

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE 20 AOÛT 1955 SKIKDA
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDÉS



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie des Polymères

**L'INFLUENCE DE NOIR DE CARBONE SUR LES
PROPRIÉTÉS EN TRACTION D'UN MÉLANGE :
ÉLASTOMÈRE THERMOPLASTIQUE**

Soutenu le 24/06/2023

Réalisé par :

BOURAIYOU Ines

CHELIREM Manel

ROUAMI Hassena

Encadré par :

Dr. BENMESLI Samia

Année Universitaire 2022- 2023

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ
الْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي
خَلَقَ السَّمَوَاتِ وَالْأَرْضَ
وَالَّذِي جَعَلَ الْمَوْتَ
وَالْحَيَاةَ وَالَّذِي
يُعِيدُ النَّفْسَ إِلَى
جَسَدِهَا وَالَّذِي
يُعِيدُ النَّفْسَ إِلَى
جَسَدِهَا وَالَّذِي
يُعِيدُ النَّفْسَ إِلَى
جَسَدِهَا

Remerciements

En premier lieu, nous tenons à remercier Dieu, notre créateur pour nous avoir donné la force pour accomplir ce travail.

Nous tenons d'abord à exprimer nos reconnaissances et nos remerciements à nos parents pour leurs encouragements et leur soutien moral et matériel indispensable tout au long de ces années.

Nous adressons nos vifs remerciements à notre encadreur Dr : Benmesli Samia qui a bien voulu diriger ce travail, avec beaucoup de compétence et de patience.

Nous exprimons nos reconnaissances au Président (e) et aux membres du jury qui ont bien voulu examiner ce travail.

Nous exprimons également toutes nos reconnaissances envers l'ensemble des membres du laboratoire "CP2K" qui ont contribué à ce travail.

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

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

DÉDICACE

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

Je dédie ce travail à :

A celle qui a cru en moi et misé sur ma réussite, à mon paradis sur terre et source de ma vie, ma mère, Houria, que Dieu la protège et la préserve.

A celui qui a courbé le dos en me procurant les moyens de confort, à celui qui a vécu dans l'espoir de voir son petit ici, Hocine, que Dieu le protège.

A ma chère sœur et compagne des jours difficiles Hadjer.

À mes frères et à mon soutien dans la vie Kossai, Siraje Eddine, Abd Al Mumin.

A qui Dieu a choisi de continuer le chemin de la vie ensemble, à celui qui m'a soutenu et a cru en ma réussite, mon fiancé, Ala Eddine.

A mes enfants de ma sœur, Loujain et Adam.

A mes chères amies Meriem, Iman, Fatima, Nihad, Chourouk

À celles que j'ai rencontrées pendant mes études et pendant mon parcours universitaire :

Ismahane, Sarah, Amira, Manel.

A ceux avec qui j'ai partagé l'effort et la fatigue de ce travail,

Manel et Hasna.

A tous ceux qui m'ont encouragé à faire mon voyage de succès et d'excellence.

Ines Bouraiou



DÉDICACE

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

Je dédie ce travail à :

A celle qui m'a donné la vie et l'envie de vivre

A celle qui m'a entouré de sa tendresse, à ma très chère Maman Ghania que dieu la sauve.

A Celui qui a été toujours là pour moi, à Celui qui m'indique la bonne voie en me rappelant que la volonté et un secret de succès, à mon cher Papa Mounir dieu le garde.

A Mes très chers frères : Aymen, Haitem, Adem.

À celles que j'ai rencontrées pendant mes études et pendant mon universitaire ensemble :

Rahma, Roukia, Samah, Amina, Ines.

A ceux avec qui j'ai partagé l'effort et la fatigue de ce travail,

Ines et Hasna.

A tous ceux qui m'ont encouragé à faire mon voyage de succès et d'excellence.

Manel Chelirem



DÉDICACE

Au nom de dieu le tout puissant et qui m'a permis d'apprendre et d'acquérir le savoir. Je dédie ce modeste travail :

A ceux qui ont attendu ce jour avec impatience et qui n'ont cessé de m'encourager et qui se sont toujours sacrifiés pour mon bonheur

A mes chers parents Youcef et Hakima, mon diplôme universitaire n'est que la moitié de l'image, et l'autre moitié vous appartient en tant que parents, qui m'avez donné toutes les raisons et toutes les chances de réaliser ce rêve. Merci pour l'amour sans fin et les grands sacrifices que vous avez faits pour moi.

A mon frère Abd Nor et ma sœur Bouchra, je vous remercie pour vos soutiens, et je vous souhaite un très bon parcours et plein de succès.

A mon grand-père et ma grand-mère, que dieu les protèges.

A un compagnon sur le chemin, et un ami des bons et des mauvais jours, à mon partisan Oussama, je vous dédie cette recherche en guise d'expression de mes remerciements pour votre soutien continu dans ma carrière.

A toute ma famille Rouami et Benrahal.

A toutes mes amies et mes collègues.

A ceux avec qui j'ai partagé l'effort et la fatigue de ce travail,

Ines et Manel.

HASSENA

Sommaire

Sommaire

Remerciements	I
Dédicace	II
Liste des figures	V
Liste des tableaux	VII
Liste des abréviations	VIII
Introduction générale	1

Chapitre I : Le caoutchouc naturel (NR)

I.1.Introduction.....	4
I.2.Historique de caoutchouc naturel (NR).....	4
I.3.Définitions du caoutchouc naturel (NR).....	6
I.4.structure du caoutchouc naturel.....	6
I.5.mode de fabrication.....	7
I.5.1. Par l'ajout de l'acide formique ou de l'acide acétique.....	7
I.5.2. Par l'addition de l'ammoniac.....	7
I.6.Propriétés de caoutchouc naturel.....	8
I.6.1. Elasticité.....	9
I.6.2. Etanchéité.....	9
I.6.3. Amortissement.....	9
I.6.4. Autres propriétés.....	10
I.7.Transformations de caoutchouc naturel.....	11
I.7.1. Le compound âgé de caoutchouc naturel.....	11
I.7.2.Concepts de mélangeage de caoutchouc naturel.....	12
I.8.Application.....	13

Chapitre II : Le polyéthylène haute densité (PEHD)

II.1. Introduction.....	15
II.2. Historique du (PEHD).....	15
II.3. Définition de (PEHD).....	16
II.4. Synthèse du polyéthylène haute densité (PEHD)	16
II.4.1. Synthèse par le processus Ziegler-Natta.....	16
II.4.2 synthèse par le processus de Phillips.....	17
II.5. Propriétés du polyéthylène haute densité (PEHD)	17
II.5.1. Propriétés rhéologiques.....	18

II.5.2. Propriétés mécaniques.....	18
II.5.3. Propriétés thermiques.....	18
II.5.4. Propriétés chimiques.....	19
II.5.5. Propriétés électriques.....	19
II.6. Avantages et inconvénients du PEHD.....	19
II.6.1. Avantages.....	19
II.6.2. Inconvénients.....	19
II.7. Domaines d'application du polyéthylène haute densité (PEHD)	19

Chapitre III : les élastomères thermoplastiques (TPE)

III.1. Introduction	22
III.2. Définition des élastomères thermoplastiques (TPE).....	22
III.3. Structure des élastomères thermoplastiques (TPE).....	22
III.4. Classes des élastomères thermoplastiques (TPE).....	23
III.5. Propriétés des élastomères thermoplastiques (TPE).....	25
III.6. Mise en œuvre ou la transformation de TPE	25
III.7. Les avantages et les inconvénients	25
III.7.1. Les avantage	25
III.7.2. Les inconvénients.....	25
III.8. Applications des élastomères thermoplastiques (TPE).....	25

Chapitre IV : Charges et renforts

IV.1. Introduction.....	28
IV.2. Les charge	28
IV.2.1. Classification des charges.....	28
IV.2.1.1. Selon la nature.....	28
IV.2.1.2. Selon le rôle.....	29
IV.3. Les renforts.....	30
IV.3.1. Classes des renforts.....	32
IV.3.1.1. Fibres de verre.....	32
IV.3.1.2. Les fibres de carbone.....	32
IV.3.1.3. Fibres de bore.....	33
IV.3.1.4. Fibres aramides.....	33
IV.3.1.5. Fibres naturelles.....	33
IV.3.1.6. Les fibres d'alfa.....	34

IV.4. Noir de carbone.....	35
IV.4.1. La forme de particule de noir de carbone.....	35
IV.4.2. Différentes structures du noir de carbone.....	35
IV.4.3. L'obtentions du noir de carbone.....	36
IV.4.4. Types du noir de carbone.....	37
IV.4.4.1. Le noir de fourneau.....	37
IV.4.4.2. Le noir d'acétylène.....	37
IV.4.4.3. Le noir fumée.....	37
IV.4.4.4. Le noir thermique.....	37
IV.4.4.5. Le noir de tunnel.....	37
IV.4.5. Propriétés physico-chimiques du noir de carbone.....	38
IV.4.5.1. Propriétés physiques.....	38
IV.4.5.2. Propriétés chimique.....	39
IV.4.6. Application du noir de carbone.....	39

Chapitre V : matériaux et techniques de caractérisation

V.1. Introduction	42
V.2. Matériaux utilisés.....	43
V.2.1. Les polymères.....	43
V.2.2. Noir de carbone (NC).....	44
V.3. Mode opératoire	45
V.3.1. Préparation des mélanges (PEHD/NR/NC).....	45
V.3.2. Mise en œuvre.....	45
IV.3.2.1. Thermocompression (préparation des plaques)	45
IV.3.2.2. Préparation des éprouvettes	46
V.4. Poinçonneuse	46
V.5. Techniques de caractérisation des matériaux élaborés.....	47
V.5.1. Essai de traction.....	47

Chapitre VI : Résultats et discussions

VI.1. Introduction	50
VI.2. Essai de traction.....	50
Conclusion générale.....	57
Références bibliographiques.....	59
Annexe.....	66

Résumé

Liste des figures

Figure I.1 :	Image représentant la récolte du latex (caoutchouc naturel).....	6
Figure I.2	Structure chimique du code 1,4 poly isoprène.....	6
Figure I.3	Structure chimique du Transe de la gutta- perche.....	7
Figure I.4	Les étapes d'élaboration du NR selon le type de produit fabriqué.....	8
Figure I.5	Représentation schématique des états de dispersion et distribution des charges renforcantes dans une matrice élastomère.....	12
Figure I.6	Les applications du caoutchouc naturel.....	13
Figure II.1	Structure d'une chaîne de polyéthylène haute densité PEHD.....	16
Figure II.2	Structure chimique de polyéthylène haute densité PEHD.....	16
Figure II.3	Synthèse du PEHD par le processus de Ziegler-Natta.....	17
Figure II.4	Synthèse du PEHD par le processus de Phillips.....	17
Figure II.5	Quelques produits fabriqués en PEHD.....	20
Figure III.1	Structures des élastomères thermoplastiques.....	23
Figure III.2	Quelques applications des élastomères thermoplastiques.....	26
Figure IV.1	Différents types de charges.....	32
Figure IV.2	Les différents types de renfort de base.....	32
Figure IV.3	À gauche fibre de verre tissé et à droite fibre de verre mat.....	32
Figure IV.4	Les fibres de carbone.....	33
Figure IV.5	Fibres d'aramide.....	33
Figure IV.6	a) - fibre de jute, b) - le jute tissé.....	34
Figure IV.7	a)-Le coton, b)- La laine du mouton.....	34
Figure IV.8	Vu en coupe d'une particule du noir de carbone.....	35
Figure IV.9	Différents structures du noir de carbone.....	36
Figure IV.10	Quelques applications du noir de carbone.....	39
Figure V.1	Organigramme représentant la procédure expérimentale.....	42
Figure V.2	Photo représentatif du Noir de carbone en poudre.....	44
Figure V.3	Photo représentatif du mélange TPNR-NC des petits morceaux.....	45
Figure V.4	Photo représentatif d'une presse hydraulique automatique.....	46
Figure V.5	Appareillages d'une poinçonneuse « presse pneumatique à découper»....	47
Figure V.6 :	Les Éprouvettes.....	47
Figure V.7	Machine de traction.....	47
Figures VI.1	Courbe de traction du polyéthylène haute densité (PEHD) pur.....	50

Figures VI.2	Courbe de traction du caoutchouc naturel (NR) pur.....	51
Figures VI.3	Courbe de traction du mélange PEHD/NR (50/50) à 0% de noir de carbone.....	51
Figures VI.4	Courbes de traction des mélanges PE/NR (50/50) à trois taux de noir de Carbone.....	52
Figures VI.5	Variation du module d'élasticité des mélanges PEHD/NR (50/50) en fonction du taux de noir de carbone.....	53
Figures VI.6	Variation de la contrainte à la rupture des mélanges PEHD/NR (50/50) en fonction du taux de noir de carbone.....	54
Figures VI.7	Variation de la déformation à la rupture des mélanges PE/NR (50/50) en fonction du taux de noir de carbone.....	54

Liste des Tableaux

Tableau III.1 : classes des TPE.....23

Tableau IV.1 : Principales propriétés physiques du Noir de carbone.....38

Tableau V.1 : Caractéristiques du polyéthylène haute densitéD2240.....43

Tableau V.2 : Les caractéristiques du caoutchouc naturel.....44

Tableau V.3 : Les caractéristiques du Noir de carbone selon la norme ASTM D176500...44

Tableau V.4 : Les compositions des mélanges45

Liste Des Abréviations

TPE : Élastomères thermoplastiques.

TPNR : Caoutchouc naturel thermoplastique.

NR : Caoutchouc naturel.

PP : Polypropylène.

NC : Noir de Carbone.

PEHD : Polyéthylène haut densité.

CrO₃ : Oxyde de chrome hexa valent.

IF : Indice de fluidité à chaud.

Tg : Transition vitreuse.

UV : ultra-violet.

PEBA : Copolymère bloc éther-amide.

SiO₂ : La silice.

HP : Hautes performances.

CRITT : Centre régional d'innovation et de transferts de technologie.

HAP : Hydrocarbures aromatiques polycycliques.

PVC : Polychlorure de vinyle.

ENPC : Entreprise nationale des plastiques et des caoutchoucs.

Introduction Générale

Introduction Générale

Les mélanges de polymères sont un sujet qui a été largement étudié depuis des années. Il représente un moyen simple et plus pratique pour obtenir de nouveaux matériaux avec de nouvelles propriétés. Le mélange de deux polymères différents donne d'habitude un nouveau matériau ayant des propriétés qui ne sont pas présentées dans chacun de ces deux polymères. Par conséquent, un grand nombre de travaux de recherche ont été réalisés sur les mélanges de polymères dans le but d'avoir une meilleure combinaison de propriétés pour des applications spécifiques [1].

Parmi les mélanges de polymères on a les élastomères thermoplastiques (TPE) : ce sont des matériaux polymériques qui combinent à la fois les propriétés physiques des élastomères et des thermoplastiques. Ils exhibent les propriétés mécaniques et l'élasticité des caoutchoucs et ils ont l'avantage de transformation et de recyclage comme des thermoplastiques [2]. Les élastomères thermoplastiques sont devenus une classe de matériaux très utiles dès leur production en 1981 [3]

Parmi la diversité des mélanges polymériques, notre étude se focalisera sur les mélanges thermoplastiques à base du caoutchouc naturel (TPNR) renforcé par le noir de carbone (PEHD/NR/NC), nommé aussi « caoutchouc naturel thermoplastique » sont une classe de matériaux préparés par le mélangeage entre le caoutchouc naturel (NR) et un matériau thermoplastique à des proportions différentes [4]. La majorité des TPNR sont préparés avec le polypropylène (PP) [5,6] ou le polyéthylène bas ou haute densité [1, 7]. Le PP est considéré comme le meilleur thermoplastique choisi dans la préparation des TPNR. Par l'effet de sa grande stabilité thermique et son large intervalle de température de service.

Les TPNR sont thermodynamiquement incompatibles. Ceci est dû à la différence de la nature des deux phases et, de l'autre côté, à la faible adhérence inter-faciale résultant de l'absence d'interactions entre les deux polymères et ceci conduit à l'obtention de matériaux de faibles performances. Pour améliorer les propriétés dans le cas des TPNR, l'utilisation du noir de carbone comme une charge renforcent ainsi que la fonctionnalisation de la phase thermoplastique semble une meilleure solution.

Ce manuscrit a pour objectif de savoir l'influence du Noir de Carbone sur les propriétés de mélange PEHD (5502) /NR.

