



REPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE 20 AOUT 1955 SKIKDA
FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE
DÉPARTEMENT DE PETROCHIMIE

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

FILIERE : Industries Pétrochimiques

OPTION : Pétrochimie Et Procèdes Des Polymères

Thème :

***Elaboration et caractérisation d'un Masterbatch pour
l'application des tubes eau et gaz***

Soutenu : le 06/07/2023.

Présentés par :

Mr. Triaa Mouhammed Islam

Mr. Benathmane Issam

Encadrée par :

Mme Tabet Habiba

Année universitaire : 2022/2023



Remerciements

Nous souhaitons exprimer notre gratitude en premier lieu à Dieu tout-puissant pour nous avoir donné la force de surmonter les difficultés et poursuivre notre chemin.


Nous tenons à remercier toutes les personnes qui ont contribué au succès de notre stage et qui nous ont soutenus tout au long de la rédaction de ce mémoire.

Nous souhaitons tout d'abord remercier notre directrice de mémoire, Madame Tabet Habiba, pour sa patience, sa disponibilité et ses précieux conseils qui ont enrichi nos réflexions.

Nous exprimons également notre reconnaissance à toute l'équipe pédagogique de l'Université 20 Août 1955 de Skikda, ainsi qu'aux professionnels intervenants qui ont assuré la partie théorique de notre formation. Nous n'oublions pas de remercier tous ceux qui nous ont apporté leur aide tout au long de la réalisation de ce mémoire.

Nous adressons nos sincères remerciements aux membres du jury pour l'honneur qu'ils nous font en acceptant d'évaluer ce travail.

Enfin, nous tenons à remercier chaleureusement toutes les personnes qui, de près ou de loin, nous ont apporté leur soutien jusqu'au dernier moment.






Dédicaces

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mes parents, mon père et ma mère, ainsi qu'à mes sœurs et frères, pour leur soutien indéfectible et leur amour inconditionnel. Leur présence et leur encouragement ont été essentiels dans la réalisation de ce parcours.

Je souhaite également remercier toute ma famille élargie pour leur soutien constant et leurs encouragements tout au long de ce voyage.

Je tiens à adresser une mention spéciale à ma sœur, **Kahool Nour Al-Yaqout**, pour son soutien inestimable et ses conseils précieux. Sa présence a été une source de réconfort et de motivation pour moi.

En somme, je suis reconnaissant envers toutes les personnes qui ont contribué à ma réussite et qui ont été présentes à mes côtés. Leurs encouragements et leur soutien infailible ont été un moteur essentiel dans la réalisation de mes objectifs.






Dédicaces

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à mon père et ma mère, mes sœurs et frères, ainsi qu'à toute ma famille. Leur amour, leur soutien inconditionnel et leurs encouragements constants ont été essentiels dans la réalisation de ce projet. Leur présence et leur soutien ont été une source de force et de motivation tout au long de ce parcours.

De plus, je tiens à remercier tout particulièrement , Anoir Lebazda, pour sa contribution et son soutien précieux. Ses conseils éclairés et son engagement ont été d'une grande aide pour moi. Je lui suis reconnaissant(e) pour sa présence et son soutien inébranlable.

Enfin, mes remerciements s'adressent à tous ceux qui ont joué un rôle dans la réussite de ce travail. Leur soutien, leurs encouragements et leur implication ont été d'une grande importance pour moi. Je leur suis profondément reconnaissant(e) d'avoir été présents à mes côtés tout au long de ce voyage.



ملخص

في سبيل تحسين الخصائص الميكانيكية والمتانة لأنابيب البولي إيثيلين، تم تطوير مركبات عن طريق خلط البولي إيثيلين مع (الكربون الأسود, PE/NC) الماسترباتش بواسطة عملية الدمج في الحالة المنصهرة باستخدام مزيج الدمج ذو الاسطوانتين. وكان الهدف من ذلك تقييم تأثير حملة التعزيز وعامل التوافق (PE-g-MA) على خصائص المركبات. PE/NC تم تحديد تركيب المواد من خلال قياس محتوى الكربون الأسود باستخدام جهاز قياس الفرن. تم دراسة وقت انطلاق التأكسد باستخدام كالوريمتر الفحص التفاضلي، بينما تم تقييم الخصائص الريولوجية باستخدام ريومتر. أظهرت النتائج تحسناً في المقاومة القصوى وتقليلاً في المرونة للمزيجات، إضافة إلى تحسين في وقت انطلاق التأكسد ومؤشر السيولة. وبالتالي، جعلت مركبات PE/NC البولي إيثيلين PE100 أكثر مطاوعة، مما يعود بالفائدة في تطبيقات صناعة الأنابيب.

الكلمات الرئيسية المهمة: مركب، بولي إيثيلين، كربون أسود، ماسترباتش، أنبوب.

Résumé

Dans le but d'améliorer les caractéristiques mécaniques et la durabilité des tubes en polyéthylène, des composites ont été développés en mélangeant du polyéthylène avec du noir de carbone (PE/NC, *MASTERBATCH*) par malaxage à l'état fondu à l'aide d'un mélangeur à deux cylindres. L'objectif était d'évaluer l'influence de la charge de renforcement et de l'agent compatibilisant (PE-g-MA) sur les propriétés des composites PE/NC. La composition des matériaux a été déterminée en mesurant la teneur en noir de carbone à l'aide d'un testeur de four. Le temps d'induction d'oxydation a été étudié à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel, tandis que les propriétés rhéologiques ont été évaluées à l'aide d'un rhéomètre. Les résultats ont révélé une amélioration de la résistance maximale et une diminution de la résilience des mélanges, ainsi qu'une amélioration du temps d'induction d'oxydation et de l'indice de fluidité. En conséquence, les composites PE/NC ont rendu le polyéthylène PE100 plus ductile, ce qui est bénéfique pour les applications dans la fabrication de tubes.

Les mots clés pertinents sont : Composite, Polyéthylène, Noir de carbone, *Masterbatch* , Tube.

Abstract

In order to improve the mechanical characteristics and durability of polyethylene tubes, composites were developed by mixing polyethylene with carbon black (PE/NC, MASTERBATCH) through melt blending using a twin-screw mixer. The objective was to evaluate the influence of the reinforcing filler and the compatibilizing agent (PE-g-MA) on the properties of PE/NC composites. The composition of the materials was determined by measuring the carbon black content using a furnace tester. The oxidation induction time was studied using a differential scanning calorimeter, while the rheological properties were evaluated using a rheometer. The results revealed an improvement in maximum strength and a decrease in resilience of the blends, as well as an enhancement in oxidation induction time and fluidity index. Consequently, PE/NC composites made the PE100 polyethylene more ductile, which is beneficial for tube manufacturing applications.

The relevant keywords are: Composite, Polyethylene, Carbon black, Masterbatch, Tube.

SOMMAIRE

Sommaire	I
Liste des tableaux	VIII
Liste des figures.....	X
Liste des abréviations	XIII
Introduction générale.....	01

Partie théorique

Chapitre I : Généralités sur Le polyethylene

I-1 Introduction.....	05
I-2 Historique de la Synthèse des Polyéthylène.....	05
I-3 types de polyéthylène.....	06
I-3-1 Polyéthylène haute densité (PEHD)	06
I-3-2 Polyéthylène basse densité (PEBD)	06
I-3-3 Polyéthylène linéaire basse densité (PELBD)	06
I-3-4 Le polyéthylène à ultra haute masse molaire(UHMWPE.....	07
I-3-5 Le polyéthylène à moyenne densité (MDPE)	07
I-4 Le Polyéthylène Haute Densité.....	08
I-4-1 Structure et Morphologie.....	09
1.Structure moléculaire	09
2.Morphologie	10
I-4-2 Propriétés du Polyéthylène Haute Densité.....	11
1.Propriétés physiques.....	11
2. Propriétés thermiques.....	11
3-Propriétés mécaniques	12

4-Propriétés chimiques.....	13
5-Propriétés électriques.....	13
I-5 conclusion.....	14

Chapitre II : Les composites à base de noire de carbone

II-1 Introduction.....	16
II-2 Description des matériaux composites.....	16
II-2-1 Les composites naturels	17
II-2-2 Les composites synthétiques	17
II-3 Classification des matériaux composites	17
II-3-1 Composites à fibres	18
II-3-2 Composites à particules.....	18
II-3-3 Composites structuraux	19
II-4 Architecture du composite.....	20
II-4-1 Les monocouches	20
II-4-2 Les stratifiées.....	20
II-4-3 Les sandwichs	21
II-5 Les principaux constituants d'un matériau composite.....	22
II-5-1 La Matric	22
II-5-2 Le renfor	23
II-6 Conclusion.....	26

Chapiter III : Le noire de carbone

III-1 Introduction	28
III-2 Noir de Carbone.....	28
III-3 Structure de noir de carbone.....	30
III-3-1 Structure interne	30
III-3-2 Noir de carbone primaire	30
III -3-3 Agrégats de noir de carbone	30
III-3-4 Agglomérats.....	30
III-3-5 Aciniforme	31
III-4 Classification des noirs de carbone.....	32
III-4-1 Noir de fourneau	32
III-4-2 Noir d'acétylène	32
III-4-3 Noir de fumée	32
III-4-4 Noir thermique	32
III-4-5 noir de tunnel	33
III-5 Propriétés physico-chimiques du noirs de carbone	33
III-5-1 Propriétés physiques.....	34
III-5-2 Propriétés chimique	35
III-6 Méthodes des traitements.....	36
III-6-1 Traitement thermique	36
III.6.2. Traitement chimique	36
III-6-3 Traitement par plasma	37
III-7 Procédés de préparations des composites à Base de polymère/ noire de carbone.....	38
III-7-1 Voies chimiques.....	38

III-7-2 Voies Physiques.....	39
III-8 Conclusion.....	40

Partie expérimentale

Chapitre IV : Matériaux et techniques

IV-1 Introduction.....	43
IV-2 Présentation des matériaux.....	43
IV-2-1 Le polyéthylène haute densité (poudre)	43
IV-2-2 L'agent compatibilisant PE-g-AM	44
IV-2-3 Acide maléique	44
IV-2-4 Noir de carbone (NC)	45
IV-2-5 Traitement de la charge	46
IV-2-6-Polyéthylène (PE100)	46
IV-2 Méthode de préparation des échantillons	47
IV-2-1 Malaxage	47
IV-2-2 Extrudeuse	48
IV-2-3 Broyage.....	49
IV-2-4 Préparation des éprouvettes par presse hydraulique	50
IV-3-Méthode de caractérisation et mode opératoire	52
IV-3-1-Analyse Rhéologique	52
1-a-Indice de fluidité	52
1-b-Protocole expérimental	52
IV-3-2-Analyse Physique	53

1-a-La masse volumique.....	53
1-b-Protocole expérimental.....	53
IV-3-3-Analyse Mécanique	54
1-a-Traction	54
1-b- Protocole expérimental	55
2-a- Dureté SHORE D	56
2-b- Protocole expérimental	56
3-a- Résistance au choc.....	57
3-b-Protocole expérimental	57
IV-3-4-Analyse Thermique.....	58
a-1 Le temps d'induction d'oxydation (OIT)	58
a-2 Protocole expérimental.....	60
b-1 Le Teneur	60
b-2 Protocole expérimental	60

Chapiter V : Les Résultats et discussion

V-1-Caractérisations des Masterbatch et leur application	63
V-1-1-Analyse Rhéologique.....	63
a-Indice de fluidité (Masterbatch)	63
b-Indice de fluidité (Application)	64
V-1-2-Analyse Physique	65
a-La masse volumique(<i>Masterbatch</i>)	65
b-La masse volumique(<i>Application</i>)	67
V-1-3-Analyse Mécanique	68

SOMMAIRE

a-Traction	68
b-La Dureté SHORE D(Masterbatch)	71
c-Résistance au choc (Masterbatch)	72
V-1-4-Analyse Thermique.....	74
a-Le temps d'induction d'oxydation (Masterbatch)	74
b-Le temps d'induction d'oxydation (Application)	75
c-Le teneur en noire de carbone.....	75
Conclusion générale.....	76
Références Bibliographiques.....	78
ANNEXE.....	83

Liste des tableaux

Liste des tableaux

- Tableau I.1** : Classement des polyéthylènes selon leur density .
- Tableau I.2** : Classement des polyéthylènes selon leur masse moléculaire.
- Tableau I.3** : Propriétés mécanique et thermique du PEHD .
- Tableau III.1** : les divers procédés chimiques industriels produisant de noir de carbone.
- Tableau IV.1** : Présentation des propriétés de PEHD utilisé (poudre).
- Tableau IV.2** : Présentation des propriétés de l'acide maléique utilisé.
- Tableau IV.3** : Principales caractéristiques du Noir de carbone .
- Tableau IV.4** : Présentation des propriétés PE100 utilisé .
- Tableau IV.5** : les différent formulations système PEHD/NC ont été préparées.
- Tableau IV.6**: Profile de Températures de service de l'extrudeuse.
- Tableau V.1** : Résultats du MFI pour PEHD et leurs composites PEHD.
- Tableau V.2** : Résultats du MFI pour les composites PEHD/MB.
- Tableau V.3** : Résultats de la masse volumique pour les composites PEHD-NC et PEHD.
- Tableau V.4** : Résultats de la masse volumique pour les mélanges PEHD-MB et PE100.
- Tableau V.5** : Résultats de la contrainte max pour les échantillons MB et le référence PEHD.
- Tableau V.6** : Résultats d'allongements pour les formulaires MB.
- Tableau V.7** : Résultats de la contrainte max pour les échantillons PEMB et PE100.
- Tableau V.8** : Résultats d'allongements pour les formulaires PEMB et PE100.
- Tableau V.9** : Résultats de la dureté SHORE D.
- Tableau V.10** : Résultats de la résilience Izod pour les composites .
- Tableau V.11** : Les résultats de test TOI en fonction de taux de NC et PEHD .

Liste des tableaux

Tableau V.12 : Les résultats de test TOI en fonction de taux de NC et PE100 .

Tableau V.13 : Le taux de noir de carbone pour les différents composites PEHD/NC.

Liste des figures

Figure I.1 : Schéma simplifié de la structure du PEBDL.

Figure I.2 : Différentes classifications du Polyéthylène à haute densité (PEHD) .

Figure I.3 : Structure schématique des lamelles .

Figure II.1: Représentation d'un matériau composite .

Figure II.2 : Classification schématique des différents types de composites .

Figure II.3 :Classification des matériaux composites.

Figure II.4 :Couche de composite .

Figure II.5 :Constitution d'un Stratifié.

Figure II.6 :Eléments constitutifs d'un sandwich .

Figure II.7 :Différentes familles de matrices .

Figure II.8 : Principaux matériaux de renfort .

Figure II.9: Les principales fibres: (a) fibres de verre, (b) fibres de carbone, (c) fibres d'aramide.

Figure III.1 : L'agrégat de noir de carbone et schéma d'une vue sectionnelle d'une particule de carbone .

Figure III.2 : Différentes structures du noir de carbone .

Figure III.3 : Structure du noir de carbone par Wang et al .

Figure III.4 : La surface du noir de carbone peut lier l'oxygène sous forme de groupes fonctionnels acides ou alcalins .

Figure III.5 : Le noir de carbone modifié et le mécanisme de modification.

Figure III.6 : Noirs Plasma : grande homogénéité et forte organisation microstructurale .

Figure IV.1 : PEHD poudre .

Figure IV.2 : Noir de Carbone NC.

Figure IV.3: Représentation des composites PEHD/NC.

Liste des figures

Figure IV.4 : Extrudeuse mono-vis.

Figure IV.5 : Représentation des composites PE100-MB.

Figure IV.7 : Organigramme de l'élaboration et la caractérisation du matériau composite PEHD /Noir de carbone /PE-g-AM.

Figure V.1 : Evaluation de la variation du MFI de PEHD et les composites en fonction de mode de traitement de Nc .

Figure V.2 : Graphique présente la variation du MFI en fonction des PEMB et PE100.

Figure V.3 : Graphique présente la variation du La masse volumique en fonction des MB et PEHD.

Figure V.4: Graphique présente la variation du la masse volumique en fonction des PEMB et PE100.

Figure V. 5 : Graphique présente la variation de La Durté en fonction de MASTERBATCH et PEHD .

Figure V. 6 : Graphique présente la variation de la résistance au choc IZOD (résilience) en fonction de MASTERBATCH .

Figure IV.8: Appareillage de mesure du *Melt Flow Index*.

Figure IV.9 : Représentation de balance utilisé.

Figure IV.10 : Représentation de panier utilisé.

Figure IV.11: Appareillage de traction.

Figure IV.12 : Duromètre SHORE D .

Figure IV.13: Éprouvette entailer.

Figure IV.14 : Photo représentatif de l'appareillage de choc .

Figure IV.15 : Calorimètre à balayage différentiel (DSC).

Figure IV.16 : Le fourre qu'on a utilisée pour déterminer le teneur de noir de carbone.

Figure A.1 : Le test de traction du PEHD/NC (MB1).

Liste des figures

Figure A.2 : Le test de traction du PEHD/NC (MB2).

Figure A.3 : Le test de traction du PEHD/NC (MB3).

Figure A.4 : Le test de traction du PEHD/NC (MB4).

Figure A.5 : Le test de traction du PE100.

Figure A.6 : Le test de traction du PE100/MB (PEMB1) .

Figure A.7 : Le test de traction du PE100/MB (PEMB2) .

Figure A.8 : Le test de traction du PE100/MB (PEMB3) .

Figure A.9 : Le test de traction du PE100/MB (PEMB4) .

Figure B.1 : TIO de PEHD .

Figure B.2 : TIO de PEHD/NC (MB1) .

Figure B.3 : TIO de PEHD/NC (MB2) .

Figure B.4 : TIO de PEHD/NC (MB3) .

Figure B.5 : TIO de PEHD/NC (MB4) .

Figure B.6 : TIO de PE100/MB (PEMB1) .

Figure B.7 : TIO de PE100/MB (PEMB2) .

Figure B.8 : TIO de PE100/MB (PEMB3) .

Figure B.9 : TIO de PE100/MB (PEMB4) .

Liste des abréviations et symboles

Liste des abréviations et symboles

PEBD : Polyéthylène basse densité.

PEHD : Polyéthylène haute densité.

PE : Polyéthylène.

PELBD : Polyéthylène linéaire basse densité.

UHMWPE : *Ultra-High Molecular Weight Polyethylene.*

MDPE : *Medium-Density Polyethylene.*

PEBDR : Polyéthylène basse densité réticulé .

MFR : *Mass Flow Rate.*

FRR : *Flow Rate Ratio.*

ISO 1133 : Norme internationale pour la mesure du débit massique fondu .

CMO : Composites à matrices organiques.

CMC : Composites à matrices céramiques.

CMM : Composites à matrices métalliques.

PAN : Polyacrylnitrique.

UV : Ultraviolet.

PE-g-MA : Polyethylene-graft-Maleic Anhydride.

NC : Noir de carbone.

IFC : Indice de fluidité du composite .

OIT : Oxidation Induction Time.

DSC : Differential Scanning Calorimetry.

Introduction générale

Introduction générale

La présente mémoire de fin d'études explore en profondeur le domaine des matériaux polymères et composites, en se concentrant sur trois aspects théoriques fondamentaux : le polyéthylène, les composites et le noir de carbone. De plus, elle présente une dimension pratique à travers l'utilisation de différents matériaux et techniques, ainsi que l'évaluation des résultats obtenus.

Dans le premier chapitre, nous plongeons dans l'univers du polyéthylène, l'un des polymères les plus répandus et polyvalents. Nous retracerons son évolution historique, en soulignant les étapes clés de la synthèse des polyéthylènes. En examinant les différents types de polyéthylène, avec une attention particulière portée au polyéthylène haute densité (PEHD), nous analyserons sa structure, sa morphologie et ses propriétés essentielles.

Le deuxième chapitre se consacre aux composites, des matériaux hybrides résultant de la combinaison de différents constituants. Nous procéderons à une description approfondie des matériaux composites, en explorant leur classification, leur architecture et les principaux constituants utilisés dans leur fabrication. Cette section jettera les bases nécessaires pour comprendre les synergies et les améliorations apportées par les composites par rapport aux matériaux purs.

Le troisième chapitre met en lumière le noir de carbone, un additif largement utilisé dans les composites polymères pour améliorer leurs propriétés mécaniques et électriques. Nous examinerons sa structure, sa classification et ses propriétés physico-chimiques, tout en abordant les méthodes de traitement et les procédés de préparation des composites à base de polymère/noir de carbone.

Les chapitres pratiques, le quatrième et le cinquième, nous plongeront dans l'application concrète des connaissances théoriques. Dans le quatrième chapitre, nous présenterons les matériaux utilisés et les techniques mises en œuvre pour nos expériences. Nous décrirons les méthodes de préparation des échantillons et de caractérisation, ainsi que les modes opératoires suivis.

Enfin, dans le cinquième chapitre, nous présenterons et discuterons en détail les résultats obtenus à partir des tests et des caractérisations réalisés. Nous analyserons les propriétés des *Masterbatches* et évaluerons leur application dans différents domaines.

Enfin, une conclusion générale qui permet de résumer les résultats trouvés.

Partie Théorique

Chapitre I :

Généralités sur

Le polyéthylène

I-1 Introduction

Dans le premier chapitre de ce mémoire, j'ai entrepris une exploration détaillée de la synthèse du polyéthylène, en mettant l'accent sur son historique, les différents types de polyéthylène, avec une attention particulière portée au polyéthylène haute densité (PEHD). J'ai également examiné la structure et la morphologie du PEHD, ainsi que ses propriétés physiques et chimiques, afin de poser les bases nécessaires pour une compréhension approfondie de ce matériau essentiel dans de nombreux domaines industriels.

I-2 Historique de la Synthèse des Polyéthylène

Le polyéthylène (PE) est un polymère thermoplastique couramment utilisé dans de nombreuses applications, notamment les emballages, les tuyaux, les revêtements de câbles, les jouets et les films. Voici un bref historique du polyéthylène :

- Le polyéthylène (PE) fut préparé en 1898 par *Hans Von Pechmann*, chimiste Allemand (chanceux) qui l'obtint par chauffage du diazométhane CH_2N_2 , produit instable et toxique, avec libération de diazote. Ce produit cirieux fut par la suite caractérisé comme étant le polyméthylène [1].

- 1933 : Le polyéthylène a été découvert par accident par *Reginald Gibson* et *Eric Fawcett*, des chercheurs de l'entreprise britannique *Imperial Chemical Industries (ICI)*, qui ont observé la formation de polymères de polyéthylène lorsqu'ils ont chauffé de l'éthylène à haute pression [1].

- 1935 : ICI a déposé un brevet pour la production de polyéthylène à haute pression.

- 1953 : Un autre type de polyéthylène, le polyéthylène basse densité (ICI PEBD), a été découvert par *Karl Ziegler* et *Erhard Holzkamp* de l'*Institut Max Planck de chimie* en Allemagne, qui ont développé un catalyseur à base de zirconium qui a permis de produire des polyéthylènes de basse densité avec des propriétés améliorées.

- 1960 : Le polyéthylène haute densité (PEHD) a été développé, qui est fabriqué à partir de l'éthylène à haute pression et à haute température, donnant un polymère plus dense et plus rigide que le PEBD.

- 1980 : Une nouvelle méthode de production de polyéthylène, appelée métallocène catalysée, a été développée, permettant de produire des polymères de polyéthylène avec des propriétés améliorées et une plus grande pureté[1].

Aujourd'hui, le polyéthylène est produit en grandes quantités dans le monde entier et est utilisé dans de nombreuses applications industrielles.

Le marché mondial du polyéthylène a atteint 172 milliards de dollars en 2020, selon une analyse de *Markets and Markets Research Private Ltd* [2].

I-3 types de polyéthylène

Il existe plusieurs types de polyéthylène (PE) qui se distinguent par leurs propriétés chimiques et physiques, notamment la densité, la cristallinité, la résistance et la température de fusion. Voici une description détaillée des types de polyéthylène les plus courants :

I-3-1 Polyéthylène haute densité (PEHD)

Le PEHD est produit à partir de monomères d'éthylène à haute pression. Sa densité est supérieure à 0,941 , ce qui lui confère une rigidité et une résistance mécanique élevées. Il est également caractérisé par une bonne résistance aux produits chimiques, à la température et à la fissuration sous contrainte. Le PEHD est utilisé dans de nombreuses applications, telles que les conteneurs pour produits chimiques, les bouteilles de lait, les tuyaux pour l'eau et le gaz, les récipients pour la nourriture, les jouets et les films [3].

I-3-2 Polyéthylène basse densité (PEBD)

Le PEBD est produit à partir de monomères d'éthylène à basse pression. Sa densité est inférieure à 0,941 , ce qui lui confère une grande flexibilité, une résistance aux chocs et une excellente capacité de soudage. Le PEBD est utilisé dans des applications telles que les sacs en plastique, les films pour l'emballage alimentaire, les gaines pour câbles, les enveloppes de câbles et les articles ménagers[5].

I-3-3 Polyéthylène linéaire basse densité (PELBD)

Le PELBD est un type de PEBD produit à partir de catalyseurs métallocènes et possède une structure moléculaire linéaire. Sa densité est inférieure à 0,930 [6].



Figure I.1 : Schéma simplifié de la structure du PEBDL[4].

I-3-4 Le polyéthylène à ultra haute masse molaire(UHMWPE)

L'UHMWPE est un polymère thermoplastique à haute performance, qui se caractérise par une résistance exceptionnelle à l'usure, une faible friction, une grande résistance à la traction et une bonne résistance chimique.

I-3-5 Le polyéthylène à moyenne densité (MDPE)

Le MDPE est un thermoplastique défini dans la famille des polyéthylènes et il est classé dans un rang de densité de (0.926-0.940) , ce qui le rend moins dense que le HDPE, plus commun[7].

