



**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur**  
**et de la Recherche Scientifique**  
**Université Echahid Hamma Lakhdar El Oued**  
**Faculté de la Technologie**



**Mémoire de Fin d'Etude**

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de :

**MASTER ACADEMIQUE**

**Domaine : Sciences et Technologies**

**Filière : Génie des procédés**

**Spécialité : Génie chimique**

**Présenté par :**

**HALA Ali**

**HABA Youcef**

**THEME**

*Etude de l'effet de variation du  
taux de l'argile sur les propriétés  
du composite a base de PVC*

**Mr ROUAHNA Nouredine**  
**Mr BOUGHEZAL Abdeslam**  
**Mr CHAABIA Nacer**

**Président**            **MAA**  
**Examineur**        **MAA**  
**Encadreur**         **MAA**

**U.EL OUED**  
**U.EL OUED**  
**U.EL OUED**

**2015/2016**

# Remerciements

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

***Nous** tenons à remercier **Mr CHAABIA Nacer** notre promoteur pour son soutien et ses conseils considérables.*

***Nos** vifs remerciements pour ingénieur chimiste au sein de l'entreprise, qui a dirigé notre travail lors de notre stage pratique, malgré ses occupations et sa charge.*

***Nous** remercions également tous les enseignants du département de génie des procédés*

***Que** toute personne ayant participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail accepte nos grands et sincères remerciements.*





**SOMMAIRE**

Introduction générale.....1

*Parte théorique*

I.1.Introduction.....3

I.2. Définition du matériau polymère.....4

I.3. Réaction de polymérisation .....4

I.3.1.la polycondensation .....5

I.3.2. Polymérisation par addition (en chaîne).....5

I.4. Structure moléculaire des polymers.....5

I.4.1.Polymère linéaires .....6

I.4.2. Polymères ramifiés.....6

I.4.3. Polymères tridimensionnels .....6

I.5. Classification des polymers.....6

I.5.1. Classification selon l'origine .....7

I.5.1.1. Les polymères naturels .....7

I.5.1.2. Les polymères artificiels.....7

I.5.1.3. Les polymères synthétiques .....7

I.5.2. Classification des polymères selon leur comportement thermique .....7

I.5.2.1. Les thermoplastiques.....7

I.5.2.2. Les thermodurcissables.....8

I.5.2.3. Les élastomères.....	8
I.6. Propriété des polymères.....	8
I.6.1. Les propriétés thermoplastiques.....	8
I.6.2. Les propriétés thermodurcissables.....	9
I.6.3. Les propriétés mécaniques.....	9
I.6.4. Autres propriétés.....	9
I.6.4.1. Propriétés optiques.....	9
I.6.4.2. Leurs propriétés électriques et électro-optiques.....	9
I.7. Utilisation des polymers.....	10
II. Les polymères vinyliques .....	11
II.1. Le polychlorure de vinyle (PVC) .....	11
II.2. Propriétés des résines de PVC.....	17
II.2.1. Les Résines .....	17
II.2.2. Propriétés technologiques.....	18
II.2.3. Propriétés chimiques .....	19
II.2.4. Propriétés physiques.....	19
II.2.5. Propriétés mécaniques .....	19
II.2.6. Propriétés électriques .....	20
II.2.7. Propriétés thermiques .....	20

II.2.7.1 Stabilité thermique.....	20
II.3.Applications .....	22
II.3.1. Extrusion .....	22
II.3.2. Extrusion- soufflage.....	23
II.4. Les avantages et les inconvénients du PVC.....	24
II.4.1. Les avantages du PVC.....	24
II.4.2. Les inconvénients du PVC.....	24
III. Les charges.....	25
III.1. Caractéristique des charges.....	25
III.1.1. La structure. ....	25
III.1.2. La surface spécifique.....	25
III.1.3. L'activité chimique de surface. ....	26
III.2. Classification des charges .....	26
III.2.1. Charges organiques.....	27
III.2.2.1. Les argiles .....	28
III.2.2.1.1. Composition minéralogique des argiles.....	28
III.2.2.1.2 Critères de classification.....	30
III.2.2.1.3. Classification des argiles.....	30
III.2.2.2. UTILISATION ET INTERET DES ARGILES.....	30