Notre travail est divisé en deux parties. Une partie bibliographique et une partie expérimentale, comprenant six chapitres.

- **Le premier chapitre** : généralité sur le caoutchouc naturel (NR).
- **Le deuxième chapitre** : généralité sur le polyéthylène haut densité (PEHD).
- **Le troisième chapitre** : les thermoplastiques élastomères (TPE).
- **Le quatrième chapitre** : charges et renforts.
- **Le cinquième chapitre** : Différentes techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des mélanges PEHD/NR/NC.
- **Le dernier chapitre** : Discussion des résultats obtenus.

Enfin, nous terminerons notre travail par une conclusion générale.

Chapitre I :
Le Caoutchouc Naturel
(NR)

I.1.Introduction

Le terme élastomère désigne d'une façon générale tous les caoutchoucs (naturels ou synthétiques). Les élastomères sont des polymères constitués de longues chaînes flexibles, qui ont de l'aptitude à se déformer pour des niveaux très élevés.

L'utilisation de ces matériaux a pris de l'ampleur ces dernières 50 années dans différents domaines (aéronautique, spatial, industrie et le génie civil) et notamment l'industrie automobile ; cette dernière utilise de nombreuses pièces en élastomère, parmi elles on peut citer :

- ✓ Les pneumatiques.
- ✓ Les cales de support de moteur.
- ✓ Les suspentes d'échappements.
- ✓ Attache d'amortisseur.
- ✓ Billette de reprise de couple.

Ces pièces sont réalisées en caoutchouc naturel contenant du noir du carbone ; l'incorporation de cette charge confère aux élastomères des propriétés mécaniques meilleurs sur une large gamme de température : augmentation du module élastique ; une résistance significative à la rupture, à la déchirure et à l'abrasion [8].

I.2 Historique

Au début du XVIII^{ème} siècle, la « figure de la Terre » n'était pas encore définie. Si Newton affirmait qu'elle était sphérique et aplatie aux pôles, pour Cassini elle était aplatie à l'équateur. L'Académie Française des Sciences ordonna donc deux expéditions ; l'une vers le pôle Nord et l'autre au Pérou, avec pour objectif de déterminer la longueur d'un arc du méridien. Le scientifique français Charles Marie de La Condamne (1701-1774) prit la tête de la mission au Pérou et relata son épopée dans son journal intitulé « Journal d'un voyage » fait par ordre du roi à l'Equateur... [9]. C'est au cours de ce voyage (1735-1744), qu'il entreprit la descente du fleuve Amazone pour une mission géographique et découvrit l'Hévéa Brasiliensis, l'arbre à caoutchouc. Il observa l'emploi de cette substance par les Indiens dans la fabrication de torches et autres utilisations (balles, bottes, etc.) et s'enthousiasma pour ses extraordinaires propriétés : l'élasticité et l'imperméabilité. De retour en France, il fit part de ses observations, bientôt suivi par son contemporain François Fresneau (1703-1770) ; un ingénieur français du roi de Cayenne (Guyane) qui

décrivit l'Hévéa, pratiqua la saignée et étudia le latex. Le caoutchouc fit son entrée sur la scène Française [10].

Il s'ensuivit une longue histoire pleine de rebondissements présentée ici par ordre chronologique :

1770 : fabrication des premières gommes à effacer en Grande-Bretagne (Priestley),

1819 : procédé de "mastication" pour plastifier le caoutchouc (Hanco),

1834 : bandages de roues en caoutchouc compact (Charles Diez),

1839 : mise au point de la vulcanisation par Charles Goodyear, multiplication des applications,

1870 : apparition des premiers préservatifs à base de latex,

1876-1877 : première transplantation de l'Hévéa Brasiliensis en Asie à Ceylan,

1888 : pneumatiques pour vélo (John B. Dunlop),

1892 : pneumatiques démontables pour vélos et autos (André et Edouard Michelin),

1909 : premier brevet pour la fabrication de caoutchouc synthétique en Allemagne (Fritz Hoffmann)[11]

1915 : L'Allemagne produit environ 2 500 tonnes d'un autre caoutchouc synthétique.

1929 : L'Allemagne réussit à produire un polymère de butadiène et du styrène (en présence de Sodium comme catalyseur),

1939 : L'Allemagne et les États-Unis améliorent le caoutchouc synthétique car l'Allemagne est soumise au blocus et les États-Unis sont privés du caoutchouc naturel de l'Extrême-Orient.

1940 : fabrication des caoutchoucs de silicone,

1946 : pneu radial (Michelin), qui va supplanter le pneu conventionnel à structure croisée,

1952 : début de la véritable ère industrielle des caoutchoucs "synthétiques",

1950 – 2000 : très forte croissance de la production automobile stimulant l'industrie du pneumatique et de la pièce technique en caoutchouc [12].

I.3. Définition

Les caoutchoucs naturels bruts s'obtiennent à partir de nombreux arbres et arbustes des régions tropicales (Malaisie, Indonésie, Thaïlande, Inde et Sri-lankais). L'hévéa est la source la plus importante, principalement en raison de son rendement élevé. Le caoutchouc s'obtient sous forme d'un latex qui ne provient pas de la sève, mais des vaisseaux capillaires laticifères qui se trouvent entre l'écorce et le bois de l'arbre. On coupe des vaisseaux en faisant une incision dans l'écorce de l'arbre et on laisse le latex s'écouler lentement. Le procédé proprement dit consiste à saigner l'arbre, en recueillant le latex dans une coupe en aluminium, puis à le filtrer et le diluer, puis à le coaguler avec l'acide formique ou l'acide acétique. On lave ensuite la matière coagulée et on la sèche soigneusement.

Le latex coagulé peut être converti en une des formes suivantes : crêpe pale, feuilles fumées et latex concentré [13].



Figure I.1 : Image représentant la récolte du latex (caoutchouc naturel) [14].

I.4. Structures du caoutchouc naturel (NR)

D'un point de vue chimique, le caoutchouc naturel est principalement composé de 99% de Cis 1,4 poly isoprène. C'est un polymère linéaire, à poids moléculaire élevé, de structure chimique représentée sur la figure I.2 [15].

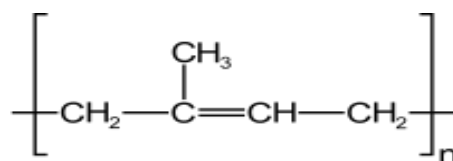


Figure I.2 : Structure chimique du Cis 1,4 poly isoprène [16].

Les poly isoprènes qui se trouvent à l'état naturel sont pour la plupart sous la forme Cis du caoutchouc naturel (Figure I.2), ou la forme transe de la gutta-percha (Figure I.3)

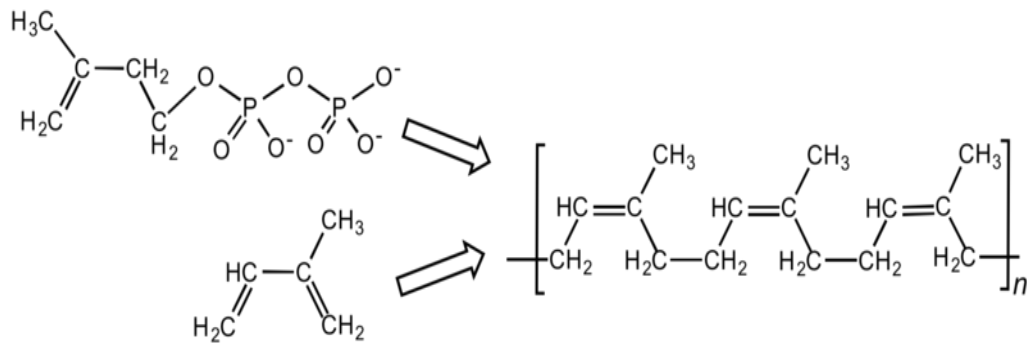


Figure I.3 : Structure chimique du Transe de la gutta-percha [16].

I.5. Modes de fabrication

Deux procédés d'obtention du caoutchouc naturel à partir du latex demeurent les plus répandus. Le choix du procédé dépend du type de produit fabriqué (Figure I.4) :

I.5.1. Par l'ajout de l'acide formique ou de l'acide acétique

Les globules de caoutchouc coagulent et peuvent ainsi être extraits de la solution aqueuse, ils subissent ensuite un traitement spécifique avant d'être mis en forme, d'autres produits, par exemple : (les gants) nécessitent que leurs moules soient plongés dans le latex [17].

I.5.2. Par l'addition de l'ammoniac

Le latex est stabilisé dans son état liquide pour être traité avant le moulage [17].

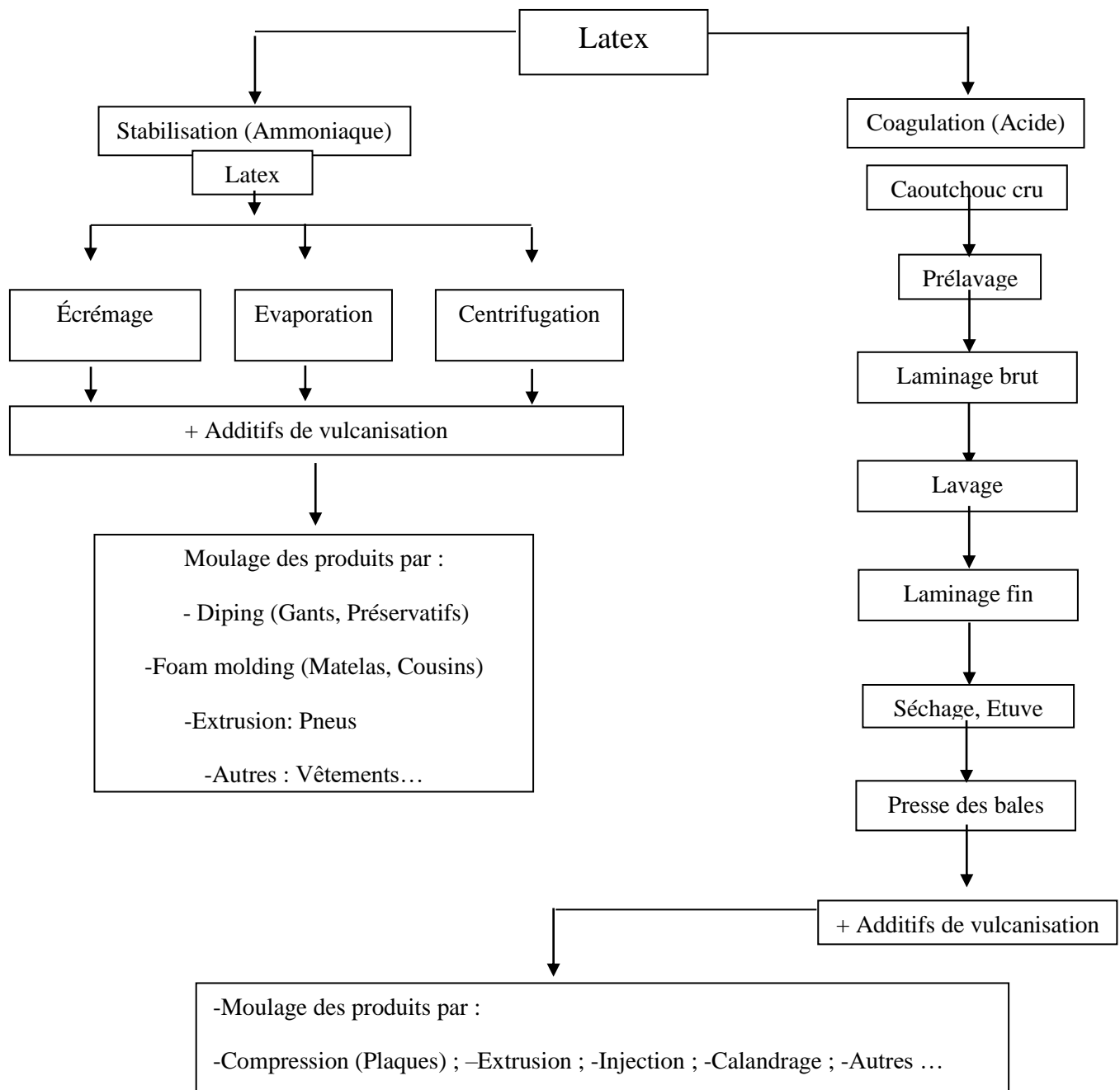


Figure I.4 : Les étapes d’élaboration du NR selon le type de produit fabriqué [17].

I.6. Propriétés du Caoutchouc Naturel (NR)

Les caoutchoucs possèdent de très nombreuses propriétés. Ils sont notamment élastiques, étanches et antivibratoires. La combinaison de ces trois propriétés leur assure un spectre d’utilisation extrêmement large.

I.6.1. Elasticité

La propriété d'élasticité peut être très facilement illustrée par quelques applications grand public : l'élastique de bureau ou le saut à l'élastique. L'élasticité se caractérise par la capacité d'un matériau à se déformer sous contrainte et à reprendre sa dimension initiale lorsque cesse la contrainte.

Les caoutchoucs ne sont pas les seuls matériaux élastiques, mais ils sont les seuls à offrir une telle capacité de déformation. Ainsi, un ressort d'acier n'accepte guère de subir un allongement de plus de 10 %. En revanche, les caoutchoucs peuvent s'allonger couramment jusqu'à 500 % et dans certains cas, jusqu'à 1000 % ! On parle alors d'hyper élasticité.

De surcroît, les caoutchoucs conservent leur propriété d'élasticité à très basse température. Leur transition vitreuse, c'est-à-dire la température à laquelle ils se rigidifient se situe en règle générale, aux alentours de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Exemples d'application : joints de portière d'automobile, flexibles, profilés pour portes et fenêtres, balles de tennis ou de golf, gants...

I.6.2. Etanchéité

La seconde des grandes propriétés des caoutchoucs est l'étanchéité. Les caoutchoucs sont ainsi imperméables à l'air, aux gaz et à l'eau. Ils ont également une grande capacité à filtrer le bruit.

Exemples d'application : tubes et tuyaux, pneumatiques, toiles enduites, revêtement de toiture, bouchons pharmaceutiques, joints...

I.6.3. Amortissement

Le caoutchouc possède également la capacité d'amortir les chocs ou de filtrer les vibrations. Il s'agit là de deux propriétés extrêmement importantes dans le monde des transports (automobile, aéronautique, aérospatial, ferroviaire...), dans celui de l'industrie (production d'énergie, machine / outil...) ou encore du BTP (appuis de pont, plots antisismiques...).

Exemples d'application : pneumatique (amortissement des irrégularités de la route), pièces antivibratoires (filtration des vibrations en provenance du moteur ou des organes de liaison au sol...).

D'une façon général un élastomère doit répondre à un certain nombre de critères qui définissent ses propriétés typiques :

- ✓ A température ambiante, sa rigidité (ou son module) est faible (quelques mégapascals).
- ✓ Il est très déformable, c'est-à-dire qu'il peut supporter des déformations importantes sans rupture.
- ✓ Il est résilient, c'est-à-dire susceptible de retrouver sa géométrie initiale après des sollicitations répétées ou non. Cette caractéristique dépend d'ailleurs largement de la nature de l'élastomère, de la température et la fréquence de sollicitation.

Il est connu aussi qu'un élastomère est caractérisé essentiellement par une température de transition vitreuse largement inférieure à la température ambiante, cette dernière est comprise entre -80°C et -50°C ce qui se traduit par des faibles forces de cohésion entre les chaînes et un taux élevé de volume libre [18].

I.6.4. Autres propriétés

a) Résistance à l'eau et à l'huile

La résistance à la pénétration d'eau est élevée etc. n'est pas le cas en général avec les liquides organiques qui ont tendance à gonfler les caoutchoucs réticulés et à en extraire certains composants solubles dans ces liquides. Le caoutchouc naturel présente une grande résistance aux huiles.

b) Perméabilité

Les caoutchoucs ne sont pas complètement imperméables aux vapeurs et aux gaz, bien que le coefficient de diffusion soit faible. Par exemple, il est bien connu que le caoutchouc butyle est nettement plus imperméable à l'air que le caoutchouc naturel, ce qui en fait un matériau de choix pour les chambres à air.

c) Résistance à l'oxygène et à l'ozone

Il existe toute une gamme d'agents de protection des caoutchoucs (antioxydants, anti-ozonant) adaptés aux conditions d'utilisation. L'objectif est de maintenir dans le temps les propriétés des articles en caoutchouc (action anti-vieillessement). Les élastomères fortement insaturés comme le caoutchouc naturel, sont particulièrement sensibles au vieillissement.

d) Conductibilité électrique, thermique

Les caoutchoucs sont généralement des isolants, et cette propriété est exploitée en association avec la grande flexibilité des caoutchoucs pour le gainage des câbles électriques.