Tableau I.1 : Classement des polyéthylènes selon leur density [8].

<i>Category</i>	<i>Density</i>	<i>Typical chain Branching</i>
Polyéthylène basse densité	0.910-0.925g/cm ³	
Polyéthylène linéaire basse densité	0.919-0.925g/cm ³	
Le polyéthylène à moyenne densité	0.926-0.940g/cm ³	
Polyéthylène haute densité	0.941-0.965g/cm ³	
Le polyéthylène à ultra haute masse molaire	>0.966g/cm ³	

Tableau I.2 : Classement des polyéthylènes selon leur masse moléculaire [8].

Les types des polyethylene	La masse moléculaire
Polyéthylène basse densité	1000-20000
Polyéthylène linéaire basse densité	<1000 1000-20000
Le polyéthylène à moyenne densité	50000-200000
Polyéthylène haute densité	200000-1000000
Le polyéthylène à ultra haute masse molaire	1000000-5000000

I-4 Le Polyéthylène Haute Densité

Polyéthylène Haute Densité qui est un polymère thermoplastique utilisé pour la fabrication de produits tels que des bouteilles en plastique, des tuyaux, des conteneurs, des jouets, des appareils de cuisine, des sacs et des films plastiques. Il est également utilisé dans l'industrie des pipelines pour le transport de gaz, de pétrole et d'eau en raison de sa résistance à la corrosion et de son faible coût.

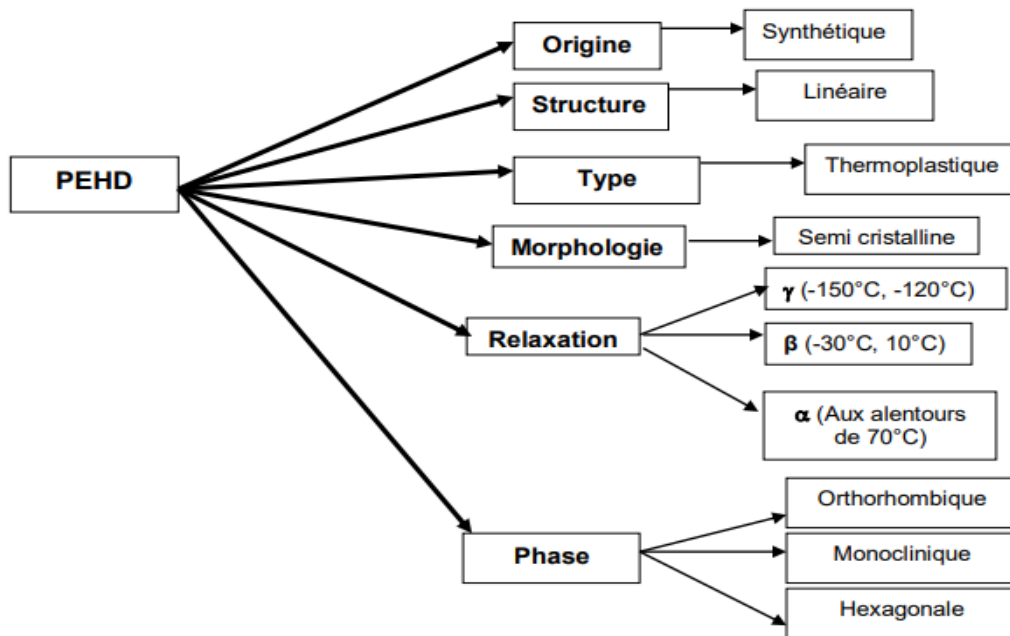


Figure I.2 : Différentes classifications du Polyéthylène à haute densité (PEHD) [4].

I-4-1 Structure et Morphologie

Le polyéthylène à haute densité est caractérisé par une densité supérieure à celle du polyéthylène basse densité (PEBD), ce qui lui confère des propriétés mécaniques et physiques spécifiques.

1. Structure moléculaire

La structure chimique du PEHD est une chaîne linéaire d'unités de monomères d'éthylène, qui sont reliées par des liaisons covalentes simples. Le PEHD est un polymère de type polyoléfine. La haute densité de la structure de PEHD est due à la régularité de la chaîne de polymère, qui est pratiquement linéaire et n'a pas de ramifications. Cela signifie que les chaînes de polymère peuvent se rapprocher les unes des autres, ce qui augmente la densité du matériau. De plus, le PEHD est un polymère cristallin, ce qui signifie que ses molécules s'organisent de manière régulière et ordonnée, donnant lieu à une structure rigide. La taille des molécules de PEHD peut varier, en fonction du procédé de fabrication et des additifs utilisés. Les grades de PEHD à haute masse moléculaire ont généralement des propriétés mécaniques plus élevées, tandis que les grades de PEHD à basse masse moléculaire ont tendance à avoir une meilleure résistance aux chocs. Le PEHD peut être produit

par divers procédés, tels que la polymérisation en phase gazeuse, la polymérisation en phase liquide et la polymérisation en solution. Le choix du procédé dépend du grade de PEHD souhaité et de l'application finale [9].

2.Morphologie

La morphologie du polyéthylène haute densité (PEHD) est caractérisée par la présence de lamelles cristallines et de défauts cristallins. La morphologie du PEHD dépend de plusieurs facteurs tels que la vitesse de refroidissement, la température de cristallisation, la pression du polymère. Les lamelles cristallines sont formées pendant le processus de cristallisation du PEHD à partir d'un état fondu ou d'une solution. Les lamelles cristallines sont des régions ordonnées de chaînes de polymères alignées dans une direction spécifique, entourées par une phase amorphe, qui est une région désordonnée de chaînes de polymères [10]. Les défauts cristallins sont des irrégularités dans la structure cristalline qui sont créées pendant le processus de cristallisation. Les défauts cristallins incluent des nœuds, qui sont des régions où les lamelles cristallines se croisent et se tordent, et des plis, qui sont des régions où les lamelles cristallines sont interrompues. Les défauts cristallins peuvent affecter les propriétés mécaniques et la résistance à la fatigue du PEHD. La morphologie du PEHD peut être modifiée en utilisant des additifs tels que des agents de nucléation pour favoriser la formation de lamelles cristallines plus petites et plus homogènes. La connaissance de la morphologie du PEHD est importante pour comprendre les propriétés du matériau et pour optimiser ses performances dans diverses applications [11].

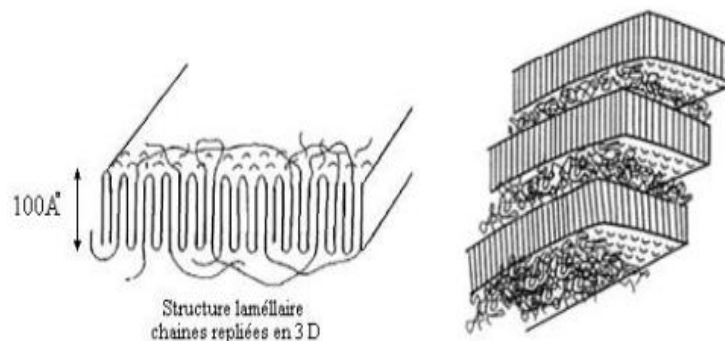


Figure I.3 : Structure schématique des lamelles [12].

I-4-2 Propriétés du Polyéthylène Haute Densité

1. Propriétés physiques

Cristallinité

Le taux de cristallinité est étroitement dépendant de la structure moléculaire. Il est faible dans le cas du polyéthylène basse densité radicalaire (PEBDR), du à sa structure branchée qui empêche pratiquement les molécules de se serrer les une contre les autres, et est élevé dans le cas du PEHD homopolymère, du à la structure linéaire de ses chaînes qui se replient facilement pour former des cristallites [13].

Masse molaire

La masse molaire peut être mesurée par chromatographie d'exclusion stérique (ancienne GPC) ou par détermination de la viscosité intrinsèque en solution. Dans la pratique, la masse molaire moyenne est estimée d'après l'indice de fluidité à chaud ou MFR (*Mass Flow Rate*) anciennement MI (*Melt-Index*). La mesure consiste à déterminer la masse de polyéthylène fondu qui s'écoule pendant 10 min à 190 °C à travers une filière normalisée sous l'action d'un piston lesté d'une masse [13].

L'indice de fluidité selon la norme ISO 1133 est mesuré sous une charge :

- ❖ de 2,16 kg pour les résines de faible masse molaire (MI2);
- ❖ de 5kg pour les résines de masse molaire moyenne (MI5);
- ❖ de 21,6 kg pour les résines de masse molaire élevée (HLMI) [14].

Une valeur indicative de la largeur de la distribution des masses molaires (permettant de comparer différents grades) peut être donnée par le rapport FRR (*Flow Rate Ratio*) [15].

2. Propriétés thermiques

A : Point de fusion élevé : le PEHD a un point de fusion compris entre 130 et 138°C, ce qui le rend résistant à la chaleur et adapté à des applications nécessitant une résistance thermique élevée [16].

B : Faible conductivité thermique : le PEHD est un isolant thermique efficace en raison de sa faible conductivité thermique, qui est entre 0,46–0,51 W/(m*K) à 23°C. Cette propriété thermique est importante pour les applications où une isolation thermique est requise [17].

C : Faible coefficient de dilatation thermique : le PEHD a un faible coefficient de dilatation thermique, qui est de $1,5 \times 10^{-4}/K$ à 20°C. Cette propriété permet au matériau de conserver sa forme et sa taille à des températures élevées, ce qui le rend utile dans les applications où des tolérances dimensionnelles strictes sont requises.

D : Bonne résistance à la dégradation thermique : le PEHD est résistant à la dégradation thermique et peut résister à des températures entre 274 et 450°C pendant de courtes périodes de temps. Cela permet au matériau d'être utilisé dans des applications où une résistance à la chaleur est nécessaire, comme dans les canalisations pour l'eau chaude.

3-Propriétés mécaniques

A : Rigidité élevée : le PEHD est un matériau rigide avec une grande résistance à la flexion et à la traction. Sa rigidité est due à la forte densité de ses molécules.

B : Grande résistance aux chocs : le PEHD est résistant aux chocs et aux impacts, ce qui le rend idéal pour les applications nécessitant une grande durabilité et une résistance aux contraintes mécaniques [18].

C : Résistance à l'abrasion et à l'usure : le PEHD est résistant à l'abrasion et à l'usure, ce qui le rend idéal pour les applications nécessitant une grande résistance à l'usure [18].

Tableau I.3 : Propriétés mécanique et thermique du PEHD [19].

Propriété	PEHD
Masse volumique (g/cm³)	0.95-0.98
Module de Young (20°C 100s) (GPa)	0.55-1.00
Résistance a la traction (MPa)	20-30
Température de transition vitreuse T_g (°K)	300
Température de transition ramollissement T_s (°K)	390
Chaleur massique (J Kg⁻¹ K⁻¹)	2100
Conductivité thermique (W m⁻¹ K⁻¹)	0.52

4-Propriétés chimiques

A : Résistance aux acides, aux bases et aux solvants organiques : le PEHD est résistant à la plupart des acides, des bases et des solvants organiques, ce qui le rend idéal pour les applications nécessitant une résistance chimique.

B : Faible réactivité chimique : le PEHD a une faible réactivité chimique, ce qui signifie qu'il ne réagit pas facilement avec d'autres substances chimiques.

5. Propriétés électriques

Le PEHD est un matériau électriquement isolant, ce qui signifie qu'il ne permet pas facilement le passage d'un courant électrique. Cette propriété électrique est importante pour les applications où une isolation électrique est requise, comme dans les composants électroniques, les boîtiers de jonction électrique et les câbles. En termes de propriétés diélectriques, le PEHD a une

constante diélectrique relativement faible de 2,25 à 100 kHz , ce qui signifie qu'il est capable de stocker une charge électrique minimale et qu'il est peu sujet à la polarisation électrique. De plus, le PEHD a une faible tangente de perte diélectrique, qui est un indicateur de la capacité d'un matériau à stocker l'énergie électrique [20].

I-5 Conclusion

Ce chapitre traite en détail du polyéthylène comme l'un des thermoplastiques les plus importants et donne un aperçu de l'histoire du polymère, donnant un aperçu de sa structure, de sa morphologie et des types les plus courants. (LDPE, HDPE et LLDPE), en particulier le PEHD, ses propriétés et ses applications.

De ce chapitre, nous pouvons déduire que le PEHD a suscité un grand intérêt en raison de ses propriétés intrinsèques, ce qui a incité un grand nombre de chercheurs à mener des études approfondies sur l'application du PEHD dans plusieurs domaines fondamentaux ces dernières années. Néanmoins, l'utilisation de composites PEHD/noir de carbone modifié pour améliorer les propriétés mécaniques et la résistance à la lumière des conduites de distribution de gaz et d'eau.

Chapitre II :

Les matériaux

composites

II-1 Introduction

Effectivement, le développement de nouveaux matériaux est étroitement lié aux besoins des utilisateurs et des constructeurs, qui cherchent constamment à améliorer les performances et l'efficacité de leurs produits. Les chercheurs en matériaux travaillent donc en étroite collaboration avec les industries pour trouver des solutions répondant aux besoins spécifiques de chaque secteur d'activité. Dans de nombreux cas, les chercheurs optimisent les matériaux existants en améliorant leur composition ou leur processus de fabrication, mais parfois, ils doivent repenser complètement le problème et envisager de nouveaux matériaux. Cela peut impliquer l'utilisation de matériaux qui n'ont jamais été utilisés auparavant ou la combinaison de matériaux différents pour créer un matériau composite[21].

Le développement de matériaux composites est devenu de plus en plus important dans de nombreuses industries, telles que l'aérospatiale, l'automobile, la construction, la marine et les sports, pour ne citer que quelques exemples. Les avantages des matériaux composites sont nombreux, notamment leur légèreté, leur résistance et leur durabilité, ce qui en fait des matériaux très prisés pour de nombreuses applications[22].

II-2 Description des matériaux composites

Un matériau composite est défini comme étant un assemblage d'au moins deux constituants non miscibles, mais ayant chacun une forte capacité d'adaptation. Les qualités respectives des constituants se complètent pour former un matériau aux performances mécaniques, thermiques et/ou physico-chimiques améliorées. Il est possible de moduler les propriétés d'un composite en fonction du besoin spécifié. L'adaptabilité de ces matériaux en fait un atout majeur et les place en position concurrentielle des matériaux traditionnels (métaux, alliages, ...) [23].

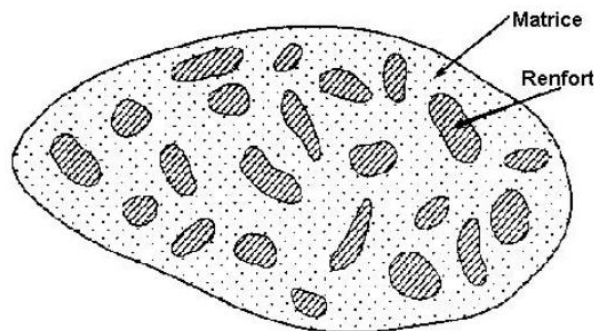


Figure II.1: Représentation d'un matériau composite [24].

II-2-1 Les composites naturels

Sont des matériaux composites formés par des substances naturelles telles que les fibres végétales, les fibres animales, les coquilles d'organismes marins, etc. Ces matériaux sont renouvelables, biodégradables, et peuvent être produits localement, ce qui les rend intéressants pour une utilisation dans diverses applications industrielles. Des études ont montré que les composites naturels ont des propriétés mécaniques similaires à celles des composites synthétiques, mais ils peuvent être moins résistants à l'humidité et aux intempéries. Cependant, des recherches sont en cours pour améliorer les propriétés de ces matériaux et élargir leur champ d'application [25].

II-2-2 Les composites synthétiques

Sont des matériaux composites fabriqués à partir de matériaux synthétiques tels que les polymères, les fibres de verre, les fibres de carbone, etc. Ces matériaux sont largement utilisés dans l'industrie automobile, aéronautique, marine, sportive en raison de leur légèreté, leur résistance et leur durabilité. Les polymères thermoplastiques, tels que le polypropylène, le polyéthylène, le PVC, et les polymères thermodurcissables, tels que le polyester, l'époxy, le phénolique, sont les matériaux de matrice les plus couramment utilisés dans la production de composites synthétiques. Les fibres de verre, les fibres de carbone, les fibres aramides, etc., sont les renforts les plus couramment utilisés [24].

II-3 Classification des matériaux composites

Il existe une grande variété de matériaux composites, qui peuvent être classés de différentes manières selon la forme des composants et la nature des composants.

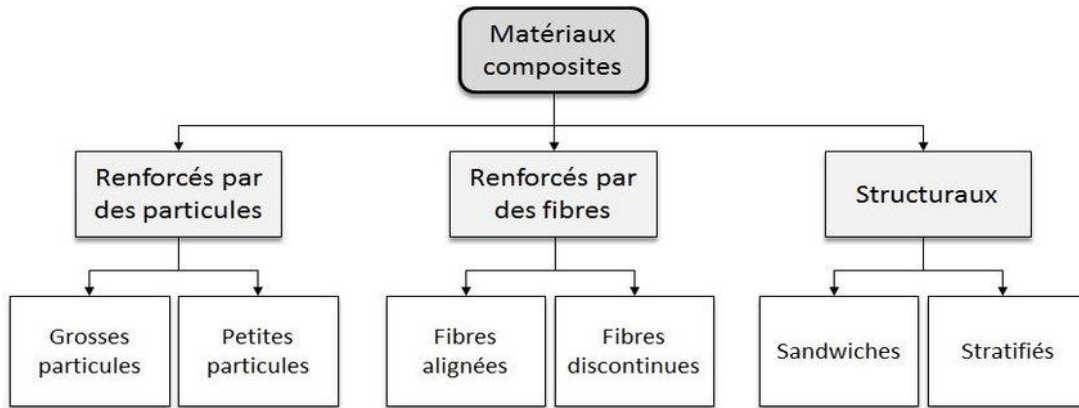


Figure II.2 : Classification schématique des différents types de composites [26].

II-3-1 Composites à fibres

Un matériau composite est un composite à fibre si le renfort se trouve sous forme de fibre. Les fibres utilisées se présentent soit sous forme de fibres continues, soit sous forme de fibres discontinues : fibres coupées, fibres courtes, etc. L'arrangement des fibres, leur orientation permettent de moduler à la carte les propriétés des matériaux composites pour obtenir des matériaux allant de matériaux fortement anisotropes à des matériaux isotropes dans un plan. Le concepteur possède donc là un type de matériau dont il peut modifier et moduler à volonté les comportements mécaniques et physiques en jouant sur la nature des constituants, la proportion des constituants et l'orientation des fibres suivant le cahier de charges imposées [27].

II-3-2 Composites à particules

Un composé est à particules si la matrice est renforcée par l'ajout de particules solides, telles que des particules de céramique, de métal ou de polymère. Les particules sont dispersées uniformément dans la matrice pour améliorer les propriétés mécaniques et physiques du matériau composite. Les composites à particules ont une large gamme d'applications, les particules sont utilisées pour améliorer certaines propriétés telles que la rigidité et la tenue à la température. L'objectif principal de l'utilisation de particules est de réduire le coût du matériau, sans réduire ses propriétés [27].

II-3-3 Composites structuraux

Tout à fait, la fabrication d'un renfort peut se faire de différentes manières, en fonction des propriétés souhaitées pour le composite. Les fibres peuvent être orientées de manière aléatoire ou dans une direction spécifique pour obtenir des propriétés spécifiques de résistance ou de rigidité dans cette direction. Les axes de renforcement peuvent être définis par le croisement de fils, c'est ce qu'on appelle le tissage, qui peut être fait dans différentes configurations telles que le tissage en sergé, le tissage satin ou le tissage toile. Ces configurations de tissage peuvent offrir différentes propriétés mécaniques au composite en fonction de l'orientation des fibre .Des structures 3D, comme les renforts en nid d'abeille ou les tissus tridimensionnels, ont également été développées pour améliorer le renforcement du matériau et éviter les problèmes de délaminage. Ces structures 3D permettent une distribution uniforme des charges et peuvent offrir une meilleure résistance aux impacts [28].

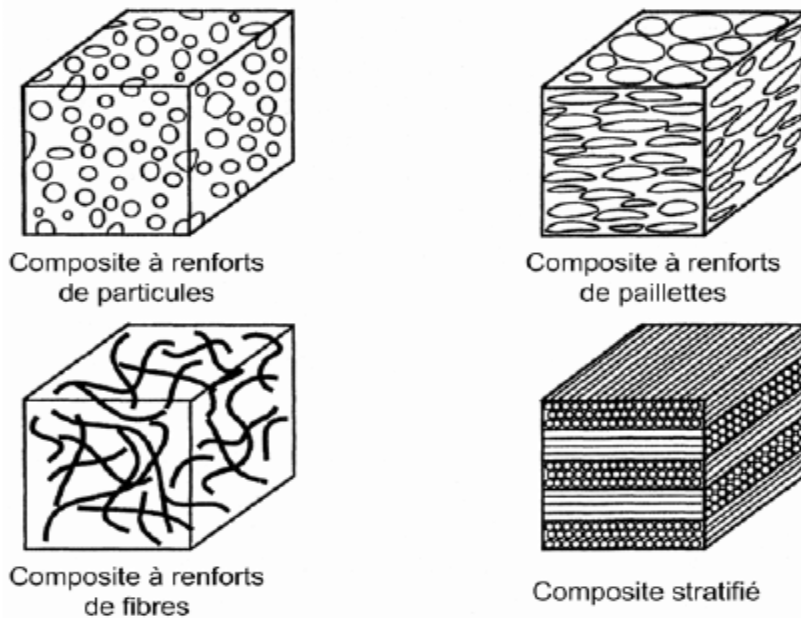


Figure II.3 :Classification des matériaux composites[29].

II-4 Architecture du composite

Les structures des matériaux composites peuvent être classées en trois types :

- Les monocouches ;
- Les stratifiées ;
- Les sandwiches.

II-4-1 Les monocouches

Le composite monocouche (couche élémentaire ou strate) correspond à l'unité élémentaire d'épaisseur, elle est constituée d'un ou plusieurs plis identiques (tissé, UD, mats,...) assemblés sans aucune orientation. Un pli est un semi produit de composites (fibres + matrice) présenté sous forme quasi-bidimensionnelle, feuille d'épaisseur faible (≈ 0.125 mm). On distingue, le pli UD (Le renfort est à structure UD), le pli tissé (Le renfort est à structure orienté) et le pli mat (Le renfort est à structure aléatoire). La superposition de la monocouche dans l'ordre du plan de drapage va constituer le stratifié [30].

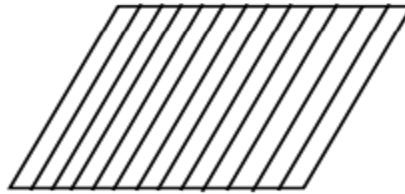


Figure II.4 :Couche de composite [31].

II-4-2 Les stratifiées

Le composite stratifié ou multicouches est un ensemble de couches empilées et orientées suivant un ordre de drapage défini et rendues solidaires par l'opération de polymérisation. Le drapage c'est l'orientation des plis par rapport à un référentiel donné. Il définit les propriétés mécaniques, électromagnétiques et thermiques globales du matériau composite. La figure montre un exemple de plan de drapage d'un stratifié [30].

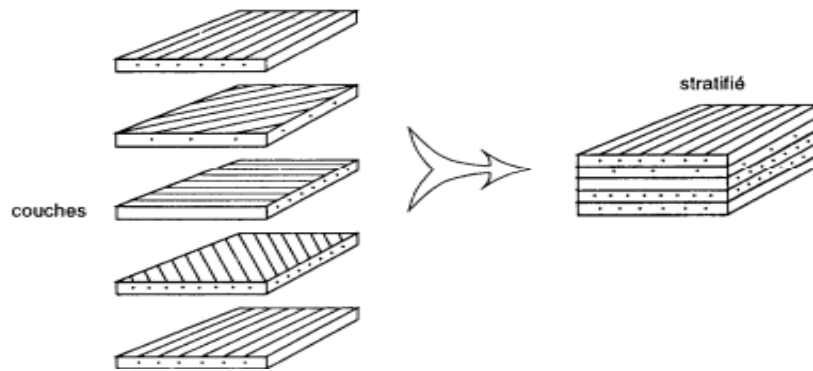


Figure II.5 :Constitution d'un Stratifié [31].

Les stratifiés peuvent être de trois types :

- 1) **Equilibrés** : le stratifié contient autant de couches orientées suivant la direction $+\theta$ que de couches suivant la direction $-\theta$.
- 2) **symétriques** : les couches du stratifié sont disposées symétriquement par rapport à un plan moyen (miroir) [33].
- 3) **orthogonaux** : le stratifié comporte autant de couches à 0° que de couches à 90° .

Lorsque la symétrie miroir est réalisée, elle entraîne la symétrie des contraintes et empêche ainsi l'apparition des déformations d'ensembles de la pièce (voilement, gauchissement)

L'avantage que présentent les composites stratifiés est de permettre de créer des matériaux aux propriétés mécaniques orientées de manière optimale afin de mieux répondre aux sollicitations de la structure [30].

II-4-3 Les sandwichs

Les structures composites subissant des sollicitations de type flexion ou torsion sont généralement construites en matériaux sandwichs. Une structure sandwich est composée d'une âme et de deux peaux en matériaux composites. L'assemblage est réalisé par collage à l'aide d'une résine compatible avec les matériaux en présence. Les âmes les plus utilisées sont de type nid d'abeilles, âme ondulée ou mousse. Les peaux sont généralement constituées de structures stratifiées [32].