III.3. Agents de couplage.....	31
III.3.1. Organotitanates.....	31
III.3.2. Les organosilanes.....	33
IV. Les nanocomposites.....	34
IV.1. Les Matériaux Composites.....	34
IV.1 .1. Les composants des Matériaux Composites .....	35
IV.2.CLASSIFICATIONS DES NANOCOMPOSITES.....	37
IV.2.1.Classification des nanocomposites suivant la matrice.....	37
IV.2.2.Classification des nanocomposites suivant les types de renforts ou charges.....	37
IV.3. Structure des nanocomposites.....	38
IV.3.1. Microcomposite (ou composite conventionnel) .....	38
IV.3.2. Nanocomposite intercalé .....	38
IV.3.3.Nanocomposite exfolié.....	38
IV.4. PROCEDE DE FABRICATION DES NANOCOMPOSITES.....	39
IV.5. Techniques de caractérisation des nanocomposites.....	39
IV.6. Les applications des nanocomposites.....	40

***Parte expérimentale***

I- DESCRIPTION DU PROTOCOLE EXPERIMENTAL.....	42
---	----

I-1- But du travail.....	42
I-2 Synthèse du matériau composite.....	42
II. LES TESTS DE CARACTERISATION.....	50
II.1. Les essais mécaniques .....	50
II.1.1. Essai de traction.....	50
II.2. propriétés physiques.....	53
II.2.1. Absorption d'eau .....	54
II.3. Caractérisation mécanique de la surface .....	55
II.4. Etude de la capacité de traitement du matériau préparé (mesures rhéologiques).....	56
II.5. Stabilité thermique .....	58

***RESULTATS ET DISCUSSIONS***

I- ESSAI DE TRACTION.....	60
II-LA DURETE SHORE A.....	64
III-ESSAI D'ABSORPTION D'EAU.....	66
IV- ESSAIS RHEOLOGIQUES.....	68
V- STABILITE THERMIQU.....	69
CONCLUSION GENERALE.....	72

## Listes des Figure

<i>Figure</i>	<i>titre</i>	<i>page</i>
<i>I.1</i>	<i>polymérisation en émulsion du chlorure de vinyle</i>	<i>15</i>
<i>I-2</i>	<i>Polymérisation en suspension du chlorure de vinyle.</i>	<i>16</i>
<i>I-3</i>	<i>structure des phyllosilicates de type 1/1</i>	<i>29</i>
<i>I-4</i>	<i>structure des phyllosilicates de type 2/1</i>	<i>29</i>
<i>I.5</i>	<i>interaction entre polymère et charge superficiellement traitée par un agent de couplage</i>	<i>31</i>
<i>I.6</i>	<i>Modification superficielle d'une charge inorganique par un organotitanate</i>	<i>32</i>
<i>I.7</i>	<i>Effet de l'agent de couplage sur la dispersion de la charge dans le polymère</i>	<i>33</i>
<i>I.8</i>	<i>interaction interfaciale entre une charge minérale traitée par un organosilane et un polymère</i>	<i>33</i>
<i>I-9</i>	<i>Représentation des principaux matériaux de renfort</i>	<i>35</i>
<i>I-10</i>	<i>présentation des différentes familles de matrice utilisée</i>	<i>36</i>
<i>I.11</i>	<i>représentation des trois états morphologique d'un nanocomposites Chargé d'une argile montmorillonite</i>	<i>39</i>
<i>II.1</i>	<i>mélangeur à hélices pour poudres sèches (dry blender)</i>	<i>47</i>
<i>II.2</i>	<i>photographie de l'extrudeuse utilisée</i>	<i>48</i>
<i>II.3</i>	<i>photographie de la presse utilisée</i>	<i>49</i>
<i>II.4</i>	<i>photographie de la machine de traction utilisée</i>	<i>51</i>
<i>II. 5</i>	<i>schéma d'une éprouvette pour essai de traction découpée selon la norme VE501</i>	<i>52</i>
<i>II.6</i>	<i>photographie de la découpeuse utilisée</i>	<i>53</i>
<i>II.7</i>	<i>photographie de la balance électronique de précision utilisée</i>	<i>54</i>

