la matrice, qui augmente la ductilité [22-23], mais qu'à long terme, l'altération de l'interface finit par prédominer, comme l'ont également observé Alamri et Low (2012) [24].

En conclusion, cette thèse apporte une preuve de concept solide pour la valorisation des déchets de marbre dans les composites polymères [25-26]. Elle démontre que les composites UPR/MWF développés possèdent des propriétés mécaniques et une durabilité supérieures à celles de la résine vierge et compétitives par rapport à d'autres composites chargés décrits dans la littérature. Ils se positionnent ainsi comme des matériaux prometteurs et écoresponsables pour des applications exigeantes dans les secteurs de la construction, de l'automobile ou des biens de consommation [27-28].

Perspectives de recherche :

CONCLUSION GENERALE

Forts de ces résultats concluants, plusieurs axes de recherche future peuvent être proposés pour approfondir et valoriser ces travaux :

1. **Optimisation des interfaces** : Explorer l'effet de traitements de surface (agents de couplage comme les silanes) sur la poudre de marbre pour améliorer encore l'adhésion matrice-charge [29,30] et réduire la sensibilité à l'hydrolyse, avec pour objectif de maintenir les performances mécaniques au-delà de 15 % de charge.
2. **Étude du comportement à long terme in situ** : Mener des campagnes de vieillissement naturel sur plusieurs années pour corrélérer les résultats du vieillissement accéléré avec le comportement réel en conditions d'usage [31-32].
3. **Analyse du cycle de vie (ACV)** : Quantifier précisément les bénéfices environnementaux (bilan carbone, économie de ressources) de ces composites par rapport à des matériaux conventionnels [33,15].
4. **Développement de composites hybrides** : Étudier l'incorporation conjointe de fibres courtes (végétales ou synthétiques) et de poudre de marbre pour créer des composites hybrides aux propriétés mécaniques encore plus riches et adaptées à des cahiers des charges spécifiques [27-28].

CONCLUSION GENERALE

Références de la conclusion générale :

[1] European Commission (2022). EU Circular Economy Action Plan. Direction générale de l'environnement.

https://environment.ec.europa.eu/strategy/circular-economy_en

[2] Ellen MacArthur Foundation (2023). Circular Economy Introduction.

<https://www.ellenmacarthurfoundation.org/topics/circular-economy-introduction/overview>

[3] Baghloul, R., Babouri, L., Hebhouh, H., Boukhelf, F., & El Mendili, Y. (2024). Assessment of Mechanical Behavior and Microstructure of Unsaturated Polyester Resin Composites Reinforced with Recycled Marble Waste. *Buildings*, 14(12), 3877.

<https://doi.org/10.3390/buildings14123877>

[4] Mallick, P.K. (2007). Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing, and Design (3ème éd.). CRC Press.

<https://doi.org/10.1201/9781420005981>

[5] Nayak, S.K., & Satapathy, A. (2020). Development and characterization of polymer-based composites filled with micro-sized waste marble dust. *Polymers and Polymer Composites*, 28(8), 643-654.

<https://doi.org/10.1177/0967391120926066>

[6] Sharma, A., Choudhary, M., Agarwal, P., Biswas, S.K., Patnaik, A. (2021). Effect of micro-sized marble dust on mechanical and thermo-mechanical properties of needle-punched nonwoven jute fiber reinforced polymer composites. *Polymer Composites*, 42(5), 2337-2346.

<https://doi.org/10.1002/pc.25873>

[7] Fu, S.Y., Feng, X.Q., Lauke, B., & Mai, Y.W. (2008). Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites. *Composites Part B: Engineering*, 39(6), 933-961.

<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2008.01.002>

[8] Bogiatzidis, C., & Zoumpoulakis, L. (2021). Thermoset Polymer Matrix Composites of Epoxy, Unsaturated Polyester, and Novolac Resin Embedding Construction and Demolition Wastes powder: A Comparative Study. *Polymers*, 13(5), 737.

<https://doi.org/10.3390/polym13050737>

CONCLUSION GENERALE

[9] Babouri, L., Biskri, Y., Khadraoui, F., & El Mendili, Y. (2022). Mechanical performance and corrosion resistance of reinforced concrete with marble waste. *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 26(9), 4112–4129.

<https://doi.org/10.1080/19648189.2020.1838952>

[10] Aldas, M., Pavon, C., De La Rosa-Ramírez, H. *et al.* The Impact of Biodegradable Plastics in the Properties of Recycled Polyethylene Terephthalate. *J Polym Environ* **29**, 2686–2700 (2021).

<https://doi.org/10.1007/s10924-021-02073-x>

[11] Ekinci, A., Oksuz, M., Ates, M., & Aydin, I. (2022). Thermal and Mechanical Properties of Polypropylene/Post-consumer Poly (ethylene terephthalate) Blends: Bottle-to-Bottle recycling. *Journal of Polymer Research*, *29*, 433.

<https://doi.org/10.1007/s10965-022-03229-6>

[12] Papatzani, S. (2019). A review on the valorization of marble dust/solids or slurry: Classification, current trends and potentials. *Indian Concrete Journal*, 93, 36-54.

https://www.researchgate.net/publication/335715501_A_review_on_the_valorization_of_marble_dust_solids_or_slurry_classification_current_trends_and_potentials#:~:text=Marble%20slurry%20can%20be%20used,artefacts%20and%20architectural%20%E2%86%82nishes.

[13] El Mendili, Y., Chateigner, D., Orberger, B., Gascoin, S., Bardeau, J.-F., Petit, S., Duee, C., Le Guen, M., & Pilliere, H. (2019). Combined XRF, XRD, SEM-EDS, and Raman analyses on serpentinized harzburgite (nickel laterite mine, New Caledonia): Implications for exploration and geometallurgy. *ACS Earth and Space Chemistry*, *3*(10), 2237-2249.

<https://hal.science/hal-02380991/document>

[14] Wang, J.G., Wu, L., Zhou, J.X., Qi, X.Y., & Yi, D.L. (2011). Preparation and Characterization of Marble/Unsaturated Polyester Resin Composite Materials. *Advanced Materials Research*, 152-153, 825-828.

<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.152-153.825>

[15] Singh, T., Pattnaik, P., Shekhawat, D., Ranakoti, L., & Lendvai, L. (2023). Waste marble dust-filled sustainable polymer composite selection using a multi-criteria decision-making technique. *Arabian Journal of Chemistry*, 16(2), 104695.

<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.104695>

CONCLUSION GENERALE

[16] Beg, M.D.H. & Pickering, K.L. (2008). Accelerated weathering of unbleached and bleached kraft wood fibre reinforced polypropylene composites. *Polymer Degradation and Stability*, 93(10), 1939-1946.

<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.06.012>

[17] Hong, C., Wang, X., Pan, Z. *et al.* Curing thermodynamics and kinetics of unsaturated polyester resin with different chain length of saturated aliphatic binary carboxylic acid. *J Therm Anal Calorim* **122**, 427–436 (2015).

<https://doi.org/10.1007/s10973-015-4682-1>

[18] Ladaci, K., Bouchareb, H., & Belaadi, A. (2015). *Effet du Vieillissement et Analyse des Mécanismes du Comportement Mécanique et Tribologique d'un PEHD* [Thèse de doctorat, Université du 8 Mai 1945 - Guelma].

[https://dspace.univ-](https://dspace.univ-guelma.dz/jspui/bitstream/123456789/338/1/Th%C3%A8se%20LADACI.pdf)

[guelma.dz/jspui/bitstream/123456789/338/1/Th%C3%A8se%20LADACI.pdf](https://dspace.univ-guelma.dz/jspui/bitstream/123456789/338/1/Th%C3%A8se%20LADACI.pdf)

[19] Decker, C. (2006). Polymérisation sous rayonnement UV. *Techniques de l'Ingénieur*, Référence AM3715.

<https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/plastochimie-et-analyse-physico-chimique-42139210/polymerisation-sous-rayonnement-uv-am3044/>

[20] Laoubi, K. (2009). Etude du vieillissement d'un matériau composite en verre/polyester insaturé utilisé dans la fabrication des bateaux de pêche et de plaisance. Mémoire de magister. Université M'Hamed Bougara de Boumerdes.

<https://theses-algerie.com/2605711385673352/memoire-de-magister/universite-mhamed-bougara-boumerdes/etude-du-vieillissement-dun-materiau-composite-en-verrepolyester-insature-utilise-dans-la-fabrication-des-bateaux-de-peche-et-de-plaisance>

[21] Espert, A., Vilaplana, F., & Karlsson, S. (2004). Comparison of water absorption in natural cellulosic fibres from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, *35*(11), 1267-1276.

<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2004.04.004>

CONCLUSION GENERALE

[22] Ben Abdalah, A. (2020). *Influence du vieillissement sur l'effet mémoire des polymères / Modélisation du mécanisme de mémoire de forme* [Thèse de doctorat, HESAM Université ; Université du Centre (Sousse, Tunisie)].

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-03117959>

[23] Karmaker, A. C. (1997). Effect of water absorption on dimensional stability and impact energy of jute fibre reinforced polypropylene. *Journal of Materials Science Letters*, 16(5), 462-464.

<https://doi.org/10.1023/A:1018508209022>

[24] Alamri, H., & Low, I. M. (2012). Effect of water absorption on the mechanical properties of nano-filler reinforced epoxy nanocomposites. *Materials & Design*, 42, 214-222.

<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.05.060>

[25] Hebhouh, H., Aoun, H., Belachia, M., Houari, H., & Ghorbel, E. (2011). Use of waste marble aggregates in concrete. *Construction and Building Materials*, 25(3), 1167-1171.

<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.09.037>

[26] Abbas, Y. (2024). *Incorporation de déchets industriels dans la formulation des bétons à hautes performances à base de matériaux locaux*. Thèse de doctorat. Université 20 Aout 1955 Skikda.

<http://dspace.univ-skikda.dz:8080/server/api/core/bitstreams/c0a6c6e2-5ff8-4af2-85d3-c4de74b78c37/content>

[27] Ahmad, T., Raza, S. S., Aleem, E., Kamran, M., Manzoor, U., Makhdoom, A., Ahmad, R., & Mukhtar, S. (2017). Improvement in mechanical and thermal properties of unsaturated polyester-based hybrid composites. *Iranian Polymer Journal*, 26(7), 541-548.

<https://doi.org/10.1007/s13726-017-0520-6>

[28] Dehas, W., Guessoum, M., Douibi, A., Jofre-Reche, J. A., & Martin-Martinez, J. M. (2018). Thermal, mechanical, and viscoelastic properties of recycled poly(ethylene terephthalate) fiber-reinforced unsaturated polyester composites. *Polymer Composites*, 39(10), 3620-3628.

<https://doi.org/10.1002/pc.24119>

[29] Lendvai, L., Ronkay, F., Wang, G., Sicong Zhang, S., Guo, S., Ahlawat, V., & Singh, T. (2022). Development and characterization of composites produced from

CONCLUSION GENERALE

recycled polyethylene terephthalate and waste marble dust. *Polymer Composites*, 43(8), 5360-5369.

<https://doi.org/10.1002/pc.26669>

[30] Benmerad, C. (2009). Effet du traitement de surface sur les propriétés physico-mécaniques et thermiques des composites polyéthylènes haute densité / farine de grignon d'olive. Mémoire de magister. Université Abderrahmane Mira Béjaïa.

<https://fr.scribd.com/document/455985252/Effet-Du-Traitement-de-Surface-Sur-Les-Proprietes-Physico-mecaniques-Et-Thermiques-Des-Composites-Polyethylene-Haute-Densitefarine-de-Grignon-d-Olive>

[31] Mortaigne, B. (2005). Vieillessement Des Composites - Évolution Des Propriétés Et Modélisation. *Techniques De L'Ingénieur*.

<https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/materiaux-resistance-a-la-corrosion-et-au-vieillessement-42373210/vieillessement-des-composites-cor113/>

[32] Regazzi, A. (2013). Contribution à l'étude du vieillissement couplé thermo-hydro-mécanique de bio-composites. Thèse de doctorat. L'Ecole nationale supérieure des mines de Paris.