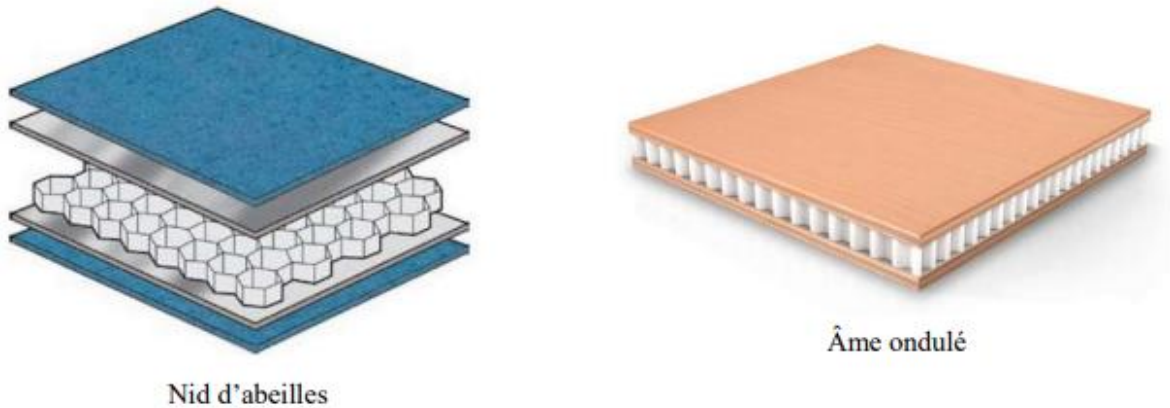


Figure II.6 :Eléments constitutifs d'un sandwich [33].

II-5 Les principaux constituants d'un matériau composite

Les matériaux composites sont composés de deux éléments principaux :

II-5-1 La Matrice

Est la partie continue du matériau qui enveloppe le renfort et lui donne sa forme. Elle peut être constituée de différents matériaux tels que des polymères, des métaux ou des céramiques, et est choisie en fonction des propriétés souhaitées pour le matériau composite final. La matrice est responsable de la résistance aux contraintes environnementales (température, humidité, etc.) et chimiques, ainsi que de la durabilité et de la résistance aux chocs du matériau composite [31].

On peut retrouver dans l'organigramme ci-dessous, les différentes familles de matrices:

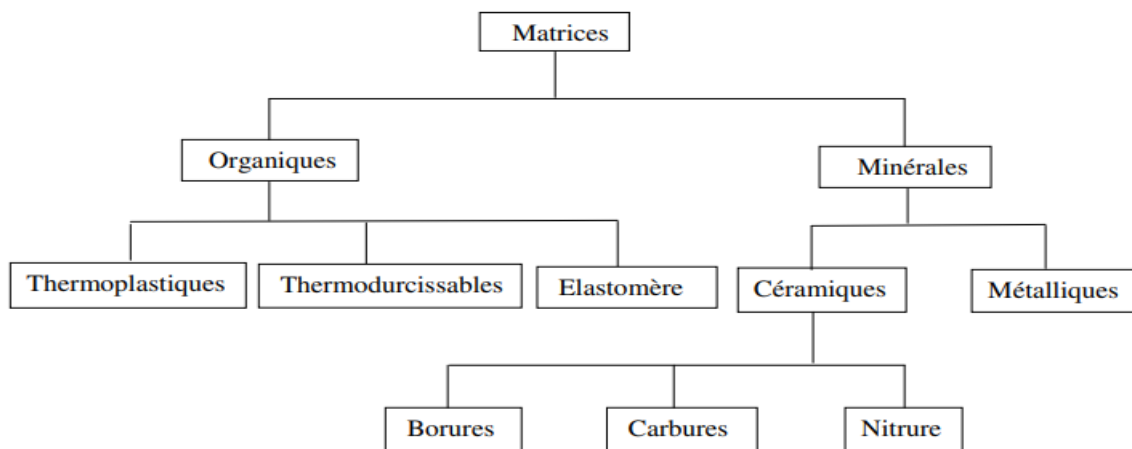


Figure II.7 :Différentes familles de matrices [30].

1-Composites à matrices organiques (CMO) : Les composites avec des matrices polymères Ils constituent, de loin, les volumes les plus importants aujourd'hui à l'échelle industrielle .

2-Composites à matrices céramiques (minérales) (CMC) : Réservés aux applications de très haute technicité et travaillant à haute température comme dans les domaines spatial, nucléaire et militaire, ainsi que le freinage (freins carbone).

3-Composites à matrices métalliques (CMM) : Bonne ductilité, bonne résistance à certains solvants et bonne tenue en température.

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

II-5-2 Le renfort

Le renfort est généralement composé de matériau plus dur que la résine, son rôle principal est d'assurer au matériau une grande résistance surtout à la traction, et qui se présente généralement sous forme de fibres (diamètres de 5 à 20 μm) [33] :

- Fibres longues unidirectionnelles (carbone, verre).
- Fibres longues tissées (tissus 3D et 2D) .
- Fibres courtes réparties aléatoirement sans directions privilégiées (mat).

Les renforts peuvent être d'origine minérale (verre, bore, céramique...) ou organique (carbone ou aramide). Les fibres les plus employées sont les fibres de verre, les fibres de carbone sont privilégiées [10].

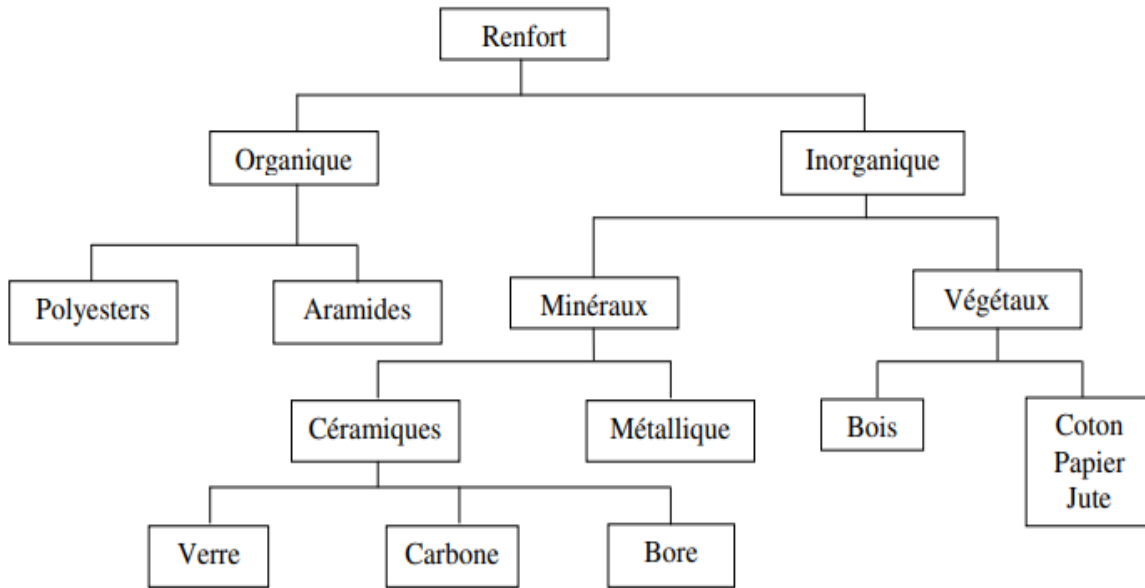


Figure II.8 : Principaux matériaux de renfort [30].

1- Fibres de verre

Les fibres de verre sont fabriquées à partir de verre fondu, qui est étiré en de longues fibres. Les fibres de verre sont utilisées dans les composites en raison de leur faible coût, de leur résistance à la corrosion. Les composites en fibres de verre sont couramment utilisés dans l'industrie de la construction pour les applications telles que les barques, les réservoirs d'eau, les conduites d'eau, etc.

2- Fibres de carbone

Les fibres de carbone ont de très fortes propriétés mécaniques et sont élaborées à partir d'un polymère de base, appelé précurseur. Actuellement, les fibres précurseurs utilisées sont des fibres acryliques élaborées à partir du polyacrylonitrile (PAN). La qualité des fibres de carbone finales dépend fortement des qualités du précurseur. Le principe d'élaboration est de faire subir aux fibres acryliques une décomposition thermique sans fusion des fibres aboutissant à une graphitisation. Le brai qui est un résidu de raffinerie issu du pétrole ou de la houille est également utilisé pour produire des fibres de carbone [33].

3-Fibres d'aramide (*Kevlar*)

Les fibres d'aramide sont des fibres très résistantes à la traction, légères et résistantes à l'usure. Les fibres aramides qui présentent des propriétés mécaniques et des performances élevées (résistance mécanique entre 2,8 et 3,6 GPa, déformation à la rupture entre 2,5 et 3,5 %) ainsi que leur densité 1,44 et leur haute résistance chimique mais leur utilisation est limitée par leur faible résistance à la compression, à la flexion, au flambement, et elles sont sensibles au cisaillement inter laminaire (l'adhérence entre matrice et fibre est mauvaise ou moyenne).

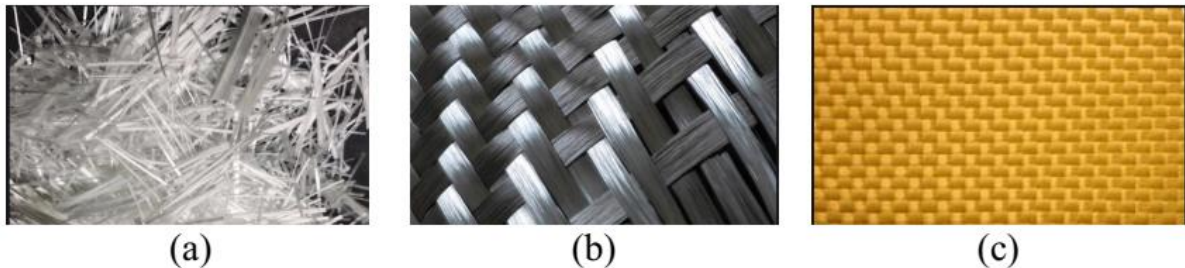


Figure II.9 : Les principales fibres: (a) fibres de verre, (b) fibres de carbone, (c) fibres d'aramide[33].

4- Fibres céramiques

Les matériaux composites de type céramiques sont souvent constitués de renforts et de matrice en céramique. Les fibres sont élaborées par dépôt chimique en phase vapeur sur un fil support. Ces fibres sont rencontrées dans des applications où la température est très élevée entre 500°C et 2000°C [34].

5- Fibres courtes

Les fibres courtes sont des fibres coupées en petits morceaux et mélangées à la matrice du composite. Les fibres courtes sont souvent utilisées pour améliorer la résistance à la traction et la rigidité des composites. Les types de fibres courtes couramment utilisées incluent les fibres de verre, les fibres de carbone, les fibres d'aramide et les fibres de basalte [35].

II-6 Conclusion

Ce chapitre a pour objet des informations générales sur les matériaux composites, leurs propriétés et leurs structures, leurs applications dans les domaines industriels tels que l'automobile, le sport et l'aéronautique. De plus, nous décrivons différents types de matériaux et de résines Le plus couramment utilisé dans l'industrie.

Chapitre III :

Le noir de carbone

III-1 Introduction

En raison du potentiel de conductivité électrique et de la résistance mécanique des batteries disponibles dans des matériaux carbonés tels que les nanotubes de carbone, l'oxyde de graphite, les diamants, etc., il n'est actuellement pas possible de se passer de ces matériaux malgré les énormes progrès technologiques. Parmi les matériaux carbonés, le noir de carbone est un matériau remarquable qui a attiré une large attention à la fois pour fondamentales et ses applications [35,37]. Il est largement utilisé comme charge pour modifier les propriétés mécaniques, électriques et optiques du milieu dispersé.

Ce chapitre vient présenter une étude sur le noir de carbone, où nous avons d'abord parlé de la morphologie du noir de carbone et des niveaux de structures, suivis des propriétés physiques et chimiques des grades les plus importants de noir de carbone et des moyens de modifier leur surface. Enfin, nous avons terminé le chapitre avec les principales méthodes d'élaboration des composites à base de polymères et de noir de carbone.

III-2 Noir de Carbone

Le noir de carbone est l'un des stabilisants à la lumière ultraviolette (UV) les plus largement utilisés et les plus efficaces pour les applications plastiques. De nombreux secteurs importants de l'industrie des plastiques s'appuient sur le noir de carbone pour la stabilisation UV des produits résistants aux intempéries, notamment les télécommunications, les gaines de câbles électriques et les tubes en plastique [38].

Le noir de carbone est une substance presque pure avec une teneur massique de plus de 97 % de carbone. Sa fabrication remonte à des temps très anciens, vers 1500 avant notre ère [37,39]. Le noir de carbone est un composé organique, amorphe et inodore, produit par combustion incomplète ou décomposition thermique des hydrocarbures (goudron de houille, résidus pétroliers lourds ou gaz naturel) [40].

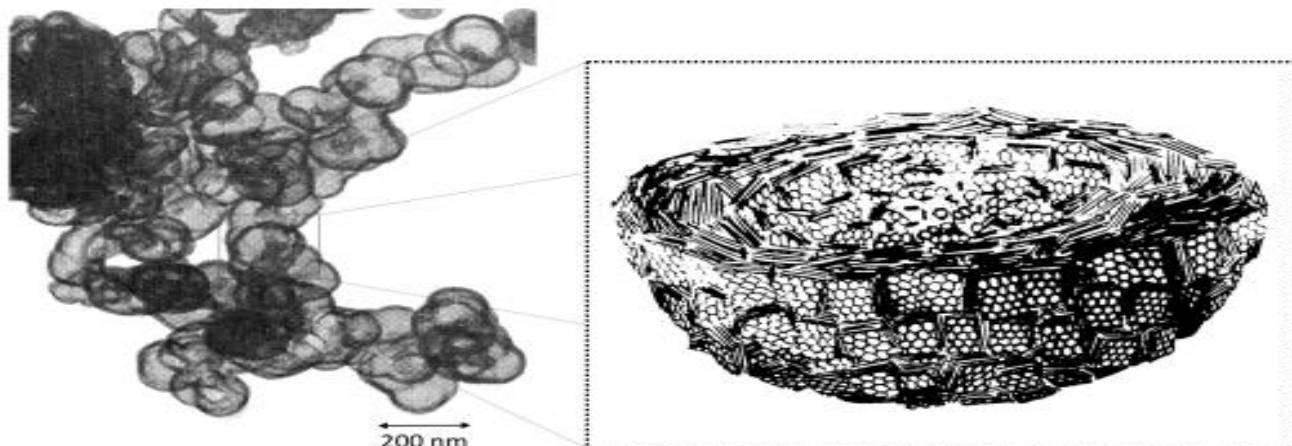


Figure III.1 : L'agrégat de noir de carbone et schéma d'une vue sectionnelle d'une particule de carbone [41].

Le noir de carbone se présente sous la forme d'une poudre constituée de particules. A l'échelle nanométrique, les particules de noir de carbone sont des masses sphéroïdales constituées par des atomes de carbone ayant une organisation plus ou moins graphitique. Ces particules élémentaires ont des tailles de quelques dizaines de nanomètres. Elles sont liées entre elles par des liaisons covalentes et s'organisent en clusters pour former des entités tridimensionnelles complexes d'une centaine de nanomètres appelées agrégats. A leur tour, ces agrégats s'assemblent en amas par l'action des forces attractives du type Van der Waals pour former des agglomérats dont la taille peut atteindre plusieurs centaines de microns [42].

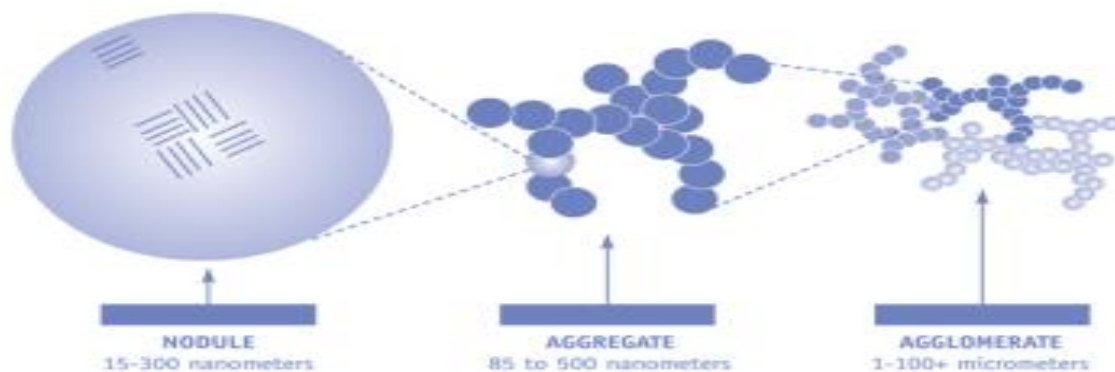


Figure III.2 : Différentes structures du noir de carbone [42].

III-3 Structure de noir de carbone

Le noir de carbone est un matériau amorphe composé de particules de carbone très fines. Bien qu'il n'y ait pas de structures cristallines bien définies pour le noir de carbone, il existe plusieurs niveaux de structures en fonction de leur apparence morphologique, de leur taille de particule et de leur surface spécifique.

III-3-1 Structure interne

Dans une particule de noir de carbone, les atomes restent situés au sommet d'un hexagone dont les côtés ont la même longueur que dans le graphite mais l'étendue des plans formés par les hexagones est réduite à quelques dizaines d' Angströms et la distance entre ces plans est la plupart du temps comprise entre 3,40 et 3,60 .A Ces fragments de plans sont associés en nombre compris entre 3 et 10 dans des petits ensembles appelés micro cristallites . Une particule de noir est formée de telles unités assemblées selon une organisation de type "pelure d'oignon" du moins au voisinage de la périphérie, l'arrangement étant de plus en plus désordonné vers le centre de la particule [43] .

III-3-2 Noir de carbone primaire

La forme de noir de carbone la plus basique, formé par l'assemblage de particules élémentaires de carbone en agrégats (50 à 500 nm). Constitué de particules de carbone individuelles, il est très résistant en raison des fortes liaisons qui la construisent et la rendent indestructible [44].

III -3-3 Agrégats de noir de carbone

Les agrégats de noir de carbone sont des structures formées par la liaison de plusieurs particules primaires pour former des structures plus grandes. Ces agrégats peuvent être sphériques, ellipsoïdaux ou en forme de chaînes .

III-3-4 Agglomérats

Ce sont des structures encore plus grandes formées par la liaison de plusieurs agrégats de noir de carbone. Ces structures sont généralement en forme de grappes et peuvent avoir une taille de particule supérieure à plusieurs micromètres [45]. C'est la structure secondaire des charges qui est destructible, lors du mélangeage par exemple. Alors que les deux premiers niveaux de structures

(particules et agrégats) mettent en jeu des liaisons fortes de type covalentes, l'organisation en agglomérats résulte de liaisons de type Van Der Waals [46].

III-3-5 Aciniforme

Le carbone aciniforme est du carbone particulaire de microstructure turbostratique, formé en phase gazeuse, et composé de particules sphéroïdales fusionnées en agrégats de dimensions colloïdales. Il s'agit d'une forme de noir de carbone en forme de grappe qui présente des branches ou des extensions en forme de doigts. Environ 99 % du carbone particulaire total dans les noirs de carbone est aciniforme avec des traces d'autres éléments à l'intérieur des particules ou associés à la surface [47 ,48].

Ces différentes structures de noir de carbone ont des propriétés physiques et chimiques distinctes, telles que la surface spécifique, la porosité et l'absorption de la lumière, ce qui leur confère des utilisations spécifiques dans différents domaines, tels que la production de pneumatiques, de batteries et de polymères.

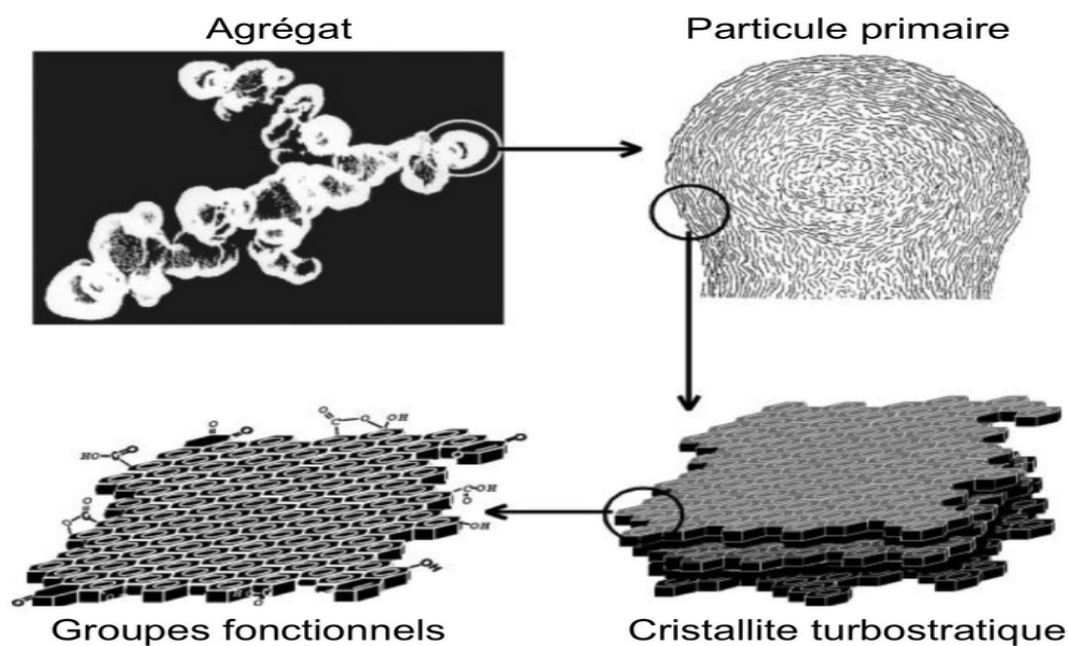


Figure III.3 : Structure du noir de carbone par Wang et al [49].

III-4 Classification des noirs de carbone

Il existe de nombreuses qualités de noir de carbone, en fonction des matières premières utilisées ainsi que les procédés chimiques industriels utilisés et ces conditions de combustion et de décomposition thermique, ils sont :

III-4-1 Noir de fourneau

Produit par le procédé *Oil Furnace Black*, qui implique la combustion incomplète de gaz naturel ou de résidus pétroliers lourds. En fait, il représente 95 % de la production mondiale de noir de carbone. Malgré sa popularité, le noir de four a une surface avec une fonctionnalité chimique minimale, créant des obstacles à sa dispersion et à sa compatibilité dans les matrices polymères [50].

III-4-2 Noir d'acétylène

Il est obtenu à partir du processus de décomposition thermique de l'acétylène à des températures supérieures à 2000°C. Ce type de noir de carbone est hautement purifié, et c'est également un matériau extrêmement conducteur [50]. Par conséquent, il est très important dans la production de cellules sèches, de câbles électriques, de produits en silicone, etc. Nous pouvons utiliser du noir d'acétylène comme substitut du noir de carbone .

III-4-3 Noir de fumée

Il est également appelé la "noir de lampe" qui est un résidu de carboné obtenu par la combustion incomplète de diverses matières organiques riches en carbone telles que les huiles végétales. Il a plusieurs applications telles que l'utiliser avec les liants à base de chaux (blanchiment, stuc, fresque) ou suie dans la pigmenter du bois et des plastiques [51].

III-4-4 Noir thermique

La teinte connue sous le nom de "noir thermique moyen" est acquise par un processus de chauffage en chambre. Le processus consiste à introduire du gaz naturel dans un matériau réfractaire, ce qui déclenche alors la création de carbone. Le carbone, avec sa forte teneur en hydrogène, est considéré comme l'une des formes les plus pures de cet élément. De plus, il affiche des caractéristiques distinctes. Les plus petites particules, allant de 150 à 500 nm, possèdent la surface spécifique la plus faible, mesurant entre 6 et 15 m²/g .

III-4-6 Noir de tunnel

Il est produit par combustion incomplète de gaz naturel vers la fin du 19ème siècle, il n'est pratiquement plus fabriqué actuellement. C'était la forme la plus commercialisée au début du 20ème siècle pour le caoutchouc et les pigments (sa production est actuellement interrompue sauf en Allemagne).

Tableau III.1: Les divers procédés chimiques industriels produisant de noir de carbone [52].

Procédé chimique	Type de noir de carbone	Diamètre (nm)	Produit de départ
Combustion incomplète	Noir de fumée (Lamp black)	50-100	Hydrocarbures de goudron
	Noir tunnel (Channel Black)	10-30	Gaz naturel
	Noir de fourneau (Furnace Black)	10-80	Gaz naturel Liquide aromatique
Décomposition thermique	Noir thermique (Thermal Black)	150-500	Gaz naturel
	Noir d'acétylène (Acetylene Black)	35-70	Acétylène

III-5 Propriétés physico-chimiques du noir de carbone

La propriété évidente du noir de carbone est la couleur noire profonde, qui est incluse dans la désignation dans de nombreuses langues. Le noir de carbone est classé comme un solide et se forme initialement sous forme d'aérosol ou de particules flottant librement [53]. C'est pourquoi le noir de carbone qui vient d'être formé a un aspect floconneux et est appelé noir de carbone duveteux à ce stade.

Pour caractériser le noir de carbone, plusieurs propriétés physiques et chimiques doivent être prises en compte. De plus amples informations ne sont possibles qu'après avoir incorporé les différents types de noir de carbone dans les supports choisis pour ses applications possibles.