<b>II.8</b>	<b><i>photographie de l'appareil servant à mesurer la dureté shore A (duromètre)</i></b>	<b>56</b>
<b>II.9</b>	<b><i>photographie de l'appareil (plastographe) utilisé pour la mesure de la capacité de traitement du composite</i></b>	<b>57</b>
<b>II.10</b>	<b><i>photographie de la résistance</i></b>	<b>58</b>
<b>II-11</b>	<b><i>procédure d'essai de stabilité thermique</i></b>	<b>59</b>
<b>II -12</b>	<b><i>variation de la résistance à la traction (R max) en fonction du % en MMT</i></b>	<b>61</b>
<b>II-13</b>	<b><i>évolution de l'allongement à la rupture en fonction du % en MMT</i></b>	<b>62</b>
<b>II-14</b>	<b><i>évolution de la dureté shore A en fonction du % en MMT</i></b>	<b>65</b>
<b>II-15</b>	<b><i>évolution d'absorption d'eau en fonction de % en MMT</i></b>	<b>67</b>
<b>II-16</b>	<b><i>évolution du moment de malaxage exercé en fonction de temps pour chaque mélange</i></b>	<b>68</b>
<b>II-17</b>	<b><i>temps de dégradation des différentes formulations étudiées</i></b>	<b>70</b>
<b>II-18</b>	<b><i>temps de dégradation des différentes formulations étudiées</i></b>	<b>71</b>

# Liste des tableaux

<i>Tableau</i>	<i>titre</i>	<i>page</i>
<i>I-1.</i>	<i>Propriétés mécaniques des différents types de PVC</i>	<i>19</i>
<i>I-2.</i>	<i>Propriétés électriques du PVC</i>	<i>20</i>
<i>I-3.</i>	<i>Propriétés thermiques du PVC</i>	<i>22</i>
<i>II-1</i>	<i>les caractéristiques du DOP</i>	<i>43</i>
<i>II-2</i>	<i>Les spécifications physico-chimiques d'argile utilisée</i>	<i>44</i>
<i>II-3</i>	<i>Résistance à la traction et allongement à la rupture pour les différentes formulations étudiées.</i>	<i>60</i>
<i>II-4</i>	<i>Résistance à la traction et allongement à la rupture pour Différentes concentrations en argile</i>	<i>63</i>
<i>II-5</i>	<i>Dureté shore A pour les différentes formulations étudiées</i>	<i>64</i>
<i>II-6</i>	<i>Dureté shore A pour les différentes formulations étudiées</i>	<i>66</i>
<i>II-7</i>	<i>Absorption relative d'eau pour les différentes formulations étudiées.</i>	<i>66</i>
<i>II-8</i>	<i>Absorption relative d'eau pour les différentes formulations étudiées</i>	<i>68</i>
<i>II-9</i>	<i>Les pics des moment exercée pour les différentes formulations étudiées</i>	<i>69</i>
<i>II-10</i>	<i>Temps de dégradation des différentes formulations étudiées</i>	<i>69</i>
<i>II-11</i>	<i>Temps de dégradation des différentes formulations étudiées</i>	<i>71</i>

## **INTRODUCTION GENERALE**

Le domaine des matériaux composites est tellement vaste qu'il devient complexe. Chaque matériau a des avantages et des inconvénients. Pour améliorer certaines propriétés de ces matériaux, plusieurs techniques sont proposées entre autres le renforcement par l'ajout d'un autre composant, le matériau obtenu est un composite. Selon l'échelle de renforcement, différentes classes de matériaux composites sont obtenues. Si on ajoute des nanorenforts, on obtient par conséquent un nanocomposite[1].