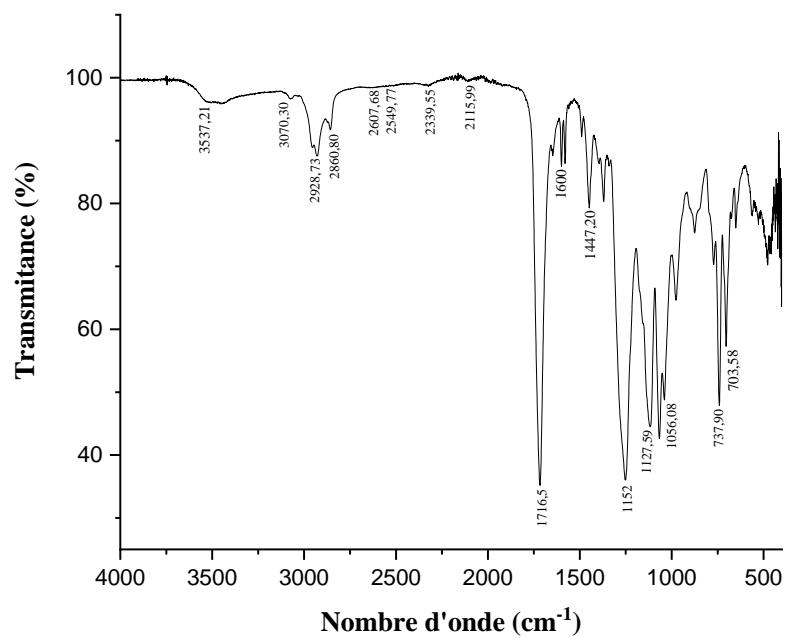
<https://pastel.hal.science/pastel-00958086/file/2013ENMP0050.pdf>

[33] Shahid, A.T., Hofmann, M.A., Silvestre, J.D. *et al.* Life Cycle Assessment of Novel Partially Bio-Based Unsaturated Polyester Resins. *J Polym Environ* **33**, 3329–3347 (2025).

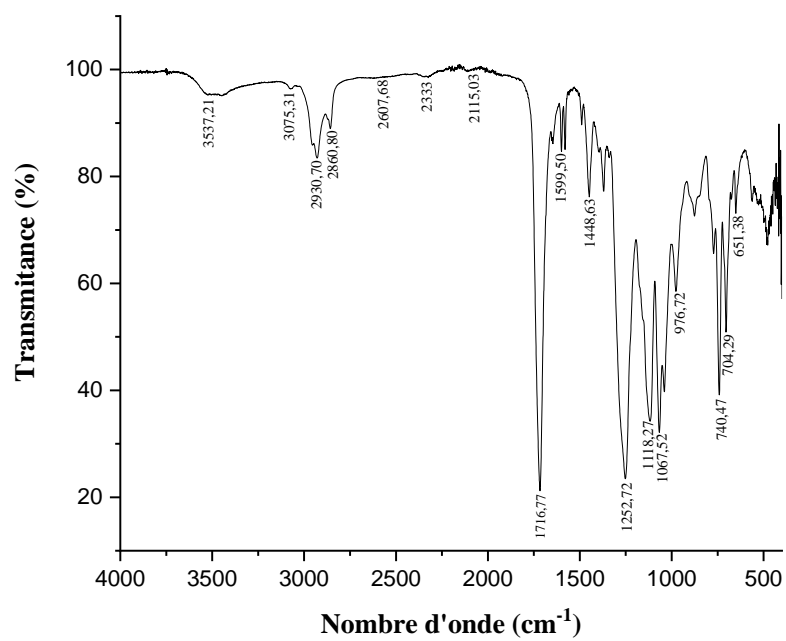
<https://doi.org/10.1007/s10924-025-03596-3>

Annexes

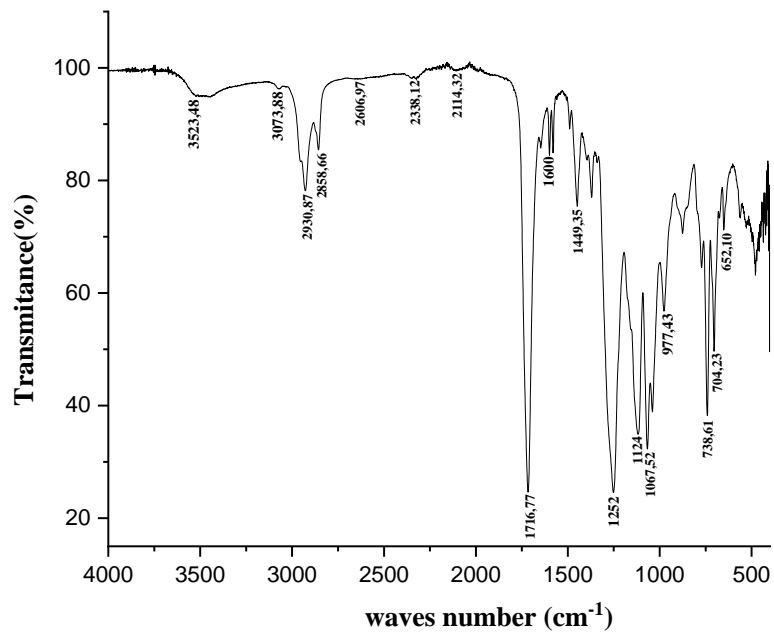
Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR :



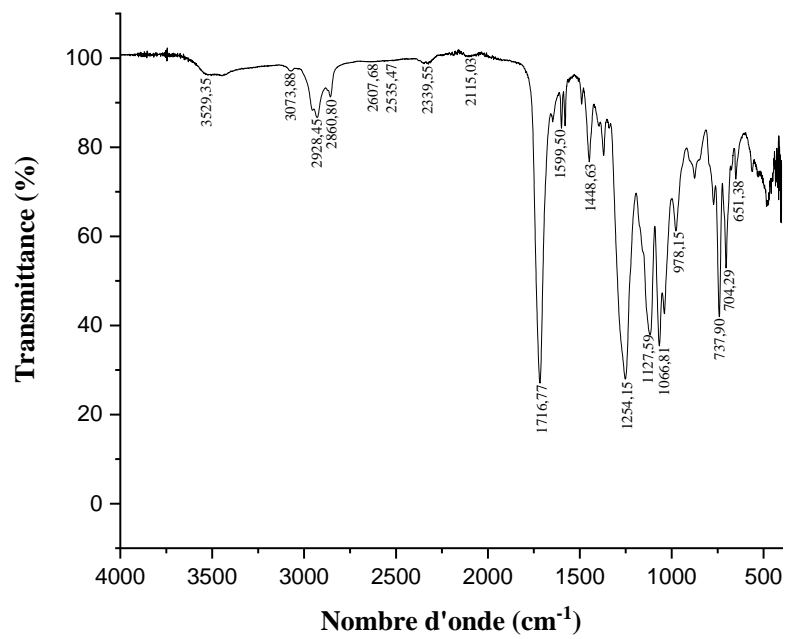
(a)



(b)



(c)







(d)

Figure 1 : Spectres infrarouge des composites UPR/MWF (a) : UPR/MWF5 (b) : UPR/MWF10 (c) : UPR/MWF15 (d) : UPR/MWF20

Article

Assessment of Mechanical Behavior and Microstructure of Unsaturated Polyester Resin Composites Reinforced with Recycled Marble Waste

Rahima Baghloul ^{1,2}, Laidi Babouri ^{2,3} , Houria Hebhoub ^{4,5} , Fouad Boukhelf ^{6,*}  and Yassine El Mendili ⁶ 

¹ Chemistry Department, Faculty of Sciences, University of 20 August 1955, Skikda 21000, Algeria; r.baghloul@univ-skikda.dz

² Anticorrosion, Matériaux, Environnement et Structures Laboratory, University of 20 August 1955, Skikda 21000, Algeria; l.babouri@enset-skikda.dz

³ Higher Normal School of Technological Teaching of Skikda, Skikda 21001, Algeria

⁴ Civil Engineering Department, Faculty of Sciences and Technologies, University of 20 August 1955, Skikda 21000, Algeria; h.hebhoub@univ-skikda.dz

⁵ LMGHU Laboratory, Department of Civil Engineering, University of 20 August 1955, Skikda 21000, Algeria

⁶ Institut de Recherche de l'ESTP, Ecole Spéciale des Travaux Publics, 28 Avenue du Président Wilson, F-94234 Cachan, France; yelmendili@estp.fr

* Correspondence: fboukhelf@estp.fr; Tel.: +33-1-78-12-30-04

Abstract: The quarrying and utilization of natural stones such as marble and granite are growing rapidly in developing countries. However, the processing, cutting, sizing, and shaping of these stones to render them functional generates huge quantities of waste and dust. These materials are often disposed of openly in the environment, and their potentially hazardous nature has negative repercussions on both the environment and human health. In this study, marble waste (MW) was used as a filler in the unsaturated polyester resin (UPR) matrix to enhance performance and characteristics while adding value to the waste and minimizing manufacturing costs. For this purpose, samples of UPR/MW composites were produced with 0, 5, 10, 15, and 20 wt.% of MW incorporated into the UPR. A full characterization that focused on the microstructure, thermal stability, and physical and mechanical properties was carried out. The results revealed that the use of 10 to 15% of MW improves mechanical performance, with increases from 17 to 26 kJ/m², 14 to 17 MPa, and 794 to 1522 GPa in impact strength, tensile strength, and elastic modulus, respectively. By introducing a 20% MW filler, the composite loses its performance, particularly Shore D hardness, and becomes very brittle. Thermogravimetric analysis (TGA) indicated significant thermal stabilization, with a delay in the start decomposition temperature of 28 °C for 20 UPR/MW compared to 0 UPR/MW. Additionally, morphological and microstructural tests, namely, FT-IR, XRD, and SEM analysis, show a microstructural change, including the formation of crystalline phases, enhancing matrix-filler interactions due to the creation of Mg-O and Ca-O chemical bonds and the forming of filler agglomeration at high introduction rates that lead to defects in the microstructure. These results confirmed the mechanical results of the UPR/MW composites.

Keywords: composite; unsaturated polyester resin; marble waste; mechanical properties; microstructure



Citation: Baghloul, R.; Babouri, L.; Hebhoub, H.; Boukhelf, F.; El Mendili, Y. Assessment of Mechanical Behavior and Microstructure of Unsaturated Polyester Resin Composites Reinforced with Recycled Marble Waste. *Buildings* **2024**, *14*, 3877. <https://doi.org/10.3390/buildings14123877>

Academic Editor: Patrick Tang

Received: 31 October 2024

Revised: 25 November 2024

Accepted: 29 November 2024

Published: 3 December 2024



Copyright: © 2024 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

As environmental concerns and sustainable development continue to grow, many researchers and industries have turned their attention to the recycling of waste materials and co-products in composite matrices. The use of waste and abandoned natural resources promotes not only sustainable development through the manufacture of innovative and sustainable products but also helps to protect the environment and recycle resources effectively [1–3].

Additionally, Algeria is one of Africa's leading producers and manufacturers of high-quality marble [4]. Marble is defined as a metamorphic rock formed from limestone exposed to heat and metamorphic pressure [5], consisting mainly of the mineral calcite (CaCO_3) and other secondary minerals, including clay minerals, micas, quartz, pyrite, iron oxides, and graphite [6]. Throughout history, marble has been used for sculptures and statues by ancient civilizations such as the Greeks and Romans. However, today's overproduction of marble results in substantial quantities of powder and sand waste during the production process. Previously, Algeria produced up to 30,000 tons of marble and granite; however, current production has fallen to 14,000 tons [7]. Approximately 70% of this production is wasted during extraction, processing, and polishing stages [8]. The continued overproduction of marble has led to a significant accumulation of powder and sand dust waste, causing environmental challenges during manufacturing, extraction, and processing operations [6,9]. Responding to this issue, researchers have recognized the potential of using marble waste as an alternative building material or as a component of composites, with notable economic and environmental benefits [10,11].