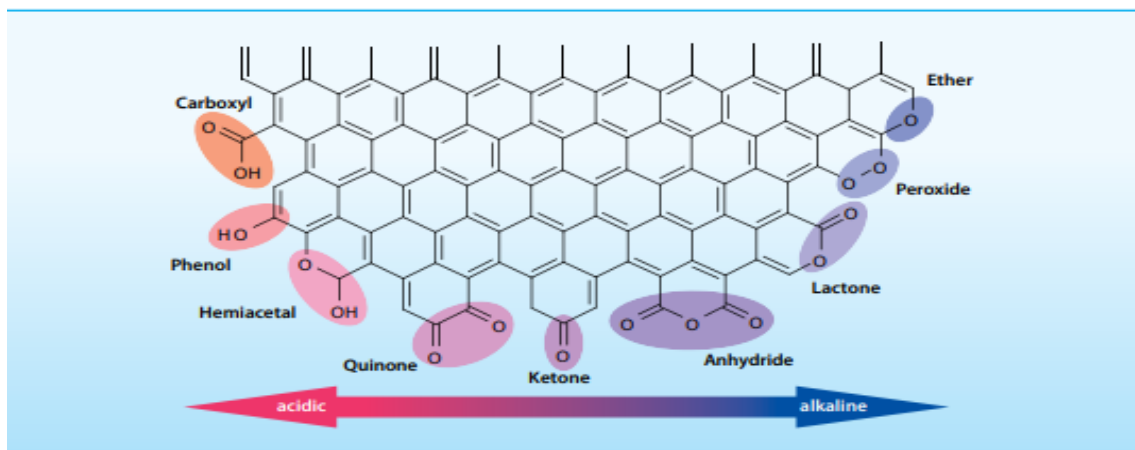


Figure III.4 : La surface du noir de carbone peut lier l'oxygène sous forme de groupes fonctionnels acides ou alcalins [54].

III-5-1 Propriétés physiques

Les noirs de carbone ont plusieurs propriétés physiques importantes, notamment :

1. Densité

En général, la densité des noirs de carbone est comprise entre 1,8 et 2,1 g/cm³. La densité de noirs de carbone varie méthode de production et de la structure moléculaire.

2. Point de fusion

Les noirs de carbone ont un point de fusion élevé, qui peut atteindre 3500°C en fonction du procédé de production et des conditions de traitement.

3. Conductivité électrique

Le noir de carbone est un semi-conducteur qui est l'une des charges les plus couramment utilisées pour améliorer la conductivité électrique des adhésifs ou des adhésifs sensibles à la pression. La conductivité électrique du noir de carbone est liée à ses propriétés de surface ; Là où le caractère graphitique de la surface affecte la conductivité, contrairement à la nature chimique des groupes de surface contenant de l'oxygène et du soufre n'ont qu'une influence très limitée [55,56].

4. Solubilité

Les noirs de carbone sont insolubles dans l'eau et la plupart des solvants organiques. Bien que le carbone élémentaire soit considéré comme inorganique, le processus de fabrication laisse différentes formes de groupes fonctionnels à la surface du noir de carbone, tels que des groupes phénol, quinolique, carboxyle, carbonyle, pyrone, lactol et éther. Ces composants organiques de la surface offrent la possibilité pour interactions du noir de carbone avec certains solvants

spécifiques tels que les hydrocarbures aromatiques par des interactions polaires et de liaison hydrogène en plus des forces de van der Waals [57].

III.5. 2. Propriétés chimique

Les noirs de carbone ont des propriétés chimiques particulières qui leur confèrent une grande réactivité.

1. Adsorption

Les noirs de carbone ont une grande capacité d'adsorption en raison de leur surface spécifique élevée. Ils sont utilisés pour éliminer les contaminants de l'air et de l'eau [58].

2. Réactivité chimique

Les noirs de carbone ont une grande réactivité chimique en raison de leur surface spécifique élevée et de leur structure moléculaire complexe. Ils peuvent réagir avec des acides, des bases, des oxydants, des réducteurs et d'autres substances chimiques [58].

3. Combustion

Le noir de carbone est produit par la réaction d'un combustible hydrocarboné tel que le pétrole ou le gaz avec un apport limité d'air de combustion à des températures de 1320 à 1540°C (2400 à 2800°F). Le noir de carbone brûle et se décompose dans le feu, de sorte que les résidus après combustion seraient réduits. L'émission de particules de carbone dans l'atmosphère a entraîné de graves problèmes environnementaux. A l'heure actuelle, une solution est la combustion catalytique du noir de carbone dans des conditions d'ozone. Là où le traitement à l'ozone provoque, la combustion catalytique du noir de carbone passe à des températures plus basses. L'ozone affecte la nature du noir de carbone, ce qui augmente la concentration et la stabilité des radicaux libres qui interagissent avec les particules de carbone [59, 60].

4. Toxicité

L'inhalation de particules de noir de carbone peut irriter les poumons et provoquer la toux [26]. Le noir de carbone peut également irriter les yeux, le nez et la gorge. Lorsque les gens sont exposés à des niveaux élevés de noir de carbone pendant de nombreuses années, les particules peuvent se loger profondément dans leurs poumons. S'il reste dans les poumons, la maladie peut

entraîner une bronchite et éventuellement une maladie chronique appelée "maladie pulmonaire obstructive".

III-6 Méthodes des traitements

Les "traitements de noirs de carbone" font généralement référence à des techniques de modification ou de fonctionnalisation des surfaces des noirs de carbone, qui sont des matériaux carbonés largement utilisés dans diverses applications industrielles.

III-6-1 Traitement thermique

Le traitement thermique du noir carbone permet de modifier la structure cristalline, la taille de la surface et la structure chimique. Le chauffage du carbone à des températures allant jusqu'à 1000 °C a peu d'effet à la fois sur les valeurs de leur surface spécifique et les dimensions des cristaux. À partir de 1000 °C, les cristaux se développent dans les plans de base et prismatiques avec une réduction de la surface spécifique, ceci est probablement lié à une distribution plus ordonnée des cristaux primaires à la fois dans la couche interne et la couche superficielle des particules de carbone. Traitements thermiques contribue à l'augmentation de la densité du noir de carbone [61].

1. Traitement par ozonation

L'ozonation est une méthode de traitement des noirs de carbone qui utilise l'ozone (O₃) pour oxyder et modifier la surface des particules de carbone. L'ozonation peut introduire des groupes fonctionnels oxygénés sur la surface des noirs de carbone, ce qui peut influencer leurs propriétés chimiques, physiques et d'interactions avec d'autres matériaux.

III.6.2. Traitement chimique

Cela implique l'utilisation de réactions chimiques pour introduire des groupes fonctionnels sur la surface des noirs de carbone. Cela peut être réalisé par des réactions de substitution, d'addition, de réduction, d'oxydation, de greffage, ou d'autres réactions chimiques pour modifier la chimie de surface des particules de carbone.

1. Oxydation du noir de carbone

L'oxydation du noir de carbone vise principalement à limiter la modification de la zone de surface externe et générant des micropores. Le carbone est généralement traité avec des solutions aqueuses de oxydants, tels que le sulfate de potassium. Dans ce type de traitement, la teneur en oxygène augmente à la surface des particules, formant des couvertures en oxygène [62].

2. Traitement par surfactants

Les surfactants sont des agents chimiques qui peuvent être utilisés pour modifier la surface des noirs de carbone en les rendant plus dispersibles dans certains solvants ou matrices. Les surfactants peuvent être utilisés pour stabiliser les dispersions de noirs de carbone, améliorer leur distensibilité dans les encres, les polymères ou d'autres matrices, et influencer leurs propriétés de mouillabilité et d'adhérence.

3. Greffage de chaînes alkyles

Contrairement à d'autres méthodes de traitement basées sur l'augmentation réactivité de surface[62], le greffage de chaînes alkyles a désactivé la surface du carbone par fixation de chaînes alkyles courtes bloquant chimiquement les sites actifs de surface.

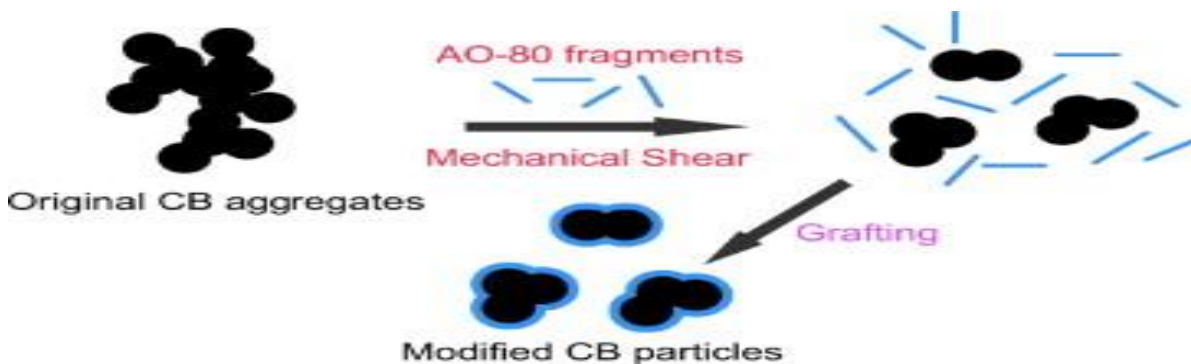


Figure III.5 : le noir de carbone modifié et le mécanisme de modification[63].

III-6-3 Traitement par plasma

Les traitements par plasma, tels que la plasma-oxydation, la plasma-polymérisation, et la plasma-fonctionnalisation, peuvent être utilisés pour modifier la surface des noirs de carbone en exposant les particules de carbone à des espèces chimiques réactives générées dans le plasma.

Ces traitements peuvent permettre de modifier sélectivement la chimie de surface des noirs de carbone sans altérer leur structure carbonée [64].

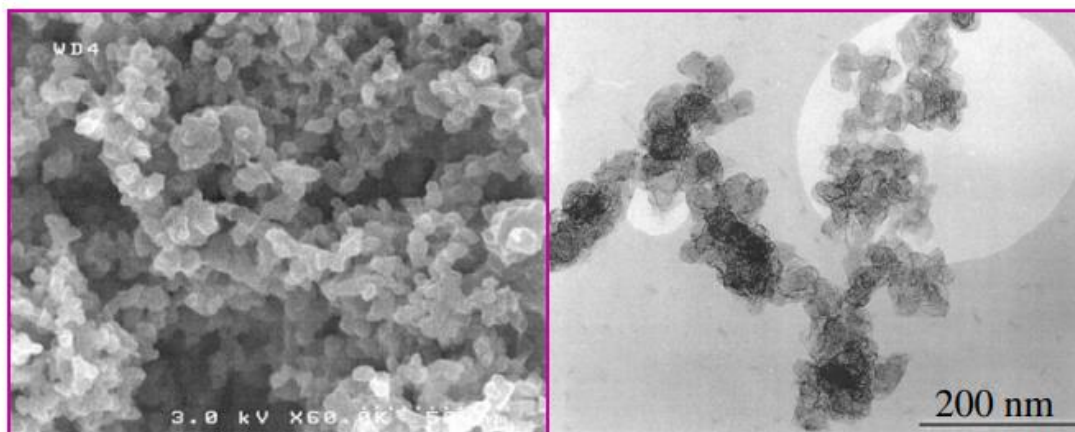


Figure III.6 : Noirs Plasma : grande homogénéité et forte organisation microstructurale [65].

III-7 Procédés de préparations des composites à Base de polymère/ noir de carbone

III-7-1 Voies chimiques

Les procédés de préparation des composites à base de polymère et de noir de carbone par voie chimique impliquent généralement la synthèse chimique ou la modification chimique du polymère ou du noir de carbone pour obtenir une meilleure adhérence entre les deux matériaux.

1-Co-précipitation

Cette méthode consiste à co-précipiter le monomère c'est le polymère et le noir de carbone à partir d'une solution en utilisant des agents de précipitation appropriés. Les particules de noir de carbone sont incorporées dans la structure du polymère pendant la précipitation, ce qui permet d'obtenir une dispersion homogène du noir de carbone dans le polymère[66].

2-Polymerisation in-situ en masse (sans solvants)

Cette technique est généralement utilisée pour les polymères qui sont insolubles ou thermiquement instables et ne peuvent pas être préparés par des procédés en solution ou en fusion. La réaction est effectuée sans solvant ni diluant. Un poids moléculaire élevé peut taux de conversion élevé des monomères. Des polymères très purs sont obtenus grâce à l'ajout séparé de monomères et, si nécessaire, d'initiateurs et de catalyseurs. Contrairement à la polymérisation en

suspension aqueuse ou en émulsion, le solvant soit le dispersant n'est pas récupéré et purifié, et cette méthode de réaction est économique et respectueuse de l'environnement.

3-Polymerisation in-situ en présence de solvants

Le procédé consiste à introduire les particules lors de la polymérisation, la charge se mélange aux monomères nécessaires à la réaction chimique. L'agrégation se produit principalement sous agitation ultrasonique pour assurer une bonne dispersion des particules. Cette approche a l'avantage de fournir des composites très homogènes, mais n'est raisonnablement réalisable que dans le cas de certains polymères.

III-7-2 Voies Physiques

Les procédés de préparation des composites à base de polymère et de noir de carbone par voie physique impliquent généralement la dispersion mécanique ou physique du noir de carbone dans le polymère pour obtenir une distribution homogène des particules de noir de carbone dans la matrice polymérique.

1-Mélange en solution

Cette méthode consiste à dissoudre le polymère et le noir de carbone dans un solvant approprié et à les mélanger pour obtenir une dispersion homogène des particules de noir de carbone dans la matrice polymérique. Le mélange est ensuite évaporé pour obtenir un film solide contenant le noir de carbone [67].

2-Interaction à l'état fondu

Extrusion : Cette méthode consiste à mélanger le polymère et le noir de carbone sous forme de poudre ou de granules et à les extruder pour obtenir un matériau composite sous forme de film, de feuille ou de tige. Cette méthode permet d'obtenir une distribution homogène des particules de noir de carbone dans le polymère [68].

Compression à chaud : Cette méthode consiste à chauffer le polymère et le noir de carbone sous forme de poudre ou de granules et à les compresser sous pression pour former un matériau composite solide. Cette méthode permet d'obtenir une distribution homogène des particules de noir

de carbone dans le polymère, mais peut nécessiter l'utilisation d'agents de couplage pour améliorer l'adhérence entre les deux matériaux.

3-Mélange à sec

Le polymère est mélangé avec du noir de carbone sous forme de poudre ou de granulés sans utiliser de solvant ni de chaleur. Cette méthode peut être utilisée pour des polymères thermoplastiques et permet d'obtenir une distribution homogène des particules de noir de carbone dans le polymère, mais peut nécessiter l'utilisation d'agents de couplage pour améliorer l'adhérence entre les deux matériaux [69].

III-6 Conclusion

Ce chapitre s'est concentré sur une étude théorique détaillée du noir de carbone en termes de structure, les types les plus importants et de ses propriétés physiques et chimiques. Le chapitre a parlé des techniques de modification ou de fonctionnalisation des surfaces des noirs de carbone, qui contribuent à améliorer l'interaction avec les chaînes polymères et à renforcer l'adhérence entre la matrice polymère et les particules de noir de carbone [70].

Partie expérimentale

Chapitre IV :

Matériaux et

techniques

IV-1 Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude et à l'analyse des mélanges PE100 avec le composite PE/NC de taux de charge en noire de carbone optimal (PE/NC30%) qui a été préalablement préparé, et d'autres avec *Mastarbach* prépara (MB) , étudié l'effet de traitement de charge et l'addition de l'agent de comptabilisation sur les propriétés des composites . Les composites obtenues ont été caractérisés à l'aide de différentes techniques analytiques sur le plant mécanique thermique rhéologique et physique .

IV-2 Présentation des matériaux

PEHD poudre, polyéthylène-g-anhydride maléique (PE-g-MA), Acide Maléique, Noir de Carbone et PE100.

IV-2-1 Le polyéthylène haute densité (poudre)

On a utilisé dans cette étude le PEHD sous forme poudre (grade 5502) (voir Figure IV.1), couleur blanche, produit par le complexe CP2K Skikda . Ses principales caractéristiques sont données sur le tableau (IV.1) suivant :

Tableau IV.1 : Présentation des propriétés de PEHD utilisé (poudre).

Propriétés	Méthode	Unité	Valeur
Indice de fluidité (2,16 g/190°C)	ASTM D1238	g/10min	0,3
Densité (23 °C)	ASTM D1505	/	0,955
Dureté	ASTM D2240	Shore D	65
Résistance à la traction à la rupture (50mn/min)	ASTM D638	MPa	28
Elongation à la rupture (50mn/min)	ASTM D638	%	> 600
Module de flexion	ASTM D790	MPa	1200
Résistance à la fissuration sous contrainte (ESCR), F50	ASTM D1693	H	20
Brittleness temperature	ASTM D 746	°C	<-76



Figure IV.1 : PEHD poudre .

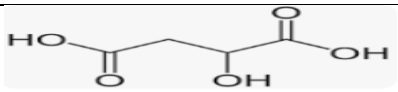
IV-2-2 L'agent compatibilisant PE-g-AM

Dans cette étude, on a utilisé le poly (éthylène-greffé-anhydride maléique) comme agent comptabilisant. Sa préparation a été réalisée dans le laboratoire de l'unité Polymed (CP2k) dans le but d'améliorer la compatibilité et l'adhésion entre le polyéthylène haute densité (PEHD) et le noir de carbone.

IV-2-3 Acide maléique

Le traitement de la charge a été réalisé à l'aide de l'acide maléique dont les propriétés physico-chimiques sont résumées dans le tableau (IV.2) :

Tableau IV.2 : Présentation des propriétés de l'acide maléique utilisé.

La formule moléculaire	
Masse molaire	116,07 g/mol
Point de fusion	130-135 °C
Point d'ébullition	235 °C
Densité	1,59
Solubilité dans l'eau	553 g/L à 25 °C
pKa1; pKa2	1,97 ; 6,07

IV-2-4 Noir de carbone (NC)

La charge utilisée dans ce travail est une fine poudre de noir de carbone (Activated Charcoal, SUPELCO Analytical 18002) (voir Figure IV.2), obtenue auprès de Sigma-Aldrich. Les caractéristiques du NC sont résumées dans le tableau (IV.3) :

Tableau IV.3 : Principales caractéristiques du Noir de carbone .

Propriété	Valeur
Pression de vapeur	<0.1 mm Hg (20 °C)
Etat physique	Granulite
Résidus de calcination	≤15% de perte au séchage, 120 °C, 4 h
Point de fusion	3550 °C
Couleur	Noir
Solubilité (dans l'eau)	Insoluble



Figure IV.2 : Noir de Carbone NC.

IV-2-5 Traitement de la charge

- a) Une quantité de noire de carbone vierge est séché dans une étuve à 120 °C pendant 2 h pour éliminé l'eau , les oxydes et la graisse adsorbés à la surface du NC.
- b) Ensuite, 50 g de l'échantillon séché ont été mélangés avec 10g d'acide maléique et 1000 ml d'eau distillée. Ensuite, le mélange a été agité vigoureusement et chauffé au reflux à une température de 120°C pendant 2 heures .
- c) Le NC modifié par d'acide maléique obtenu a été filtré et lavé avec de l'eau désionisée jusqu'à ce qu'un pH > 5 soit atteint et séché dans une étuve à vide à 80 ° C pendant 24 h.

IV-2-6-Polyéthylène (PE100)

Dans cette étude, le PE (polyéthylène) a été utilisé sous forme de granulier, grade (PE100), de couleur blanche. Ce PE100 a été produit par *SABIC* avec référence (P6006NA) . Les principales caractéristiques de ce matériau sont répertoriées dans le tableau (IV.4) suivant :

Tableau IV.4 : Présentation des propriétés PE100 utilisé .

Caractéristiques	Méthodes d'essais	Exigence	Résultat
Masse volumique a 23°C	NA7706(ISO 1183)	$\geq 930 \text{ kg/m}^3$	949.60 kg/m^3
Indice de fluidité	NA357(ISO1133)	0.20-1.4 g/10min	0.22g/10min
Stabilité thermique a l'oxydation (OIT a 210 °C)	NA7705(EN728)	$\geq 20 \text{ min}$	75.78 min
Teneur en Noir de Carbone	NA7665(ISO6964)	2-2.5 %	2.31 %
Dispersion du pigment de carbone	ISO18553	Note ≤ 3	NOTE 2.3

IV-2 Méthode de préparation des échantillons

IV-2-1 Malaxage

Au Niveau de l'entreprise PRO GAZ nous Intéressé par l'étude des composites PEHD/NC Pour cela nous avons préparé des mélanges de 100 grammes de PEHD/NC/PE-g-MA en une seule concentration de noir carbone (30%) mentionné dans le tableau (IV.5) suivant :

Tableau IV.5 : les différent formulations système PEHD/NC ont été préparées.

Composites	1	2	3	4
La Formule	PE+ NC(Pure)	PE+NC(Modifié)	PE+NC+ PE-g-MA	PE+NC(Modifié)+ PE-g-MA
Codage	MB1	MB2	MB3	MB4

La préparation des composites a été effectuées sur le mélangeur à deux cylindres, avec une vitesse de rotation de 32 tr/min à la température de mise en œuvre la mieux adaptée au polyéthylène haut densité est de 220°C, et un temps de mélangeage de 12 min à l'aide d'une spatule jusqu'à fusion du polymère puis incorporation de la charge. A la fin les mélanges préparés a été broyées (voir Figure IV.3) .



Figure IV.3: Représentation des composites PEHD/NC.

IV-2-2 Extrudeuse

Nos composites PE100/MB ont été préparés dans une extrudeuse mono-vis de marque CONTROLAB, (voir Figure IV.4). Pour chaque composition désirée, les produits sous forme granuleux (pour les deux produits) sont introduits dans l'extrudeuse selon les conditions opératoires suivantes (voir tableau IV.6) :

Tableau IV.6: Profile de Températures de service de l'extrudeuse

Vitesse de rotation de la vis (VR) (tours /min)	15		
LA ZONE	1	2	3
Température (°C)	150	190	220

Tous les mélanges (voir Figure IV.5). contiennent du Masterbatch 8% et 92% de PE100 ,
Tout les mélanges sont codés par PEMB.



Figure IV.4 : Extrudeuse mono-vis.



Figure IV.5 : Représentation des composites PE100-MB.

IV-2-3 Broyage

Après l'extrusion, les composites est découpé en granulés à l'aide d'un broyeur de marque DREHER (figure IV.6).



Figure IV.6 : représentatif du Broyeur utilisé.

IV-2-4 Préparation des éprouvettes par presse hydraulique

A partir des différents composites à Noir de Carbone non traitée et traitée, préalablement étuvée, on a fabriqué des éprouvettes pour les tests mécaniques selon la norme à l'aide d'une presse hydraulique sous une pression de 50 Kg/cm², a une température de 220°C et un temps (préchauffage: 10 min, dégazage: 3 min et compression: 7 min.

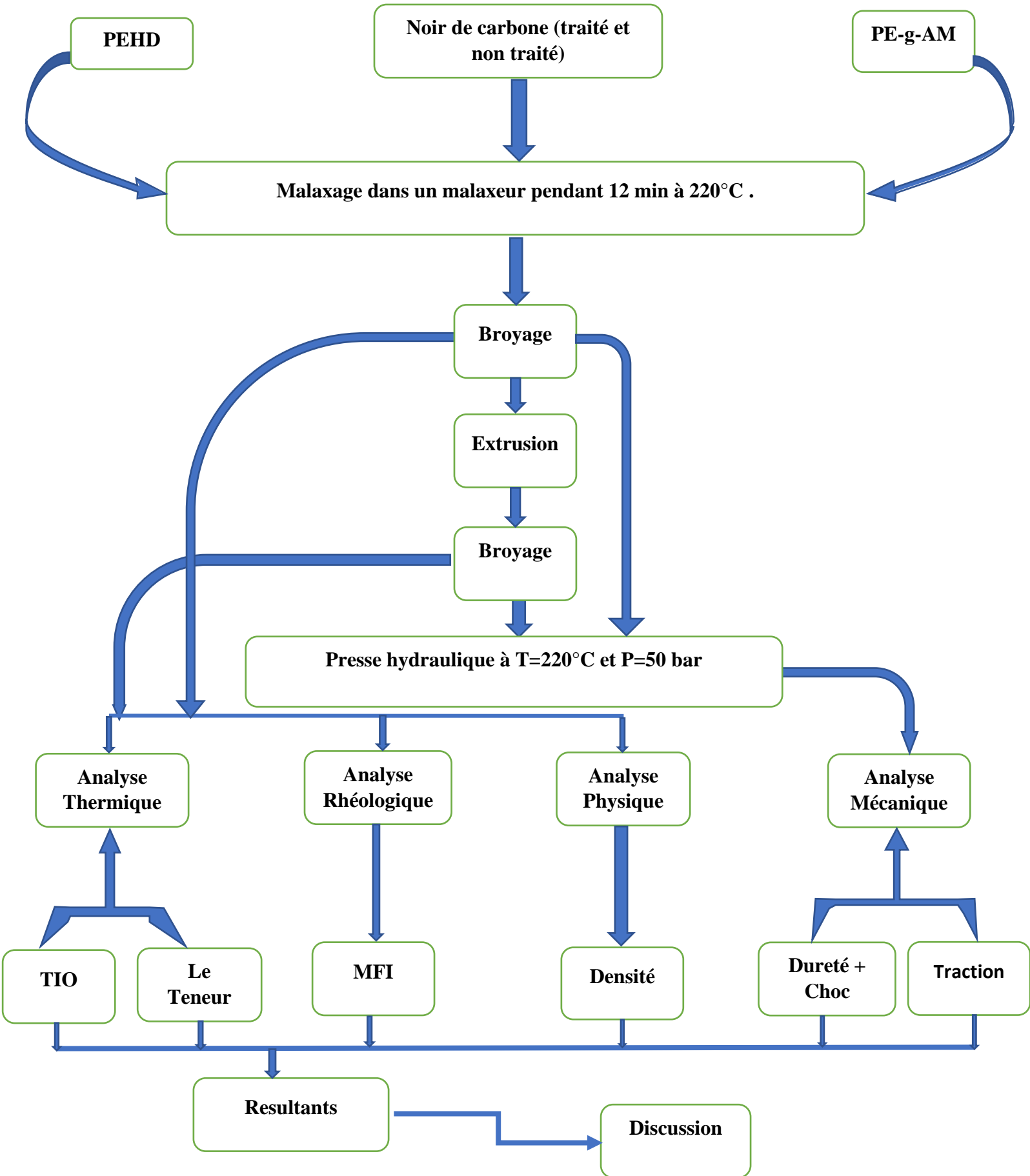


Figure IV.7 : Organigramme de l'élaboration et la caractérisation des composites PEHD /Noir de carbone /PE-g-AM.