Les matériaux composites sont des matériaux solides, constitués par l'association à l'échelle microscopique de plusieurs autres matériaux aux caractéristiques complémentaires. Cela permet d'associer un ensemble de propriétés mécaniques ou physiques qu'il serait impossible à obtenir avec les composants pris de façon isolée. Parmi les principaux constituants des matériaux composites, on trouve le renfort. Ce dernier constitue tout simplement le squelette ou l'armature du composite, il assure la tenue mécanique telle que la résistance à la traction ou encore la rigidité, il supporte ainsi l'essentiel de l'effort imposé. La matrice est le deuxième composant d'un composite qui sert à transmettre les efforts appliqués vers le renfort. Elle assure aussi la protection chimique ou contre la corrosion du renfort. En général la matrice est un polymère ou une résine organique[2].

On distingue trois grandes familles de matériaux composites, à savoir : les matériaux composites à matrice organique, les composites à matrice métallique et les composites à matrice céramique.

Le principal intérêt de l'utilisation des composites provient de leurs excellentes caractéristiques spécifiques (module de Young divisé par la masse volumique).

Le nanorenfort utilisée dans le cadre de cette étude est une argile à feuillets silicatés et plus particulièrement une phyllosilicate la montmorillonite. Cette argile a été choisie en raison des nombreuses études dont elle fait l'objet dans le domaine des nanocomposites. Elle est constituée par un empilement de feuillets d'une épaisseur de 1 nm.

Le but de ce travail consiste, à préparer un nanocomposites par mélangeage du polychlorure de vinyle et de différent taux d'argile.

Ce mémoire a été structuré comme suit : le premier et deuxième partie ont été consacrés à la description des différentes familles de polymères à savoir: les élastomères, les thermodurcissables et les thermoplastiques (spécialement le polychlorure de vinyle), en mettant en évidence leurs principales caractéristiques qui conditionnent largement leurs propriétés et même leurs applications.

Le troisième et quatrième partie a été consacré à l'étude des minéraux argileux et à la présentation des différentes applications de l'argile, et consacré à la présentation des propriétés et applications des nanocomposites.

Le premier partie dans la partie pratique a été dédié à la présentation du protocole expérimentale adopté pour réaliser les mélanges et aussi la présentation des tests de caractérisations utilisés.

Le deuxième partie sera consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus.



*Parte*  
*Théorique*

## ***I. Généralités sur les polymère***

### ***I.1.Introduction***

Depuis quelques années, de nouveaux matériaux organiques concurrencent les métaux dans des domaines qui jusqu'ici, leur étaient strictement réservés. C'est le cas pour les polymères. Ces derniers possèdent des caractéristique thermomécanique élevées et surtout pour les matériaux composites à base de polymères qui associent des armatures minérales (fibres de verre ou de carbone) ou organiques (fibres de type aramide) à des polymères qui jouent le rôle de liant (matrice).

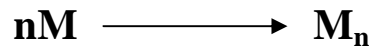
Les matériaux macromoléculaires sont de plus en plus employés dans des domaines exigeant des performances thermomécaniques élevées (aérospatiale, par exemple) ou des propriétés très spécifiques (circuits imprimés, optique non linéaire, etc.). Les qualités de ces matériaux, qu'il s'agisse de polymères dits de commodité (polymère de chlorure de vinyle par exemple) ou de polymère dits technique (polyimides, polysulfones, par exemple) dépendent en premier lieu du choix du procédé de fabrication, c'est-à-dire : son contrôle cinétique et thermodynamique [1].

## ***1.2. Définition du matériau polymère***

Le polymère, matière plastique ou simplement plastique est formé par un ensemble de macromolécules, c'est-à-dire d'entités moléculaires de grande dimension, issues de l'assemblage covalent d'un grand nombre d'unités répétitives plus communément appelées unités (ou motifs) monomères.

Les édifices macromoléculaires ainsi définis ont des dimensions moléculaires (caractérisées par leur masse molaire) très supérieures à celle des molécules simple ; il en résulte, pour le polymère résultant, des propriétés nouvelles utilisables, en particulier, dans le domaine des matériaux techniques ou de commodité [3].