La conductibilité thermique des caoutchoucs est faible. Cette caractéristique est à prendre en compte pour la conception de matériaux utilisés dans d'isolation [18].

I.7. Transformation du caoutchouc naturel (NR)

La transformation des caoutchoucs passe nécessairement par plusieurs étapes qui sont : le mélangeage (compoundage), formage, et vulcanisation. Les propriétés de l'objet final dépendent non seulement des propriétés intrinsèques de l'élastomère de base, mais beaucoup plus sur la rhéologie du matériau qui se développe lors de ces différentes étapes.

I.7.1. Le compoundage (mélangeage)

Les polymères sont rarement employés en forme ordonnée mais habituellement dans présence d'autres additifs afin d'obtenir une matière plastique sous forme de mélanges-mâtres aux caractéristiques physiques ou thermiques propres telles que : antistatique, glissant, anti-UV, antioxydant, etc. Ces additifs peuvent être solides, liquides, poudres ou se présenter sous la forme de balles de caoutchouc ou d'élastomères.

Le processus par lequel les additifs sont combinés avec des polymères s'appelle compoundage. Fondamental des principes du mélange sont décrits ont brièvement suivi par des techniques commerciales utilisées pour compounder. On utilise pour cela desmélangeurs externes (également appelés « ouverts » ou « les mélangeurs à cylindres »), soit des mélangeurs internes (cuve comportant des rotors), soit à « vis » (extrudeuse bi-vis) [19].

Donc on peut dire que le mélangeage est une étape déterminante pour le renforcement. Cette étape a pour but de mélanger intimement les différents produits qui entrent dans la composition du matériau final. Deux mécanismes simultanés et déterminants pour le renforcement ont lieu dans le mélangeur :

1) Le mélangeage dispersif : est le fractionnement des agglomérats initiaux en objets de plus petite taille : les agrégats. Plus la taille des objets résultant de la dispersion est petite, plus la quantité d'interface générée entre les charges et la matrice est grande.

2) **Le mélangeage distributif** : est l'homogénéisation de la répartition spatiale des charges pour assurer des propriétés uniformes au matériau final.

Différents états de distribution et de dispersion des charges dans les élastomères sont schématisés sur la Figure I.5. Le renforcement est optimal lorsqu'on obtient après mélange à la fois une bonne dispersion et une bonne distribution.

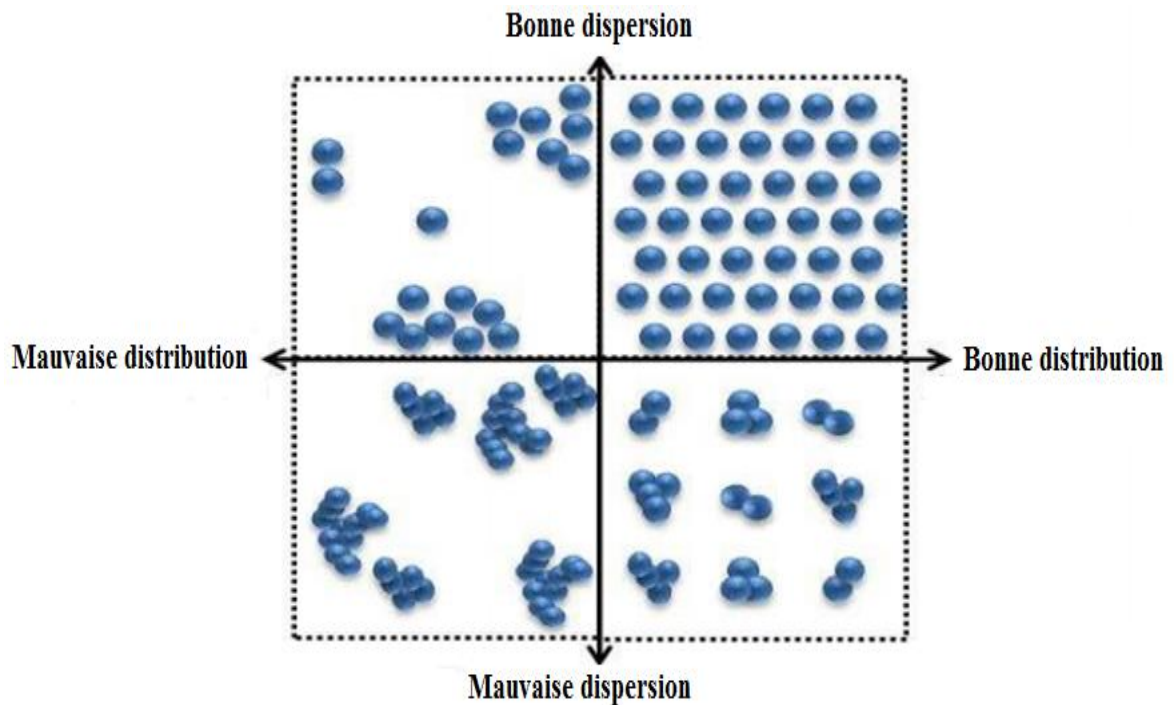


Figure I.5 : Représentation schématique des états de dispersion et de distribution des charges renforçantes dans une matrice élastomère [19].

I.7.2. Concepts de mélangeage

I.7.2.1. Mélangeage discontinu-Mélangeage de type batch

Aujourd'hui encore, plus de 95% du caoutchouc utilisé est mélangé sous forme discontinue. S'il est possible de réaliser des mélanges à partir d'un mélangeur à cylindres, dit « ouvert » (machine constituée de deux cylindres contrarotatifs travaillant dans la zone de l'entrefer), et si cette technique est encore employée dans des cas particuliers, le mélangeur interne est la machine typique utilisée [20].

Le nom de mélange cru est le nom donné au mélange non vulcanisé, les procédés ainsi que les conséquences du malaxage appelé également mélangeage, des différents ingrédients entrant dans la composition de l'élastomère final sont souvent ignorés au mal connue des mécaniciens. Cependant, le malaxage est une étape importante de l'élaboration

du produit final. En effet, elle a pour objectif de disperser les différents ingrédients dans la matrice élastométrique pour obtenir un mélange le plus homogène que possible par un travail mécanique, tout en préservant un certain nombre des propriétés utiles pour sa mise en œuvre ou son utilisation finale. L'étape de malaxage est d'ailleurs prise en compte des la formulation par notamment le choix des charges et des plastifiants [21].

I.8. Application Du Caoutchouc

Les applications du caoutchouc naturel, tant sous forme de solide que de latex, sont si nombreux. Les emplois du caoutchouc solide peuvent se résumer aux applications suivantes : pneus de caoutchouc, joints métalloplastiques, joints d'étanchéité, joints toriques, chaussures, gaines de câbles, adhésifs, courroies, tuyauteries souples.

Les emplois du caoutchouc sous forme de latex sont les coussins, les enduits, les peintures et les adhésifs [22].

Les caoutchoucs sont utilisés pour des diverses applications comme il est illustré sur la figure I.6 :



Figure I.6 : Les applications du caoutchouc naturel [23].

Chapitre II :

**Le polyéthylène haute
densité (PEHD)**

II.1. Introduction

Parmi les polymères semi-cristallins, le polyéthylène à haute densité (PEHD). Les polyéthylènes sont des matériaux bis plastiques dont l'une des phases est un élastomère amorphe, l'autre étant constituée de cristallites rigides. Les propriétés à l'état solide des polyéthylènes dépendent de plusieurs éléments : La proportion des deux phases, la perfection des cristallites, la ténacité de la phase amorphe et la cohésion entre les deux phases et entre cristallites [24].

Dans la pratique courante, les polyéthylènes sont caractérisés d'une part par leur viscosité à l'état fondue, mesurée par l'indice de fluidité, qui donne une idée de leur masse moléculaire, d'autre part par leur masse volumique qui reflète le taux de cristallinité. Ils peuvent se présenter sous plusieurs formes : polyéthylène à basse densité-haute pression ; à basse densité linéaire ; ainsi que le polyéthylène à haute densité, ce dernier est rencontré dans plusieurs domaines d'application grâce à ses caractéristiques. Le polyéthylène à haute densité a une excellente stabilité chimique, et une meilleure tenue aux radiations, une moindre sensibilité à la fissuration sous tension, une meilleure tenue en température et au froid. [25].

II.2. Historiques

1951 : Apparaissent les premiers brevets sur le PE linéaire de haute densité, le 28 avril, dépôt par la société Standard Oil avec un catalyseur à base d'oxyde de molybdène, et le 2 Août, dépôt par la société DUPONT ;

1953 : Brevet PHILLIPS (catalyseur à oxyde de chrome) et brevet ZIEGLER (catalyseur Ziegler-Natta) ;

1955 : Production industrielle de PE haute densité par catalyse Ziegler ;

1956 : Production industrielle par PHILLIPS [26]

II.3. Définition

Le polyéthylène haute densité est un matériau largement répandu dans le monde. Il s'est imposé dans diverses applications : bouteilles, sac plastique réutilisable, ou des pipes... [27].

Il se présente sous la forme d'une chaîne macromoléculaire linéaire régulière. Quelques irrégularités restent présentes (1% carbone) et se manifestent sous la forme de courtes

ramifications. Sa masse volumique est la plus importante de tous les polyéthylènes et varie entre 0.955 et 0.970g/cm³[28]



Figure II.1 : Structure d'une chaîne de polyéthylène haute densité PEHD [29].

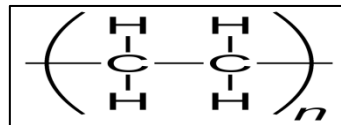


Figure II.2 : Formule brute de polyéthylène haute densité [30]

II.4. Synthèse du polyéthylène haute densité

Le polyéthylène haute densité (PEHD) est obtenu par la polymérisation cationique catalysée de l'éthylène.

On utilise principalement les catalyseurs de Ziegler-Natta et les catalyseurs à base de chrome réduits et activés à haute température (procédé de Phillips) [31].

II.4.1. Synthèse par le Processus Ziegler-Natta

Ce procédé est fondé sur l'emploi d'un catalyseur à base de tétrachlorure de titane associé à un composé organométallique, un chlorure d'alkyl aluminium. Les premières unités de polymérisation en solution ont peu à peu laissé la place à d'autres fonctionnant en suspension dans un hydrocarbure du type hexane. Les températures de réaction sont, généralement, légèrement inférieures à 100°C et la pression est de quelques Méga Pascals.

Le degré de copolymérisation dépend des proportions relatives d'éthylène et de Co monomère dans le milieu réactionnel. La masse molaire est contrôlée par un agent de transfert qui est l'hydrogène [31-32].

Le procédé de fabrication du polyéthylène haute densité par le processus de Ziegler-Natta est représenté par la figure II.3.

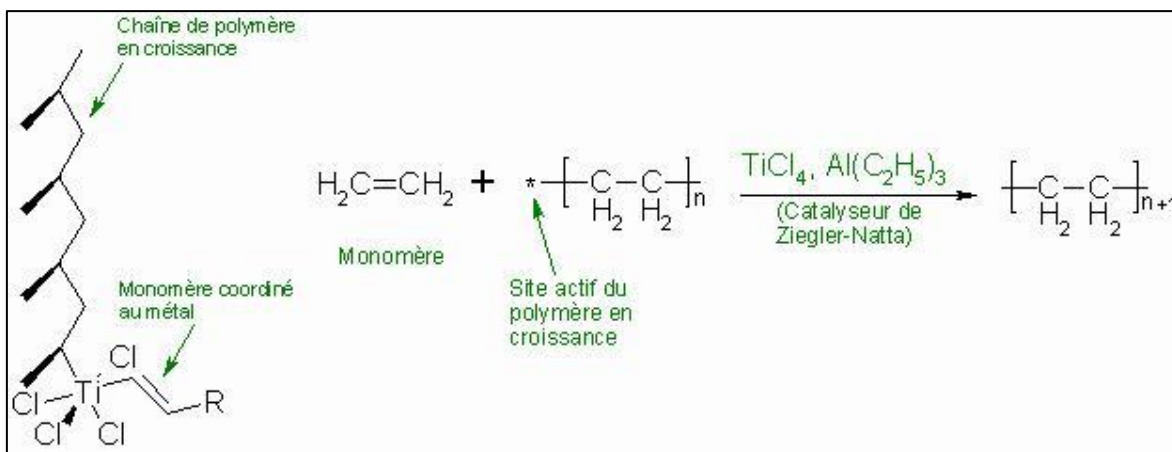


Figure II.3. Synthèse du PEHD par le processus de Ziegler–Natta [33]

II.4.2. Synthèse par le Processus de Phillips

Ce procédé est basé sur l'emploi d'un catalyseur à l'oxyde de chrome hexa valent (CrO_3) sur un support de silice et/ou d'alumine. Le premier procédé Phillips consistait en une polymérisation en solution dans le cyclohexane [31]. La production du polyéthylène haute densité par le processus de Phillips est illustrée par la figure II.4.

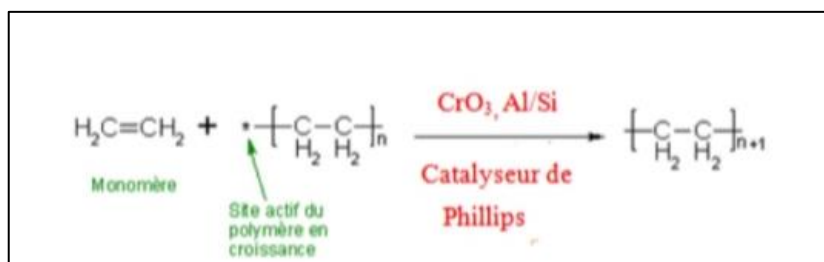


Figure II.4 Synthèse du PEHD par le processus de Phillips [33].

II.5. Propriétés du PEHD

Les propriétés du PEHD dépendent essentiellement de trois paramètres structuraux à savoir : la cristallinité, la masse moléculaire et la distribution des masses moléculaires.

Le taux de cristallinité

Il est élevé dans le cas du PEHD homopolymère, qui est du à la structure linéaire de ses chaînes qui se replient facilement pour former des cristallites.

L'incorporation des branches courtes dans les chaînes linéaires, favorisant l'encombrement stérique et abaisse la cristallinité. La diminution du taux de cristallinité amène à la diminution de la densité, et par conséquent à l'augmentation de certaines propriétés mécaniques comme la résistance au choc.

La masse moléculaire

D'une manière générale, plus les chaînes polymériques sont longues (masse moléculaire grande) plus la viscosité à l'état fondu est élevée, donc la mise en œuvre est plus difficile et les propriétés mécaniques sont meilleures.

La distribution de la masse moléculaire

Un polymère avec une distribution étroite se cristallise plus rapidement avec un grand uniforme permettant d'avoir une grande rigidité et un minimum de torsion.

II.5.1 Propriétés rhéologiques

Le PEHD à l'état fondu présente un comportement viscoélastique non linéaire, cela signifie que sa viscosité diminue avec l'augmentation du cisaillement.

Lors de l'extrusion, le polyéthylène est soumis à un gradient de vitesse de cisaillement du cylindre de l'extrudeuse à la filière. Il est donc important de connaître la courbe de viscosité-vitesse de cisaillement sur l'étendue de la plage de cisaillement. La mesure de l'indice de fluidité à chaud (IF) permet d'estimer la viscosité à une vitesse de cisaillement donnée.

II.5.2 Propriétés mécaniques

La rigidité et la dureté du PEHD augmentent avec la densité et la cristallinité, Elle est mesurée au moyen du module d'élasticité. Le PE est un thermoplastique résistant au choc et à l'impact même à des basses températures, cela est due à sa faible température de transition vitreuse $\ll T_g \gg$ (jusqu'à $-110\text{ }^\circ\text{C}$).

II.5.3 Propriétés thermiques

Le point de fusion du PEHD se situe entre 120 et $136\text{ }^\circ\text{C}$. La conductivité thermique et le coefficient de dilatation thermique linéaire sont en fonction du taux de cristallinité.