IV-3-Méthode de caractérisation et mode opératoire

Les différentes techniques expérimentales utilisées dans ce travail sont :

IV-3-1-Analyse Rhéologique

1-a-Indice de fluidité

Le *Melt Flow Index* (MFI), ou Indice de Fluidité à Chaud (IFC), est également utilisé pour mesurer la fluidité d'un polymère fondu. Il s'agit d'une mesure de la viscosité du matériau plastique lorsqu'il est soumis à la chaleur et à la pression. Le MFI est exprimé en grammes par dix minutes (g/10 min) et est déterminé en faisant passer le polymère fondu à travers un orifice standardisé dans des conditions spécifiques de température et de force appliquée. Une valeur élevée de MFI indique une faible viscosité et une bonne fluidité, tandis qu'une valeur faible de MFI indique une viscosité élevée et une faible fluidité. Cet essai a été réalisé à l'aide d'un fluidimètre de marque *JINGMI* (figure IV.8)



Figure IV.8: Appareillage de mesure du *Melt Flow Index*.

1-b-Protocole expérimental

Cette méthode d'analyse est réalisée conformément à la norme ASTM D-1239 Porter l'appareil plastomère à une température de 190 °C pendant au moins 15 minutes, puis nettoyer le cylindre avec du coton et installer la filière. Verser environ 4 gr du produit à analyser dans le cylindre et introduire le piston avec une légère pression.

Préchauffer le produit à analyser sans poids pendant 3 min puis avec poids pendant 3 min et ensuite couper la partie extrudée qui contient des bulles d'air, laisser le produit s'écouler pendant 10 min et couper d'un seul coup la partie extrudée. Finalement peser cette masse qui correspond au MFI de ce produit en gr/10min.

IV-3-2-Analyse Physique

1-a-La masse volumique

La masse volumique est une mesure qui indique la concentration de matière dans un objet ou une substance. Elle représente la masse par unité de volume. Plus précisément, la masse volumique d'un matériau est calculée en divisant la masse de ce matériau par son volume. Cela donne une indication de la "compacité" de la substance, c'est-à-dire combien de matière est contenue dans un espace donné.

La masse volumique est souvent exprimée en unités telles que les kilogrammes par mètre cube (kg/m^3) ou les grammes par centimètre cube (g/cm^3).

1-b-Protocole expérimental

La masse volumique est mesurée par une balance de marque OHAUS (figure IV.9), à une température de 23°C selon le mode opératoire suivant :

- ❖ Met la balance on marche ;
- ❖ On pèse l'échantillon (le mélange) dans l'air (sec) m_{air} ;
- ❖ On met l'échantillon dans un bécher qui contient de liquide avec une masse volumique connue (eau distillée), et on place le sous le filet sans Agitation de ce filet pour obtenir un bon résultat ;
- ❖ On pèse l'échantillon humide m_{liq} ;

Pour mesurer la masse volumique il faut suivre la relation suivante :

$$\rho = (m_{\text{air}} \times \rho_{\text{liq}}) / (m_{\text{air}} - m_{\text{liq}}) \dots\dots \dots \text{Eq(IV1)}$$

ρ : la masse volumique de l'échantillon (g/cm^3).

ρ_{liq} : la masse volumique de l'eau distillée à 23°C ρ_{liq} à $23^\circ\text{C} = 997,50 \text{ kg/m}^3$.

Si la masse volumique de l'eau distillée est inférieure à celle de l'échantillon, on utilise le panier (1). Si la masse volumique de l'eau distillée est supérieure à celle de l'échantillon, on utilise le panier (2) (figure IV.10).



Figure IV.9 : Représentation de balance utilisé.

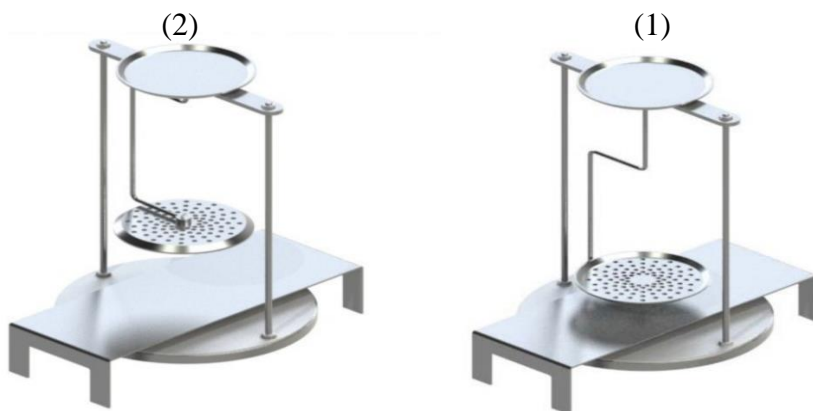


Figure IV.10 : Représentation de panier utilisé.

IV-3-3-Analyse Mécanique

1-a-Traction

L'essai de traction est une méthode utilisée pour déterminer les propriétés mécaniques des matériaux. Il est appliqué selon le matériau en utilisant une norme spécifique pour mesurer des grandeurs telles que la contrainte, la résistance à la traction, l'allongement à la rupture et d'autres

propriétés importantes. Lors de cet essai, un échantillon du matériau est soumis à une force de traction jusqu'à ce qu'il se rompe. Pour obtenir des résultats précis, la vitesse d'étirement appliquée doit être maintenue à un niveau bas. La force et la déformation de l'échantillon sont mesurées pendant l'essai de traction.

1-b- Protocole expérimental

L'essai a été réalisé conformément à la norme ISO 6259-3. Les essais de traction ont été effectués sur une machine de type WDT-W-50B2, fabriquée par JINGMI (voir figure IV.11), pilotée par un logiciel appelé "*Tester*", en suivant la procédure suivante [5]:

- Allumer l'ordinateur de la machine .
- Lancer le logiciel en cliquant sur l'icône "*Tester*".
- Mesurer la largeur et l'épaisseur minimale de la partie entre les repères de l'éprouvette.
- Saisir dans le logiciel toutes les données nécessaires dans la section "*Input*", telles que les dimensions de l'éprouvette, le nombre d'éprouvettes, la date de l'essai et la distance entre les repères.
- On lance le test en cliquant sur (exécuté).
- Le logiciel enregistre la valeur de la Contrainte en « MPA » en fonction de l'allongement exprimé en % et enregistre les courbes contrainte/allongement.

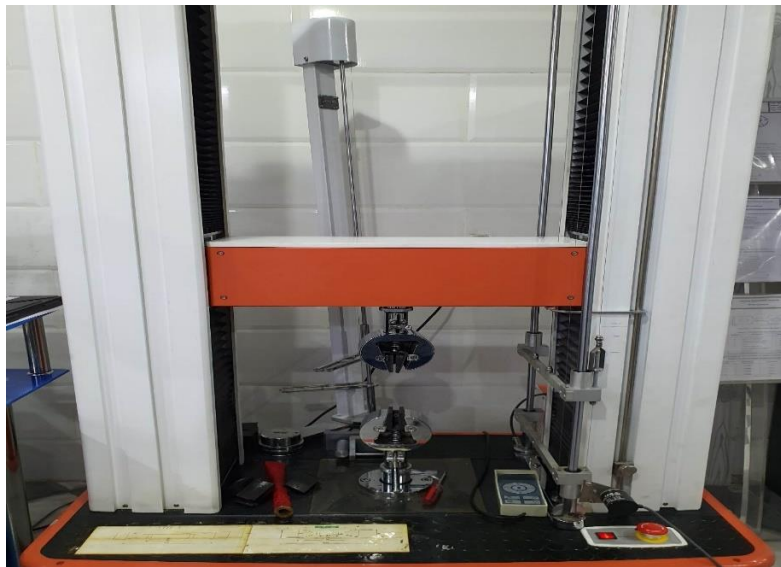


Figure IV.11: Appareillage de traction[5].

2-a- Dureté SHORE D

La dureté Shore D est une échelle de mesure de la dureté des matériaux, principalement utilisée pour évaluer la résistance d'un matériau à la pénétration ou à l'indentation par une pointe ou une sonde. L'échelle Shore D est graduée de 0 à 100, où une valeur plus élevée indique une plus grande dureté du matériau. Plus spécifiquement, elle mesure la résistance d'un matériau à la déformation permanente lorsque soumis à une force externe.

2-b- Protocole expérimental

Pour cet essai on a utilisé la méthode Shore D ; conçue pour les polymères durs, selon la norme ISO 868 (figure IV.12), les échantillons en plaque sont préparés à l'aide de la presse, puis placés sous l'aiguille. En agissant sur le bras du levier jusqu'à pénétration de l'aiguille on peut lire la valeur indiquée par celle-ci. cinq essais sont réalisés en différents points, puis la moyenne est calculée.



Figure IV.12 : Durometer SHORE D [9].

3-a- Résistance au choc

La résistance au choc *Izod* est une mesure de la capacité d'un matériau à absorber l'énergie d'un choc avant de se rompre. Elle est utilisée pour évaluer la ténacité d'un matériau, c'est-à-dire sa capacité à résister à la propagation des fissures.

Le test de résistance au choc *Izod* consiste à frapper une éprouvette en forme de **V** (figure IV.13), avec un pendule muni d'un marteau à une extrémité. Lorsque le marteau frappe l'éprouvette, il lui transfère de l'énergie et provoque une rupture. La quantité d'énergie absorbée par l'éprouvette avant la rupture est mesurée et exprimée en joules.



Figure IV.13: Éprouvette entailler.

3-b-Protocole expérimental

L'essai de résistance au choc qui suit la norme ISO 180 est réalisé à l'aide d'un appareil de marque JINGMI type 215190005-1 (figure IV.14),



Figure IV.14 : Photo représentatif de l'appareillage de choc [8].

Selon le mode opératoire ci dessous [8] :

- Avant de procéder à l'essai mesurée au centre avec une précision de 0.1 mm la largeur et l'épaisseur de l'éprouvette, pour les éprouvettes entaillées, la mesure est toujours effectuée suivant l'axe de l'entaille ;
- Assujettir solidement l'appareil pendulaire de détermination de la résilience à un socle rigide et régler son alignement de sorte que l'arrêt du percuteur frappe l'éprouvette sur toute sa largeur ;
- Après avoir ouvert la machine, nous serons dans une interface de vieille, puis on appuie sur le bouton « Menu » pour entrer dans l'interface du menu principal dans laquelle nous définir les paramètres ;
- On choisit le mode *Izod* ;
- On programme la machine à une (Vitesse, énergie appliquée) ;
- On identifie le spécimen, puis le positionner correctement dans la bouche de la pince (socle d'*Izod*) en utilisant le repère. Ensuite, on a vissé la poignée de la pince de manière à ce que la pince mobile puisse serrer l'échantillon ;

La caractéristique mesurée est la résistance au choc (résilience), notée a :

$$a_i = \frac{A_i}{b \times d}) \dots\dots \dots \text{Eq(IV2)}$$

D'où:

a_i: la résilience au choc (J/m) ;

A_i: énergie moyenne absorbée (J) ;

b: épaisseur de l'éprouvette (m) ;

d: largeur de l'éprouvette (m) .

IV-3-4-Analyse Thermique

a-1 Le temps d'induction d'oxydation (OIT)

Le temps d'induction d'oxydation (OIT) est une mesure de la stabilité à l'oxydation des huiles, des graisses, des carburants ou des polymères. Il est souvent mesuré à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (DSC).

Chapitre IV :Matériaux et techniques

Dans la méthode d'essai standard, l'échantillon est chauffé dans une atmosphère protectrice, généralement de l'azote, à une température spécifiée, généralement entre 190 et 220°C. Une fois que l'échantillon a atteint une température constante, de l'oxygène ou de l'air est introduit dans la chambre.

Lorsque l'oxygène ou l'air entre en contact avec l'échantillon chauffé, l'oxydation du matériau commence. Cette réaction d'oxydation est exothermique, ce qui signifie qu'elle produit de la chaleur. Cette libération de chaleur peut être détectée et mesurée par le DSC (figure IV.15).

Le temps d'induction d'oxydation (OIT) correspond à la durée entre l'introduction de l'oxygène ou de l'air dans la chambre et le début de l'oxydation, c'est-à-dire le moment où une augmentation significative de la chaleur est détectée. Il est mesuré en minutes ou en heures et fournit une indication de la stabilité à l'oxydation du matériau.

Cette méthode d'essai est largement utilisée dans l'industrie pour évaluer la qualité et la durabilité des matériaux soumis à des conditions d'oxydation, tels que les huiles lubrifiantes, les polymères utilisés dans les applications extérieures, les carburants et autres produits chimiques. Un temps d'induction d'oxydation plus long indique une meilleure résistance à l'oxydation et une plus grande stabilité du matériau [11].



Figure IV.15 : Calorimètre à balayage différentiel (DSC).

a-2 Protocole expérimental

Nous pesons 15 ± 2 mg de chaque composite, puis Nous ouvrons les bouteilles d'oxygène et d'azote a un flux de 50 ml/min. Et on place un creuset vide avec le couvercle dans la cellule à l'endroit réservé à la référence côté gauche et le creuset contenant l'échantillon à l'endroit réservé à lui côté droit, et nous commençons le test. Lorsque le pic d'oxydation apparaît, le test se termine automatiquement .

b-1 Le Teneur

Afin de détermine le taux de noir de carbone contenu dans les mélanges on a utilisé la technique de la pyrolyse. Cette technique est repose sur la pyrolyse de la matière avec quantité spécifiée a $550 \pm 50^\circ\text{C}$ dans un courant d'azote, pendant 45min. Puis calcination à 900°C et Calcul de la teneur en noir de carbone en masse à partir de la différence de masse.

b-2 Protocole expérimental

Pour cela nous avons pris environ 1g de chaque composite noter (m_0) on met le dans nacelle de céramique. Ensuite on a préparé l'équipement (figure IV.16) à la température de 550°C [10].

Puis, nous suivons les étapes suivantes :

- Placer la nacelle à l'entrée du tube de combustion de l'équipement, pendant 5min, et faire circuler l'azote à $200\text{cm}^3/\text{min}$;
- Déplacer la nacelle au centre pendant 45min, débitmètre à $100\text{cm}^3/\text{min}$, pour pyrolyse ;
- Mettre la nacelle à nouveau à l'extrémité du tunnel de l'équipement pendant 10min, avec même débit d'azote ($100\text{cm}^3/\text{min}$) ;
- Enlever la nacelle, et achever le refroidissement au dessiccateur, jusqu'à la température ambiante ;
- Fermer l'azote ;
- Peser la nacelle, et noter la masse (m_1) ;
- Mettre la température à 900°C ;

Chapitre IV :Matériaux et techniques

- Mettre la nacelle à nouveau à l'extrémité du tube de combustion, pendant 15min ;
- Mettre la nacelle au dessiccateur, jusqu'au refroidissement ;
- Peser la nacelle, et noter la masse (m_2) ;
- Calculer le pourcentage du noir de carbone avec la formule suivante :

$$NC\% = (m_1 - m_2)/m_0[10]. \dots\dots\dots \text{Eq(IV3)}$$



Figure IV.16 : le fourre qu'on a utilisée pour déterminer le teneur de noir de carbone.

Chapitre V: Résultats et discussion

V-1-Caractérisations des Masterbatch et leur application

V-1-1-Analyse Rhéologique

1-a-Indice de fluidité (*Masterbatch*)

Dans ce test, 5 grammes d'échantillon de chaque composite sont placés dans un fluidimètre de marque *JINGMI*, chauffant pendant 15 minutes à une température constante de 190 degrés Celsius. Ensuite, l'échantillon est extrudé pendant 240 secondes avec un poids de piston de 5 kg à travers une filière capillaire. La masse d'échantillon extrudée est enregistrée et utilisée pour calculer l'indice de fluidité fondue du matériau.

Les résultats du test MFI pour les différents composites sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau V.1 : Résultats du MFI pour PEHD et leurs composites PEHD/NC .

CODAGE	MB1	MB2	MB3	MB4	PEHD
MFI (g/10min)	0,37	0,38	0,35	0,92	0,3

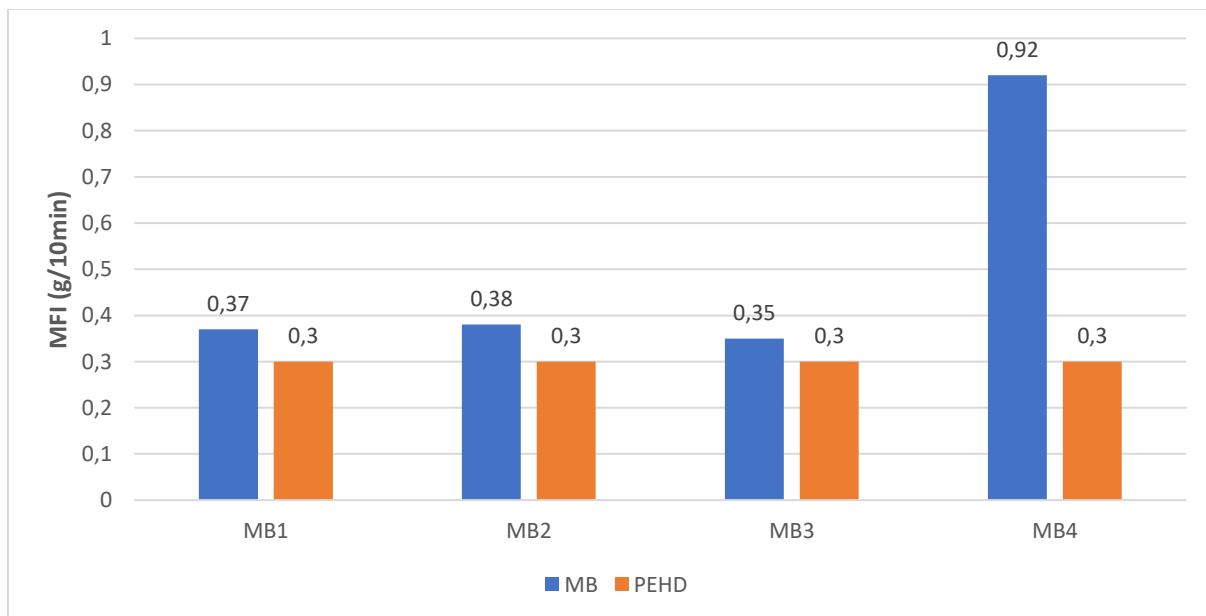


Figure V.1 : évaluation de la variation du MFI de PEHD et les composites en fonction de mode de traitement de Nc .

D'après la figure V.1 les résultats montrent une variation significative de l'indice de fluidité entre les échantillons.

L'indice de fluidité des matériaux élaborés à partir de noir de carbone pure ou de noir de carbone modifié par l'acide maléique est supérieur à celle de la matrice pure PEHD (0,3g/10min) . Ceci est dû à l'agglomération de noir de carbone qui occupe le volume libre entre les chaînes constitue des obstacles aux intrachânes polymériques qui peuvent libérer les chaînes et facilite écoulement des chaînes macromoléculaires.

l'indice de fluidité MB2 légèrement supérieur à celui de l'échantillon MB1. Cela indiquer que la modification a une légère influence sur la fluidité.

L'indice de fluidité de composite MB4 (PE /PE-g-MA /NCm) étudiée augmente par l'incorporation de l'agent compatibilisant. Une explication possible à cette augmentation est la bonne dispersion de la charge et l'affinité respective entre les phases en présence . À cause des réactions entre les groupements fonctionnels d'acide et la fonction anhydride de l'agent compatibilisant.

1-b-Indice de fluidité (Application)

De la même manière que précédemment, sur des échantillons de applications et dans les conditions expérimentales suivantes (T=190°C ; Poids de piston = 5Kg ; t=240s) , nous avons obtenu les résultats du MFI dans le tableau suivant :

Tableau V.2 : Résultats du MFI pour les composites PEHD/MB.

CODAGE	PEMB1	PEMB2	PEMB3	PEMB4	PE100
MFI (g/10min)	0.4	0.44	0,43	0,67	0,22

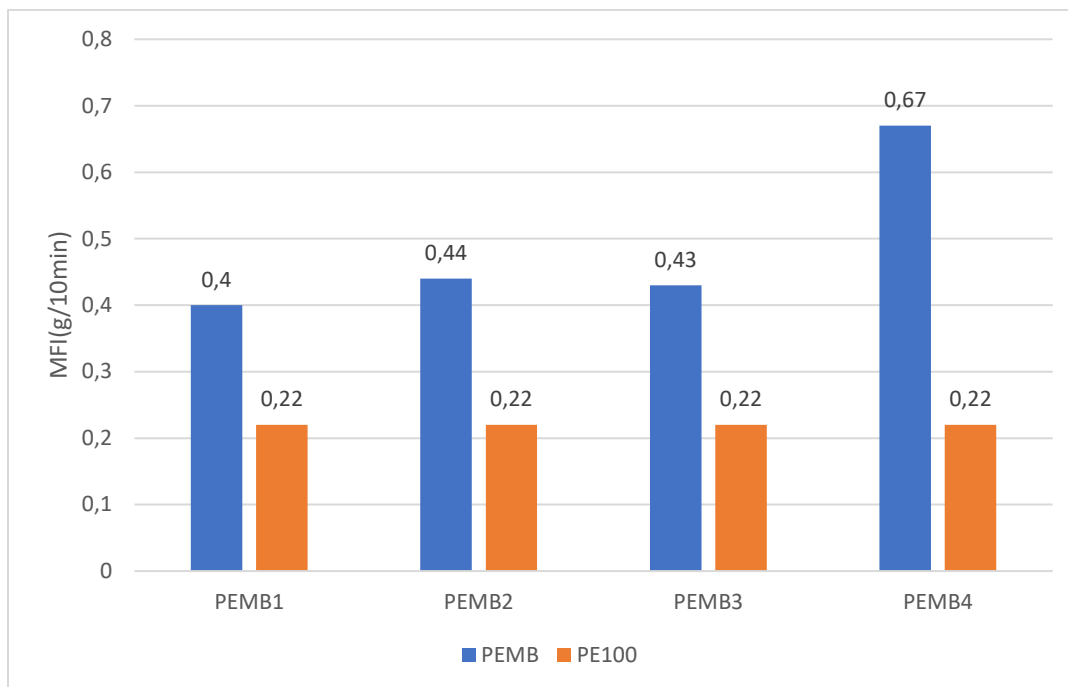


Figure V.2 : Graphique présente la variation du MFI en fonction des PEMB et PE100.

Identique au commentaire précédent sur le *Masterbatch* et nous ajoutons que la résistance contre l'écoulement des applications dépasse celle du PE100 en raison de la présence de charges minérales le noir de carbone (Nc). Le Nc est une charge minérale solide qui ne fond pas et ne coule pas lors de la fusion du polymère. Lors de la formation du composite, les chaînes polymères s'organisent autour des particules de Nc, formant une structure enchevêtrée qui améliore les propriétés rhéologique. Tous les échantillons ne sont ni supérieurs ni inférieurs à l'exigence (0,2_1,4) Cela indique que nos matériaux sont compatibles.

V-1-2-Analyse Physique

1-a-La masse volumique (*Masterbatch*)

La masse volumique des échantillons a été mesurée à l'aide d'une balance de marque OHAUS. Cette balance permet de mesurer avec précision la masse des échantillons. En utilisant des méthodes spécifiques, le volume des échantillons a également été déterminé. La masse volumique a ensuite été calculée en divisant la masse par le volume. Ces mesures fournissent des informations sur la densité et la compacité des échantillons testés.

Dans cette étude, la masse volumique des échantillons a été mesurée à l'aide d'une balance de marque OHAUS. Les résultats obtenus dans le tableau suivant:

Tableau V.3 : Résultats de la masse volumique pour les composites PEHD-NC et PEHD.

Codage	MB1	MB2	MB3	MB4	PEHD
La masse volumique (g/cm ³)	1,034	1,0566	1,0615	1,0812	0,955

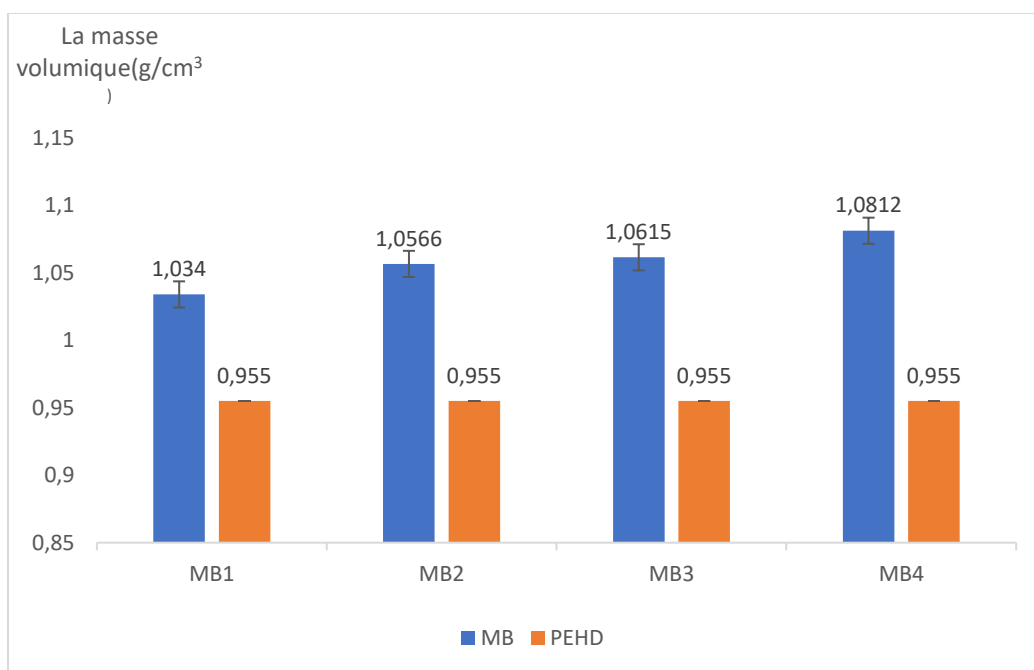


Figure V.3 : Graphique présente la variation de la masse volumique en fonction des MB et PEHD.