-le processus de polymérisation peut être schématisé comme suit :



Où :

**M** :la molécule de monomère.

**M<sub>n</sub>** :la molécule de polymère.

**n** :le nombredemotifs monomères de la macromolécule (degré de polymérisation) [4].

Le terme plastique souligne plus fortement le caractère de matériau de synthèse fini (à partir duquel des pièces sont produites selon des technologies spécifiques), il définit moins la structure du matériau et les réactions requises pour son élaboration [5].

Le nombre d'atomes constitutifs des macromolécules est le plus souvent supérieur à 1000, l'ordre de grandeur des masses molaires de la plupart des polymères linéaires produits industriellement est de 10<sup>5</sup>g/mole [3].

## ***1.3. Réaction de polymérisation***

Au sens large, le terme polymérisation désigne l'ensemble des procédés de formation de chaînes à partir de molécules plus petite (monomères). Il existe deux types de polymérisation : la polycondensation et la polymérisation en chaîne, communément appelée polymérisation [6].

### ***1.3.1. la polycondensation***

La polycondensation se produit par interaction d'un ou de plusieurs composés avec élimination des molécules simples tel que l'eau, l'ammoniaque ... etc.

Les exemples importants de ce type de polymérisation, comprennent les nylons (polyamides) et les polyesters ... [5].

### ***1.3.2. Polymérisation par addition (en chaîne)***

Dans la polymérisation par croissance en chaîne, le catalyseur qui amorce la réaction provoque la formation d'un site actif, sur lequel se fixe rapidement une molécule de monomère et ainsi de suite. Le monomère réagit rapidement, toujours par la même réaction d'addition à la chaîne qui s'allonge. Le processus est interrompu par une réaction de terminaison. Selon la nature du centre actif qui provoque l'addition successive des motifs, on peut classer toute réaction de polymérisation en chaîne dans l'un des groupes suivants :

- Polymérisation radicalaire.
- Ionique (anionique, cationique).
- Polymérisation par des catalyseurs métalliques.

Les étapes de la polyaddition sont différentes d'un mécanisme à un autre [5].

#### ***1.3.2.1. Polymérisation radicalaire***

Comme toute réaction en chaîne la polymérisation radicalaire se déroule en trois étapes distinctes :

- ***L'initiation (amorçage)***: Formation des centres actifs à partir du monomère.

- ***La propagation***: Croissance des chaînes de polymère par additions successives.

- ***La terminaison***: Destruction du centre actif et interruption de la croissance des chaînes [6].

### ***1.4. Structure moléculaire des polymères***

Le terme « structure » recouvre des sens bien différents quand il s'agit de polymères; il peut se rapporter à l'enchaînement des atomes, à celui des unités monomères, à la chaîne dans son ensemble ou encore à un ensemble plus ou moins grand de chaîne. Il a donc été nécessaire de

proposer une dénomination spécifique pour chaîne de ces niveaux. Par ailleurs, en raison des méthodes couramment utilisées pour les produire, les polymères synthétiques ne peuvent pas prétendre à la perfection ; que ce soit au niveau moléculaire ou aux niveaux supérieurs, des irrégularités existent qui influent sur la plupart des propriétés des matériaux résultants, proportionnellement à l'existence de ces défauts [3].

#### ***1.4.1. Polymère linéaires***

Les molécules des polymères linéaires sont formées de longues chaînes de monomères reliés les uns à la suite des autres par des liaisons chimiques. Dans certains cas, les monomères sont en outre organisés régulièrement dans l'espace, et le composé obtenu est partiellement cristallisé : on dit qu'il est semi cristallin [7].

#### ***1.4.2. Polymères ramifiés***

Dans les polymères ramifiés, certaines chaînes sont liées à la chaîne principale. Les ramifications peuvent être dues à des impuretés ou à la présence de monomères ayant plusieurs groupes réactifs. Les polymères formés de monomères présentent des ramifications, comme le polystyrène et le polypropylène qui ne sont pas considérés comme des polymères ramifiés [7].