Moreover, unsaturated polyester resins (UPRs) are widely used in various sectors, such as marine, automotive, and construction infrastructure. The chemical process for UPRs involves their creation by polyesterification or progressive ionic copolymerization. The resulting UPR solution is dissolved into an unsaturated monomer and then cross-linked by radical polymerization [12]. Their primary use is driven by their specific properties, which set them apart from other polymers, especially thermosetting resins, to which unsaturated polyester resins (UPRs) belong [13]. In fact, UPRs are the most widely used resins in the composite industry, accounting for around 75% of all resins [14], owing to their excellent wettability with reinforcements and superior thermal resistance [15].

In general, reinforcements are added to enhance the characteristics of the matrix, improving its mechanical properties, thermal stabilization, and reducing the cost of the composite [3]. These reinforcements vary in nature, shape, and size and can be either mineral (such as metal, glass, boron, and ceramic) or organic (such as wood, cotton, paper, polyester, and aramid). Fibrous reinforcements, such as glass, aramids, and carbon fibers, are the most commonly used [16]. However, non-fibrous reinforcements are employed less frequently and include spherical or non-spherical particles such as hollow glass microbeads, carbon microbeads, organic microbeads (epoxy, phenolic, etc.), and minerals like mica, calcium sulfates, calcium carbonates, clay, perlite, mullite, and kaolin.

In fact, Nayak et al. [17] demonstrated the benefits of using this waste and highlighted its impact on improving the mechanical properties of polymer-based composites filled with micro-sized waste marble. Çınar et al. [18] studied the mechanical and physical properties of composites produced from polyethylene terephthalate (PET) waste and marble powder to determine the impact of both the marble ratio and particle size on the composite properties. They found that Vickers' hardness and bending values increased proportionally with higher marble ratios. Shandley et al. [19] investigated the variation in mechanical properties according to the filler content of unsaturated polyester resin developed and reinforced with marble powder to produce climbing holds. Tensile tests revealed that samples reinforced with marble powder required higher energy to break and that strain was substantially improved. Moreover, it was noted that the higher the marble content, the greater the impact loads.

Nayak et al. [20] examined the potential for developing a novel class of particle-reinforced polyester composites using waste marble as fillers in three different sizes (58, 110, and 155 mm) and with fillers in different weight proportions (0, 8, 16, 24, 32, and 40 wt.%). This study demonstrated that polyester-based composites containing micro-sized marble dust could be successfully manufactured using the solution casting technique, achieving notable improvements in compressive strength and impact load values. Both the filler content and the average particle size significantly impacted the mechanical properties of the composites.

Doan et al. [21] evaluated the potential of stone powders used as a filler in composite materials based on an unsaturated polyester resin matrix, where samples were prepared containing different filler contents (50, 55, 60, and 65 wt.%). The authors found that the bending and tensile strength of the composites increased consistently with higher stone powder content. Consequently, the hardness of the composites improved by up to 80% for those containing MW, making them an economical material while addressing waste reduction.

Niveen Jamal Abdulkader et al. [22] prepared polyester-based composite materials reinforced with low-cost industrial waste at weight fractions of powder content ranging from 1, 3, 5, 7, and 9 wt.% of marble particles using a manual technique. The results showed that composite materials reinforced with marble particles exhibited greater hardness, bending, and tensile strength compared to the base matrix. Additionally, the impact energy for the developed composite materials increased with the addition of more marble waste. The results indicated that the optimal marble waste content was 9 wt.%. The marble waste was well distributed within the matrix, and the results showed that ground marble powders enhanced the hardness of polyester composites by around 80%. The improvement was also affected by the particle size of the marble waste filler, with finer particle sizes yielding the greatest improvements.

Kumar et al. [23] studied the effects of marble dust particles treated with silane and untreated marble dust particles on the physical, mechanical, and thermomechanical properties of dental composites. It was found that marble dust particles treated with 9 wt.% silane exhibited superior mechanical properties, including peak hardness (96 HV), compressive strength (296 MPa), and flexural strength (80 MPa). Furthermore, the mechanical properties of the dental composite were improved by the addition of a marble filler and silane treatment. The dynamic mechanical properties and thermal degradation temperature also increased as the marble dust content rose. Awad et al. [24] investigated the effect of different particle sizes and weight percentages of marble dust particles on the thermal and mechanical properties when used as reinforcements in a polypropylene (PP) matrix composite. They found that the addition of marble dust to the PP matrix increased flexural strength by up to 40 wt.%. Beyond this percentage, particle agglomeration and a reduction in flexural strength were observed. Additionally, compressive strength increased with marble content, whereas the flexural strength of PP composites diminished with increasing particle size. Finally, the hardness of PP composites was significantly enhanced by the incorporation of marble dust particles.

Awad et al. [25] studied the combined effects of particle size and content of marble and granite dust on the physical and mechanical properties of high-density polyethylene (HDPE). Their findings revealed that mixing HDPE with marble and granite dust resulted in enhanced yield strength, hardness, and compressive strength, particularly when finer particle sizes were utilized.

In addition, Lendvai et al. [26] manufactured a recycled PET-based composite (r-PET) reinforced with marble dust (MD) and analyzed the microstructural and thermal properties of the composite. Their findings included a higher crystallization temperature with the incorporation of MD, as well as a slight increase in thermal stability with Thermal Gravitimetric Analysis and an improvement in stiffness across the temperature range studied for MD-filled composites compared with pure r-PET, as shown by Dynamic Mechanical Analysis (DMA). Also, Singh et al. [27] optimized a polymer composite based on polylactic acid (PLA) and recycled polyethylene terephthalate (r-PET) containing 0, 5, 10, and 20 wt.% of marble dust. It was found that flexural strength improved with the addition of MD, while tensile and impact strength deteriorated with the addition of MD. In addition, a multicriteria decision-making (MCDM) technique was presented to optimize the optimal composition. It was concluded that the best rate of MD additions was 10%. Furthermore, Sharma et al. [28] examined the effect of adding MD as a filler in polymer composites reinforced with both non-woven and needled jute fibers. Improvements in mechanical

properties were observed, except for tensile strength, which showed a proportional decrease with increasing filler content.

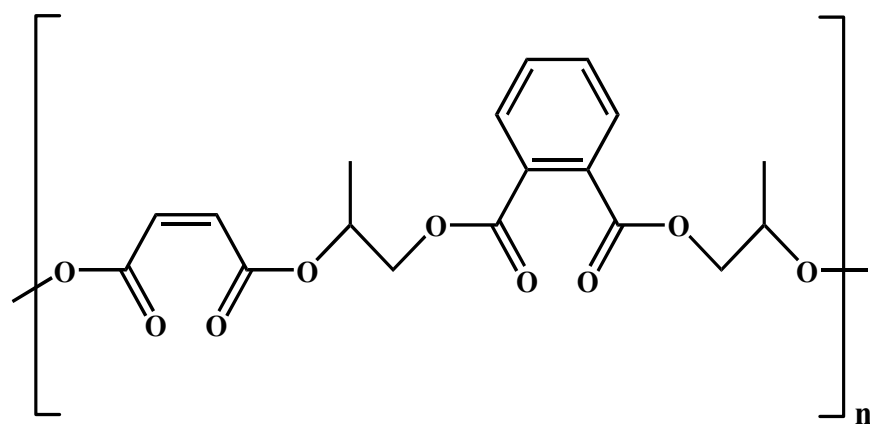
Very recently, Zhang et al. [29] developed a new cured hybrid UPR composite for crack repair in asphalt pavements. The UPR composite developed features such as excellent workability, less temperature sensitivity, with moderate processing time and rapid strength increase after repair. The composites developed features such as direct tensile strengths of up to 19 MPa and favorable durability with only 2–4% performance degradation. They concluded that UPR-based composites offer properties similar to those of an epoxy resin-based sealant, while costing half as much.

A promising way to address the requirements of sustainable material is the use of solid waste as a filler incorporated in the matrix of composite. The use of marble waste can be expected to avoid problems enhancing mechanical properties. To be precise, the marble waste incorporated in the UPR matrix is both beneficial to environmental protection and economic development while keeping/improving the mechanical, thermal, and microstructure performance of the composite. This research has enriched the database on mechanical properties, thermal stability, and their relationship with the microstructure. For this purpose, five composites, containing 0, 5, 10, 15, and 20 wt.% of marble waste, have been fabricated and tested for their microstructure (X-Ray Diffraction, Infrared Spectroscopy, and Thermogravimetric Analysis), physical (density), mechanical (tensile strength, Young's modulus, and hardened and impact strength).

2. Materials and Methods

2.1. Raw Materials

The resin used in this study was a thixotropic, pre-accelerated, medium-viscosity thermosetting Ortho phthalic-based unsaturated polyester resin (UPR), "TP200TICO", manufactured by Turquoise Polyester Resin Chemistry San. Tic. Ltd. (İzmir, Turkey). Figure 1 illustrates the chemical formula of the UPR as reported in [30]. The curing of this resin was carried out using a solution of methyl ethyl ketone peroxide (PMEC dissolved in dimethyl phthalate), type "BUTANOX M-50". The physical characteristics of the UPR and PMEC are provided in Table 1 [31,32]. Notably, the UPR and PMEC have comparable densities ranging between 1.08 and 1.18, but their viscosities differ by a factor of 1000, which enables rheological adjustments in the fresh state and ensures good structural homogeneity after curing. The mechanical, thermal, and electrical properties of the resin used are shown in Table 2. Its compressive strength and elastic modulus are 80 MPa and 2G Pa, respectively. For thermal and electrical conductivity, the values are 0.28 W/m·K and 3.7 mS/cm, respectively.



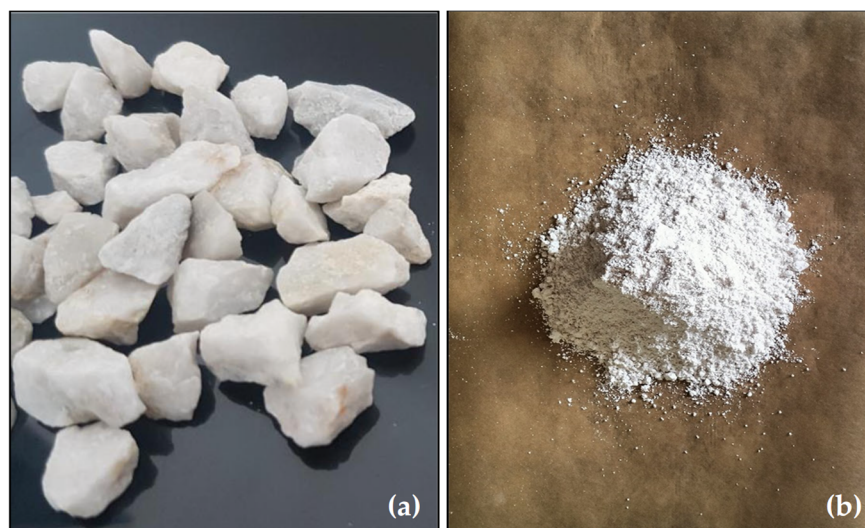
2-((Z)-3-(methoxycarbonyl)acryloyloxy)propyl 2-methoxypropyl phthalate

Figure 1. Chemical formula of UPR.

Table 1. Characteristics of the UPR and P MEC.

| Characteristic | UPR | P MEC Catalyst |
|---------------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| Gross formula | | $C_8H_{18}O_6$ |
| Appearance | Liquid | Clear, colorless liquid |
| Color | Pale blue | Transparent |
| Odor | Odor of styrene | / |
| Flash point ($^{\circ}C$) | $23 < T < 60$ | / |
| Solubility (s) | Insoluble in water | / |
| Viscosity (mPa·s) | 1800–2500 at 25 $^{\circ}C$ | 24 at 20 $^{\circ}C$ |
| Specific gravity (-) | 1.17 | / |
| Density (g/cm^3) | 1.0852 | 1.180 |
| Total active oxygen | / | 8.8–9.0% |
| Compressive strength (MPa) | 80 | / |
| Elastic modulus (GPa) | 2 | / |
| Electrical conductivity (mS/cm) | 3.7 | / |
| Thermal conductivity (W/m·K) | 0.28 | / |

The UPR matrix was reinforced with a mineral filler derived from marble waste (MW), with a particle size of less than 80 μm , as shown in Figure 2a,b. The MW was sourced from the CHATT/FIL-FILA marble quarry, located about 25 km east of Skikda City, Algeria. Prior to use, the MW underwent treatment to ensure good homogenization with the UPR. Crushing of the MW was performed using a ball mill with a capacity of 10 kg. Details of its chemical composition and physical properties are provided in Table 2. Notably, MW is rich in calcium oxide (CaO), with content of more than 56%. It also exhibits significant fineness, expressed by the Specific Surface of Blaine (SSB) value of 5307 cm^2/g , and a high density of 2.79. The mineralogical composition of marble is mainly dominated by calcite, which is soft, highly stable, and combines very well with resins. Calcite makes up a major part of marble, with a minor substitution of Ca by Mg, resulting in a harder and slightly more abrasive mineral, namely, dolomite, as highlighted by Babouri et al. [33].