D'après la figure V.3 on remarque une augmentation progressive de la masse volumique par rapport au PEHD . Cela suggère que l'ajout d'une phase inorganique au polymère conduit à une augmentation de la masse volumique. Cette croissance s'explique vraisemblablement par la diminution du volume libre par des particules plus denses .

L'ajout d'acide malique pour modifier le noir de carbone MB2 (1,0566 g/cm³) conduit à une augmentation de la masse volumique par rapport à MB1 (1,034 g/cm³) ce qui suggère que ce composite présentent les meilleurs états d'adhésion et de dispersion.

L'incorporation du PE-g-MA en MB3 (1,0615 g/cm³) entraîne également une augmentation de la densité par rapport à l'échantillon MB1 et MB2. Cela suggère que la présence du PE-g-MA favorise une meilleure interaction entre les composants et une compacité accrue de la structure.

L'échantillon MB4 (1,0812g/cm³) , présente la masse volumique la plus élevée parmi tous les échantillons testés , cet accroissement est une manifestation d'une interaction entre les phases en présence. Il paraît également adéquat d'attribuer l'augmentation de la densité du mélange à une augmentation de la phase de polymère liée à la particule rigide.

1-b-La masse volumique(Application)

Les résultats d'analyse de la masse volumique pour les différents mélanges PEHD-MB sont effectués et résumés dans le tableau suivant :

Tableau V.4 : Résultats de la masse volumique pour les mélanges PEHD-MB et PE100.

Codage	PEMB1	PEMB2	PEMB3	PEMB4	PE100
La masse volumique (g/cm³)	0,9487	0,9526	0,9535	0,9671	0,930

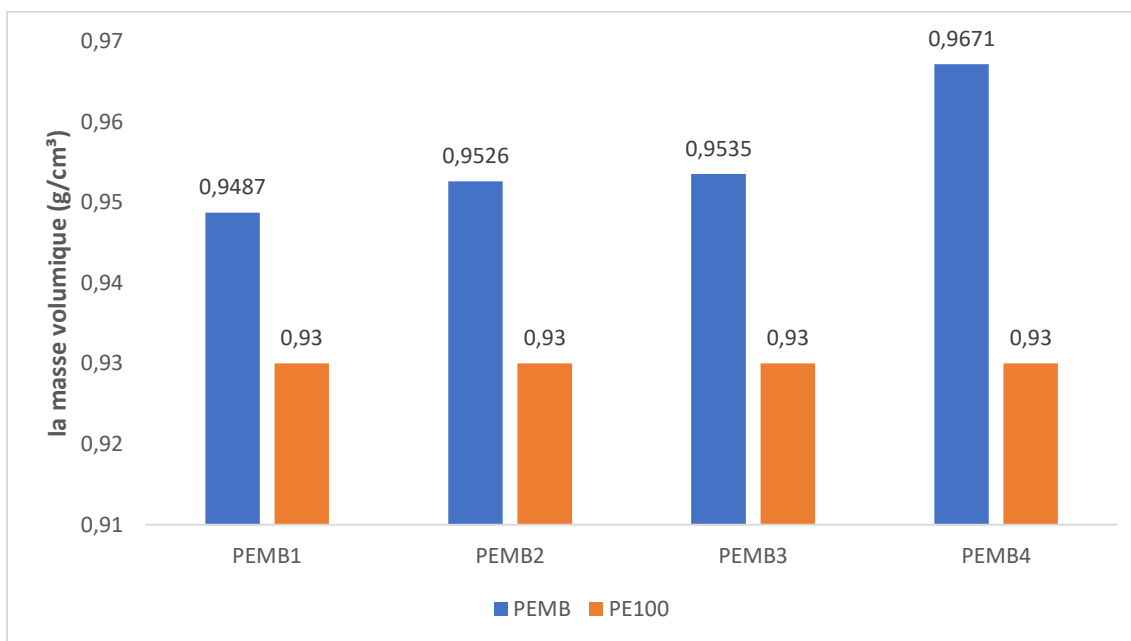


Figure V.4: Graphique présente la variation de la masse volumique en fonction des PEMB et PE100.

Nous avons prélevé des échantillons afin de les appliquer sur les tubes et de comparer leurs propriétés .

D'après (le tableau V.4) la masse volumique de PE100 est égale à 0.930 g/cm^3 après l'ajoute de nôtre MASTERBATCH ,On remarque que la masse volumique de PEMB1 /PEMB2 /PEMB3 /PEMB4 sont supérieures à la masse volumique exigence PE100 ($d > 0.930$). Cela indique que nos matériaux sont conforme. PEMB4 a la masse volumique la plus élevée parmi tous les échantillons mélangés, ce qui indique que les modifications chimiques et l'incorporation de PE-g-MA et de noir de carbone modifié contribuent à une augmentation significative de la masse volumique en raison des interactions entre les chaines par (acide et PEGMA) .

Les variations de masse volumique entre les échantillons mélangés sont attribuées aux compositions initiales et aux modifications chimiques.

V-1-3-Analyse Mécanique

1-a-Traction

L'essai est exécuté selon la norme ISO 6259-3. Les essais de traction ont été effectués sur une machine de type WDT-W-50B2, de marque JINGMI piloté par un logiciel (*Tester*) :

On mesure la largeur et l'épaisseur minimale de la partie entre repères de chaque l'éprouvette (PE+NC) , (PE100+MB) et on fait entrer dans le logiciel toutes les données nécessaires « *Input* » à savoir les dimensions de les l'éprouvettes, nombre d'éprouvettes (5) et la vitesse (50mm/min), Puis après on lance le test , Le logiciel enregistre la valeur de la Contrainte en « MPA » en fonction de l'allongement exprimé en % et a partir des courbes contrainte/allongement enregistrés, le logiciel calcul la contrainte au seuil d'écoulement et l'allongement à la rupture. Le même processus avec le reste des échantillons.

1.La contrainte (*Masterbatch*)

Les résultats de la contrainte max sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau V. 5 : Résultats de la contrainte max pour les échantillons MB et le référence PEHD.

Codage	MB1	MB2	MB3	MB4	PEHD
Contrainte en (MPa)	20,73	23,62	15,55	24,41	28,22

Selon le (tableau V. 5) on remarque que toutes les valeurs de contrainte maximale des tous les composites préparées (*MASTERBATCH*) sont inférieure à celui le polymère vierge (PEHD) .

Tous les composites proposés présentent une contrainte inférieure à celle du PEHD. Cela est dû à la présence de particules rigides qui ne se déforment pas en phase amorphe. De plus, on observe que le composite PE/NC/PE-g-MA (MB3) présente des valeurs plus faibles par rapport aux autres *Masterbatch*. Cela peut être attribué au greffage de PE-g-MA sur les chaînes, ce qui réduit les interactions entre les chaînes et rend notre *Masterbatch* plus croustillant.

2.L'allongement (*Masterbatch*)

Les résultats d'allongements sont résumés dans le tableau et le référence PEHD :

Tableau V.6 : Résultats d'allongements pour les formulaires MB.

Codage	MB1	MB2	MB3	MB4	PEHD
Allongement en %	3,15	3,77	3,37	4,50	980,66

D'après (le tableau V.6) de la variation d'allongement, il peut observer une diminution d'allongement de polyéthylène après l'ajoute des Noir de carbone ou PE-g-MA , cette diminution est d'une part du au procédé de préparation des éprouvettes par compression hydraulique qui affect de rotation des chaines (les chaines ne sont pas bien orienté donc le taux d'enchevêtrement augmente dans ce procédé). D'autre part ou la présence des particules de noir de carbone qui sont des particules minérales indéformables.

1.La contrainte (Application)

Les résultats de la contrainte max sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau V.7 : Résultats de la contrainte max pour les échantillons PEMB et PE100.

Codage	PEMB1	PEMB2	PEMB3	PEMB4	PE100
La contrainte (MPa)	29,23	25,356	23,009	27,025	23

Selon le tableau (V. 7) on remarque que toutes les valeurs de contrainte maximale des tous les systèmes préparées sont supérieur à celui le PE100. Ceci indique que la modification de la charge et l'ajout de PE-g-MA affectent positivement sur la contrainte maximale.

2.L'allongement (Application)

Les résultats d'allongements sont résumés dans le tableau :

Tableau V.8 : Résultats d'allongements pour les formulaires PEMB et PE100.

Codage	PEMB1	PEMB2	PEMB3	PEMB4	PE100
d'allongements%	46	42,51	38,19	17	>500

Il apparaît une réduction progressive de l'allongement de l'ensemble des échantillons étudiés. Cette chute devient plus manifeste avec l'ajoute de l'agent compatibilisant. Celle-ci est associée à une transition ductile-fragile dans le comportement du polymère chargé.. D'après les résultats de traction et les résultats obtenu que l'addition de *MASTERBATCH* quel que soit le type de MB rende notre matériau ductile.

V-2-a-La Dureté SHORE D (*Masterbatch*)

Pour cet essai on a utilisé la méthode Shore D ; conçue pour les polymères durs, selon la norme ISO 868 pour des plaques de dimensions (10 x 10 x 2.8 mm).

Les résultats de la dureté SHORE D pour les différents formulaires sont les suivant :

Tableau V.9 : Résultats de la dureté SHORE D.

La charge	Les échantillons	la dureté
MB1	(Dureté shore D) ₁	64,70
	(Dureté shore D) ₂	65,20
	(Dureté shore D) ₃	65,50
	(Dureté shore D) _{moy}	65,42
MB2	(Dureté shore D) ₁	69,50
	(Dureté shore D) ₂	70,00
	(Dureté shore D) ₃	68,70
	(Dureté shore D) _{moy}	69,50
MB3	(Dureté shore D) ₁	71,60
	(Dureté shore D) ₂	72,00
	(Dureté shore D) ₃	71,80
	(Dureté shore D) _{moy}	70,75
MB4	(Dureté shore D) ₁	68,40
	(Dureté shore D) ₂	68,50
	(Dureté shore D) ₃	67,90
	(Dureté shore D) _{moy}	71,50
PEHD	(Dureté shore D) _{moy}	65

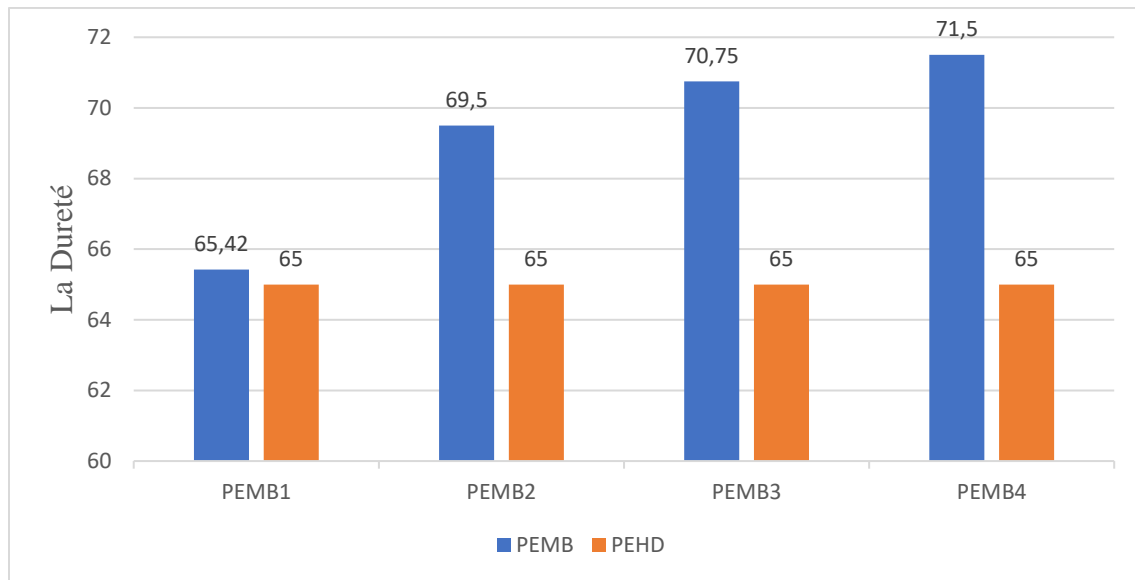


Figure V. 5 : Graphique présente la variation de la Dureté en fonction de MASTERBATCH et PEHD .

D'après la figure V.5 On observe une augmentation progressive de la dureté par rapport au PEHD . MB1 présente la dureté la plus basse, tandis que MB4 a la dureté la plus élevée.

La dureté augmente avec la modification de surface de la charge MB2 et MB4. Ces résultats prouvent une fois de plus qu'il existe une meilleure affinité entre les différents constituants du mélange. Cette affinité conduit à une meilleure adhérence interfaciale imputée au développement de fortes interactions conjointement entre charge / polymère / acide.

Une forte amélioration de la dureté de composite MB4 avec incorporation de l'agent de compatibilisant PE-g-Ma. Cette amélioration met en évidence une bonne dispersion de la charge au sein de la matrice . Cette amélioration est une conséquence de la présence d'une interface complexe et d'une adhésion charge/matrice/ acide. qui se multiplie d'avantage avec l'addition de l'agent compatibilisant.

V-3-a-Résistance au choc (*Masterbatch*)

L'essai de résistance au choc qui suit la norme ISO 180 est réalisé à l'aide d'un appareil de marque JINGM, et a travers le mode opératoire mentionné au chapitre 4, nous avons obtenu les résultats suivants :

Tableau V.10 : Résultats de la résilience *Izod* pour les composites .

Echantillons	Epaisseur	Largeur(mm)	Energie(J)	Resistance(10Kj/m ²)
MB1	2,86	8,80	0,533	2,118
MB2	3,30	8,50	0,521	1,859
MB3	3,32	8,15	0,521	1,958
MB4	3,12	8,35	0,541	2,100

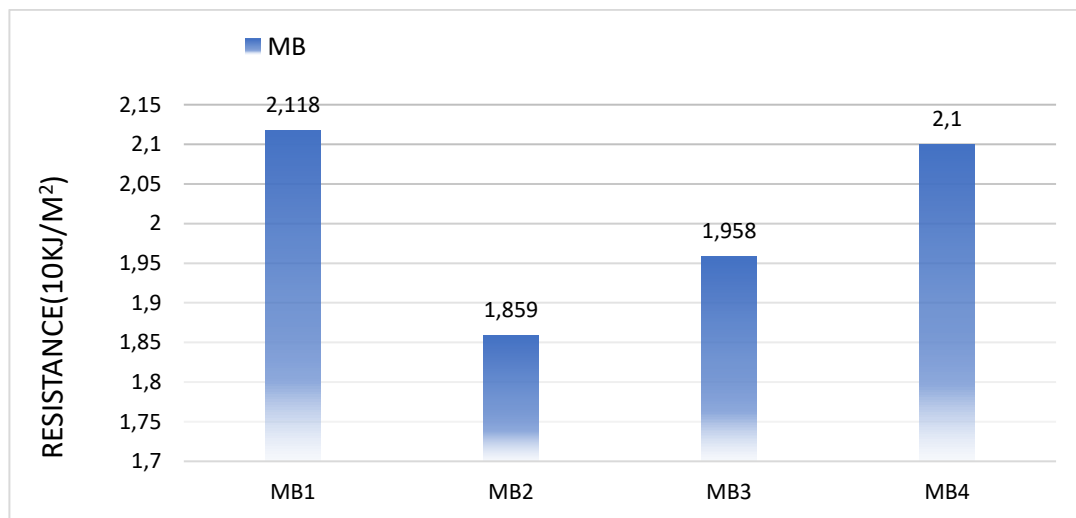


Figure V. 6 : Graphique présente la variation de la résistance au choc IZOD (résilience) en fonction de *MASTERBATCH* .

On observe que la résistance au choc de MB1 est la plus élevée tandis que MB2 présente la résistance au choc la plus faible les échantillons MB3 et MB4 (avec PE-g-Ma) ont des valeurs de résistance au choc légèrement supérieures à celle de MB2, mais inférieures à celle MB1.

L'ajout de noir de carbone modifié dans MB2 semble diminuer la résistance au choc par rapport à MB1.

L'introduction de PE-g-Ma dans le mélange MB3 et MB4 semble avoir légèrement augmenté la résistance au choc par rapport à MB2. L'échantillon MB4 présente une résistance au choc

similaire à celle de MB1. Cela indique que la modification de la charge et l'addition de PE-g-MA n'affecte pas la résistance au choc .

V-1-4-Analyse Thermique

1-a-Le temps d'induction d'oxydation (*Masterbatch*)

A travers le mode opératoire mentionné au chapitre 4, nous avons obtenu les résultats dans le tableau suivants :

Tableau V.11 : Les résultats de test TOI en fonction de taux de NC et PEHD .

Codage	MB1	MB2	MB3	MB4	PEHD
TOI (min)	0.09	>80.01	>40.01	>40.01	0.16

D'après le (tableau V.11) , l'analyse de l'échantillon MB1 indique qu'il présente une faible résistance à l'oxydation avec un temps d'induction d'oxydation (OIT) 0,09 minute . Cela est dû à la présence NC non modifiée et à l'absence de l'anti oxydant, qui sont des additifs couramment utilisés pour améliorer la résistance à l'oxydation du polyéthylène haute densité (PEHD).

L'échantillon modifié MB2 a un temps d'induction d'oxydation (OIT) supérieur à 80 minutes par rapport au PEHD de référence, qui a une OIT de 0,16 minute, cela indique une amélioration significative de la résistance à l'oxydation pour cet échantillon modifié. Il présente une meilleure stabilité face aux conditions oxydantes.

Le PE-g-MA et le noir de carbone jouent le rôle d'un anti oxydant et par conséquent améliorer la résistance à l'oxydation des échantillons MB3 et MB4. tandis que le noir de carbone améliore les propriétés mécaniques globales du matériau. Ce dernier contribue à une meilleure stabilité du matériau contre l'oxydation.

1-b-Le temps d'induction d'oxydation (Application)

Les résultats de test est représenté dans le tableau suivant :

Tableau V.12 : Les résultats de test TOI en fonction de taux de NC et PE100 .

Codage	PEMB1	PEMB2	PEMB3	PEMB4	PE100
TOI (min)	3.57	>30.01	21.04	>25.02	>20

D'après le tableau (V.12) , les résultats indiquent que les mélanges PEMB2, PEMB3 et PEMB4 ont une résistance à l'oxydation améliorée par rapport aux échantillon PE100 Cela indique que nos matériaux sont compatibles . la modification de noire de carbone et la présence de PE-g-MA dans les échantillons modifiés, semblent jouer un rôle clé dans l'amélioration de la résistance à l'oxydation (rôle antioxydant).

3.Le teneur en noire de carbone

A travers le mode opératoire mentionné au chapitre 4, nous avons obtenu les résultats dans le tableau suivants :

Tableau V.13 : Le taux de noir de carbone pour les différents composites PEHD/NC.

	MB1	MB2	MB3	MB4
Teneur de NC (%)	29,2	29,8	28,9	29,4
La perte de masse(g)	2,6	0,6	3,6	2,3

D'après les résultats présentés dans le tableau on observe que il n'y a pas une grande perte de masse cela à cause de la technique de malaxage utilise (Mélangeur a deux cylindre). Ce qui augmente la Miscibilité du mélange . Cette légère perte de masse confirme aussi que 30% est la concentration optimale de NC .

Conclusion générale

L'objectif principal de ce projet de mémoire est le développement d'une *Master Batch* à partir de PEHD DE SKIKDA et noir de carbone local bio. Dans le présent travail, on a contribué à l'amélioration de la qualité de PEHD de CP2K (entreprise nationale Algérienne de synthèse de PEHD).

Dans ce projet de recherche, on propose deux stratégies pour atteindre les objectifs visés. Développement de matériau *Masterbatch* à base de polyéthylène et de noir de carbone modifié et non modifié et estime l'efficacité de la modification chimique de la surface du noir de carbone par l'introduction de groupes fonctionnels, tels que les groupes acides ou le greffage, la deuxième stratégie consiste d'appliquer le master batch préparé dans le secteur de la canalisation sous pression des eaux potables et gaz naturel par l'incorporation de notre master batch avec PE100 DE SKIKDA et Comparer les résultats avec ceux d'un MASTERBATCH commercial.

Afin de mieux quantifier notre matériaux, un ensemble de techniques de caractérisation a été utilisé mécanique thermique rhéologique et physique.

Les conclusions relatives à chaque stratégie sont résumées dans ce qui suit :

Stratégie 1: PREPARATION DES MASTER BATCH

L'étude des propriétés rhéologiques a montré qu'Indice de fluidité augmente encore plus pour le mélange PEHD /PEHD-g-MA/NC traitées ceci confirme l'homogénéité de la répartition de la charge au sein de la matrice et par conséquent augmente les interactions et éventuellement les liaisons covalentes charge-matrice par l'intermédiaire de l'agent compatibilisant.

L'introduction de la charge modifiée et de l'agent compatibilisant dans la résine manifeste une influence notable sur les caractéristiques mécaniques des composites. Ils conduisent à une diminution de la contrainte à la rupture ainsi résistance au choc. La forte diminution de la déformation des composites traduit un important couplage opérant entre la charge et le polymère éventuellement favorisé par la présence d'une zone interfaciale particulière.

L'étude de la résistance à la dureté et la masse volumique ont permis de montrer que la diminution de la surface de la charge joue le rôle de premier plan étant donné qu'il influence l'état de dispersion des particules au sein du mélange et l'adhésion interfaciale.

En fin, Le PE-g-MA et le noir de carbone jouent le rôle d'un antioxydant et par conséquent améliorer la résistance à l'oxydation des échantillons

Stratégie 2: application de masterbatche

Pour quantifier notre MB, nous avons choisi d'utiliser des tubes en PEHD comme application. D'après les résultats obtenus, nous concluons que l'addition de noir de carbone au PEHD de Skikda, qu'il soit traité ou non, ainsi que la présence de PE-g-MA, améliorent les propriétés rhéologiques, thermiques et mécaniques de nos échantillons par rapport au PE100 commercial. De plus, toutes les valeurs se situent dans les normes, ce qui signifie que notre produit est conforme pour la fabrication de tubes destinés à l'eau et au gaz.

Pour une éventuelle poursuite de ce travail on recommande de faire:

- Evaluation des interactions charge / polymère par quantification du polymère lié au moyen de la technique d'extraction au solvant.
- Ajouté des additifs comme les plastifiants pour sur monter le problème de la réduction de l'allongement.

Références Bibliographiques

- [1] S. Houria. Préparation et caractérisation thermique du Polyéthylène basse densité modifié par réticulation. Thèse de doctorat, Université Ferhat ABBAS de Sétif-1 , 2017.
- [2] Dossier Technique . Expert mondial en transfert de fluides : Page 14.
- [3] C .Penu." Polyéthylène haute densité PE-HD." L'expertise technique et scientifique de reference(2016).
- [4] S. Sadoun . Effet de la température de la vitesse de déformation et de vieillissement sur la structure du PEHD. Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar de Annaba , 2018.
- [5] [Z.Wafaa](#) . Composition chimique et activité biologique des huiles essentielles de *Daucus aureus* (Desf) et de *Reutera lutea* (Desf.) Maire, et leur application comme agents antimicrobiens dans le polyéthylène basse densité (PEBD) . Thèse de doctorat, l'université Ferhat Abbas. Sétif 1 , 2016.
- [6] M. Noredine . Etude des mélanges et des composites à base du système PLA/(PEBD-PEBD-L): Caractérisations morphologique et thermo-rhéologique et Etude de la biodegradation . Thèse de doctorat, l'université Ferhat Abbas. Sétif 1 , 2017.
- [7] S. Houria. Préparation et caractérisation thermique du Polyéthylène basse densité modifié par reticulation. Thèse de doctorat, l'université Ferhat Abbas. Sétif 1 , 2017.
- [8] N.C.Paxton et al ." Biomedical applications of polyethylene ." European Polymer Journal 118 (2019) : 412-428.
- [9] Polyethylene (PE) - High Density Polyethylene (HDPE)" sur le site web de Goodfellow..
- [10] R.Auras et al ." Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications ." (2010).
- [11] W.D.Callister et D.G.Rethwisch ." Materials Science and Engineering: An Introduction, 10th Edition ." Wiley Loose-leaf Print Edition (2018) : 992.
- [12] P. Avenas, le rôle de la cristallisation dans la mise en forme des polymères. Journal de physique, Colloque C2, supplément au no 6, Tome 39, Juin 1978, page C2-37.
- [13] B . Meriem . ETUDE DE LA DETERMINATION DU PARAMETRE D'INTERACTION ENTRE DEUX POLYMERES PAR VOIE MECANIQUE "EFFET DU COMPATIBILISANT SUR CE PARAMETRE". Memoire de Master , Université de Ferhat Abbas Setif , 2011.