#### ***1.4.3. Polymères tridimensionnels***

Dans les polymères tridimensionnels, plusieurs chaînes principales sont reliées à des chaînes latérales au niveau de «nœuds». Avec un faible degré de liaisons latérales, un réseau lâche est obtenu et le polymère reste essentiellement bidimensionnel. Dans les polymères tridimensionnels lamellaires, la cohésion reste faible dans certaines directions de l'espace. Certains de ces composés peuvent exister sous forme de cristaux liquides [7].

### ***1.5. Classification des polymères***

Il existe plusieurs manières de classer les polymères, selon que l'on adopte des points de vue chimique ou physique.

### ***1.5.1. Classification selon l'origine***

On peut les classer en trois catégories :

- les polymères naturels ;
- les polymères artificiels ;
- les polymères synthétiques.

#### ***1.5.1.1. Les polymères naturels***

Les polymères naturels sont issus des règnes végétal ou animal. Leur importance est considérable On peut mentionner, dans cette catégorie, la famille des polysaccharides (cellulose, amidon...), celle des protéines (laine, soie...), le caoutchouc naturel, etc [3].

#### ***1.5.1.2. Les polymères artificiels***

Ils sont obtenus par modification chimique de polymères naturels, de façon à transformer certaines de leurs propriétés, par exemple : les esters cellulosiques (nitrocellulose, acétate de cellulose...) [3].

#### ***1.5.1.3. Les polymères synthétiques***

Totalement issus de la recherche scientifique, ils sont obtenus par polymérisation de molécule monomères et leur variété est extrême [3].

### ***1.5.2. Classification des polymères selon leur comportement thermique***

On peut les classer en trois catégories :

- les thermoplastiques;
- les thermodurcissables;
- les elastomères.

#### ***1.5.2.1. Les thermoplastiques***

Les thermoplastiques sont des polymères linéaires, ce qui signifie qu'il n'y pas de liaison covalente entre les chaines (sinon quelque ramification occasionnelles). C'est la raisons pour laquelle les thermoplastiques se ramollissent au chauffage. Au cours du chauffage, les liaisons

secondaires que reliant les molécules les unes aux autres fondent et le matériau s'écoule comme un liquide visqueux, ce qui permet sa mise en forme.

Les molécules des polymères linéaires ont des masses très variables et des structures différentes, certains comme le polystyrène, sont amorphe ; d'autres, comme le polyéthylène, cristallisent partiellement [3]

### ***1.5.2.2. Les thermodurcissables***

Le polymère qui résulte contient de nombreuses liaisons covalentes de chaîne à chaîne donc on peut considérer le thermodurcissable comme étant des polymères réticulés. Si on chauffe le thermodurcissable les liaisons secondaires fondent et le module d'élasticité (qui exprime la rigidité) du polymère chute mais les ponts empêchent la fusion ou l'écoulement visqueux le thermodurcissable ne peut pas être mis en forme à chaud mais au cours du processus de polymérisation [3].

### ***1.5.2.3. Les élastomères***

Ils ont été obtenus au début du 20<sup>e</sup> siècle à partir de polymères linéaires ayant des liaisons secondaires extrêmement faibles. On peut donc considérer ces matériaux comme des liquides très visqueux [8].

## ***1.6. Propriété des polymères***

### ***1.6.1. Les propriétés thermoplastiques***

Certains polymères fondent lorsqu'on les chauffe, tout comme la glace ou le beurre. C'est le cas du polyéthylène, du polypropylène, des polyamides et certains polyesters. C'est un procédé industriel employé pour fabriquer des objets à la pièce, en discontinu. Ce procédé est bien connu également pour les métaux, mais les températures de fusion des polymères sont bien plus basses, de l'ordre de 80°C à 300°C. Un autre procédé répandu de mise en forme est l'extrusion qui consiste à faire passer la matière chaude dans une vis qui l'entraîne dans une filière dont le profil permet de produire des fils, des films, des plaques, des tubes et des enrobages de câbles [7].