**Figure 2.** (a) Coarse aggregates from marble waste, and (b) MW filler $< 80 \mu m$.**Table 2.** Physical and chemical properties of MW filler.

| Chemical Composition (%) | |
|------------------------------|-------|
| Silicon dioxide (SiO_2) | 0.73 |
| Aluminum oxide (Al_2O_3) | 0.23 |
| Ferric oxide (Fe_2O_3) | 0.15 |
| Calcium oxide (CaO) | 56.01 |
| Magnesium oxide (MgO) | 1.96 |

Table 2. Cont.

| Chemical Composition (%) | |
|------------------------------------|-------|
| Sodium oxide (Na ₂ O) | 0.43 |
| Potassium oxide (K ₂ O) | 0.01 |
| Sulfur trioxide (SO ₃) | 0.01 |
| Chloride (Cl ⁻) | 0.12 |
| Loss on ignition | 40.35 |
| Physical Properties | |
| SSB (cm ² /g) | 5307 |
| Density (g/cm ³) | 2.79 |

2.2. Materials

The samples were prepared as detailed in Figure 3. Initially, the UPR matrix was thoroughly mixed by hand using a manual mixing tool, with the MW reinforcement added in concentrations ranging from 0% to 20 wt.% of the UPR, with a stepwise variation of 5%. Subsequently, the PEMC catalyst, at 2% by weight of the UPR, was added and gently mixed until the mixture was uniformly homogenized. After mixing, the final mixture was poured into a pre-prepared wood mold, placed on a Teflon-coated glass plate measuring 113.6 × 173.6 × 4 mm³. The samples were left to cure at room temperature for 24 h before being demolded and then placed in the oven for post-curing at 40 °C for 16 h, according to the recommendations of Perrot et al. [14,34].

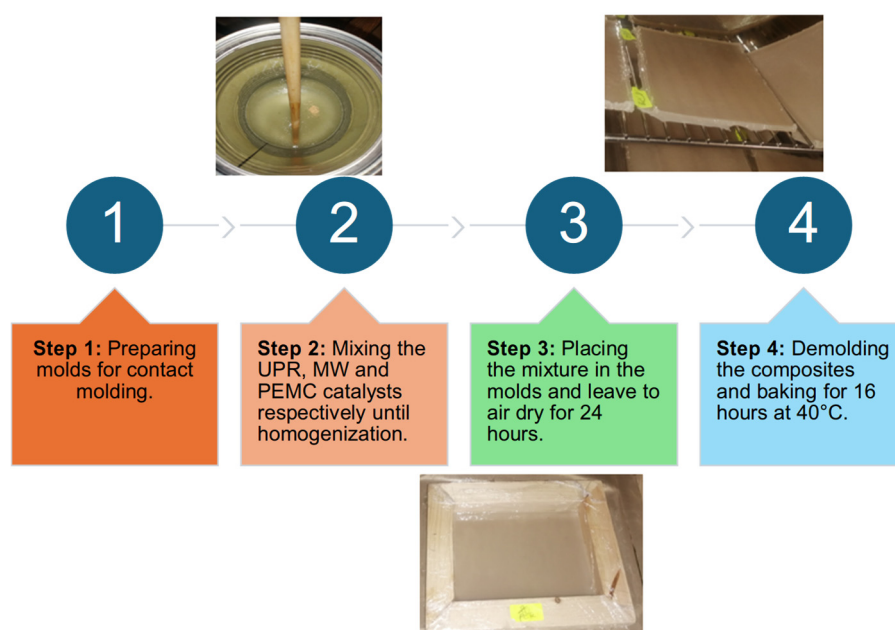


Figure 3. Protocol of UPR/MW composite preparation.

2.3. Methods

2.3.1. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)

FT-IR analysis was carried out on three powder samples of the composite studied using a Perkin Elmer Spectrum One Fourier Transform IR spectrometer (Oshawa, ON, Canada). Additionally, the developed composites were analyzed using a SHIMADZU IR Spirit Spectrum One (Noisiel, France). This device is operated through a microcomputer menu in the Spectrum data acquisition software known as Spectrum™ 10 software [35], allowing the recording of mid-infrared spectra depending on the source/separator/detector combination used. It covers a total range from 4500 to 400 cm⁻¹ with an ideal resolution step of 0.5 cm⁻¹ following the ASTM E168-16 standard [36] and ASTM E1252-98 standard [37].

2.3.2. Scanning Electron Microscopy (SEM)

SEM imaging was conducted using the JOEL Neoscop scanning electron microscope. This investigation facilitated the study of sample surface morphology and characterization of the microstructure, specifically focusing on the filler/matrix interface of the composites.

2.3.3. X-Ray Diffraction Analysis (XRD)

XRD analysis was performed on three powder samples of the composites studied using a BURKER D8 Advance diffractometer. The sample was irradiated with a copper metal anticathode ($\lambda_{\text{Cu K}\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$), and the 2θ angle ranged from 10° to 90° with a step size of 0.020° . This technique allows for the determination of structural properties, crystal parameters, and the identification of different phases present in the sample. Two software packages were used for analysis. The first one is X'pert HighScore Plus, which identifies peaks in each alloy spectrum, and the second one is PDF2, which identifies phases using its extensive database of crystallographic information. These analyses provide insights into the composition and crystalline structure of the materials studied, aiding in understanding their properties and potential applications.

2.3.4. Thermogravimetric Analysis (TGA)

TGA was carried out on three samples of around 100 mg of powder for each composite studied. The instrument used was TA Instruments' SDT Q600, in accordance with ASTM E1131-08 [38]. This apparatus includes a sealed chamber for controlling the sample atmosphere, where nitrogen gas is injected at a flow rate of 100 mL/min. It features an oven for precise temperature control, a microbalance for measuring sample weight, a thermocouple to monitor temperature, and a computer for data control and recording. During the analysis, the temperature was ramped up from room temperature to 525°C at a constant rate of $20^\circ\text{C}/\text{min}$ [39]. This measurement was performed to investigate the thermal stability of the samples, providing insights into their decomposition temperatures and weight loss characteristics under controlled conditions.

2.3.5. Density

Density measurement tests were carried out on three samples of composites studied according to the NF EN ISO 1183-1 standard [40]. These samples were cut from the samples curing in the mold using a diamond disk under a water jet. The samples tested measure $115 \times 20 \times 4 \text{ mm}^3$. The density (d) can be obtained by Equation (1):

$$d = \frac{w_a \times \rho_{fl}}{w_a - w_{fl}} + 0.0012 \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right) \quad (1)$$

where w_a , w_{fl} are the mass of the sample weighted in air (g) and in fluid, respectively. ρ_{fl} is the density of the emersion liquid (g/cm^3), and 0.0012 corresponds to the density of air in normal conditions.

2.3.6. Charpy Test

The Charpy tests were conducted on three samples of composites studied, using a CEAST Resil Impactor machine with a manual fracture, employing standardized specimens measuring $65 \times 15 \times 4 \text{ mm}^3$, obtained from plate samples elaborated. These specimens were cut using a diamond disk under a water jet, following the ASTM D256 [41]. The Charpy impact test involves applying mechanical stress at high speed and energy deformation, causing the sample to fracture within a fraction of a second. This test is crucial for evaluating the brittleness of a specimen-material combination under specific experimental conditions. Brittleness in this context is characterized more by low elongation rather than low fracture energy [42]. The impact strength (Charpy impact strength) is typically determined by measuring the energy absorbed by the specimen during a fracture. This energy

absorption is directly related to the material's toughness and resistance to sudden impact. The impact strength is given by Equation (2) [43]:

$$IS = \frac{\theta}{h \times b} \quad (2)$$

where IS, h, b, and θ are the impact strength (KJ/m²), the sample thickness (m), the sample width (m), and the impact energy (KJ), respectively.

2.3.7. Tensile Strength Test

The tensile tests were conducted on three samples of composites studied measuring 115 × 20 × 4 mm³ and using a Zwick/Roell Z010 machine type BT1-FB010TN.D30. A displacement sensor (extensometer) was connected to a data acquisition unit to simultaneously record displacement and load data. The tensile samples were tested under standard temperatures and pressure conditions following the ASTM D885 standard [44]. During the tests, the rate of displacement was maintained at 2 mm/min. This controlled testing speed ensures consistent and accurate measurements of tensile properties such as ultimate tensile strength, yield strength, and elongation at break. These parameters provide essential insights into the mechanical behavior and performance of the material under tension. The tensile strength and strain are given by Equation (3) and Equation (4), respectively:

$$Rr = \frac{Fr}{S_0} \quad (3)$$

$$A\% = \frac{L_u - L_0}{L_0} \times 100 \quad (4)$$

where Rr, Fr, and S₀ are the stress at break (MPa), the load at break (N), and the initial section (mm²), respectively. And A%, L_u and L₀ are the strain (%), the ultimate length after break (mm), and the initial length (mm), respectively.

2.3.8. Hardness Test

The hardness test is employed to measure the indentation caused by applying a steel ball or diamond cone under a standard load. Different sizes of indenters are used depending on the hardness range being tested. Hardness is a complex property that reflects a material's resistance to deformation. The testing methods are typically adaptations of those originally developed for testing metals, following the ASTM D-2240 [45].

In our study, the hardness tests were conducted on three samples of composites studied with a thickness of 4 mm by using a Shore D Durometer. This instrument measures the depth of penetration of a sharp point into the material under a specified spring force. The displacement of the indenter is read on a scale graduated from 0 to 100, where 100 corresponds to zero penetration (maximum hardness), and 0 corresponds to the maximum penetration allowed by the instrument (minimum hardness). This measurement provides valuable insights into the material's hardness characteristics, which are crucial for assessing its suitability for various applications.

3. Results

3.1. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)

The FTIR results for the UPR are shown in Figure 4a. The FTIR spectrum shows a broad band characteristic of hydroxyl group O-H stretching vibrations between 3600 and 3400 cm⁻¹ wavenumbers. The stretching vibrations of aromatic C-H are observed between 3090 and 3000 cm⁻¹, while those of aliphatic C-H are detected between 2607 and 2535 cm⁻¹, approximately. In addition, a strong band is observed around 1736 cm⁻¹ wavenumbers and is characteristic of the carbonyl group C=O of the polyester [46–48], while the vibration bands of the aromatic ring are located around 1630, 1494, and 1450 cm⁻¹. The region between 1400 and 1000 cm⁻¹ is particularly complex because it is rich in bands

and contains the deformation vibration of the polyester C-O bond [47,49]. According to the literature, the band at 872 cm^{-1} corresponds to para-disubstituted benzene stretching [50], while the peak at 700 cm^{-1} can be attributed to out-of-plane bending of the aromatic ring [46].