- [14] Manuel de l'utilisateur . Melt Index - Modèle MFI 10 . Numéro d'identification 01/2713, Page 1.
- [15] D.Halm et al ." Composite pressure vessels for hydrogen storage in fire conditions: Fire tests and burst simulation ." [International Journal of Hydrogen Energy](#) 43,11 (2017): 20056-20070.
- [16] M. Boudrahem , A. Belbah et O.Kirati ." Etude de Vieillissement d'un Polyéthylène de haute Densité (PEHD 100) Utilisé dans les Conduites à Gaz Sous Pressions ." *Journal of Materials, Processes and Environment* 2,1 (2014) : 20-26.
- [17] Polyéthylène – Densité – Résistance – Point de fusion – Conductivité thermique , material-properties.
- [18] L. F. Kadhim ." Mechanical Properties of High Density Polyethylene/Chromium Trioxide under Ultraviolet Rays ." *International Journal of Applied Engineering* 12,10 (2017) : 2517-2526.
- [19] L. Alimi et W.Ghabeche ." Étude des propriétés mécaniques à travers la paroi d'un tube HDPE-80 extrudé destiné à la distribution du gaz naturel." *Semantic Scholar* (2012) .
- [20] A.U. Chaudhry et al ." Thermal, electrical, and mechanical properties of highly filled HDPE/graphite nanoplatelets composites." *Materialstoday:Proceedings* 29,3 (2020) : 704-708.
- [21] J.M. Berthelot ."Comportement mécanique et Analyse des structures ." *Matériaux composites* 4^{ème} Edition, (2005).
- [22] A. Bounar. Caractérisation Electromagnétique d'un Composite Titanate-Noir de Carbone par Spectroscopie Temporelle, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, (2017).
- [23] A. Lepetit .Élaboration de matériaux composites à base de filaments de cellulose et de polyéthylène , Thèse de Doctorat, Université de Limoge , (2017).
- [24] E.Tossou . Développement de nouveaux composites hybrides renforcés par des fibres de carbone et de lin : Mise en oeuvre et Caractérisation mécanique , Thèse de Doctorat, Université de Normandie , (2019).
- [25] <https://www.tricelcomposites.co.uk/blog-natural-composites/>
- [26] F.Touloum , A.Benchabane et A. Kaci ."Nouveau bio-composite local à base de fibres celluloses. Application à l'isolation thermique en bâtiment."(2011).
- [27] H. Brahim . Elaboration et caractérisation physico-mécanique d'une structure sandwich multicouches . Thèse de Doctorat, Université de M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES , (2018).
- [28] P. Vannucci ."Matériaux composites structuraux." *Méthodes d'analyse et de conception* (2007).
- [29] K.Ziane. Analyse, Évaluation et Réduction des Risques d'un Parc Éolien. Thèse de Doctorat, Université d'Oran 2 , (2017).

- [30] K.Naima. PRISE EN COMPTE DU VIEILLISSEMENT ET DE L'ENDOMMAGEMENT DANS LE DIMENSIONNEMENT DE STRUCTURES EN MATERIAUX COMPOSITES. Memoire de Master , Université d'Oran Mohamed Boudiaf (2016).
- [31] D.Youcef . Contribution à la caractérisation des matériaux composites renforcés de fibres végétales. Thèse de Doctorat, Université de Biskra , (2018).
- [32] M.NOUREDDINE . Contribution à l'étude du comportement d'un matériau composite à base de fibres de carbone pour la réalisation de prothèses orthopédiques (ONAAPH Annaba) . Memoire de Master , UNIVERSITE BADJI MOKHTAR ANNABA, (2019).
- [33] D.Samir . Matériaux Composites . Memoire de Master , UNIVERSITE LARBI TEBESSI DE TEBESSA , (2021).
- [34] L. Kiakouama, et D.Faucon. Les Fibres Céramiques Réfractaires: un Danger Pour l'Homme? Revue De La Littérature. Archives des Maladies Professionnelles et de l'Environnement, 71 (5), p.759-770 (2010).
- [35] W.Y. Yeh, et R.J. Young . Molecular Deformation Processes in Aromatic High Modulus Polymer Fibres, Polymer. 40(4), p. 857-870 (1999).
- [36] M.M. Titirici, et al. "Sustainable carbon materials." Chemical Society Reviews 44.1 (2015): 250-290.
- [37] J.B. DONNET. "Black and white fillers and tire compound." Rubber chemistry and technology 71.3 (1998): 323-341.
- [38] A. Al-Robaidi. "Synergistic effect of TNPP and carbon black in weathered XLPE materials." Journal of Polymers and the Environment 17.4 (2009): 267-272.
- [39] R.L McMullen, et G. Dell'Acqua. "History of Natural Ingredients in Cosmetics." Cosmetics 10.3 (2023): 71.
- [40] J.V. ccorsi. "The impact of carbon black morphology and dispersion on the weatherability of polyethylene." Kautschuk Gummi Kunststoffe 54.6 (2001): 321-326.
- [41] M.Gautier. Étude de la formation de nanoparticules de carbone au cours de la décomposition thermique d'hydrocarbures. Thèse de doctorat, 'Université de recherche Paris Sciences et Lettres PSL Research University , 2016 .
- [42] M. Hassar. Influence des nano-charges de noir de carbone sur le comportement mécanique de matériaux composites: application au blindage électromagnétique. Thèse de doctorat. Université de Technologie de Compiègne, 2013.
- [43] F.A. Heckman. "Microstructure of carbon black." Rubber Chemistry and Technology 37.5 (1964): 1245-1298.

- [44] M.Ivanov et al."Carbon Black Structure and its Role in Rubber Properties." International Journal of Polymer Science 84.2 (2011) : 8.
- [45] A.I. Medalia, et F. A. Heckman. "Morphology of aggregates—II. Size and shape factors of carbon black aggregates from electron microscopy." Carbon 7.5 (1969): 567-582.
- [46] S. Gherib. Effet du noir de carbone et de la silice sur le comportement a la rupture des élastomères charges. Thèse de doctorat, Université de Guelma, 2010.
- [47] A.I. Medalia, et R. Donald . "Particulate carbon and other components of soot and carbon black." Carbon 20.6 (1982): 481-492.
- [48] A.Y. Watson, et P. A. Valberg. "Carbon black and soot: two different substances." AIHAJ-American Industrial Hygiene Association 62.2 (2001): 218-228.
- [49] L.Moulin. "Vapothermolyse des pneus usagés. Valorisation du noir de carbone récupéré, relation procédé-produit." [École des Mines d'Albi-Carmaux](#) (2018) .
- [50] G. Wypych. "Fillers—Origin, chemical composition, properties, and morphology." Handbook of Fillers ,4 édition, Toronto (266) (2016): 13.
- [51] S. Osemeahon, M. John, et B. Dimas. "Evaluation of the Use of Carbon Black from Waste Materials for the Production of Erasable White Board Ink." Chem. Res. J 5 (2020): 97-104.
- [52] J. Yacubowicz , M. Narkis , et L. Benguigui . "Dielectric Properties of Medium Thermal Black-Polyethylene Systems". Polymer Engineering & Science. 28(24), p.1581-1585 (1988)
- [53] S.M . Jaseem, et A.N. Ali. "Antistatic packaging of carbon black on plastizers biodegradable polylactic acid nanocomposites." Journal of Physics: Conference Series.. 1279. 1. IOP Publishing, 2019.
- [54]<https://www.thecarycompany.com/media/pdf/specs/orion-what-is-carbon-black.pdf> P24
- [55] Z. Czech et al. "Using of carbon nanotubes and nano carbon black for electrical conductivity adjustment of pressure-sensitive adhesives." International journal of adhesion and adhesives 36 (2012): 20-24.
- [56] D. Pantea et al. "Electrical conductivity of conductive carbon blacks: influence of surface chemistry and topology." Applied Surface Science 217.1-4 (2003): 181-193.
- [57] R. Sharma et al. "Using NMR solvent relaxation to determine the Hansen solubility parameters of a carbon black and as a quick method to compare the surface quality of carbon blacks." Colloid and Polymer Science (2023): 1-11.
- [58] E.B Mulyani , E. Sinurat et Muryeti. "Adsorption of Carbon Black Using Chitosan in the Deinking Process. " Procedia Chemistry 17 (2015) : 106 – 110.
- [59] J. Choi, Y. Taeil et K. Hyemin . "Combustion of a dilute carbon black/ethanol nanofuel droplet in elevated pressure conditions." Fuel 292 (2021): 120376.

- [60] M. Bokova, et al. "Effects of ozone on the catalytic combustion of carbon black." *Applied Catalysis B: Environmental* 54.1 (2004): 9-17.
- [61] S. Pattama et U. Boriboon. "Evaluation of Occupational Exposure to Nitrosamine, Carbon Black and Dust in Rubber Processing Industry." *The International Journal of Occupational and Environmental Medicine* 8.3 (2017): 181.
- [62] E Papirer, R. Lacroix, et J-B. Donnet. "Chemical modifications and surface properties of carbon blacks." *Carbon* 34.12 (1996): 1521-1529.
- [63] J. Huang et al. "Chemical modification of carbon black by a simple non-liquid-phase approach." *Journal of colloid and interface science* 328.1 (2008): 92-97.
- [64] L. Fulcheri. *Nanostructures de Carbone par Plasma*. Thèse de doctorat . Université de Perpignan, 2003.
- [65] N. Probst et al. "Une nouvelle génération de noirs de carbone." *ACTUALITE CHIMIQUE* 295 (2006): 28.
- [66] V.D Mai et al. "Fast healing conductive polymer composite based on carbon black and polyurethane containing disulfide bonds. " *Vinyl and Additive Technology* (2021).
- [67] R.Edward et al. "Polymer-carbon black mixing." *European Patent Specification* (1981).
- [68] B. Krause et al. "Effect of filler synergy and cast film extrusion parameters on extrudability and direction-dependent conductivity of PVDF/carbon nanotube/carbon black composites." *Polymers* 12.12 (2020): 2992.
- [69] B. Düsenberg et al. "Production and analysis of electrically conductive polymer–Carbon-black composites for powder based Additive Manufacturing." *Procedia CIRP* 111 (2022): 18-22.
- [70] J. Huang et al. "Chemical modification of carbon black by a simple non-liquid-phase approach." *Journal of colloid and interface science* 328.1 (2008): 92-97.

ANNEXE A

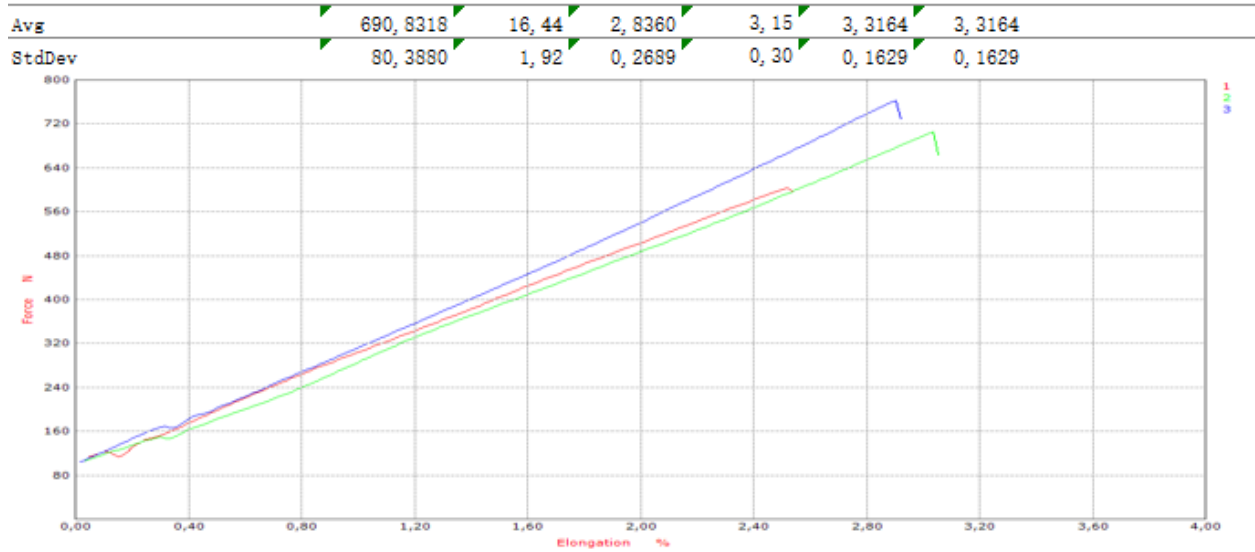


Figure A.1 : Le test de traction du PEHD/NC (MB1).

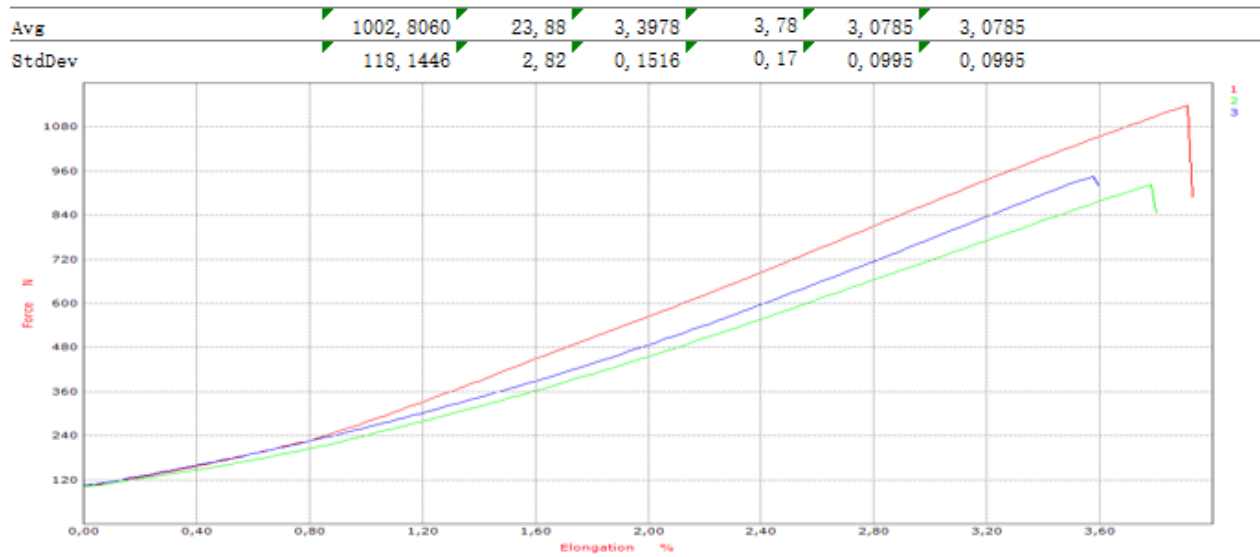


Figure A.2 : Le test de traction du PEHD/NC (MB2).

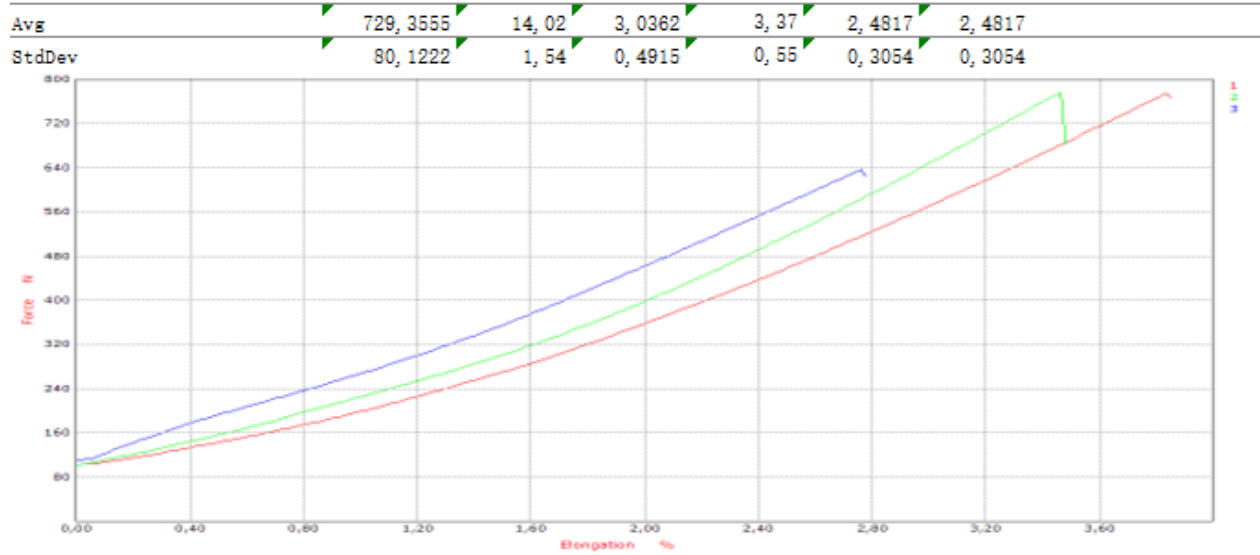


Figure A.3 : Le test de traction du PEHD/NC (MB3).

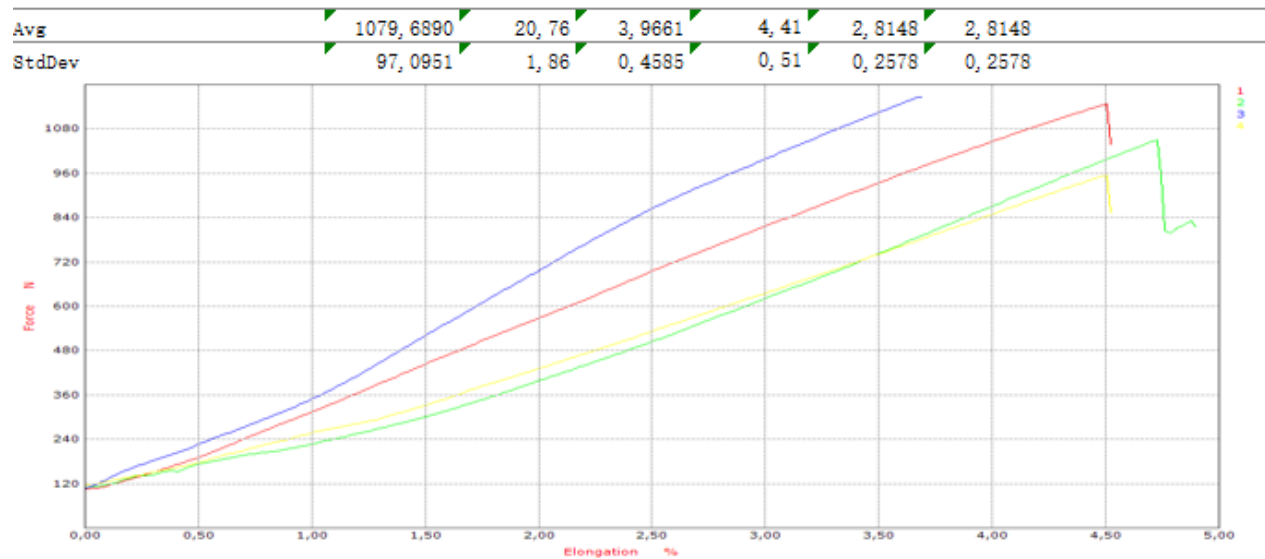


Figure A.4 : Le test de traction du PEHD/NC (MB4).

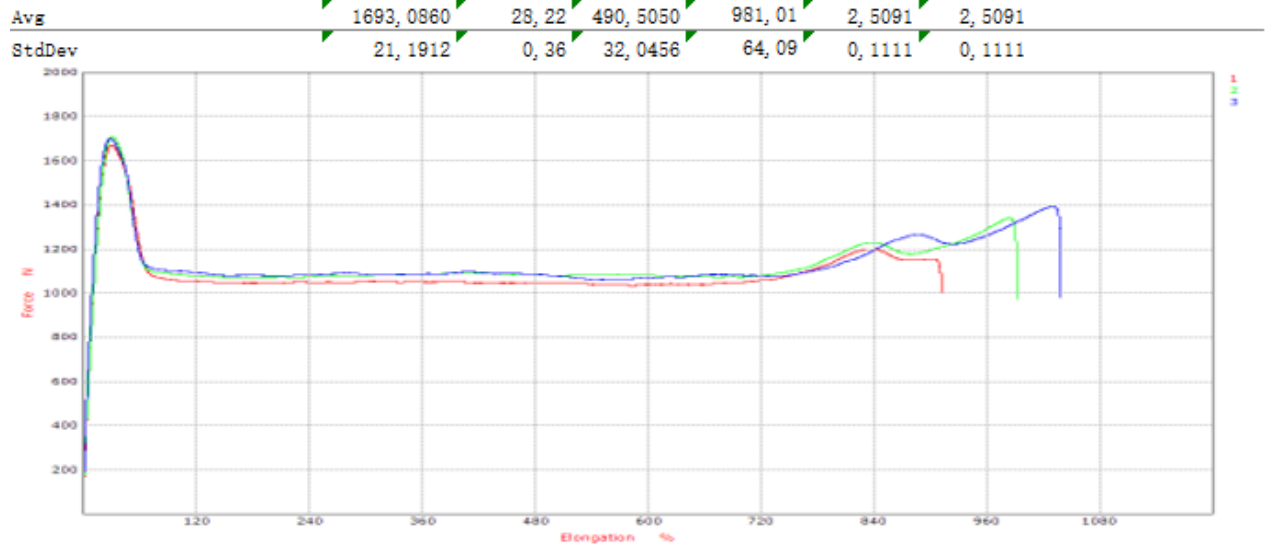


Figure A.5 : Le test de traction du PE100.

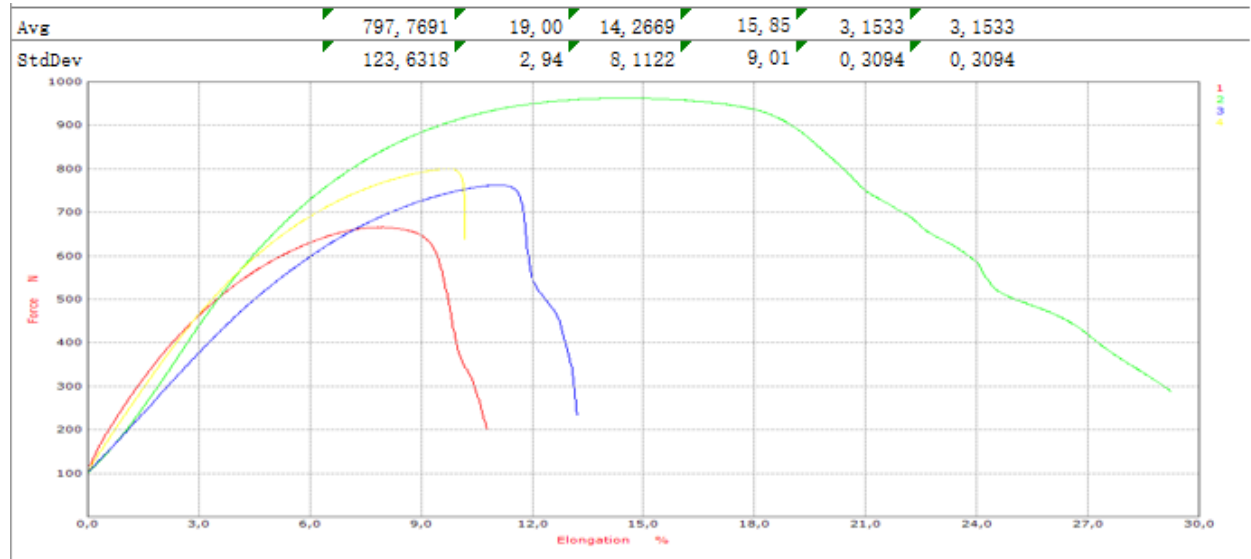


Figure A.6 : Le test de traction du PE100/MB (PEMB1) .

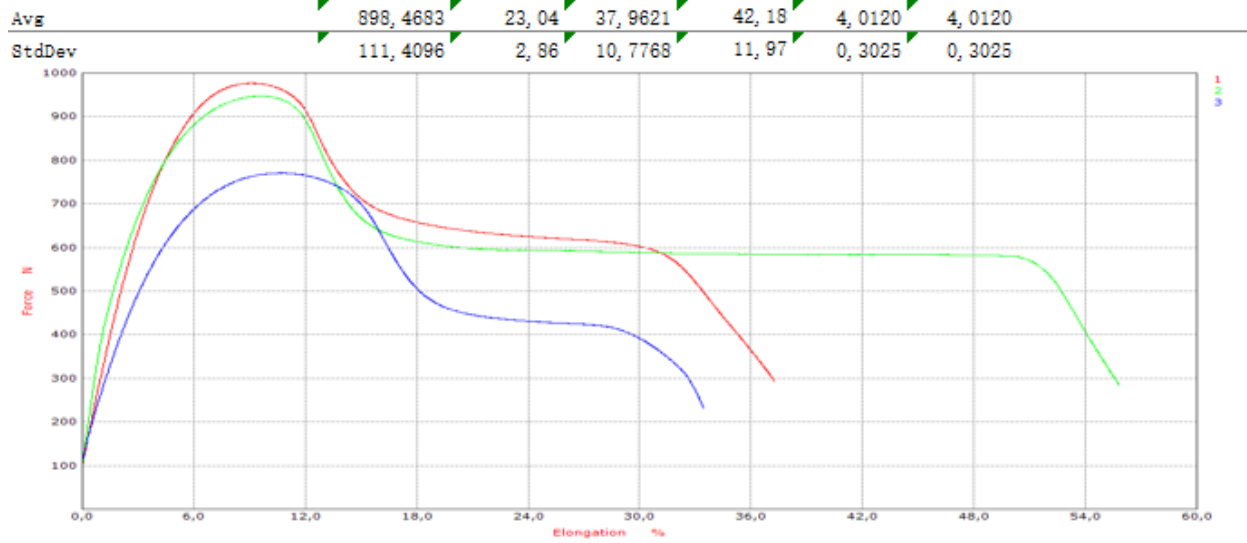


Figure A.7 : Le test de traction du PE100/MB (PEMB2) .