II.5.4 Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques du PE vis-à-vis des agents chimiques sont déterminés par : sa structure paraffinique apolaire, son caractère cristallin et sa très haute masse moléculaire. Il résiste bien aux acides forts (les acides inorganiques) et les bases fortes (les solutions salines), mais il est attaqué par les acides oxydants (les acides nitriques concentrés). Il se gonfle dans les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques et dans leurs dérivés halogénés, dans lesquels il se dissout à température élevée, ce qui explique sa grande perméabilité aux vapeurs de ces produits. Il est également peu perméable à la vapeur d'eau, à cause de son

caractère hydrophobe (l'absorption d'eau est d'environ 0.01% et 0.5 % pour le PE contenant du noir de carbone).

II.5.5 Propriétés électriques

Le PE présente d'excellentes propriétés d'isolation électrique quelles que soient sa masse moléculaire et sa cristallinité. Sa faible permittivité relative et son faible facteur de dissipation diélectrique font de lui un matériau de choix en isolation électrique [34].

II.6. Avantages et inconvénients du PEHD

II.6.1. Avantages

- Mise en œuvre aisée.
- Excellentes propriétés d'isolation électrique.
- Résistance aux chocs.
- Grande inertie chimique.
- Qualité alimentaire
- Perte du caractère perméable des PE que ce soit à l'eau, mais aussi à l'air et aux hydrocarbures [35].

I.6.2. Inconvénients

- Sensibilité aux UV en présence d'oxygène.
- Sensibilité à la fissure sous contrainte.
- Mauvaise tenue à la chaleur.
- Collage important [35].

II.7. Domaines d'application du PEHD

Le PEHD doit répondre à plusieurs applications aux usages très variés et qui sont :

a) Films

- La sacherie ;
- L'industrie : les emballages, films pour la construction ;
- L'hygiène : couches-bébés ;
- L'agriculture : serres, tunnels...

b) Objets moulés

Dans le domaine des objets moulés, le polyéthylène haute densité s'est développé dans le secteur industriel : manutention, eaux, bouchonnage, et dans les applications techniques telles que le mobilier urbain.

c) Extrusion-soufflage

Le domaine de l'extrusion-soufflage est réservé principalement au polyéthylène haute densité pour fabriquer des : bouteilles, flacons, bidon de lait, récipients pour lessive, détergents...

d) Tuyaux

Dans l'application des tuyaux, le polyéthylène haute densité est employé pour la réalisation de tuyauteries de gaz, et pour les tuyaux sous pression, eau chaude (revêtement extérieure ALFAPIPE), chauffage par le sol [36]

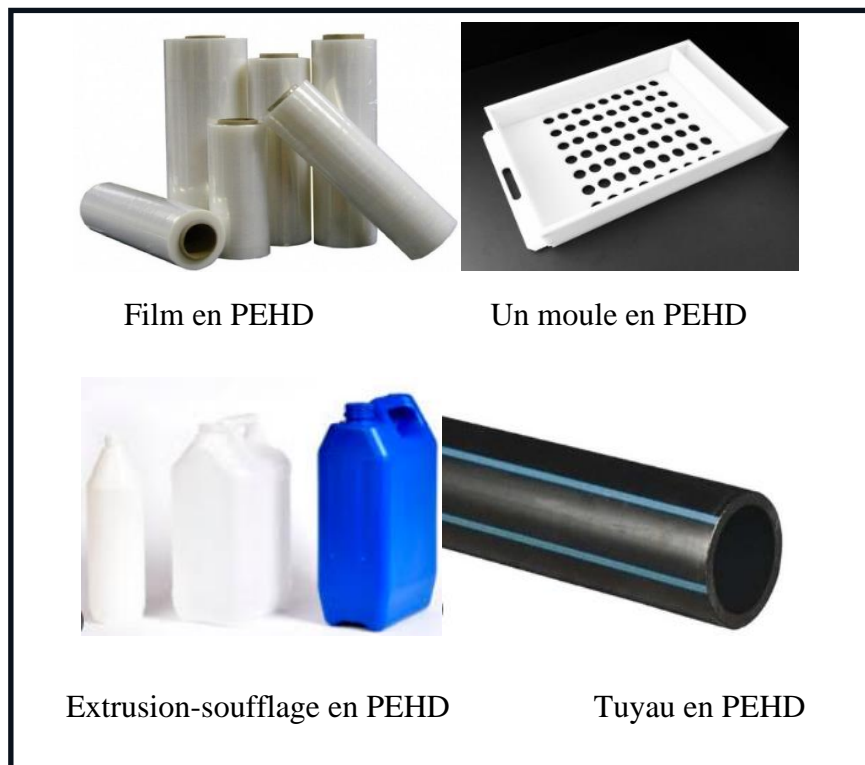


Figure II.5 : Quelques produits fabriqués en PEHD [37]

Chapitre III :
Les élastomères
thermoplastiques (TPE)

III.1. Introduction :

Entre les thermoplastiques à mise en œuvre aisée mais à propriétés élastiques restreintes, et les élastomères aux propriétés élastiques remarquables, mais à mise en œuvre plus complexe, des matériaux intermédiaires ont fait leur apparition, les élastomères thermoplastiques ; TPE (Thermo Plastic Elastomer). Ils constituent une famille de matériaux relativement récents (apparition du concept dans les années 60) et, de par leur structure hétérogène constituée de domaines souples et rigides, ils se situent à mi-chemin des caoutchoucs ou élastomères (réticulés irréversiblement) pour leur conférer élasticité (déformation réversible sous contrainte) et souplesse ; et des thermoplastiques : thermo plasticité réversible, plasticité (déformation irréversible sous contrainte), souplesse ou rigidité.

Les principaux avantages des élastomères thermoplastiques sont leur meilleure aptitude à la transformation par des procédés thermoplastiques conventionnels comme le moulage par injection, l'extrusion, le thermoformage, le soufflage et autres [38-39].

III.2. Définition des TPE

Un élastomère thermoplastique est un polymère linéaire ou ramifié présentant les propriétés d'élasticité caoutchouteuse d'un élastomère et de facilité de mise en œuvre d'un thermoplastique.

Les élastomères thermoplastiques sont le souvent des copolymères à blocs (ou des mélanges d'homopolymères et / ou copolymères) dont la structure à l'état solide résulte toujours de l'association d'au moins deux phases distinctes non miscibles :

Une phase souple (température de transition vitreuse comprise entre 90 °C et 40 °C) associée à une phase rigide (température de transition vitreuse ou température de fusion supérieure à 90°C). C'est donc un matériau multiphasé ou la phase rigide est dispersée dans la phase souple [40].

III.3. Structure des élastomères thermoplastiques (TPE) :

Les TPE ont une structure intermédiaire qui se rattache à l'un des deux modèles suivants :

Existence dans la même macromolécule de segments souples et de segments rigides (**Figure III.1**) Ces derniers s'arrangent en domaines rigides qui constituent les nœuds

réversibles d'un réseau physique, par exemple les Styrène-Butadiène Styrène ou SBS. Les segments rigides et souples peuvent être disposés linéairement ou en étoile ou branchés (**Figure III.1**). Les liaisons physiques des domaines rigides se relâchent puis disparaissent quand la température augmente, permettant la mise en forme suivant les techniques utilisées pour les thermoplastiques. L'élasticité est donnée par les segments souples qui alternent avec les segments rigides. Les propriétés pour deux monomères donnés dépendront des longueurs des segments, de la configuration des macromolécules (linéaires, étoiles, branchées), du rapport des segments rigides et souples et de la masse moléculaire.

Existence d'une phase élastomère souple, réticulée ou non, dispersée dans une phase continue thermoplastique rigide (**Figure III.1**). Cette phase continue permet la mise en forme suivant les techniques utilisées pour les thermoplastiques. La phase élastomère réticulée ou non, donne l'élasticité [38].

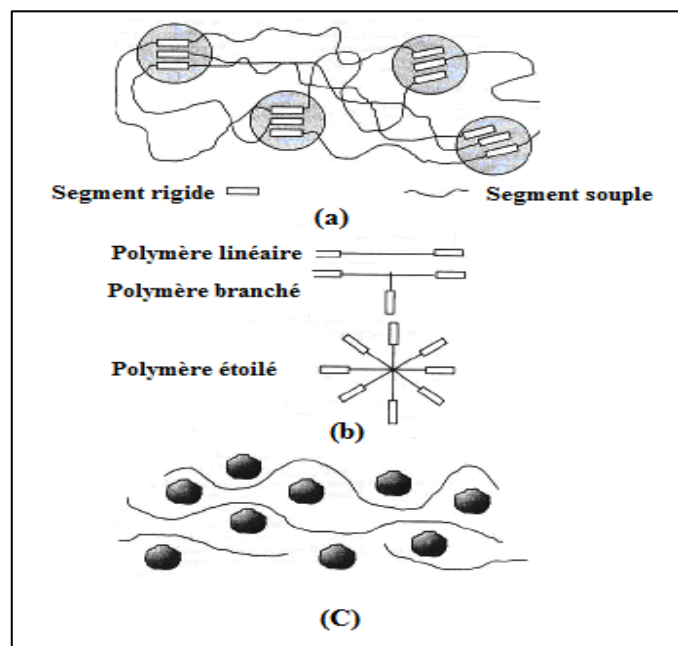


Figure III.1 : Structures des élastomères thermoplastiques [38]

III.4. Classes des élastomères thermoplastiques (TPE) :

Il existe une grande variété de TPE. Ils se répartissent en deux grandes familles :

- ❑ Copolymères à blocs,
- ❑ Mélanges physiques mécaniques d'un polymère thermoplastique et d'un élastomère.

Le tableau III.1 représente les classes des TPE et quelques exemples.

Tableau III.1 : Classes des TPE [41]

Copolymères à blocs	Mélanges physiques mécaniques d'un polymère thermoplastique et d'un élastomère
<ul style="list-style-type: none"> ❖ Elastomères thermoplastiques de polyuréthane : <ul style="list-style-type: none"> ○ Copolymère bloc éther-uréthane. ○ Copolymère bloc ester-uréthane. ❖ Elastomères thermoplastiques styréniques : TPR-S ou TMS. ❖ Elastomères thermoplastiques Copolyester : TPE-E ou TPC et COPE (copolymère bloc éther-ester). ❖ Elastomères thermoplastiques Copolyamide : TPE-A ou TPA et PEBA (Copolymère bloc éther-amide) [41]. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ TPE-O ou TPO : TPE oléfinique non vulcanisé : mélange PP / EPDM non vulcanisé. ✓ TPE-V ou TPV : TPE oléfinique dynamiquement vulcanisé : mélange PP / EPDM vulcanisé (la réticulation est obtenue par un rayonnement UHF) [41].

III.5. Propriétés des élastomères thermoplastiques (TPE) :

Les TPE ont plusieurs propriétés physiques de celles des caoutchoucs telles que la souplesse, la flexibilité et la résilience ; mais contrairement aux caoutchoucs conventionnels, ils sont traités comme les thermoplastiques. Les élastomères thermoplastiques en plein développement possèdent un certain nombre d'avantages par rapport aux élastomères classiques, et les remplacent dans certaines applications [42].

Les TPE offrent une combinaison de propriétés particulières :

- Recyclage facile des déchets de thermoplastiques.
- Facilité de mise en œuvre des thermoplastiques, sans vulcanisation.

- Elasticité, limitée à un domaine de températures modérées inférieures aux températures de ramollissement des domaines rigides [42].

III.6. Mise en œuvre ou la transformation des TPE :

Comme les thermoplastiques, les TPE peuvent être moulés et extrudés sous l'influence de la chaleur. Lorsqu'ils sont refroidis, ils présentent à nouveau leurs propriétés élastiques d'origine et sont donc aussi bien recyclables que les thermoplastiques. Par contre, les élastomères ne peuvent pas être fondus à des fins de transformation : ils sont réticulés chimiquement et ne peuvent ensuite plus être recyclés.[43].

III.7. Les avantages et les inconvénients :

III.7.1. Avantages :

- Traitement simplifié - aucun mélange ni vulcanisation requis.
- Coûts des pièces réduits grâce à des sections de paroi plus fines et moins denses.
- Les TPE sont colorables.
- Déchets et pièces recyclables.
- Longue durée [44].

III.7.2. Les inconvénients

Les inconvénients des élastomères thermoplastiques par rapport au caoutchouc conventionnel sont le coût relativement élevé des matières premières, leur incapacité générale à les charger avec des charges peu coûteuses telles que le noir de carbone, une résistance médiocre aux produits chimiques et à la chaleur, une compression élevée et une faible stabilité thermique [44].

III.8. Applications des élastomères thermoplastiques (TPE)

Les TPE ont trouvé des applications très variées : utilisation en quantités importantes dans l'industrie de la chaussure (semelles, tiges de bottes, etc.), en compound dans les articles moulés et les produits médicaux, en association avec les bitumes pour produire des revêtements routiers.

Ces matériaux trouvent une grande application dans le secteur de l'automobile (tapis, boîtiers d'airbag, revêtements de tableau de bord) et de l'électroménager [45].



Figure III.2 : Quelques applications des élastomères thermoplastiques [45].

Chapitre IV :

Charges et renforts

IV.1. Introduction

IV.2. Les charges

Les matériaux composites peuvent être renforcés par un autre matériau se présentant sous forme de fines particules : ce sont les charges. Elles apportent des propriétés particulières ou complémentaires, qui ont pour rôle de modifier les caractéristiques des matériaux et permettent un abaissement du prix de revient. Elles sont utilisées surtout dans les composites de grande diffusion, et peuvent remplir différentes fonctions [46].

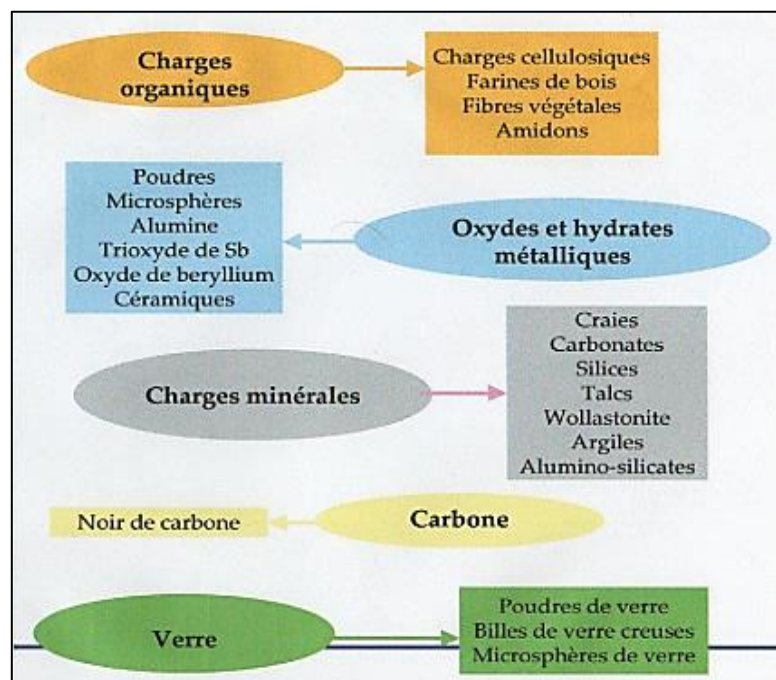


Figure IV.1. Schéma représentant les différents types de charges [46].

IV.2.1 Classification des charges

IV.2.1.1. Selon la nature

☐ Les charges organiques

Charges cellulosiques, utilisées en tant que charges des résines thermodurcissables (phénoplastes et aminoplastes).

Les avantages de ces matières cellulosiques sont leur coût peu élevé et leur faible densité.

Parmi ces charges on peut citer :

- ☐☐ Farines de bois
- ☐☐ Farines d'écorces de fruit et de noyaux
- ☐☐ Fibres végétales
- ☐☐ Pâtes de cellulose

□□ Amidons [46]

□ Les charges minérales

Dans cette classe on a les types suivants :

□□ **La silice (SiO₂)** : à l'état pur ou combinée avec des oxydes métalliques, est utilisée comme charge sous différentes formes, suivant son origine, sa cristallinité, sa dureté et la taille des particules.

□□ **Les talcs** : sont utilisés pour améliorer l'isolation thermique et la résistance à l'eau, et faciliter l'opération de moulage.

□□ **Les argiles et aluminosilicates** : ces substances minérales sont en grande partie constituées par de la silice (42 à 70 %) et de l'alumine (14 à 45 %).