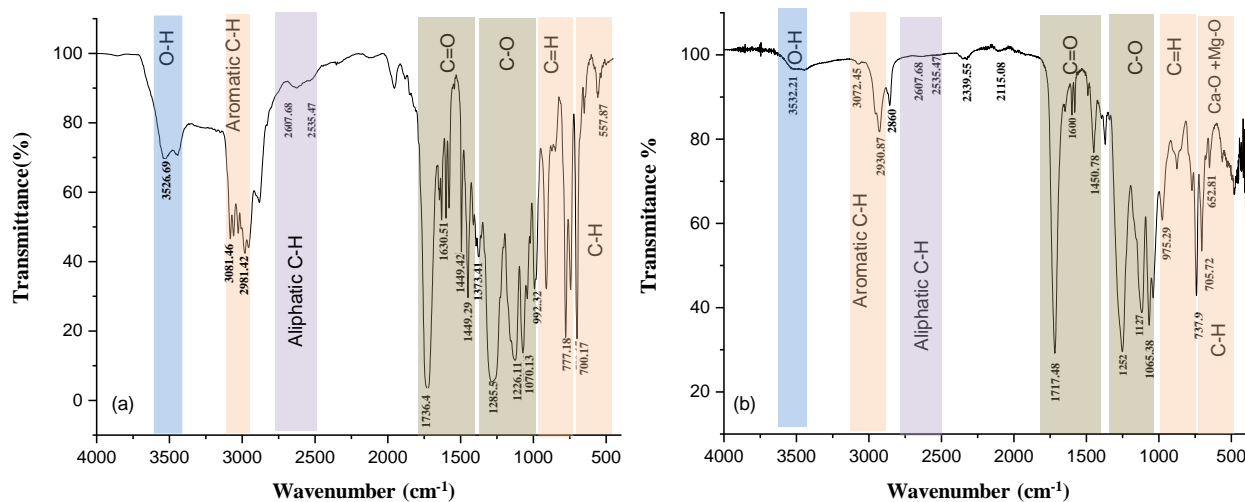


Figure 4. IR Spectra of (a) UPR and (b) UPR/MW composites.

Regarding UPR/MW composites, their FTIR results are illustrated in Figure 4b. All spectra of the UPR/MW composites are similar, for all MW rates. Indeed, all spectra of UPR/MW composites are similar to those of pure UPRs, with the exception of an attenuation of all peaks between 3600 and 750 cm^{-1} . This attenuation can be explained by the replacement of pure UPRs by MW. According to the literature, marble displays no peaks in this region between 4000 and 1600 cm^{-1} [26]. Moreover, a few additional peaks are present in the region between 750 and 400 cm^{-1} related to Ca-O and Mg-O bonding. This is due to the presence of MW particles in the composites. These peaks correspond to magnesium oxide and carbonates as shown by Khan et al. [51]. The presence of magnesium oxide and carbonates is confirmed by the X-ray diffraction results presented in Section 3.3, which show the presence of calcite (CaCO_3) and dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$).

3.2. Scanning Electron Microscopy (SEM)

SEM images of the UPR and UPR/MW composites are presented in Figure 5. These images were taken to investigate the microstructure and morphology of the UPR matrix. The results illustrate the effective dispersion of marble particles within the matrix. The use of smaller fillers has improved their distribution in the polymer matrix, consequently enhancing the mechanical properties of these materials [52]. Additionally, the images reveal the presence of voids, which result from the evolution of volatile gases during the composite manufacturing and curing process [53]. Indeed, the gas released during the manufacture of UPR composites is mainly styrene [54], which results from the chemical reaction between the unsaturated polyester resin and the catalyst used as a diluent. The latter not only helps mixing before curing, but also contributes to polymerization while the resin is curing. The gas generated often remains confined within the matrix as an air bubble, forming unconnected pores [55]. As a result, mechanical properties are highly dependent on the defects and pores present in the microstructure. In the literature, two widely used solutions are available to overcome the problem of void formation. The first is to use resin transfer molding technologies. The second is vacuum vibrocompression. These solutions allow all air bubbles to be removed, thus improving mechanical properties [56,57].

As demonstrated by the SEM images, porosity is observed and increases as the MW rate increases. Large pores can also be seen in the 20 UPR/MW matrix in the first image without magnification (bottom left). These voids have impacted the structural integrity of the samples, contributing to reduced mechanical properties [58]. When MW is excessively

used, weakly polar ester groups that adsorb on the surface of the MW particles may decrease, leading to poor dispersion and the potential aggregation of MW particles [59]. SEM analysis reveals filler agglomeration, which becomes more pronounced. For the 20 UPR/MW point of view, noticeable areas of coarse agglomeration are observed, which led to bad filler dispersion. Decoherions at the interface between the matrix and these agglomerates appear more pronounced as the agglomerate size increases [60].

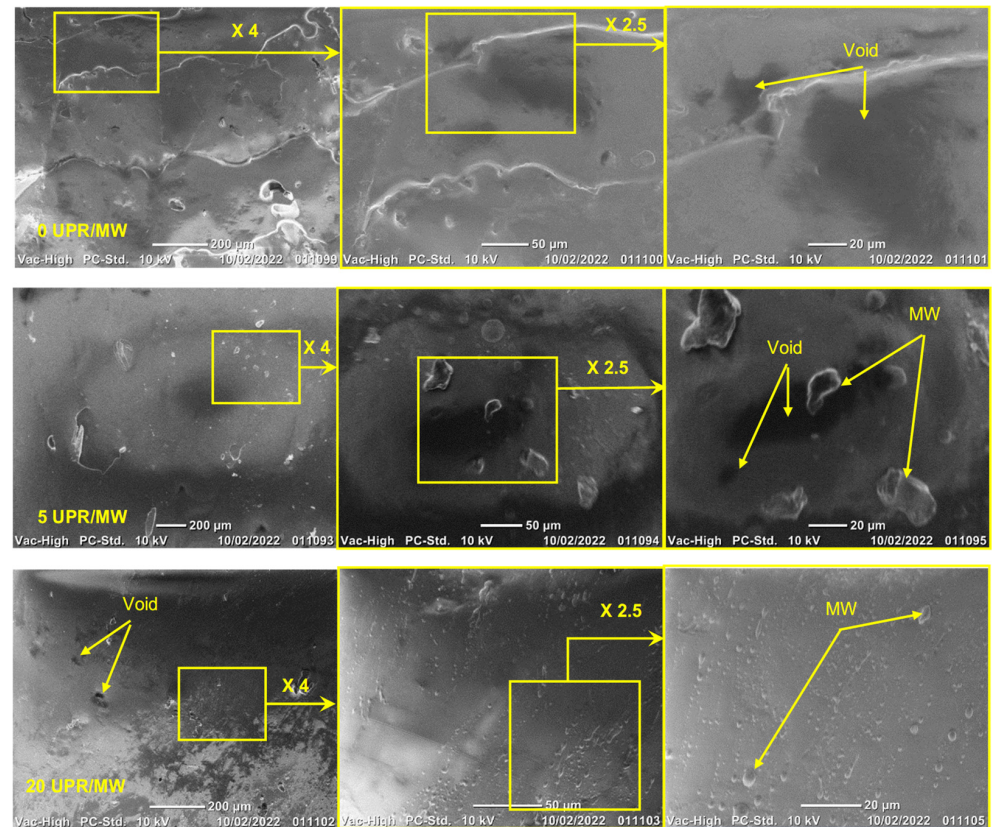


Figure 5. SEM images of the microstructure of composites: 0 UPR/MW, 5 UPR/MW, and 20 UPR/MW.

The agglomeration of fillers constitutes a major challenge associated with the incorporation of fillers in UPR-based matrices [61]. As shown in Figure 6, agglomeration leads to defect site formation and weakens the connection between the filler and the matrix [61,62], and the weakening effect is particularly distinct with high MW content. More specifically, compared to the control group, the MW-modified group (i.e., 20 UPR/MW) showed a drop in mechanical strength, notably the Shore D hardness presented in Section 3.8.

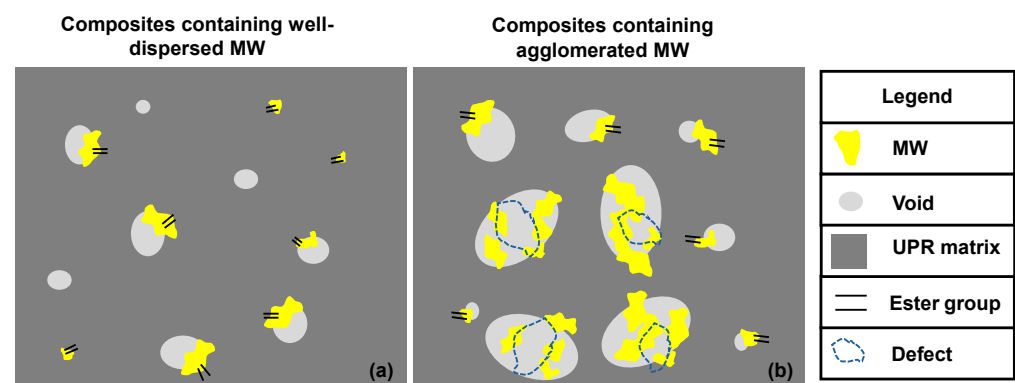


Figure 6. Schematic diagram of microstructure in MW modified containing (a) well-dispersed MW and (b) agglomerated MW.

3.3. X-Ray Diffraction Analysis (XRD)

Figure 7 presents the XRD patterns of the composites studied. The analysis reveals both amorphous and crystalline phases within the composites. The amorphous phases originate from the UPR matrix, as evidenced by a broad peak centered at 12° , which is typical of organic polymers and indicative of the amorphous nature of the resin [63]. This peak reflects the disordered arrangement of polymer chains, contributing to the resin's inherent flexibility and impact resistance.

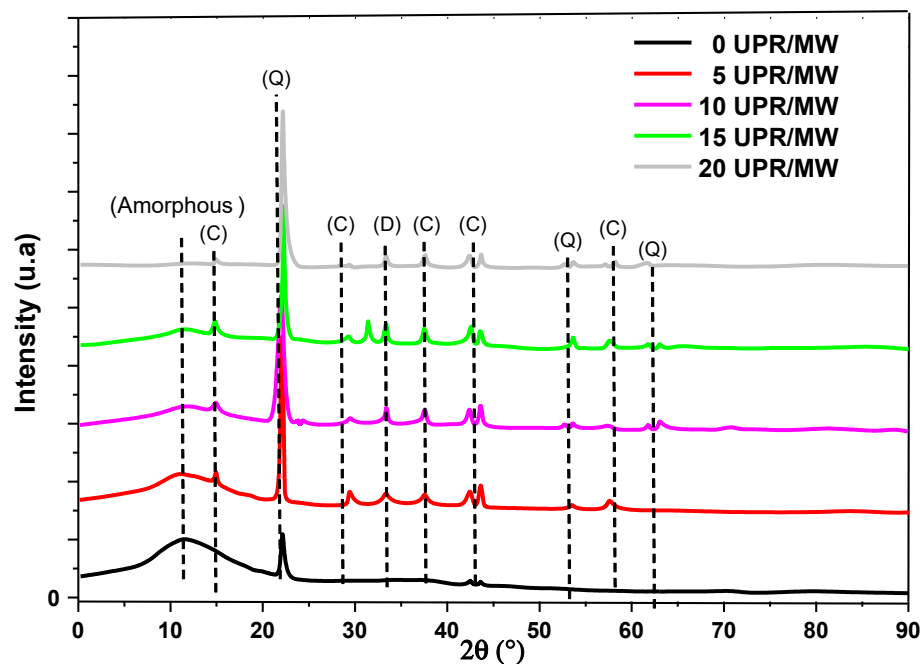


Figure 7. XRD results of composites studied: Q (Quartz: SiO_2), C (Calcite: CaCO_3), and D (Dolomite: $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$).

The dominance of calcite in the MW composition plays a critical role in the composite's mechanical and thermal performance. Calcite, known for its high compressive strength, provides a solid framework that distributes applied stress more effectively within the matrix. This is particularly evident in the increased tensile and impact strength of the composites with higher MW content. Dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) [6,64], with its harder and slightly more abrasive nature, complements calcite by further reinforcing the composite and contributing to its wear resistance.

The introduction of crystalline phases such as calcite and dolomite also positively impacts the thermal stability of the composite, as evidenced by the TGA results (Section 3.4). These minerals resist thermal decomposition at higher temperatures, contributing to the observed increase in decomposition temperatures and thermal stability. The XRD results provide direct evidence of these thermally stable phases and their role in enhancing the composite's resistance to thermal degradation.