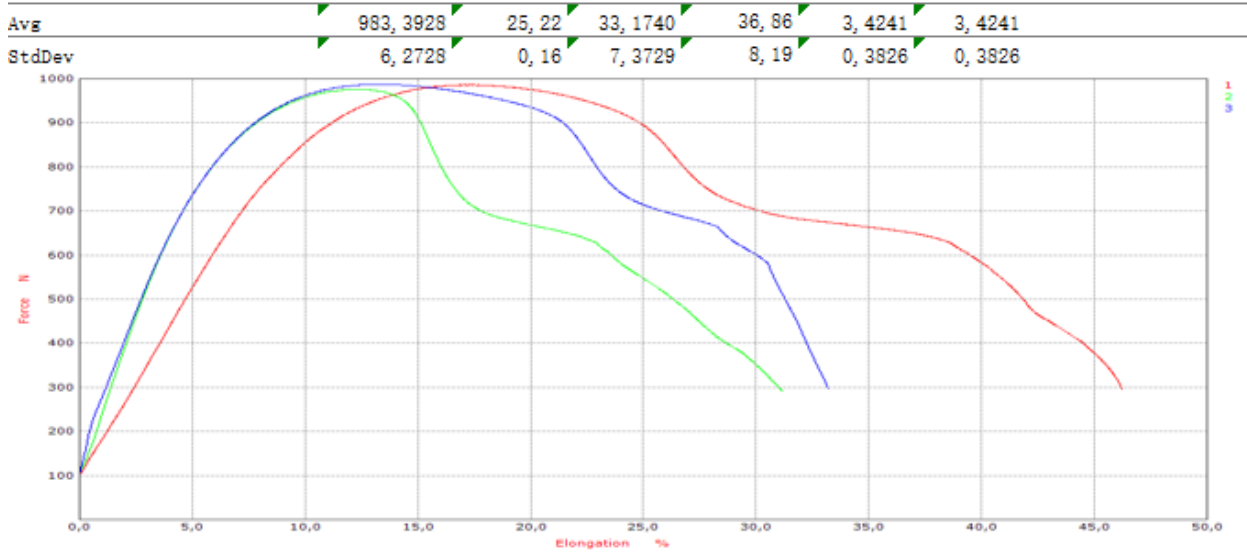


Figure A.8 : Le test de traction du PE100/MB (PEMB3) .

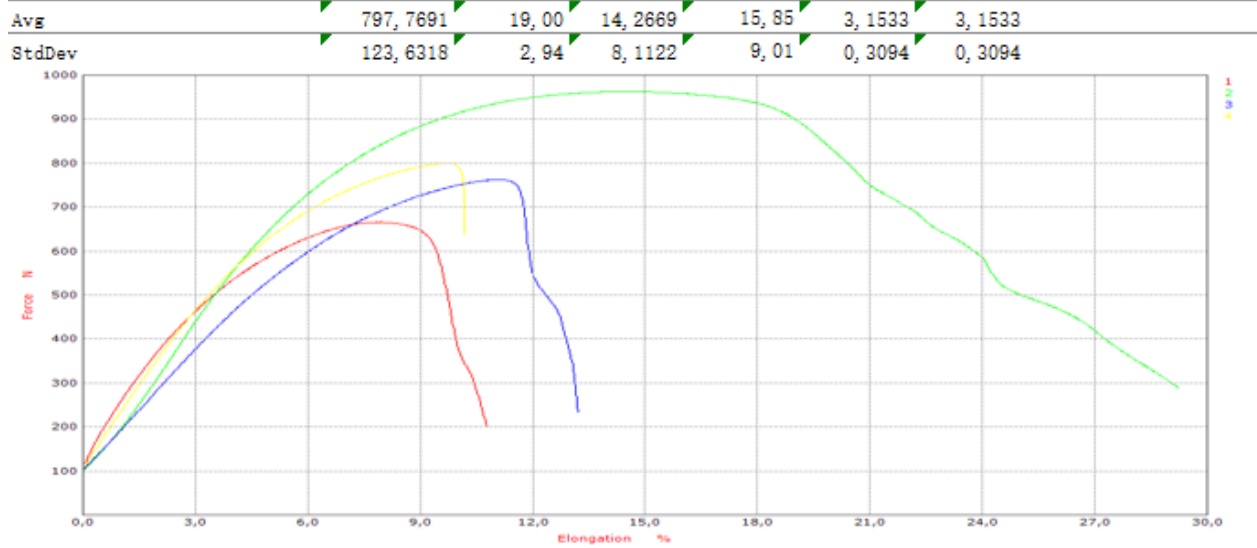


Figure A.9 : Le test de traction du PE100/MB (PEMB4) .

ANNEXE B.

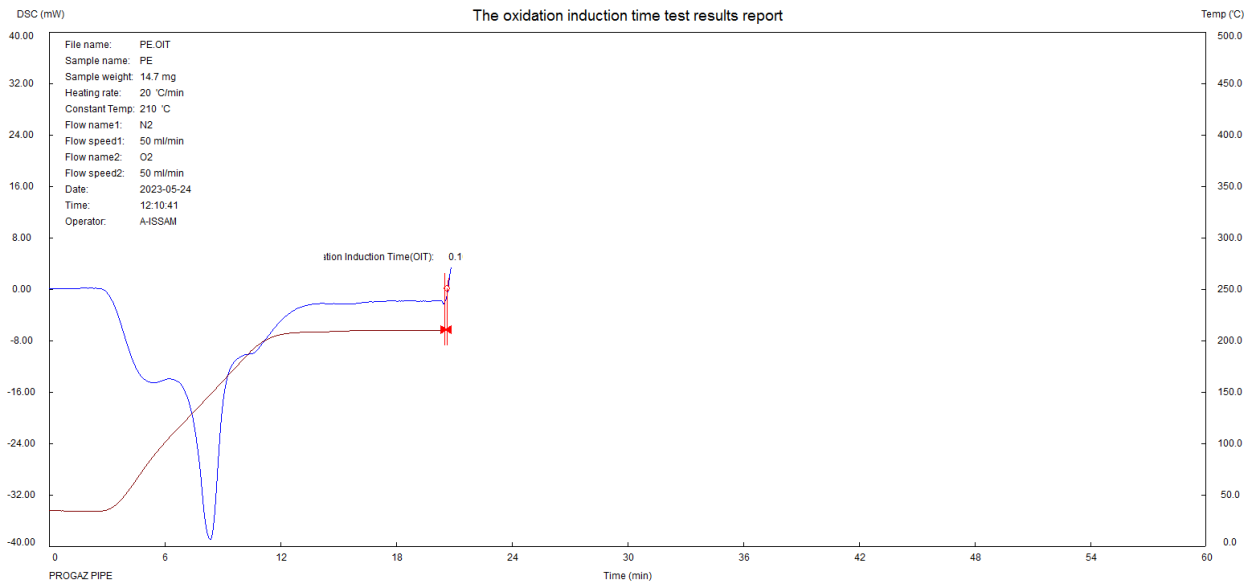


Figure B.1 : TIO de PEHD .

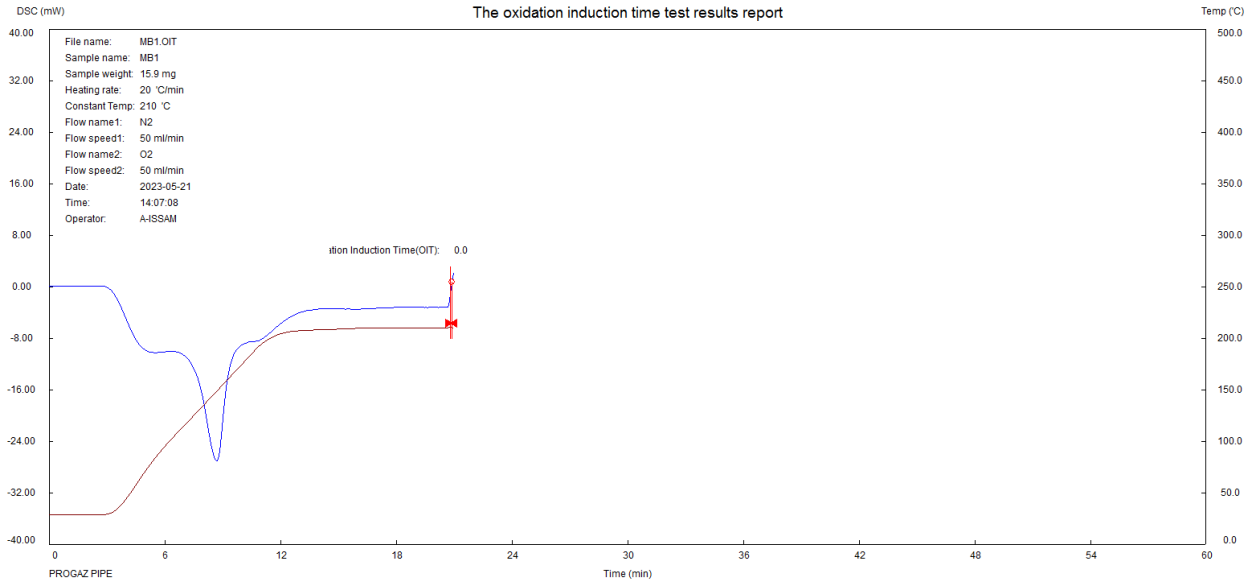


Figure B.2 : TIO de PEHD/NC (MB1) .

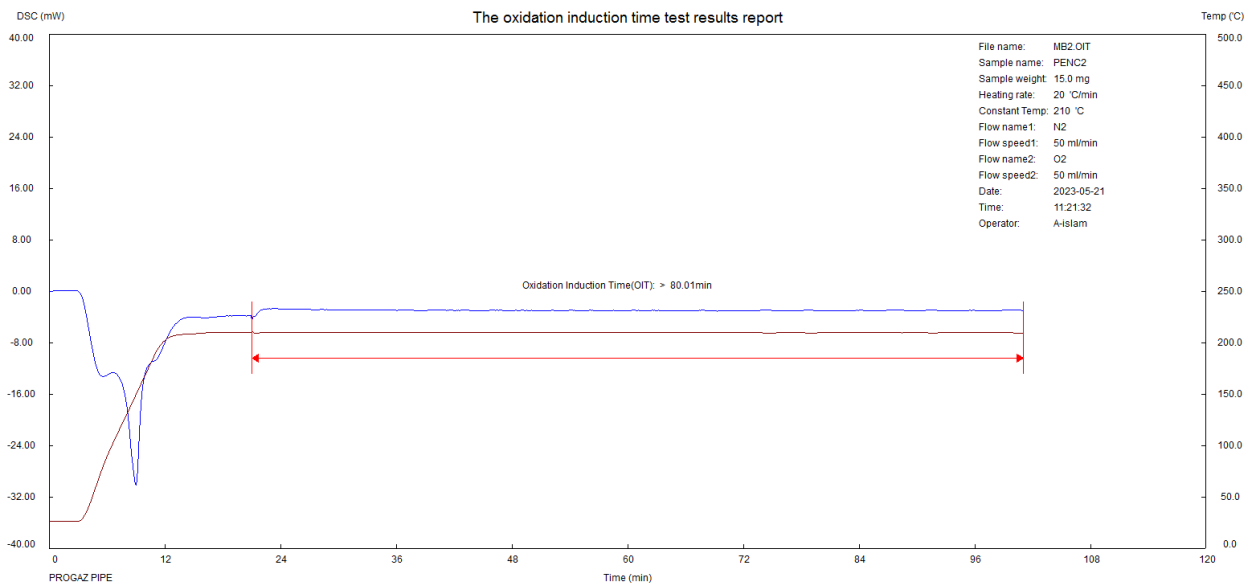


Figure B.3 : TIO de PEHD/NC (MB2) .

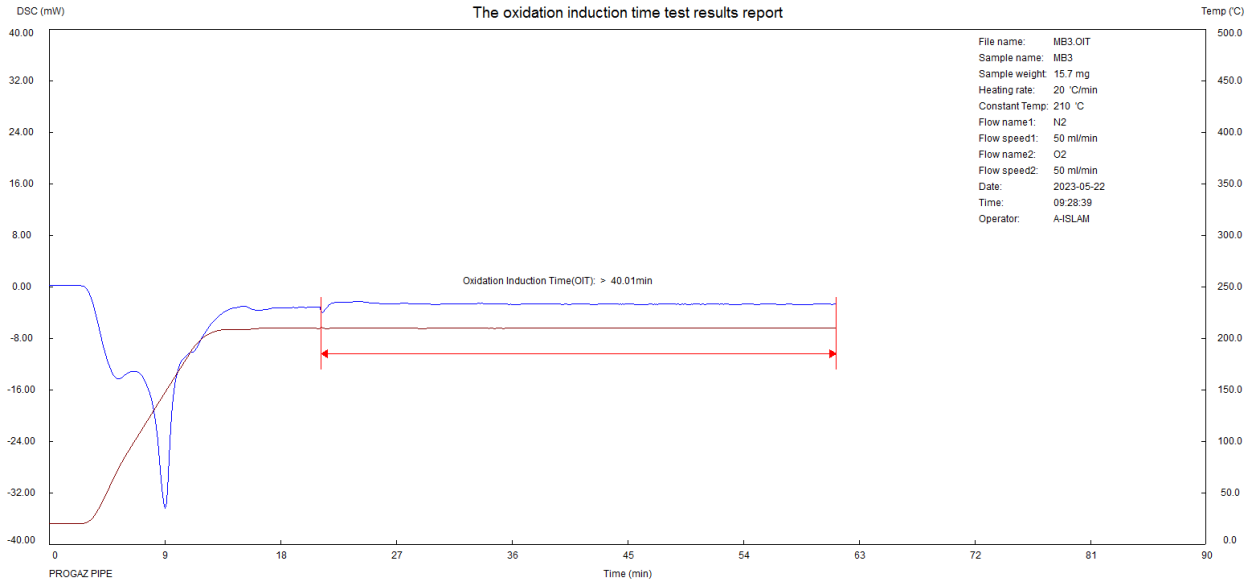


Figure B.4 : TIO de PEHD/NC (MB3) .

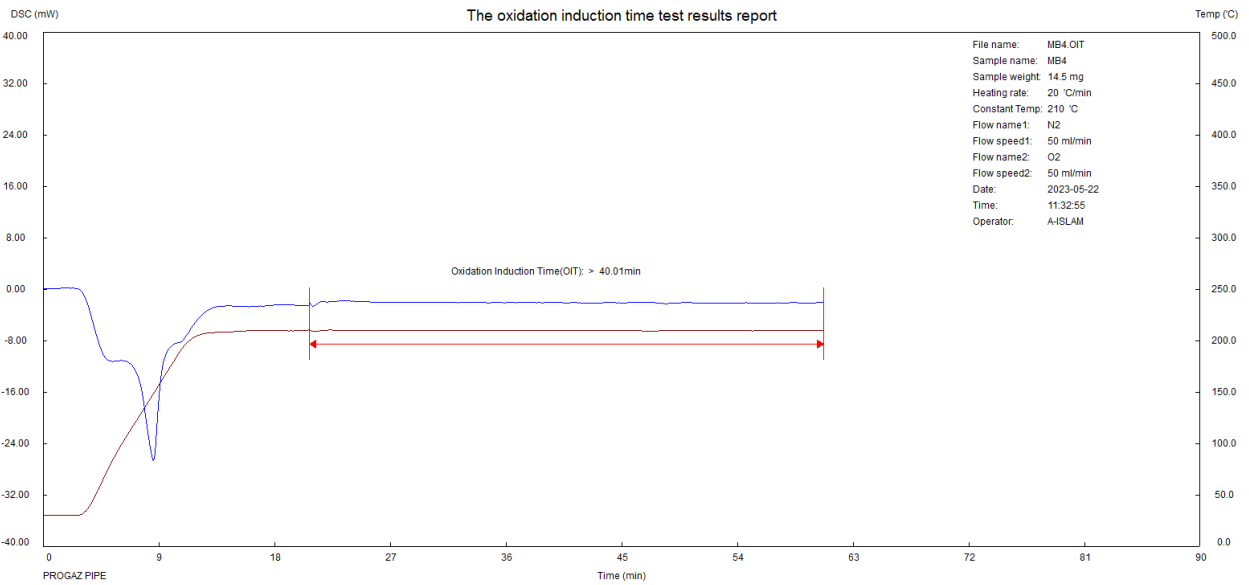


Figure B.5 : TIO de PEHD/NC (MB4) .

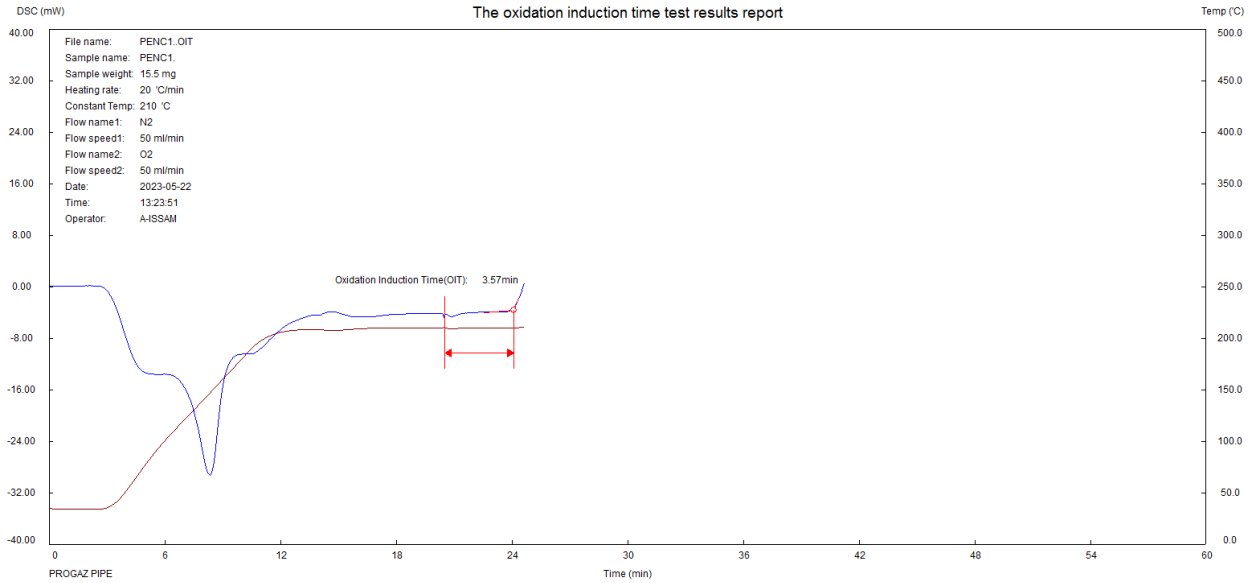


Figure B.6 : TIO de PE100/MB (PEMB1) .

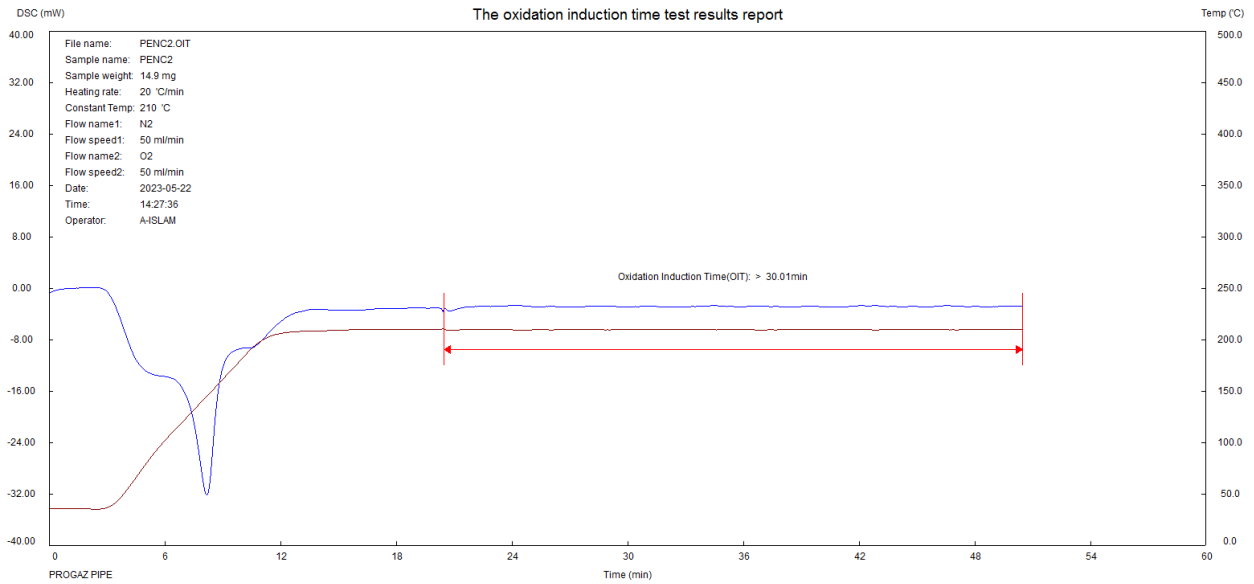


Figure B.7 : TIO de PE100/MB (PEMB2) .

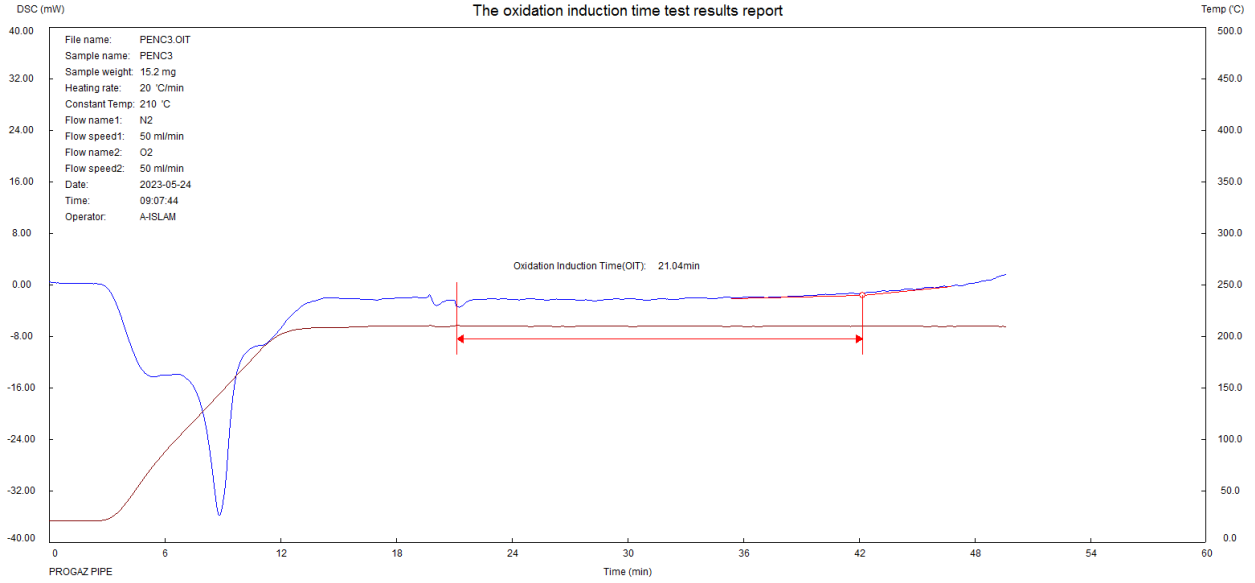


Figure B.8 : TIO de PE100/MB (PEMB3) .

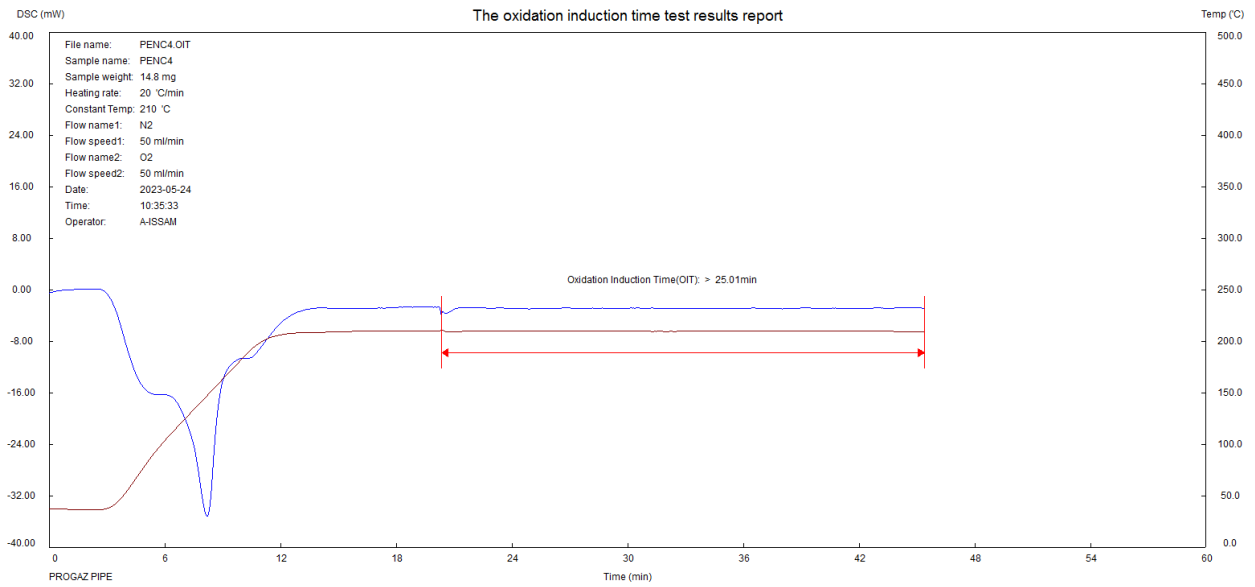


Figure B.9 : TIO de PE100/MB (PEMB4) .