Le kaolin contribue à une meilleure résistance chimique et électrique, et diminue l'absorption d'eau. On peut l'ajouter à des taux atteignant 60 % dans les compositions à base d'esters polyvinyliques, mais habituellement les poudres à mouler en contiennent de 20 à 45%. Le kaolin calciné est utilisé dans les mélanges pour l'isolation de câbles et dans les isolants, mélangé à de l'alumine et de la silice, le kaolin calciné est utilisé pour assurer la résistance aux acides.

□□ **La vermiculite** : est utilisée comme charge de faible densité (2,4) dans les plastiques renforcés de fibres de verre.

□□ **Le mica** : augmente la stabilité dimensionnelle des pièces moulées ; il améliore les propriétés électriques et thermiques, la résistance aux acides et aux bases, et diminue la reprise d'eau. Comparé aux fibres de verre, il confère une moins bonne résistance aux chocs, mélangé avec celles-ci, il permet une réduction des coûts [47].

IV.2.1.2. Selon le rôle

□ Charges renforçantes

Des sphères ou creuses généralement en verre, en carbone ou en époxydes leur intérêt est de pleines répartir régulièrement les efforts et éviter les concentrations de contraintes dans la masse du composite. Non sphériques ou des écailles de dimension transversal 100 à 500 μm et d'épaisseur de 10 à 20 μm. Généralement elles sont ajoutées à des résines dans des applications électriques ou électroniques leurs rôles sont d'améliorer les propriétés diélectriques, la rigidité mécanique, mais aussi la tenue aux agents chimiques [46].

❑ Charges non renforçantes

Permettent de diminuer le coût des résines tout en gardant les performances. Les principales charges sont les carbonates et silicates (les silices). On a aussi les charges ignifugeantes qui ont pour rôle de réduire ou d'empêcher les phénomènes de combustion. Par exemples l'hydrate d'alumine, l'oxyde d'antimoine [46].

❑ Charges conductrices et antistatiques

Poudre ou paillettes métalliques en cuivre, fer, aluminium. Des microbilles de verre métallisées (cuivre, argent). Des particules de carbone (noir de carbone). Des filaments métalliques [46].

IV.3. Les renforts

Le renfort a pour rôle de supporter l'essentiel de l'effort mécanique appliqué au matériau composite grâce à ses caractéristiques mécaniques élevées (modules et limite d'élasticité, résistance mécanique...) [48]. Il se présente sous forme fibreuse ou particulaire selon les utilisations. La recherche de renforts performants s'oriente dans le cas des renforts fibreux, à quelques exceptions près, vers les verres, carbone, etc., du fait de leurs hautes performances mécaniques et de la relative maîtrise quant à leur élaboration. D'autres fibres sont également commercialisées, mais restent peu utilisées du fait de leur mise en œuvre plus complexe et de leur coût plus élevé : fibres multibrins de carbure de silicium, d'alumine et de silice.

Les fibres de renforcements des matériaux composites proviennent de deux origines :

- Les fibres minérales : fibre de verre, de carbone, céramiques,
- Les fibres organiques.

Les qualités importantes recherchées lors de l'introduction de fibres dans une matrice sont en premier lieu un module de Young élevé, une résistance à la rupture élevée et tous deux reliés à la légèreté du matériau.

Les renforts constituent une fraction volumique du matériau composite généralement comprise entre 0,3 à 0,7. Les structures composites sont anisotropes

La plupart des renforts travaillent bien en traction, mais offrent de moins bonnes performances en compression et cisaillement. Il est donc impératif de jouer sur la texture et

la géométrie des renforts pour créer une architecture adaptée. Il existe différentes géométries et textures de renforts [48-50] :

- Sous forme linéique (fils, mèches, etc.) ;
- Sous forme de tissu surfacique (tissus simples, mats, etc.) ;
- Sous forme multidirectionnelle (tresses, tissus complexes, etc.).

Les caractéristiques recherchées pour les renforts sont des propriétés mécaniques élevées, une faible masse volumique, une bonne compatibilité avec les résines et une facilité de mise en œuvre [50]. En fonction de leur utilisation, les renforts peuvent être d'origines diverses.

Les propriétés physiques et mécaniques sont fortement influencées par la nature des fibres.

La forme du renfort est fonction de l'application et du volume des pièces à réaliser ; elle permet de distinguer deux grandes familles.

- **Renfort en fibres discontinues**

Des fibres courtes ou particules (charges sous forme de microbilles, de fibres broyées, d'écailles ou de poudre), permettent d'améliorer certaines propriétés de la matrice (résistance à l'usure, propriétés thermiques, poids).

- **Renfort en fibres continus**

Sous forme de fibres longues qui sont généralement utilisées pour des composites hautes performances (HP). Cette forme fibreuse offre une résistance à la rupture et souvent un module d'élasticité beaucoup plus élevé que ceux du même matériau massif, avec une augmentation de la *longueur* de 10000 fois, ou bien pour le même volume, la surface est multiplié par 100 dans le cas des fibres de verre [51].

Ces renforts ont le rôle d'assurer la bonne tenue mécanique des composites et sont disposés au sein du matériau en fonction des propriétés recherchées.

Pour créer une structure résistante adaptée aux contraintes mécaniques, il existe plusieurs architectures de renforts : unidirectionnelle (nappes ou roving), bidirectionnelle (tissus ou complexes 2D), tridimensionnelle (fibres orientées suivant trois directions) [52].

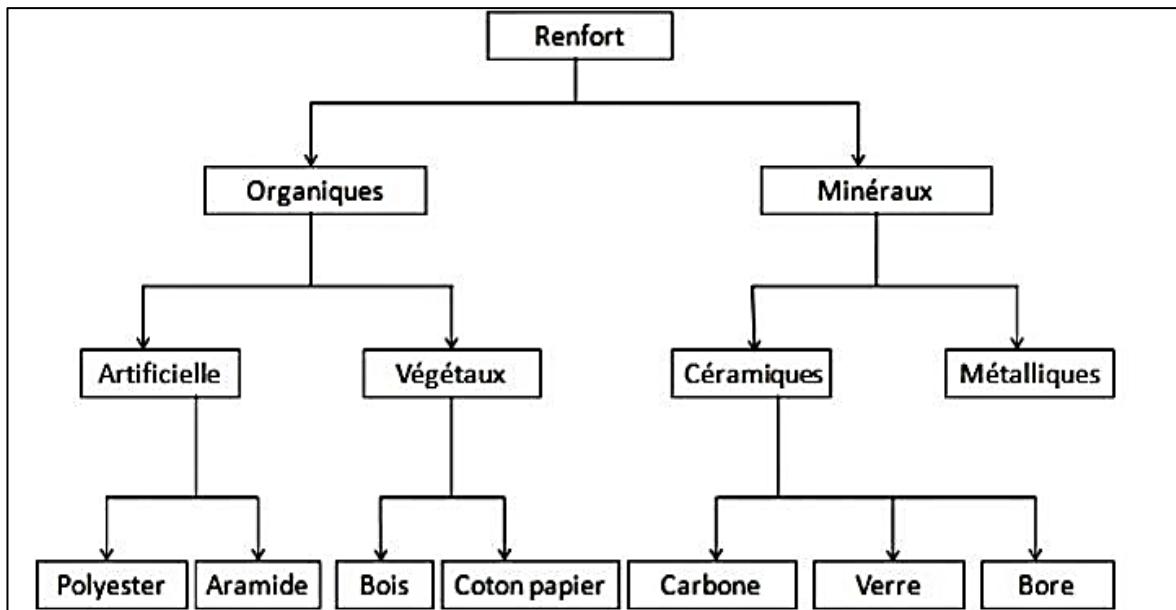
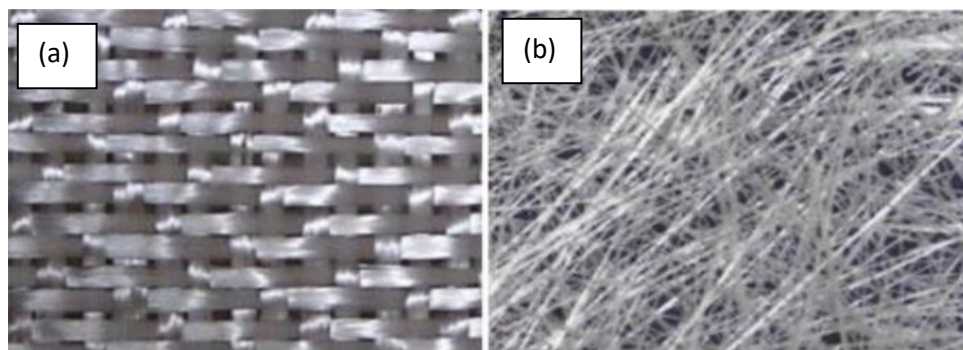


Figure IV.2. Les différents types de renfort de base [49].

IV.3.1. Classes des renforts

IV.3.1.1. Fibres de verre

Elles constituent le renfort essentiel des composites de grande diffusion. Elles sont obtenues à partir de sable (silice) et d'additifs (alumine, carbonate de chaux, magnésie,



oxyde de bore) [53].

Figure IV.3 :(a) Fibre de verre tissé et (b) fibre de verre mat [54].

IV.3.1.2. Les fibres de carbone :

Elles sont fabriquées à partir de fibres de polymère (par exemple poly acrylonitrile) préalablement tissées, et carbonisées sous tension en plusieurs étapes, oxydation (100 à 200°C), puis pyrolyse (1500-2500 °C). On distingue deux types de fibres [55]

- Fibres haute résistance (HR) : pour une combustion de 1000 à 1500°C ;
- Fibres haut module (HM) : pour une température de combustion de 1800 à 2000 °C.

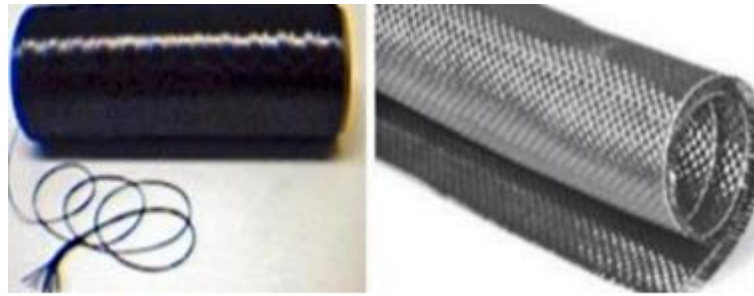


Figure IV.4 : Les fibres de carbone [54].

IV.3.1.3. Fibres de bore

Elles peuvent être noyées sans difficulté dans des matrices métalliques et également organiques. Pourtant leur fabrication ne se fait pas facilement. Le bore est dur, fragile, rigide et ne peut pas être étiré. Par conséquent la fabrication des fibres de bore se fait par dépôt en phase vapeur du bore sur un filament de tungstène. Les fibres de bore possèdent des propriétés élevées en traction mais il faut également noter leurs bonnes propriétés en compression [56].

IV.3.1.4. Fibres aramides :

Les fibres aramides à caractéristiques mécaniques élevées sont généralement connues sous le nom de "KEVLAR", nom commerciale de la fibre. Les fibres aramides sont des fibres polyamides ou polyamides aromatiques [57].



Figure IV.5 : Fibres d'aramide [58].

IV.3.1.5. Fibres naturelles

Pourront constituer une alternative intéressante aux fibres de verre en raison de leur plus grande facilité de recyclage lorsque leurs propriétés physiques seront mieux appréhendées.

Les industriels et certains « CRITT » Centre régional d'innovation et de transferts de technologie développent des composites avec des fibres naturelles (lin, chanvre, mais également sisal) qui apparaissent plus écologiques que les fibres de verre, en particulier plus facilement recyclables car elles peuvent être brûlées. En outre :

- Leurs propriétés mécaniques pourraient atteindre celles des fibres de verre
- La fibre se travaille très facilement avec les technologies du textile (tissage).
- Les fibres naturelles présentent plusieurs verrous techniques majeurs pour une utilisation massive dans les matériaux composites :

-Elles ne sont pas fabriquées par un processus industriel et la reproductibilité de leurs caractéristiques physiques ne peut donc pas être parfaitement maîtrisée [56].

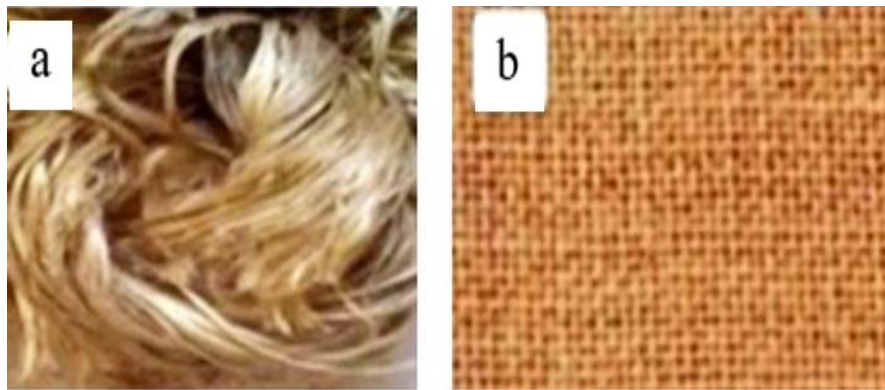


Figure IV.6 : (a) fibre de jute, (b) le jute tissé [59]

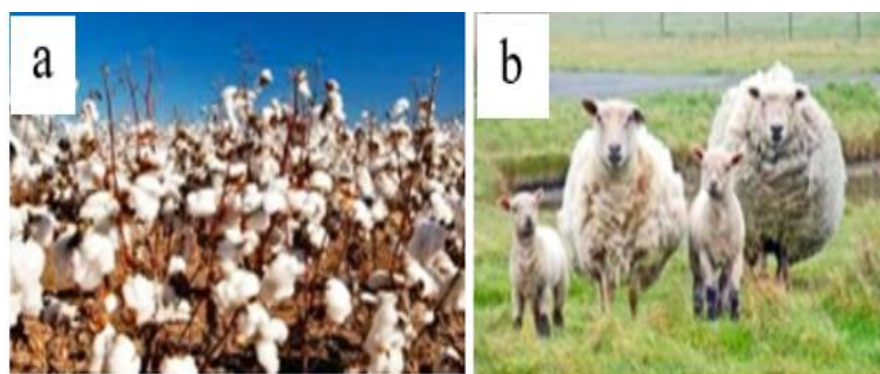


Figure IV.7 : (a) Le coton, (b) la laine du mouton [59].

IV.4. Noir de carbone

Actuellement, le noir de carbone est la particule la plus utilisée dans l'élaboration des composites et des polymères, en raison de son prix de revient relativement faible, et de sa faible densité [60].

IV.4.1. La forme de particule de noir de carbone

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.

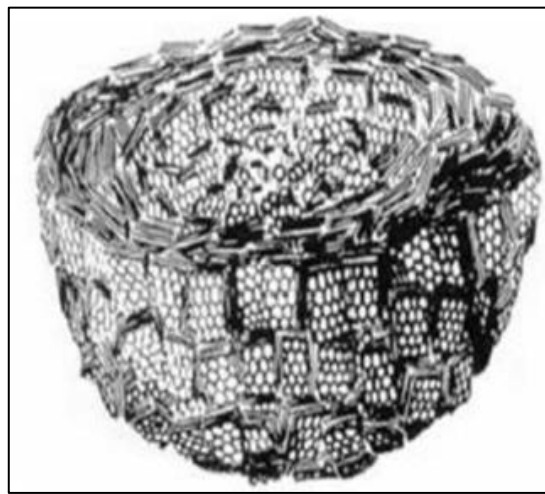


Figure IV.8 : Micrographie de vue en coupe d'une particule du noir de carbone [60].

IV.4.2. Différentes structures du noir de carbone

Les particules 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 [61]. 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 [61].