### ***1.6.2. Les propriétés thermodurcissables***

Certains polymères durcissent quand on les chauffe. Un exemple connu est celui des colles ou des peintures. Ils sont également très employés comme pièces de structure thermostables. Par exemple les résine polyépoxydes, polyuréthanes et certains polyesters. On les met en forme lorsqu'ils sont encore dans leur état mou, de la même manière que les thermoplastiques, avant qu'ils ne durcissent sous l'effet de la chaleur et d'additifs chimiques qui provoquent la réaction de polymérisation [7].

### ***1.6.3. Les propriétés mécaniques***

Les propriétés mécaniques des polymères dépendent fortement de la température. À basse température, la plupart des polymères présentent un état vitreux : ils sont rigides. Lorsque la température augmente, ils passent par un état de transition : pour une plage de températures spécifique du polymère, les chaînes macromoléculaires glissent les unes par rapport aux autres et le polymère se ramollit. Cette plage de températures est appelée température de transition vitreuse, notée  $T_g$ . À des températures plus élevées, le polymère passe par un plateau (ou domaine) caoutchoutique.

Les polymères étant utilisés la plupart du temps à température ambiante, on dit qu'ils sont élastomères si leur température de transition vitreuse est inférieure à la température ambiante (comportement caoutchoutique); ils sont plastomères (comportement rigide) dans l'autre cas.

La nature du polymère, sa masse moléculaire moyenne, son degré de polymérisation, sa structure influent énormément sur la largeur de ces différents domaines de température [7].

### **1.6.4. Autres propriétés**

D'autres caractéristiques des polymères sont largement exploitées dans leurs applications telles que leurs propriétés optiques, électriques, électro-optiques, physiques et chimiques [7].

#### ***1.6.4.1. Propriétés optiques.***

#### ***1.6.4.2. Leurs propriétés électriques et électro-optiques***

Les polymères sont largement utilisés comme isolants électriques, en particulier dans les circuits électroniques et les gaines de câbles électriques. Il existe aussi des polymères conducteurs, soit à l'état intrinsèque [7].

### ***1.7. Utilisation des polymères***

On rencontre les polymères dans les petits objets usuels de la maison, les appareils électroménagers, et aussi en tant que matériaux de construction, en revêtements et peintures, dans les emballages, les pneus, les fibres textiles, les produits médicaux, chirurgicaux, prothèses, produits d'hygiène, articles de loisirs, pièces de structures dans les véhicules de transport, les équipements électriques, les circuits électroniques, les matelas mousses, les colles. Ils trouvent des applications aussi dans l'alimentation, les produits cosmétiques, le ciment, etc...

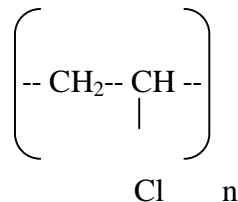
Les polymères industriels de grande consommation sont des matériaux légers, ayant de bonnes propriétés mécaniques et un faible prix de revient. Ils remplacent avantageusement les matériaux traditionnels, comme le bois ou les métaux. Les cinq familles les plus utilisées sont les polyvinyles de chlorure ou PVC (pièces rigides, tuyauterie, films d'étanchéité); les polyéthylènes ou PE (emballages transparents, pièces rigides); les polypropylènes ou PP et les polystyrènes ou PS (pièces rigides, fibres); les polyesters saturés (cosmétiques, revêtements de surface, peintures, vernis, plastifiants pour autres polymères); les polyesters insaturés (films, fibres textiles, matériaux composites); les polyuréthanes ou PU. La production de ces derniers est bien inférieure aux autres familles citées, mais les polyuréthanes présentent une grande facilité d'expansion [7].

## ***II. Les polymères vinyliques***

Les polymères vinyliques sont faits de monomères vinyliques, c'est-à-dire de petites molécules contenant des doubles liaisons carbone-carbone. C'est la plus grande famille de polymères [9].