The XRD patterns also reveal that the crystalline phases introduced by MW fillers integrate well with the UPR matrix, suggesting strong interfacial bonding. This interfacial cohesion is essential for efficient load transfer from the matrix to the filler, thereby improving the composite's overall mechanical performance. However, at higher MW content, the potential for particle aggregation may disrupt the uniformity of the matrix–filler interface, leading to localized stress concentrations and a possible decline in mechanical properties.

3.4. Thermogravimetric Analysis (TGA)

The TGA results and its derivative dTG for the UPR and UPR/MW composite samples are presented in Figure 8. Based on dTG curves, two distinct mass loss stages were revealed in agreement with confirmation from the literature [62]. The first stage is observed between

110 and 250 °C and generally associated with the loss of water molecules trapped in the pores. In the first stage, the composites show a mass loss of 4.2%, 3.19%, 2.57%, 2.88%, and 3.76% corresponding to 0 UPR/MW, 5 UPR/MW, 10 UPR/MW, 15 UPR/MW, and 20 UPR/MW, respectively. These results are in excellent agreement with those of the SEM images, which revealed the problems associated with the agglomeration effect and the low dispersion of MW fillers in the UPR matrix. The second stage occurs between 275 and 475 °C and corresponds to the loss of mass related to the decomposition of UPR polymers [65,66]. In addition, the percentage of residues increases proportionally with increasing MW filler content [67].

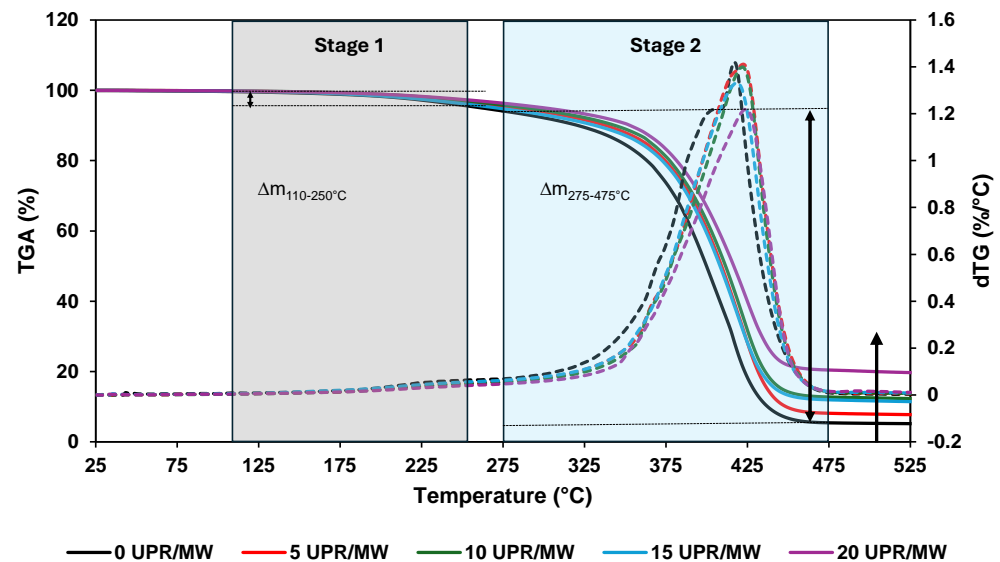


Figure 8. Thermogravimetric analysis of UPR/MW composites studied: TGA in continuous line, and dTG in dashed line.

For UPR/MW composites, the delay in decomposition temperatures can be explained by the fact that the MW crystalline phases generally decompose around 650–800 °C, releasing carbon dioxide (CO₂) from the calcite phase (CaCO₃) [66,67]. In the second stage, the composites show a mass loss of 90.37%, 88.73%, 84.36%, 84.32%, and 77.5% corresponding to 0 UPR/MW, 5 UPR/MW, 10 UPR/MW, 15 UPR/MW, and 20 UPR/MW, respectively. These results are in concordance with the MW filler rate. Table 3 provides details of the start temperature of decomposition (T_{d_0}), the final temperature of decomposition (T_{d_f}), and the temperature corresponding to the maximum decomposition ($T_{d_{max}}$) of the studied composites. The results show that the T_{d_0} and $T_{d_{max}}$ values increase with MW filler concentration, reflecting their thermal stability by delaying the decomposition start temperature by 28 °C for 20 UPR/MW compared with 0 UPR/MW. This indicates that the incorporation of MW fillers has an effect on the thermal stability of UPR/MW composites, as demonstrated by Lendvai et al. [26].

Table 3. T_{d_0} , $T_{d_{max}}$ and T_{d_f} of UPR/MW composites studied.

| Composite | 0 UPR/MW | 5 UPR/MW | 10 UPR/MW | 15 UPR/MW | 20 UPR/MW |
|-----------------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| T_{d_0} | 209 | 216 | 218 | 222 | 227 |
| $T_{d_{max}}$ | 417 | 422 | 422 | 423 | 424 |
| $T_{d_{final}}$ | 473 | 473 | 474 | 476 | 479 |

3.5. Density

Figure 9 shows the density values for UPR/MW composites. Density values increase with MW content, reaching 12.8% between 0 UPR/MW and 15 UPR/MW. This can be attributed to the MW density, which tends towards 2.79 g/cm³ as shown in Table 2. Further-

more, the 20 UPR/MW composites have approximately the same value as 15 UPR/MW. This can be explained by the agglomeration of fillers creating pores as observed by the SEM images presented in Section 3.2. However, this behavior gives an indication of the optimum incorporation rate, which is around 10 and 15% MW fillers, as demonstrated by Singh et al. [27]. Indeed, higher densities can improve mechanical properties and provide specific advantages in terms of durability and performance in different applications [68].

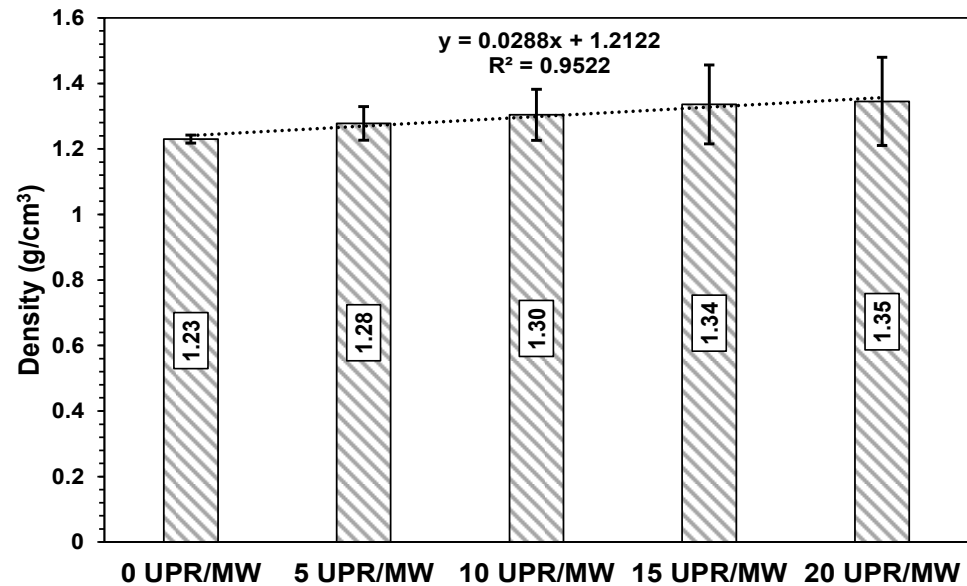


Figure 9. Density values of composites studied.

3.6. Charpy Test

Figure 10 shows the impact strength results, highlighting the positive effect of adding MW fillers. An initial decrease in impact resistance is observed at 5 UPR/MW; however, beyond this point, impact strength increases with the MW content, reaching a maximum of 40.6 KJ/m² for 20 UPR/MW. This improvement can be attributed to the enhanced cohesion between the matrix and the filler, which promotes better energy absorption during impact [69].

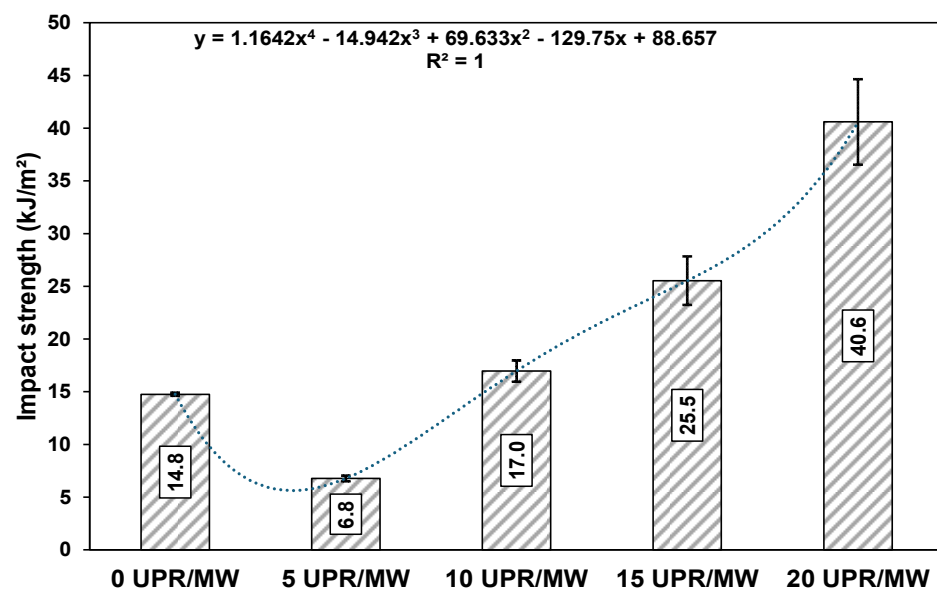


Figure 10. Impact strength results of UPR/MW composites.

In addition, the steady increase in impact strength with higher MW filler content suggests that the material benefits from improved interfacial adhesion, as demonstrated by FTIR analysis, which confirms chemical bonding between the matrix and the filler. This bonding likely compensates for potential defects caused by filler agglomeration at higher introduction rates.

Contrary to findings in the literature, which indicate that high MW filler content can negatively impact strength due to agglomeration and reduced stress transfer efficiency [17], the results of this study suggest that UPR/MW composites maintain effective stress transfer even at elevated MW levels. This behavior could be attributed to optimized processing conditions or the unique properties of the MW filler used, which mitigate the detrimental effects of agglomeration.

3.7. Tensile Strength Test

Figure 11 presents the tensile strength results, showing that the addition of MW fillers significantly enhances the tensile strength, reaching an optimum value of 18.5 MPa for the 20 UPR/MW composite. These results align with those obtained for impact strength and are consistent with findings in the literature [70]. This improvement can be attributed to the chemical bonding between the matrix and filler, as confirmed by FTIR analysis, which enhances stress transfer and contributes to higher tensile strength.

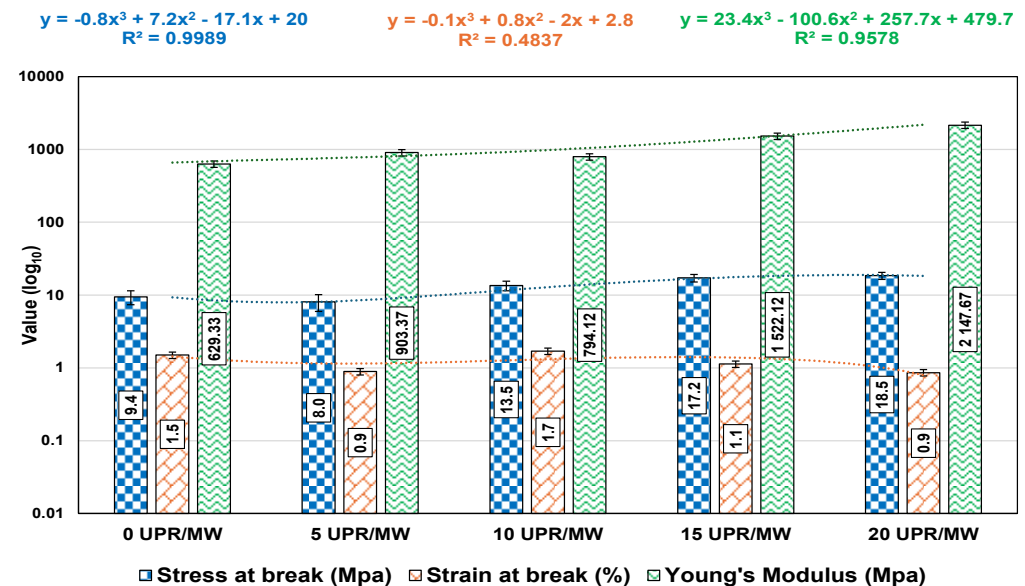


Figure 11. Mechanical results of composites studied.