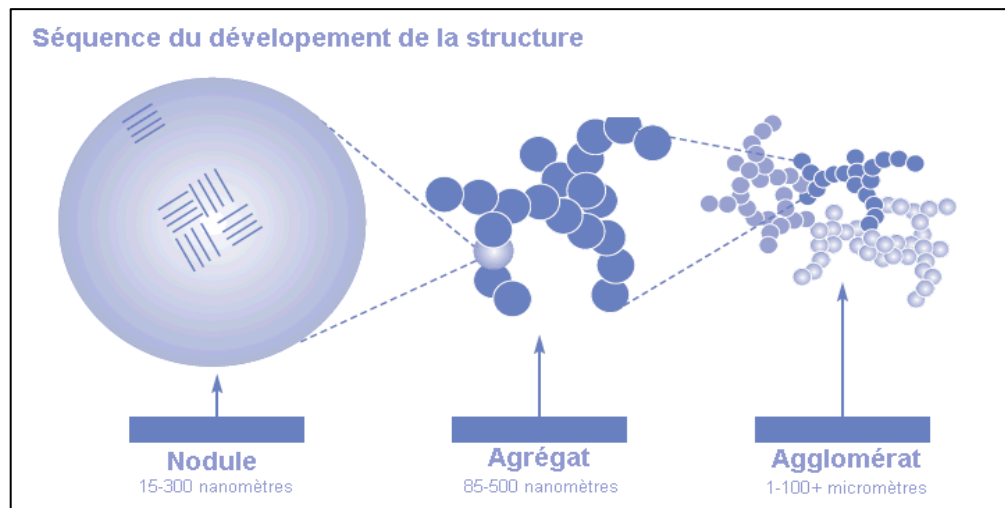


Figure IV.9 : Différents structures du noir de carbone [61].

IV.4.3. L'obtention du noir de carbone

La fabrication du noir de carbone [62], ou « carbon black », remonte à des temps très anciens, les Chinois produisaient déjà ces pigments à partir d'huiles végétales. Ce procédé, appelé noir de lampe ou « lamp black », consistait en la pyrolyse des vapeurs d'hydrocarbures issues de ces huiles dans une chambre fermée où une quantité contrôlée d'air était admise. Le noir de carbone était produit à partir des gaz et se déposait sur les parois de la chambre où il était récupéré.

Ce type de procédé a perduré sous des formes plus évoluées, mais du fait d'un temps de séjour trop grand et difficile à contrôler, on obtenait des produits avec une distribution de tailles de particules très étalée. Au début du XXe siècle, démarre le « noir au tunnel » fait à partir de gaz naturel, qui donne des produits plus fins, mais avec un rendement de 3-5 % ! Ces noirs de carbone s'imposèrent dans l'industrie de l'imprimerie et contribuèrent à la découverte du rôle du renforcement dans les caoutchoucs naturels, puis dans les pneumatiques.

Cette découverte se conjugue avec la période qui correspond au début de la production de masse des automobiles. La demande en gaz naturel croît très vite et ses fournisseurs tiennent le marché. Mais un dénommé Thomas Cabot, dont la famille possédait une petite usine de noir de carbone en Pennsylvanie, découvre que le gaz de torchère des champs pétroliers est aussi performant et moins cher que le gaz naturel. De 1925 à 1930, la société Cabot construit neuf usines de ce type, devenant un leader dans la technologie du noir de carbone, ce qui est toujours le cas [63].

Malgré de nombreuses améliorations, au début de la Seconde Guerre mondiale, le faible rendement inhérent à ce procédé pousse les ingénieurs à développer un nouveau procédé, appelé le procédé au fourneau, très majoritairement utilisé aujourd'hui.

IV.4.4. Types du noir 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 [64].

IV.4.4.1. Le noir de fourneau

Il est obtenu par combustion incomplète de gaz naturel ou de résidus pétroliers lourds, il est la forme la plus commercialisée (95%) [64].

IV.4.4.2. Le noir d'acétylène

Il est obtenu par craquage de l'acétylène à des températures de plus de 2000°C, est l'un des noirs de carbone les plus purs, il possède un caractère conducteur marqué, et il présente une très forte agrégation [64].

IV.4.4.3. Le noir de fumée

Il est obtenu par combustion incomplète d'hydrocarbures de goudron, il possède des qualités exceptionnelles de renforcement des pneumatiques en caoutchouc [64].

IV.4.4.4. Le noir thermique

Il est obtenu par chauffage d'une chambre réfractaire suivi d'une injection de gaz naturel qui génère la formation de carbone et d'hydrogène. Il présente les particules les moins fines (de 150 à 500 nm) et la surface spécifique la plus faible (de 6 à 15 m²/g) [64].

IV.4.4.5. Le noir de tunnel

Il est produit par combustion incomplète de gaz naturel vers la fin du 19^{ème} siècle, il n'est pratiquement plus fabriqué actuellement. C'était la forme la plus commercialisée au début du 20^{ème} siècle pour le caoutchouc et les pigments (sa production est actuellement interrompue sauf en Allemagne) [64].

IV.4.5. Propriétés physico-chimiques du noir de carbone

IV.4.5.1- Propriétés physiques

Les noirs de carbone se présentent sous l'aspect d'une poudre noir inodore. Cette poudre est constituée des particules sphériques de très petite taille (de 10 à 500 nm) qui s'agglomèrent en agrégats (de 100 à 800 nm).

Des forces électriques peuvent maintenir ces agrégats entre eux pour former des agglomérats peu compacts (de 1 à 100 μm).

Le noir de carbone commercial se présente sous forme d'agglomérats. Il peut également être transformé en granulés (de 0,1 à 1 mm) afin de faciliter la manipulation et réduire la formation de poussières.

La surface spécifique des noirs de carbone s'étend de 10 m²/g (noir thermique) à 300 m²/g (noir de fourneau).

La poudre du noir de carbone est plus ou moins compactée, sa densité apparente varie entre 0,1 et 0,6.

Ils sont insolubles dans l'eau ainsi que dans les solvants organiques. Le tableau suivant présente quelques propriétés physiques de noir de carbone [65]

Tableau IV.1 : Principales propriétés physiques du noir de carbone [65].

Non de la Substance	Détails	
Noir de Carbone	N°CAS 1333-86-4	
	Etat physique	Solide
	Masse molaire (g/mole)	12
	Point de fusion Environ (°C)	3550
	Point d'ébullition (°C)	4200
	Densité (g/cm ³)	1.8 à 2.1

IV.4.5.2. Propriétés chimiques

Les noirs de carbone contiennent essentiellement le carbone élémentaire C (> 97 %) de poids moléculaire 12 g/mol et de faibles quantités de sous-produits (hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ainsi que leurs dérivés nitrés et soufrés) adsorbés à leur

surface ce qui les conduit par fois à réagir avec des oxydants forts comme les chlorates, les bromates et les nitrates.

Lors de sa combustion, il se forme essentiellement du monoxyde et du dioxyde de carbone, et en quantité moindre des oxydes de soufre et d'azote [65].

IV.4.6. Applications du noir de carbone

Environ 90 % du noir de carbone produit sont utilisés dans l'industrie du caoutchouc pour le renfort dans divers produits, notamment les pneus et les chambres à air (pour 65 %) et d'autres pièces mécaniques comme les bandes transporteuses, les câbles et les courroies.

Une proportion additionnelle de 9 % sert de pigment noir dans les encres, les peintures et les revêtements, les plastiques, les fibres et les céramiques. Le 1 % restant est utilisé dans la fabrication de centaines de produits différents, notamment des batteries, des isolants pour températures élevées et des épaississants destinés aux produits noirs et aux graisses synthétiques à haute température. En outre, le noir de carbone est utilisé pour permettre la transmission de la conductivité électrique dans le caoutchouc et les plastiques [66].



Figure IV.10 : Quelques applications du noir de carbone [66].

Le noir de carbone est utilisé depuis très longtemps dans l'industrie des polymères, à la fois comme :

- Colorant noir dans l'industrie les peintures, laques, vernis et enduits ; il est utilisé aussi comme colorant alimentaire (E152), à ne pas confondre avec le charbon actif, d'origine végétale (carbo médicinales végétal) qui est utilisé dans l'industrie alimentaire sous le code E153 ;
- Un pigment noir dans : les plastiques, fibres, céramiques, émaux, les encres d'imprimerie, de typographie et de photographie ;
- Barrière anti-UV ;
- Agent stabilisateur antioxydant ;

Le noir de carbone est aussi employé dans :

- ❑ L'apprêtage du cuir ;
- ❑ La fabrication de matériaux isolants résistant aux hautes températures ;
- ❑ La fabrication de batteries de piles sèches, d'électrodes, de balais de carbone, de conducteurs électriques et de blindage contre l'interférence électromagnétique ;
- ❑ Dans laboratoire afin d'augmenter le point de fusion de certains produits en solution.

Cette substance est fréquemment utilisée dans les opérations de purification car il absorbe les impuretés colorées dissoutes et fixe la matière en suspension, formant ainsi des agrégats d'impureté, facile à séparer par filtration [67].

Le noir de carbone améliore :

- ❖ La résistance mécanique des matériaux en plastiques ;
- ❖ La résistance à la chaleur du PE réticulé par irradiation et celle du PVC ;
- ❖ La conductivité thermique augmente avec le taux de charges, indépendamment de la taille des particules ;
- ❖ La conductivité électrique des matériaux chargés augmente avec le taux de carbone et avec la finesse des particules [67].

Chapitre V : matériaux et techniques de caractérisation

V.1. Introduction

Le présent chapitre résume le travail expérimental effectué dans le laboratoire de l'unité CP2k afin d'examiner l'effet de la teneur de la noire de carbone (NC) sur les propriétés mécaniques (traction) du mélange PEHD/NR.

Les étapes de la préparation des mélanges PEHD/NR/NC et les éprouvettes ainsi que les méthodes de caractérisation utilisées sont illustrées sur la figure V.1.

Les étapes de ce travail sont résumées dans l'organigramme suivant :

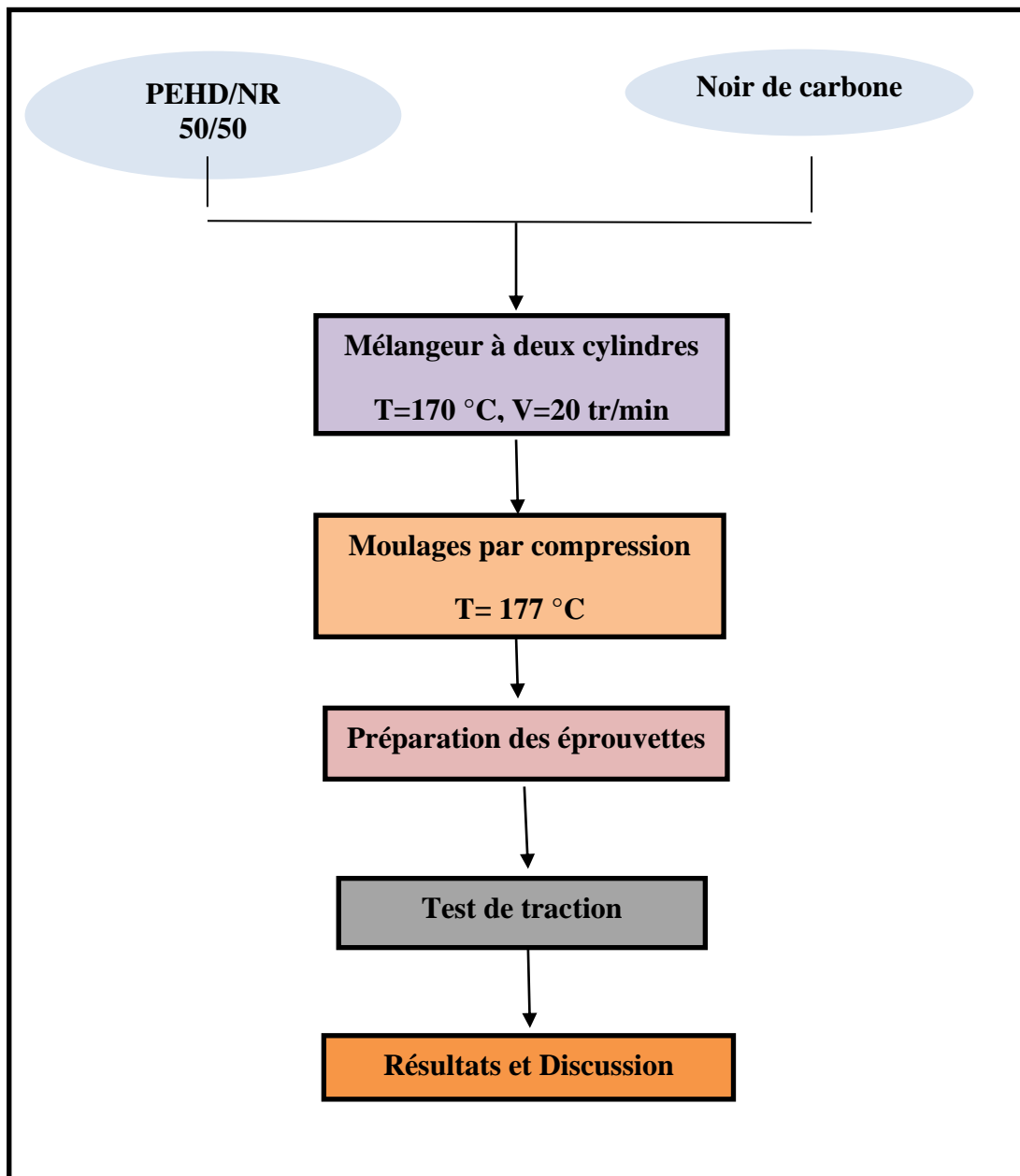


Figure V.1 : Organigramme représentant la procédure expérimentale.

V.2. Matériaux utilisés

V.2.1. Les polymères

Les deux polymères de base utilisés dans cette étude sont le polyéthylène haut densité (PEHD 5502) de l'unité POLYMED cp2/k situé à la zone industrielle de Skikda et qui a été obtenu par radicalaire selon le procédé de Philips à basse pression, ainsi que le caoutchouc naturel (NR) qui a été obtenu de l'entreprise nationale des plastiques et des caoutchoucs (ENPC, Algérie). Les caractéristiques du PEHD et du NR sont regroupées dans les tableaux V-1 et V-2.

V.2.1.1- Polyéthylène Haute Densité (PEHD)

Tableau V.1 : Caractéristiques du Polyéthylène Haute Densité.D2240.

Caractéristiques	Méthode	Valeur
Indice de fluidité (2.16kg/190°C)	ASTM D1238	0.35g/10min
Densité (à 23°C)	ASTM D1505	0.955
Dureté shore D	ASTM	67
Résistance à la traction à la rupture (50mm/min)	ASTM D638 (type IV)	26 MPA
Élongation à la rupture (50mm/min)	ASTM D638 (type IV)	>600%
Module de flexion	ASTM D 790	1200 MPA
Température de fusion	-	194 à 216 °C

V.2.1.2- Le Caoutchouc Naturel (NR)

Tableau V-2 : Les caractéristiques du caoutchouc naturel.

Caractéristiques	NR
Grade	SMR 20

Densité	0.93
La viscosité Mooney MI (1+4) 100°C)	60

V.2.2. Noir de carbone (NC)

Le noir de carbone constitue la charge la plus utilisée par les caoutchoutiers, est une poudre noire, utilisée comme une charge renforçante avec les caractéristiques qui sont présentées dans le tableau V.3.

Tableau V.3 : Les caractéristiques du noir de carbone selon la norme ASTM D1765-00.

Type de noir de carbone	Noir de carbone N 550
Caractéristiques	
Taille des particules (nm)	39-55
Valeur d'absorption du DBP (10-5m ³ /kg)	121
Surface spécifique absorbante de l'azote N ₂ (m ² /g)	41

Ce NC est utilisé comme une charge renforçante pour le mélange TPNR ainsi que comme un pigment/colorant s'il est mélangé à petite quantité avec les matériaux plastiques.



Figure V.2 : Photo représentatif du Noir de Carbone en poudre [68].

V.3. Mode opératoire

V.3.1. Préparation des mélanges TPNR/NC (PEHD/NR-NC)

Dans un premier temps nous nous sommes intéressés à l'étude des mélanges TPNR-NC afin d'aboutir à la proportion optimale en NC. Les proportions des mélanges TPNR/NC utilisées respectivement sont représentées dans le tableau V.4.

Tableau V.4 : Les compositions des mélanges.

Matériaux	NR (g)	PEHD (g)	NC (g)
	50	50	0
	45	45	10
	40	40	20
	35	35	30

V.3.2. La mise en œuvre de mélange

La mise en œuvre de mélange TPNR/NC présenté dans la figure V.2 passe par deux étapes principales : Le malaxage dans le mélangeur à deux cylindres qui permet le mélange des deux polymères PEHD et NR à température égale à 170°C et une vitesse de rotation des cylindres égale à 20 tr/min pendant une durée de 12 minutes après on ajoute le NR a des différents pourcentages comme le montre le tableau V.4 de 5 à 15 min de mélangeage. La feuille obtenue est découpée en granulés et suivi d'une thermocompression pour préparer les plaques.



Figure V.3 : Photo représentatif du mélange TPNR-NC découpé en petits morceaux [68].

V.3.2.1. La thermo- compression (préparation des plaques)

Cette méthode a été utilisée pour élaborer des plaques de 2mm d'épaisseur à l'aide d'une presse hydraulique de thermocompression à plateaux de marque IQAP LAP, PLA-30

(figure V.3), utilisé pour la préparation des éprouvettes qui sont destinées aux essais mécaniques (traction).

La matière est placée en excès dans le moule entre deux feuilles de polystyrène isolant intercalées entre deux plaques métalliques, et pressée thermiquement sous une pression de 100 Kg/cm², une température de 177°C et un temps (préchauffage : 10 min, dégazage : 1 min et compression : 7 min).



Figure V.4 : Photo représentatif d'une presse hydraulique automatique.

V.3.2.2. Préparation des éprouvettes

Pour la réalisation des tests de contrôle des mélanges TPNR/NC, il est nécessaire de préparer des éprouvettes normalisées, qui correspondent au test approprié : traction.

La préparation des éprouvettes se fait selon des critères et des normes (dimension, forme,) à l'aide d'une Poinçonneuse.

V.4. Poinçonneuse

La figure V.4 représente un appareil qui est une presse pneumatique à découper de marque CEAST type 6053, son principe est de couper les plaques de (150x150x2mm) pour donner des éprouvettes de dimensions (115x25x 2mm) selon la norme ASTM D638-72 pour réaliser le test de traction.



Figure V.5 : Appareillage d'une poinçonneuse « Presse pneumatique à découper ».

V.5. Techniques de caractérisation des matériaux élaborés

V.5.1. Essai de traction

L'essai de traction a été effectué sur des éprouvettes qui ont la forme représentée sur la figure V.6 ayant les dimensions (35x 5 x 2) mm³ suivant la norme ASTM D638-72 et à une vitesse d'étirement de 50 mm/min sur une machine du type Test GmbH (Figure V.7).



Figure V.6 : Les Éprouvettes.



Figure V.7 : Machine de traction.

A partir des courbes donnant les variations de la contrainte en fonction de la déformation, nous avons pu évaluer les caractéristiques en traction des composites élaborés, notamment, la contrainte à la rupture σ_r , la déformation à la rupture ϵ_r et le module d'élasticité E.

□ Paramètres d'étude :

Les caractéristiques mécaniques déterminées de l'essai de traction sont :

La contrainte :

$$\sigma = F/S \text{ (MPa)} \dots\dots\dots(\text{V.1})$$

La déformation à la rupture :

$$\varepsilon_r (\%) = (l - l_0) / l_0 \times 100 \dots\dots\dots(\text{V.2})$$

Le module d'élasticité :

$$E = \tan \alpha = \Delta \sigma / \Delta \varepsilon \dots\dots\dots(\text{V.3})$$

Où :

- F : force appliqué (N)
- S : la surface de rupture de l'éprouvette (mm²).
- l : longueur final (mm).
- l₀ : Longueur initiale (mm)

Chapitre VI :

Résultats et discussions

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, on présente les résultats et les discussions du test de traction réalisé sur les échantillons préparés.

VI.2. Test de traction

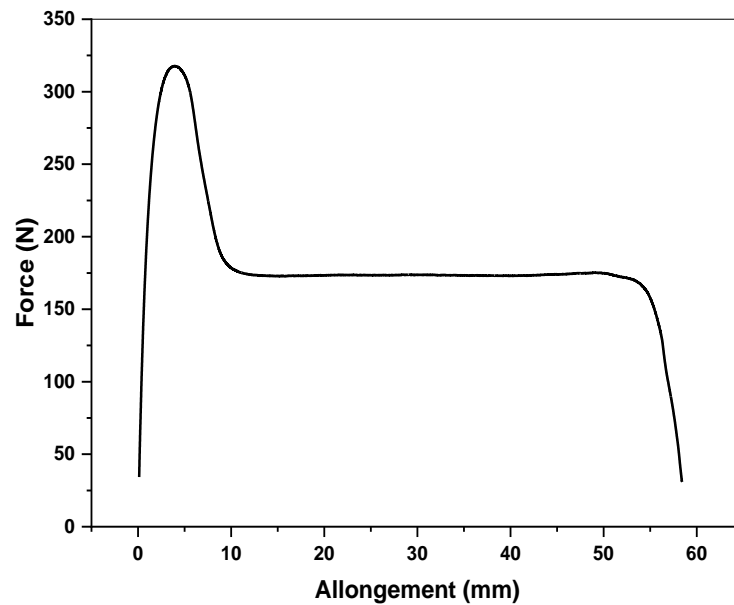


Figure VI.1 : Courbe de traction du polyéthylène haute densité (PEHD) pur.

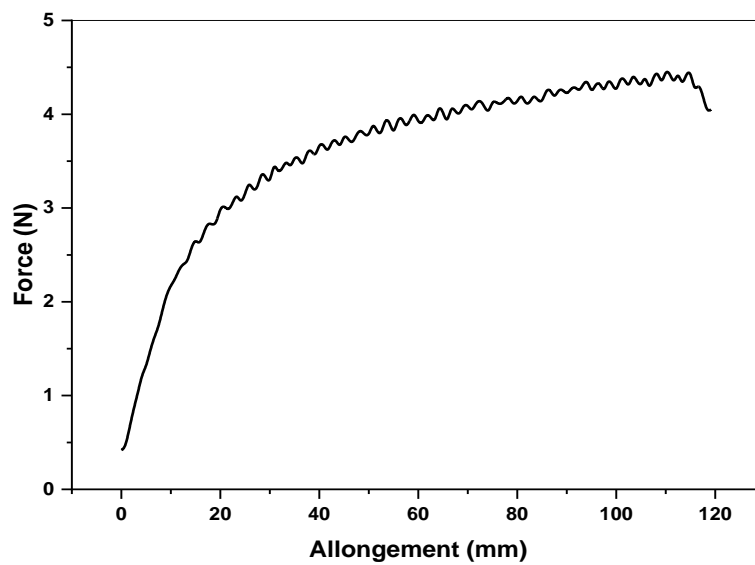


Figure VI.2 : Courbe de traction du caoutchouc naturel (NR) pur.

Les figures VI.1 et VI.2 représentent les courbes de traction (variation de la force en fonction de l'allongement) des matériaux PEHD et NR purs respectivement.

En comparaison des deux polymères PEHD et NR, les propriétés mécaniques de ces deux derniers sont différentes totalement. Le PEHD est un thermoplastique ainsi c'est un matériau rigide dont sa force de rupture est très élevée par rapport au caoutchouc naturel qui un élastomère et un matériau souple dont sa force de rupture est faible (sans vulcanisation) et son allongement est très élevé.

La différence des comportements mécaniques en traction entre le PEHD et le NR est observée par la différence des allures des courbes de variation de la force en fonction de l'allongement du PEHD et NR.

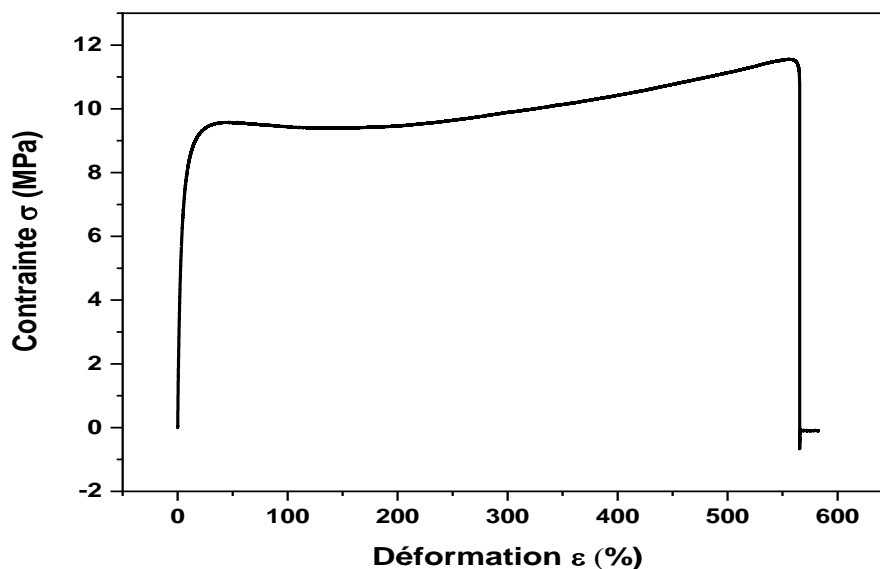
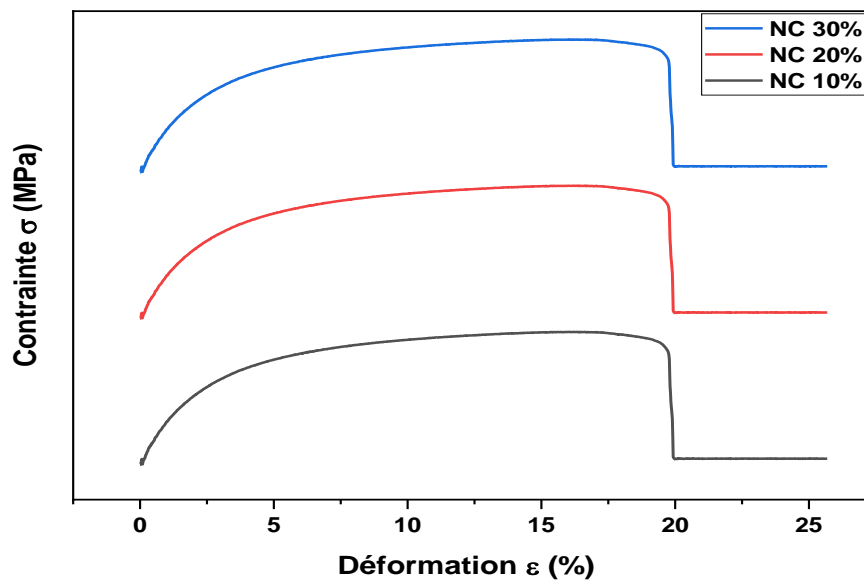


Figure VI.3 : Courbe de traction du mélange PEHD/NR (50/50) à 0% de noir de carbone

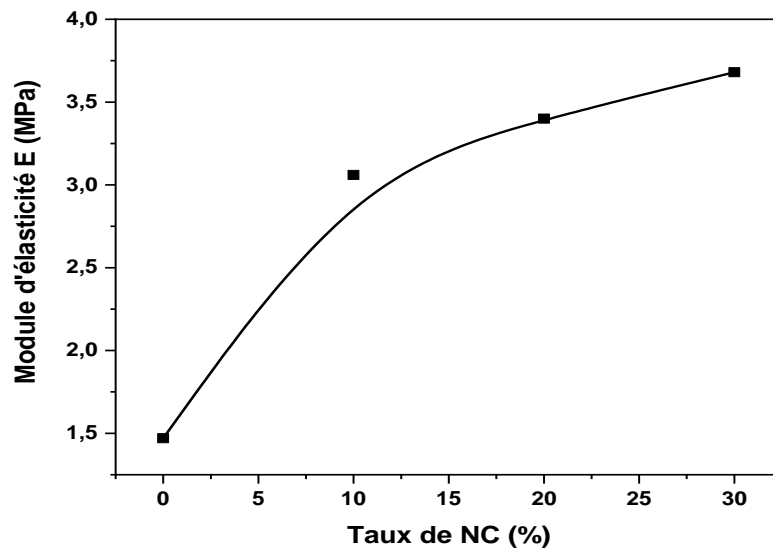


Figures VI.4 : Courbes de traction des mélanges PE/NR (50/50) à trois taux de noir de carbone.

Les figures VI.3 et VI.4 représentent les courbes de traction (variation de la contrainte en fonction de la déformation) du mélange PEHD/NR et PEHD/NR/NC respectivement.

L'analyse de cette figure montre qu'il y'a une différence dans l'allure des courbes entre le cas de 0% du noir de carbone et les cas des trois taux de noir de carbone. On conclut que l'addition du noir de carbone dans le mélange PEHD/NR (50/50) a modifié le comportement mécanique de ce dernier. La courbe de traction de mélange à 0% de NC présente une contrainte à la limite d'élasticité σ_y par contre les courbes des mélanges PEHD/NR/NC ne présentent pas de σ_y .

Suivant les résultats trouvés, on a observé presque une superposition des courbes de traction des mélanges PEHD/NR/NC à 10, 20 et 30% de NC.

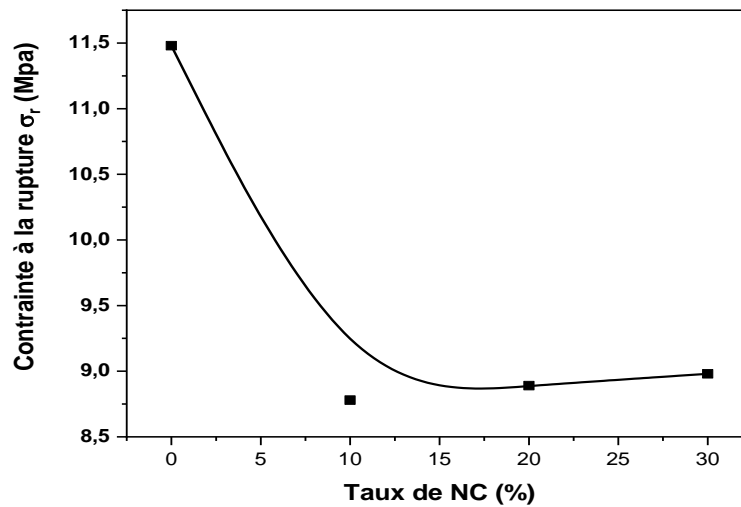


Figures VI.5 : Variation du module d'élasticité des mélanges PEHD/NR (50/50) en fonction du taux de noir de carbone.

La figure VI.5 montre la variation du module d'élasticité des mélanges PEHD/NR (50/50) en fonction du taux de noir de carbone. On remarque une augmentation du module d'élasticité du mélange PEHD/NR avec l'augmentation du pourcentage du noir de carbone ajouté.

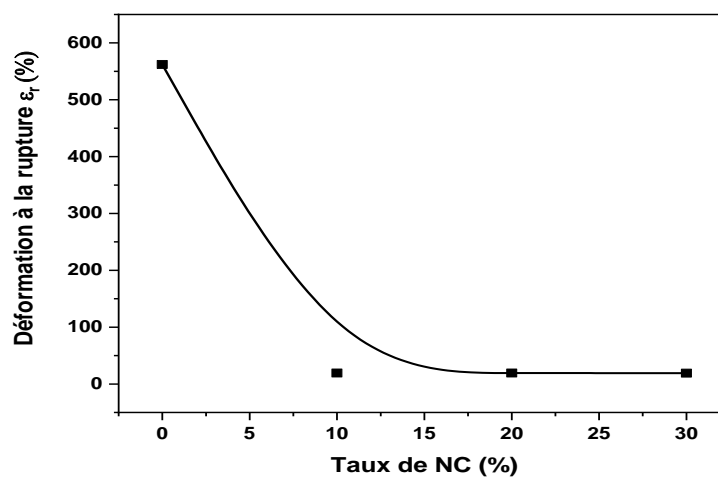
L'augmentation du module d'élasticité est expliquée par l'augmentation de la rigidité du mélange PEHD/NR par l'effet du noir de carbone qui est une poudre nanométrique et renforçante, on l'utilise généralement dans le renforcement des élastomères tel que le caoutchouc naturel.

Le module d'élasticité augmente légèrement avec le taux de noir de carbone dans le mélange PEHD/NR, ceci est dû à l'incompatibilité entre le PEHD et le NR qui sont deux phases différentes. Le PEHD est un polymère semi cristallin et le NR est un polymère amorphe donc la localisation de la poudre du noir de carbone est préférable dans le NR parce qu'il possède du volume libre plus élevé que le PEHD.



Figures VI.6 : Variation de la contrainte à la rupture des mélanges PEHD/NR (50/50) en fonction du taux de noir de carbone

La figure VI.6 montre la variation de la contrainte à la rupture des mélanges PEHD/NR (50/50) en fonction du taux de noir de carbone. La contrainte à la rupture diminue avec l'incorporation du noir de carbone dans le mélange PEHD/NR. Cette diminution est due à l'incompatibilité du mélange PEHD/NR. Le PEHD et le NR sont des polymères hydrophobes donc absence de polarité et interactions chimiques entre ces deux polymères.