From the perspective of elastic behavior, a high MW content reduces ductility while improving yield strength. Specifically, the 20 UPR/MW composite demonstrates a higher Young's modulus and reduced strain compared to other formulations, indicating increased brittleness. This trade-off highlights the influence of the MW filler on the mechanical behavior of the composite, with higher filler content leading to greater stiffness at the expense of flexibility.

Notably, the optimal MW filler content, identified as being between 10% and 15%, achieves a balance between improving the elastic modulus and maintaining sufficient ductility. This suggests that the careful optimization of MW filler levels can result in composites with superior mechanical properties, suitable for applications requiring both strength and resilience.

3.8. Hardened Test

Figure 12 illustrates the Shore D hardness values measured for the composites. The results indicate a progressive increase in hardness with the introduction of an MW filler,

rising from 74 for 0 UPR/MW to 77.4 for 15 UPR/MW, representing a 4.6% improvement. This enhancement in hardness can be attributed to the better dispersion of MW fillers at incorporation rates below 20 wt.%, which promotes the formation of a solid interface between the matrix and fillers with fewer defects, as confirmed by SEM imaging analyses.

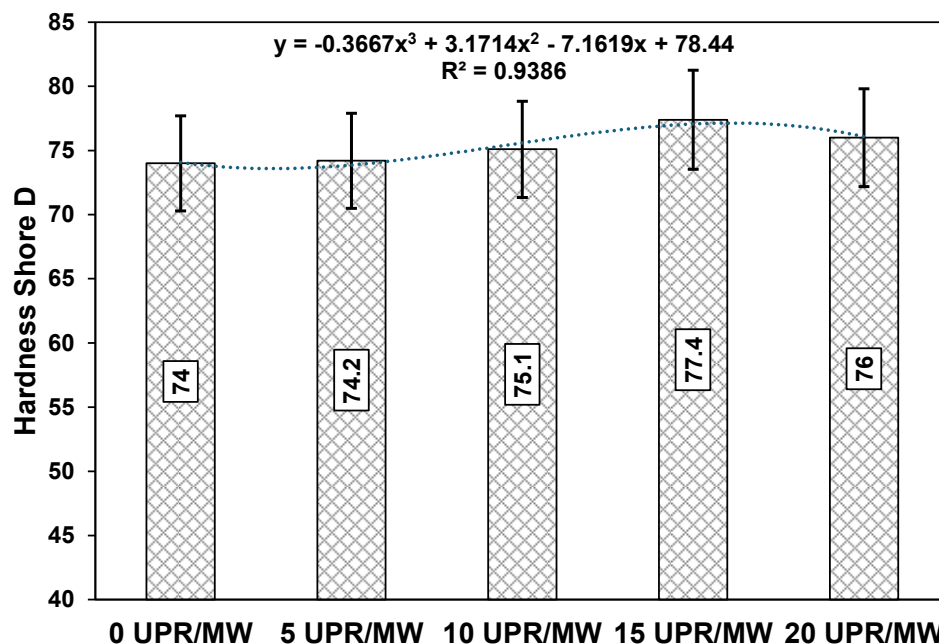


Figure 12. Shore D hardness values of UPR/MW composites studied.

This well-dispersed structure reduces the penetration of the test ball into the material surface during hardness testing and enhances the wettability between the matrix and MW fillers. Improved wettability facilitates stronger adhesion and effective load transfer at the interface, thereby contributing to the observed increase in hardness [71,72].

At higher MW content (beyond 20 wt.%), the agglomeration effect may counteract these benefits, resulting in diminished improvements in hardness. This underscores the importance of optimizing filler incorporation rates to achieve the best balance between mechanical properties and processing efficiency.

4. Conclusions

This study provides valuable insights into the successful incorporation of marble waste as a reinforcing material in unsaturated polyester resin (UPR) composites. The mechanical properties and thermal stability of the composites were significantly improved by the introduction of marble waste, particularly at an optimum filler content of 10–15%. The observed increases in tensile strength, impact resistance, and hardness at these loading levels highlight the potential of marble waste to enhance the performance of UPR-based materials. Additionally, the improved thermal stability and density confirm the suitability of marble waste for applications requiring greater durability and higher structural strength.

FTIR, XRD, and TG analyses revealed that the incorporation of marble waste fillers induces important microstructural changes, such as the formation of crystalline phases and enhanced matrix-filler interactions, attributed to the creation of Mg-O and Ca-O chemical bonds. These structural changes are critical for improving the mechanical performance of the composites. However, at filler contents exceeding 20%, issues such as filler agglomeration and gap formation begin to negatively impact the material's properties, underscoring the importance of optimizing the filler content.

Replacing 10–15% of unsaturated polyester resin with marble waste represents an effective strategy for developing durable, high-performance composites. These findings pave the way for future research into the long-term durability, environmental impact, and cost-effectiveness of UPR/MW composites, particularly for construction and infrastructure

applications. Further studies are recommended to evaluate the effects of other potential additives that could further enhance the mechanical properties and environmental benefits of these materials.

Author Contributions: Conceptualization, R.B., L.B. and F.B.; methodology, R.B., L.B. and F.B.; validation, L.B., F.B., Y.E.M. and H.H.; formal analysis, R.B., F.B. and L.B.; investigation, R.B., L.B. and F.B.; data curation, L.B.; writing—original draft preparation, R.B., L.B. and F.B.; writing—review and editing, L.B., F.B., Y.E.M. and H.H.; visualization, L.B. and F.B.; supervision, L.B. and F.B. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Data Availability Statement: The experimental data presented in this paper are available from the corresponding author upon request.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflicts of interest.

References

- Shao, J.; Ni, Y.; Yan, L. Oxidation of furfural to maleic acid and fumaric acid in deep eutectic solvent (DES) under vanadium pentoxide catalysis. *J. Bioresour. Bioprod.* **2021**, *6*, 39–44. [[CrossRef](#)]
- Madni, A.; Kousar, R.; Naem, N.; Wahid, F. Recent advancements in applications of chitosan-based biomaterials for skin tissue engineering. *J. Bioresour. Bioprod.* **2021**, *6*, 11–25. [[CrossRef](#)]
- Zhang, C.; Khorshidi, H.; Najafi, E.; Ghasemi, M. Fresh, mechanical and microstructural properties of alkali-activated composites incorporating nanomaterials: A comprehensive review. *J. Clean. Prod.* **2023**, *384*, 135390. [[CrossRef](#)]
- Herrmann, J.; Attanasio, D.; Tykot, R.; van den Hoek, A. Aspects of the trade in colored marbles in Algeria. *Afr. Romana* **2012**, *19*, 1331–1342.
- Renella, G. Recycling and reuse of sediments in agriculture: Where is the problem? *Sustainability* **2021**, *13*, 1648. [[CrossRef](#)]
- Papatzani, S. A review on the valorization of marble dust/solids or slurry: Classification, current trends and potentials. *Indian Concr. J.* **2019**, *93*, 36–54.
- Zoubir, Y.H. China's relations with Algeria: From revolutionary friendship to comprehensive strategic partnership. In *China and North Africa: Between Economics, Politics and Security*; I.B. Tauris: New York, NY, USA, 2021; p. 125.
- Seghir, N.T.; Mellas, M.; Sadowski, L.; Żak, A. Effects of marble powder on the properties of the air-cured blended cement paste. *J. Clean. Prod.* **2018**, *183*, 858–868. [[CrossRef](#)]
- Bakshi, P.; Pappu, A.; Patidar, R.; Gupta, M.K.; Thakur, V.K. Transforming Marble Waste into High-Performance, Water-Resistant, and Thermally Insulative Hybrid Polymer Composites for Environmental Sustainability. *Polymers* **2020**, *12*, 1781. [[CrossRef](#)]
- Jassim, N.W.; Hassan, H.A.; Mohammed, H.A.; Fattah, M.Y. Utilization of waste marble powder as sustainable stabilization materials for subgrade layer. *Results Eng.* **2022**, *14*, 100436. [[CrossRef](#)]
- Jain, A.K.; Jha, A.K.; Shivanshi. Geotechnical behaviour and micro-analyses of expansive soil amended with marble dust. *Soils Found.* **2020**, *60*, 737–751. [[CrossRef](#)]
- Athawale, A.A.; Pandit, J.A. Unsaturated polyester resins, blends, interpenetrating polymer networks, composites, and nanocomposites: State of the art and new challenges. In *Unsaturated Polyester Resins*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2019; pp. 1–42.
- Pączkowski, P.; Głogowska, K. Preparation and Characterization of Quartz-Reinforced Hybrid Composites Based on Unsaturated Polyester Resin from Post-Consumer PET Recyclate. *Materials* **2024**, *17*, 1116. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Perrot, Y.; Baley, C.; Grohens, Y.; Davies, P. Damage resistance of composites based on glass fibre reinforced low styrene emission resins for marine applications. *Appl. Compos. Mater.* **2007**, *14*, 67–87. [[CrossRef](#)]
- Jules, E.J.; Lomov, S.; Verpoest, I. Characterization of random long fiber composites and prediction of the local stiffness properties. In Proceedings of the FPCM-7 Conference, Newark, DE, USA, 7–9 July 2004.
- Mokaddem, A.; Doumi, B.; Belkheir, M.; Touimi, A. Comparative Analysis on the Elastic Behavior of Composite Materials Based on Plant Fibers: Bamboo/Epoxy and Coconut/Epoxy. *Curr. Mater. Sci. Former. Recent Pat. Mater. Sci.* **2019**, *12*, 127–135. [[CrossRef](#)]
- Nayak, S.K.; Satapathy, A. Development and characterization of polymer-based composites filled with micro-sized waste marble dust. *Polym. Polym. Compos.* **2020**, *29*, 497–508. [[CrossRef](#)]
- Çınar, M.E.; Kar, F. Characterization of composite produced from waste PET and marble dust. *Constr. Build. Mater.* **2017**, *163*, 734–741. [[CrossRef](#)]
- Rajawat, A.S.; Singh, S.; Gangil, B.; Ranakoti, L.; Sharma, S.; Asyraf, M.R.M.; Razman, M.R. Effect of Marble Dust on the Mechanical, Morphological, and Wear Performance of Basalt Fibre-Reinforced Epoxy Composites for Structural Applications. *Polymers* **2022**, *14*, 1325. [[CrossRef](#)]
- Nayak, S.K.; Satapathy, A. Wear analysis of waste marble dust-filled polymer composites with an integrated approach based on design of experiments and neural computation. *Proc. Inst. Mech. Eng. Part J J. Eng. Tribol.* **2020**, *234*, 1846–1856. [[CrossRef](#)]