Figures VI.7 : Variation de la déformation à la rupture des mélanges PE/NR (50/50) en fonction du taux de noir de carbone

La figure VI.7 montre la variation de la déformation à la rupture des mélanges PEHD/NR (50/50) en fonction du taux de noir de carbone. L'addition du noir de carbone dans le mélange PEHD/NR augmente la rigidité de ce dernier. Donc logiquement la déformation du mélange diminue. Ce résultat confirme la variation du module d'élasticité.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de notre travail est l'étude de l'influence du noir de carbone sur les propriétés mécaniques (traction) du mélange élastomère thermoplastique PEHD/NR (50/50).

Nous avons réalisé le test de traction sur des éprouvettes découpées à partir des plaques réalisées par compression.

D'après les résultats trouvés de l'essai de traction on conclut que :

- L'addition du noir de carbone dans le mélange élastomère thermoplastique PEHD/NR a modifié le comportement mécanique du mélange PEHD/NR d'un comportement souple à un comportement rigide.
- Le noir de carbone n'a pas renforcé le mélange PEHD/NR (diminution de la contrainte à la rupture), à cause de l'incompatibilité du PEHD avec le NR.

Références

Bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] W. PECHURAI, C. NAKASON and K. SAHAKARO; Thermoplastic natural rubber based on oil extended NR and HDPE blends: Blend compatibilizer, phase inversion composition and mechanical properties. *Polym Testing*, 2008.
- [2] F. RIAHI, D. BENACHOUR and A. DOUIBI; dynamically vulcanized thermoplastic elastomer blends of natural rubber and polypropylene. *Int. J. Polym Mat*, 2004.
- [3] A. THITITHAMMAWONG, C. NAKASON, K. SAHAKARO and J. NOORDERMEER; Effect of different type of peroxides on rheological, mechanical, and morphological properties of thermoplastic vulcanizates based on natural rubber/polypropylene blends. *Polym. Testing*, 2007.
- [4] C. NAKASON, S. SAIWARAI and A. KAESAMAN; Rheological properties of maleated natural rubber/polypropylene with phenolic modified polypropylene and polypropylene-g-maleic anhydrid compatibiliezs. *Polym. Testing*, 2006.
- [5] F. RIAHI, D. BENACHOUR and A. DOUIBI; dynamically vulcanized thermoplastic elastomer blends of natural rubber and polypropylene. *Int. J. Polym. Mat*, 2004.
- [6] H. ISMAIL and SURYADIANSYAH; Thermoplastic elastomers based on polypropylene/natural rubber and polypropylene/recycle rubber blends. *Polym. Testing*, 2002.
- [7] C. NAKASON, K. NUANSOMSRIA, A. KAESAMAN and S. KIATKAMJORNWONGB; Dynamic vulcanization of natural rubber/high-density polyethylene blends: Effect of compatibilization, blend ratio and curing system. *Polym. Testing*, 2006.
- [8] : A. BOUKAMEL ; modélisation mécanique, numérique des matériaux et structure en élastomères. Thèse de doctorat 2006, université de la méditerranée (Aix Marseille II).
- [9] G. PETITE, M. BARQUINS ; «Matériaux caoutchouteux », 1^{ère} édition, PPUR, Espagne, 2008.
- [10] J. L. BRAS ; « Le caoutchouc », 5^{ème} édition, PARIS, 1969.

- [11] « Caoutchouc » [en ligne], disponible sur :[:"https://fr.wikipedia.org/wiki/Caoutchouc"](https://fr.wikipedia.org/wiki/Caoutchouc) consulté le (29-03-2023).
- [12] N. SAINTIER ; « Fatigue multiaxiale dans un élastomère de type NR/ charge : mécanismes d'endommagement et critère local d'amorçage de fissure », Thèse de Doctorat, Sciences et Génie des Matériaux, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2001.
- [13] J. E. MARK; « Science and Technology of Rubber », 2^{ème} édition, New York, dubs, 1994.
- [14] SIKAFINANCE, la référence économique en Afrique de l'ouest, site web disponible en ligne, publié le 15/07/2020, <https://www.sikafinance.com> (consulté le 29/03/2023).
- [15] M. KOSCHER ; « Etude de l'extrusion monovis des mélanges d'élastomères, approche expérimentale et simulation numérique », Thèse de Doctorat, Génie Mécanique, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2003.
- [16] D. C. MILES et J. H. BRISTON ; « Technologie des polymères ». Dunod, Paris, 1968.
- [17] W. DEHAS ; « Modification physique du mélange NR/HDPE par un agent gonflant », Mémoire de Magister, en Génie des Polymères, Université Ferhat Abbas Sétif-1- 2010.
- [18] L. BOUGUESSA ; « Etude du vieillissement naturel du mélange (NR/PP) à Sétif », Mémoire d'ingénieur en chimie industrielle, Université Ferhat Abbas Sétif-1-, 2002.
- [19] F. BILLEMAYER; « Text book of polymer science », 3^{ème} édition, New York, 1965.
- [20] A.CHEYMOL ; « Mise en œuvre des élastomères 2 », Thèse de Doctorat en Mécanique et Ingénierie des Matériaux, Université LILLE 1, Sciences et technologies, 2006.
- [21] J. H. A. GROBLER; « Effect of network heterogeneity on tensile and conventional cured poly isoprene », 1994.
- [22] J. BOST ; « Matières plastiques I : Chimie applications ». 2^{ème} Edition, Techniques et Documentation-Lavoisier, Paris : 1992.
- [23] www.blog-pneu.fr. Publié le 20/09/2014, (consulté le 05/06/2023).
- [24] A. PETERLINT; “Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene”, Journal of Materials Science, 1971.

- [25] J. CAZENAVE ; « Le compris rigidité/durabilité du Polyéthylène Haute densité en relation avec la structure de chaîne, la microstructure et topologie moléculaire issues de la cristallisation », Thèse de Doctorat, Institut National Appliqué de Lyon, France ; 2005.
- [26] : A. BENACHOUR ; « L'influence des paramètres opératoires sur les propriétés du PEHD et les performances du réacteur de polymérisation », mémoire de Master 1 Génie des procédés, 1 Avril 2015- 3 juin 2015.
- [27] M. BOUTERFA ; « Etude de la détermination du paramètre D'interaction entre deux polymères par voie Mécanique "effet du comptabilisant sur ce Paramètre », Mémoire de Magister en Génie des Polymères, Université Ferhat Abbas Sétif, 2011.
- [28] N. KADRI et M. CHOUABIA ; « Elaboration et caractérisation d'une matrice de PEHD/SiO₂ », Mémoire de Master en Génie des procédés, Université 08 mai 1945 Guelma, 2020.
- [29] V. CHAFFRAIX ; 2002 Etude de l'extrusion du PET et de ses mélanges non-comptabilisés avec le PEHD Application au recyclage. Thèse de doctorat décembre 2012. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- [30] « Formule brute », Site web publiée le 02/05/2017, consulté le 08/05/2023 disponible sur : <https://ramenetessciences.wordpress.com/2017/05/02/le-polyethylene-haute-densite-pehd/>
- [31] R. DOSSOGNE ; « PEHD », A 3315, Techniques de l'Ingénieur, Paris, 1995.
- [32] J. A. BRYDSON; « Plastics materials », 7^{ème} édition, Butterworth-Heinemann, London, 1999.
- [33] J. TROTIGNON, J. VERDU, A. DOBRACZYNSKI, M. P. PERAID ; « Matières plastiques : Structure, propriétés, mise en œuvre, normalisation », Nathan, Paris, 1996.
- [34] M. AMOKRANE ; « Cours procédés chimique », IAP Boumerdes ; 2016.
- [35] E. POSTAIRE ; « Les matières plastiques à usage pharmaceutique », Editée médicales internationales, Paris, (2000).
- [36] M. CARREGA et COLL ; « Matériaux Polymères », 2^{ème} édition, Dunod, Paris, 2007.

- [37] <https://stretchfilmplasticosretractilesyfilmsalimentarios.com/>, Site web Publié le 20/09/2022, (consulté le 05/06/2023).
- [38] M. BIRON ; « Les élastomères thermoplastiques TPE ». In : M. Chatin. « Traité plastiques et composites ». AM3, Techniques de l'ingénieur, Paris, 2004.
- [39] W. G. F. SENGERSA, P. SENGUPTAB, J. NOORDERMEER, S. J. PICKENA and A. D. GOTSI ; "Linear viscoelastic properties of olefinic thermoplastic elastomer blends : melt state properties". Polymer, 2004.
- [40] S. M. ZEBARJAD, M. TAHANI and S. A. SAJJADI; "Influence of filler particles on deformation and fracture mechanism of isotactic polypropylene". Journal of Materials Processing Technology, 2004.
- [41] S. BENMESLI ; « Effet de la modification chimique du Caoutchouc Naturel sur les propriétés du Caoutchouc Naturel Thermoplastique » ; Thèse de Doctorat en Génie des Polymères, Université Ferhat Abbas– Sétif-1- 2016.
- [42] CAFAC ; « Conception et industrialisation de solutions élastomères ». [En ligne], disponible sur : [http : //www.cafac.com](http://www.cafac.com).
- [43] « Mise en œuvre des TPE » disponible [En ligne], disponible sur : <https://www.kraiburg-tpe.com/fr/elastomeres-thermoplastiques>.
- [44] A. Werkstoff & Co. KG. [En ligne], disponible sur : "<https://www.allod.com/en/tpe-knowledge>".
- [45] A. F. TINKER; "Thermoplastic natural rubber blend-an update". NR Technology, 1987.
- [46] M. REYNE ; Technologie des composites, Ed. HERMES. Paris 1990.
- [47] Y. MENAIL; Cours Matériaux composite. Docteur mécanique univercité d'Annaba.
- [48] G. DANIEL ; "Matériaux composites", Ed. Hermès Sciences Publication, Paris, 5 édition révisée, 2005.
- [49] F. RONALD and GIBSON; Principles of Composite Material Mechanics, McGraw Hill publishing Co. ISBN-13: 978-0-07-292139-7, 1994.

- [50] S. W. TSAI, and HAHN; Introduction to Composite Materials, H.T, Economic Publishing Co., Lancaster, P.A (1980).
- [51] Y. AIMANE ; Hyper-élastique pour la simulation des renforts fibreux en grandes transformations. Thèse de doctorat, Institut National des sciences appliquées de Lyon, 2007.
- [52] A. BOUDENNE ; "Etude expérimentale et théorique des propriétés thermo physiques de matériaux composites à matrice polymère," Université PARIS XII, 2003.
- [53] C. PARIS ; « étude et modalisation de la polymérisation dynamique de composites à matrice thermodurcissable », thèse de doctorat de l'université de Toulouse, novembre 2011.
- [54] Y. Perrot, Contribution à l'étude des matériaux composites utilisés en construction navale de plaisance, Thèse de l'Université de Bretagne Sud, U.F.R Sciences et Sciences de l'Ingénieur, 2006.
- [55] L. GORNET ; « Généralités sur les matériaux composites»,
- [56] M. LAAREJ ; «Etude par spectroscopie RAMN et modélisation d'un Résine composite RTM», thèse de doctorat, Université Boubaker Belkaid_tlemcen ,2010
- [57] F. GOUANVE, S. MARAIS, M. METAYER ;" Composites polyester insaturé renforcés par des fibres de lin", composites et matériaux avancées, 2006
- [58] Castro composites shop, sur le site web consulté le 15/05/2023, <https://www.castrocompositesshop.com/fr/28-aramide-kevlar>.
- [59] KG. SATYANARAYANA, GGC. Arizaga and F. WYPYCH; Biodegradable composites bides on lignocelluloses fibers-An overview. Prog Polym SCI 2009.
- [60] M. HASSAR ; « Influence des nano-charges de noir de carbone sur le comportement mécanique de matériaux composites : application au blindage électromagnétique» ; Université de Technologie de Compiègne, 2013.
- [61] International Carbon Black Association, "Carbon black user's guide, safety, health, & environmental information", ICBA, (2004).
- [62] a) S. E. PRATSINIS; History of manufacture of fine particles in high-temperature aerosol reactors, in Aerosol Science and Technology: History and Reviews (chap. 18), D.S.

Ensor (end), RTI Press, 2011 ; b) www.carbon-black.org ;c) www.asahicarbon.co.jp/global_site/product/cb ;d) www.atousante.com/risques-professionnels/nanoparticules-particules-ultra-fines/particules-basecarbone/particules-ultra-fines-noirs-carbon.

[63] T. D. CABOT; Beggar on Horseback. The Autobiography of Thomas D. Cabot, David R. Godin Pub., 1979.

[64] Centre d'Animation Régional en Matériaux Avancés (C.A.R.M.A) ; Glossaire des matériaux composites ; Actualisation décembre 2004.

[65] Base de données ; Fiches toxicologiques ; Noir de Carbone.

[66] R. MCCUNNEY, H. MURANKO, P. VALBERG; Carbon black, in Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, John Wiley & Sons, 2001.

[67] Centre d'animation Régional en Matériaux Avancés (C.A.R.M.A) ; Glossaire des Matériaux composites ; actualisation décembre 2004.

[68] N. YOUNES, A. HADIBY ; L'influence de noir de carbone sur les propriétés de mélange thermoplastique élastomère, mémoire master, Spécialité Génie des polymères, université de Skikda, 2018/2019.

Annexe

Annexe

Tableau 01 : Variation de la contrainte à la rupture des mélanges PEHD/NR (50/50) en fonction du taux de noir de carbone.

NC (%)	0	10	20	30
δ_r (MPa)	11.48	8.78	8.89	8.98

Tableau 02 : Variation de la déformation à la rupture des mélanges PEHD/NR (50/50) en fonction du taux de noir de carbone.

NC(%)	0	10	20	30
ε_r (%)	562.06	19.41	19.29	19.16

Tableau 03 : Variation du module d'élasticité des mélanges PEHD/NR (50/50) en fonction du taux de noir de carbone.

NC (%)	0	10	20	30
E (MPa)	1.47	3.06	4.4	3.68

Résumé

Le travail exposé dans ce mémoire porte sur l'influence de noir de carbone sur le mélange de polymère caoutchouc naturel et polyéthylène haute densité, l'étude est essentiellement

focalisée sur l'incorporation de noir de carbone à plusieurs teneurs (0%,10%,20%,30%) qui permet de mettre en évidence les effets de ce dernier sur les propriétés mécanique (test de traction).

D'après les résultats trouvés de l'essai de traction ou conclu que :

L'addition du noir de carbone dans le mélange élastomère thermoplastique PEHD/NR a modifié le comportement mécanique du mélange PEHD/NR d'un comportement souple à un comportement rigide.

Le noir de carbone n'a pas renforcé le mélange PEHD/NR (diminution de la contrainte à la rupture), à cause de l'incompatibilité du PEHD avec le NR.

Abstract

The work presented in this thesis focuses on the influence of carbon black on the mixture of natural rubber polymer and high-density polyethylene, the study is essentially focused on the incorporation of carbon black at several levels (0%,10%,20%,30%) which makes it possible to highlight the effects of the latter on the mechanical properties (tensile test).

From the results of the tensile test found or concluded that:

- The addition of carbon black in the HDPE/NR thermoplastic elastomer mixture modified the mechanical behavior of the HDPE/NR mixture from a flexible behavior to a rigid behavior.
- The carbon black did not reinforce the HDPE/NR mixture (reduction of the stress at break), because of the incompatibility of HDPE with NR.

ملخص

يركز العمل المقدم في هذه الرسالة على تأثير الكربون الأسود على خليط بوليمر المطاط الطبيعي والبولي إيثيلين عالي الكثافة، وتركز الدراسة بشكل أساسي على دمج أسود الكربون على عدة مستويات (0%،10%،20%،30%) مما يجعل من الممكن إبراز تأثيرات الأخير على الخواص الميكانيكية (اختبار الشد). من نتائج اختبار الشد خلصت إلى أن:

- أدت إضافة الكربون الأسود في خليط اللدائن الحرارية PEHD/NR إلى تعديل السلوك الميكانيكي لخليط PEHD/NR من سلوك مرن إلى سلوك جامد.
- لم يقوي أسود الكربون خليط PEHD/NR (تقليل الضغط عند الكسر) بسبب عدم توافق PEHD مع NR.