21. Doan, T.T.L.; Brodowsky, H.M.; Gohs, U.; Mäder, E. Re-use of marble stone powders in producing unsaturated polyester composites. *Adv. Eng. Mater.* **2018**, *20*, 1701061. [[CrossRef](#)]
22. Abdulkader, N.J.; Abdula, A.M.; Ahmed, S.S. Mechanical Properties of Polyester Matrix Composites Reinforced with Waste Marble Particles. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2020**, *978*, 012034. [[CrossRef](#)]
23. Kumar, S.R.; Patnaik, A.; Bhat, I. Development and characterization of marble dust-filled dental composite. *J. Compos. Mater.* **2017**, *51*, 1997–2008. [[CrossRef](#)]
24. Awad, A.; El-Gamasy, R.; El-Wahab, A.A.A.; Abdellatif, M.H. Mechanical behavior of PP reinforced with marble dust. *Constr. Build. Mater.* **2019**, *228*, 116766. [[CrossRef](#)]
25. Awad, A.; El-Wahab, A.A.A.; El-Gamsy, R.; Abdel-Latif, M.H. A study of some thermal and mechanical properties of HDPE blend with marble and granite dust. *Ain Shams Eng. J.* **2019**, *10*, 353–358. [[CrossRef](#)]
26. Lendvai, L.; Singh, T.; Ronkay, F. Thermal, thermomechanical and structural properties of recycled polyethylene terephthalate (rPET)/waste marble dust composites. *Heliyon* **2024**, *10*, e25015. [[CrossRef](#)]
27. Singh, T.; Pattnaik, P.; Shekhawat, D.; Ranakoti, L.; Lendvai, L. Waste marble dust-filled sustainable polymer composite selection using a multi-criteria decision-making technique. *Arab. J. Chem.* **2023**, *16*, 104695. [[CrossRef](#)]
28. Sharma, A.; Choudhary, M.; Agarwal, P.; Biswas, S.K.; Patnaik, A. Effect of micro-sized marble dust on mechanical and thermo-mechanical properties of needle-punched nonwoven jute fiber reinforced polymer composites. *Polym. Compos.* **2020**, *42*, 881–898. [[CrossRef](#)]
29. Zhang, H.; Zhu, K.; Liu, F.; Kang, H. Development and performance of a novel hybrid toughened unsaturated polyester resin (UPR) composite for crack repair of asphalt pavement. *Constr. Build. Mater.* **2024**, *416*, 135274. [[CrossRef](#)]
30. Polymex-Laboratoire D'analyse, D'étude et Expertise Chimique. Available online: <https://polymex.fr/piscine-polyester-defectueuse> (accessed on 31 October 2024).
31. Safety Information Form tp220tico tixotropic Polyester Resin, N°29204, “Regulation of the Ministry of Environment and Ur-banization of the T.C. on Safety Data Sheets for Hazardous Substances and Mixtures”. Available online: <https://www.turkuazpolyester.com.tr/dil/eng> (accessed on 31 October 2024).
32. Nouryon Product Data Sheet Butanox M-50. 2021. Available online: <https://www.nouryon.com/globalassets/inriver/resources/pds-butanox-m-50-thermoset-composites-glo-en.pdf> (accessed on 31 October 2024).
33. Babouri, L.; Biskri, Y.; Khadraoui, F.; El Mendili, Y. Mechanical performance and corrosion resistance of reinforced concrete with marble waste. *Eur. J. Environ. Civ. Eng.* **2022**, *26*, 4112–4129. [[CrossRef](#)]
34. Perrot, Y. Influence des Propriétés de la Matrice sur le Comportement Mécanique de Matériaux Composites Verre/Polyester Utilisés en Construction Navale de Plaisance—Cas des Résines Polyester Limitant les Émissions de Styrène. Doctoral Dissertation, Université de Bretagne Sud, Vannes, France, 2006.
35. Spectrum™ 10 software. Available online: <https://www.perkinelmer.com/fr/product/software-kit-spectrum-10-1x108873> (accessed on 31 October 2024).
36. ASTM E168-16; Standard Practices for General Techniques of Infrared Quantitative Analysis. ASTM: West Conshohocken, PA, USA, 2023.
37. ASTM E1252-98; Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis. ASTM: West Conshohocken, PA, USA, 2021.
38. ASTM A1131-08; Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry. ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2014.
39. Wikberg, H.; Maunu, S.L. Characterization of thermally modified hard and softwoods by ¹³C CP/MAS NMR. *Carbohydr. Polym.* **2004**, *58*, 461–466. [[CrossRef](#)]
40. NF EN ISO 1183-1; Plastiques—Méthodes de Détermination de la Masse Volumique des Plastiques non Alvéolaires—Partie 1: Méthode par Immersion, Méthode du Pycnomètre en Milieu Liquide et Méthode par Titration. ISO: Geneva, Switzerland, 2019.
41. ASTM D-256; Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics. ASTM: West Conshohocken, PA, USA, 2023.
42. Yao, B.; Zhou, Z.; Duan, L.; Chen, Z. Anisotropic Charpy impact behavior of novel interpenetrating phase composites. *Vacuum* **2018**, *155*, 83–90. [[CrossRef](#)]
43. Tanks, J.; Sharp, S.; Harris, D. Charpy impact testing to assess the quality and durability of unidirectional CFRP rods. *Polym. Test.* **2016**, *51*, 63–68. [[CrossRef](#)]
44. ASTM D882; Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. ASTM: West Conshohocken, PA, USA, 2018.
45. ASTM D2240-15; Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness. ASTM: West Conshohocken, PA, USA, 2021.
46. Aldas, M.; Pavon, C.; De La Rosa-Ramírez, H.; Ferri, J.M.; Bertomeu, D.; Samper, M.D.; López-Martínez, J. The Impact of Biodegradable Plastics in the Properties of Recycled Polyethylene Terephthalate. *J. Polym. Environ.* **2021**, *29*, 2686–2700. [[CrossRef](#)]
47. Ekinci, A.; Öksüz, M.; Ates, M.; Aydin, I. Thermal and Mechanical Properties of Polypropylene/Post-consumer Poly (ethylene terephthalate) Blends: Bottle-to-Bottle recycling. *J. Polym. Res.* **2022**, *29*, 433. [[CrossRef](#)]
48. Ali, F.; Hossain, S.; Lithi, I.J.; Ahmed, S.; Chowdhury, A.S. Fabrication and characterization of sustainable composites from animal fibers reinforced unsaturated polyester resin. *Heliyon* **2024**, *10*, e33441. [[CrossRef](#)]
49. Kiemle, D.J.; Silverstein, R.M.; Webster, F.X. *Identification Spectrométrique de Composés Organiques-3ème Édition*; De Boeck Supérieur: Louvain-la-Neuve, Belgium, 2016.

50. Lubna, M.M.; Salem, K.S.; Sarker, M.; Khan, M.A. Modification of Thermo-Mechanical Properties of Recycled PET by Vinyl Acetate (VAc) Monomer Grafting Using Gamma Irradiation. *J. Polym. Environ.* **2018**, *26*, 83–90. [[CrossRef](#)]
51. Khan, A.; Patidar, R.; Pappu, A. Marble waste characterization and reinforcement in low density polyethylene composites via injection moulding: Towards improved mechanical strength and thermal conductivity. *Constr. Build. Mater.* **2021**, *269*, 121229. [[CrossRef](#)]
52. Lo, J.; Anders, M.; Centea, T.; Nutt, S. The effect of process parameters on volatile release for a benzoxazine–epoxy RTM resin. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2016**, *84*, 326–335. [[CrossRef](#)]
53. Bogiatzidis, C.; Zoumpoulakis, L. Thermoset Polymer Matrix Composites of Epoxy, Unsaturated Polyester, and Novolac Resin Embedding Construction and Demolition Wastes powder: A Comparative Study. *Polymers* **2021**, *13*, 737. [[CrossRef](#)]
54. Chu, F.; Wang, W.; Zhou, Y.; Xu, Z.; Zou, B.; Jiang, X.; Hu, Y.; Hu, W. Fully bio-based and intrinsically flame retardant unsaturated polyester cross-linked with isosorbide-based diluents. *Chemosphere* **2023**, *344*, 140371. [[CrossRef](#)]
55. Wang, R.; Liu, X.; Yang, F.; Gao, S.; Zhou, S.; Kong, Y. Neighboring Cu toward Mn site in confined mesopore to trigger strong interplay for boosting catalytic epoxidation of styrene. *Appl. Surf. Sci.* **2021**, *537*, 148100. [[CrossRef](#)]
56. Rassmann, S.; Reid, R.G.; Paskaramoorthy, R. Effects of processing conditions on the mechanical and water absorption properties of resin transfer moulded kenaf fibre reinforced polyester composite laminates. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2010**, *41*, 1612–1619. [[CrossRef](#)]
57. Ribeiro, C.E.G.; Rodriguez, R.J.S.; de Carvalho, E.A. Microstructure and mechanical properties of artificial marble. *Constr. Build. Mater.* **2017**, *149*, 149–155. [[CrossRef](#)]
58. Wang, J.G.; Wu, L.; Zhou, J.X.; Qi, X.Y.; Yi, D.L. Preparation and Characterization of Marble/Unsaturated Polyester Resin Composite Materials. *Adv. Mater. Res.* **2011**, *152–153*, 825–828. [[CrossRef](#)]
59. Fu, S.Y.; Feng, X.Q.; Lauke, B.; Mai, Y.W. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate–polymer composites. *Compos. Part B Eng.* **2008**, *39*, 933–961. [[CrossRef](#)]
60. Diao, X.; Song, Y.; Pan, S.; Cai, X.; Shi, T.; Wang, L. Enhanced dynamic compressive performance of silicon carbide whiskers-modified mortars. *Constr. Build. Mater.* **2024**, *432*, 136626. [[CrossRef](#)]
61. de Azevedo, N.H.; de Matos, P.R.; Gleize, P.J.; Betioli, A.M. Effect of thermal treatment of SiC nanowhiskers on rheological, hydration, mechanical and microstructure properties of Portland cement pastes. *Cem. Concr. Compos.* **2021**, *117*, 103903. [[CrossRef](#)]
62. Ding, P.; Qu, B. Synthesis and characterization of exfoliated polystyrene/ZnAl layered double hydroxide nanocomposite via emulsion polymerization. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *291*, 13–18. [[CrossRef](#)]
63. Farsane, M.; Saadouni, K.; Lhasnaoui, S.; Akhiate, A.; Anouar, A.; Chah, S.; Bouzziri, M. Effect of Recycled Ceramic Waste Content on the Properties of Unsaturated Polyester Resin. *Preprints* **2019**, 2019120274. [[CrossRef](#)]
64. El Mendili, Y.; Chateigner, D.; Orberger, B.; Gascoin, S.; Bardeau, J.-F.; Petit, S.; Dué, C.; Le Guen, M.; Pilliere, H. Combined XRF, XRD, SEM-EDS, and Raman analyses on serpentized harzburgite (nickel laterite mine, New Caledonia): Implications for exploration and geometallurgy. *ACS Earth Space Chem.* **2019**, *3*, 2237–2249. [[CrossRef](#)]
65. Salemane, M.; Baruwa, A.; Makhatha, M. Investigating the chemical stability and thermal functionality of DMPT promoted TiO₂ nanoparticles on unsaturated polyester resin. *Results Eng.* **2024**, *22*, 102116. [[CrossRef](#)]
66. de Souza, F.; Bragança, S.R. Thermogravimetric analysis of limestones with different contents of MgO and microstructural characterization in oxy-combustion. *Thermochim. Acta* **2013**, *561*, 19–25. [[CrossRef](#)]
67. Barcina, L.; Espina, A.; Suárez, M.; García, J.; Rodríguez, J. Characterization of monumental carbonate stones by thermal analysis (TG, DTG and DSC). *Thermochim. Acta* **1997**, *290*, 181–189. [[CrossRef](#)]
68. Ror, C.K.; Tejyan, S.; Kumar, N. Effect of marble dust reinforcement in composites for different applications: A review. *Mater. Today Proc.* **2022**, *60*, 1120–1124. [[CrossRef](#)]
69. Kumar, T.N.; Vikas, B.; Krishna, M.R.; Jyothi, Y.; Imran, S. Development of composite slabs of marble powder embedded epoxy resin. *Mater. Today Proc.* **2018**, *5*, 13031–13035. [[CrossRef](#)]
70. Albdiry, M.; Ku, H.; Yousif, B. Impact fracture behaviour of silane-treated halloysite nanotubes-reinforced unsaturated polyester. *Eng. Fail. Anal.* **2013**, *35*, 718–725. [[CrossRef](#)]
71. Gagliardi, S.; Arrighi, V.; Ferguson, R.; Telling, M. Restricted dynamics in polymer-filler systems. *Phys. B Condens. Matter* **2001**, *301*, 110–114. [[CrossRef](#)]
72. Attallah, M.S.; Mohammed, R.A.; Abdel-Rahim, R.H. Characterization of Unsaturated Polyester Filled with Waste Coconut Shells, Walnut Shells, and Carbon Fibers. *Fluid Dyn. Mater. Process.* **2023**, *19*, 2449–2469. [[CrossRef](#)]

Disclaimer/Publisher’s Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.