### ***II.1. Le polychlorure de vinyle (PVC)***

Le polychlorure de vinyle dont l'abréviation internationale est PVC possède la formule générale suivante:



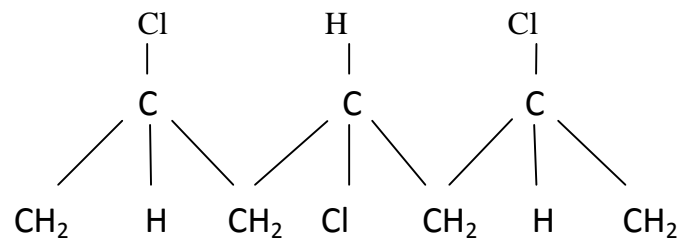
La découverte de la réaction de polymérisation donnant le PVC a été l'œuvre du chimiste français Regnault en 1835 [10].

Le PVC est la deuxième matière plastique employée dans le monde après le polyéthylène. La production industrielle du PVC remonte au début des années 1930, son faible coût et sa facilité de mise en œuvre ont permis des applications très diverses dans tous les domaines de la vie courante [10].

Le PVC est une matière thermoplastique de synthèse composée de carbone, d'hydrogène et de chlore, le carbone et l'hydrogène proviennent du pétrole (43%) tandis que le chlore est originaire de sel (57%) [11].

#### ***A. Structure du PVC***

Le polychlorure de vinyle (PVC) cristallise par facilement et donc a une structure amorphe. Sa formule est la suivante :



Il existe de grandes forces de cohésion dans le PVC dues en grandes parties au dipôle créé par la liaison carbone-chlore. Cette polarité rend le PVC incompatible avec les hydrocarbures non polaires, par contre celle-ci rend le polymère soluble dans les solvants fortement polaires [11].

### ***B. Préparation du PVC***

Le polychlorure de vinyle (PVC) est obtenu par polymérisation du chlorure de vinyle Monomère (CVM) ou monochloréthylène. La synthèse est réalisée par voie radicalaire au moyen d'initiateurs appropriés[11].

#### ***B.1. Synthèse du monomère***

Depuis 1970, le chlorure de vinyle monomère de formule semi développée :  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$  est essentiellement produit à partir d'éthylène dans des unités de grande capacité pouvant dépasser 500 000 tonnes/an [11]. Le monomère est obtenu en deux étapes :

**1<sup>ère</sup> étape :** production de 1,2 dichloroéthane, soit par chloration de l'éthylène, soit par oxychloration de l'éthylène par le chlorure d'hydrogène en présence d'air (ou d'oxygène).



**2<sup>ème</sup> étape :** pyrolyse du 1-2 dichloroéthane en chlorure de vinyle [12].

## ***B.2. Polymérisation***

C'est la réaction par laquelle les molécules s'additionnent successivement les unes aux autres pour former une chaîne macromoléculaire de grande longueur. Quand les macromolécules sont constituées à partir d'un seul type de monomère, elles sont appelées homopolymères, mais lorsque la polymérisation s'effectue en présence de mélanges de monomères différents, on réalise une copolymérisation qui conduit à des copolymères [11].

La polymérisation peut s'effectuer selon différentes manières : en solution, en masse, en émulsion, en suspension et en micro suspension [10].

### ***B. 2.1. Polymérisations en solution***

Le procédé consiste à ajouter au monomère une certaine quantité de solvant dans lequel le polymère est insoluble. On sépare le produit fini (PVC) par simple filtration. Le procédé en solution est pratiquement abandonné car il conduit à des polymères de poids moléculaires trop bas [12, 13].

### ***B.2.2. Polymérisation en masse***

Ce procédé consiste à polymériser le monomère en absence totale d'eau et d'agent dispersant [10, 12]. Un initiateur organo-soluble est ajouté au monomère (le chlorure de vinyle). Le PVC, insoluble dans son monomère, précipite dans le milieu réactionnel au fur et à mesure de sa formation [11].

Le procédé comporte deux étapes successifs sous pression :

La première étape est la phase de formation des grains de polymère, étape qui conditionne la structure du polymère final [10].

- La deuxième étape, la polymérisation, se poursuit par croissance de grains initiaux [10].
- Le polymère obtenu par le procédé en masse est très pur et la grosseur des particules est assez régulière, environ : 150  $\mu\text{m}$  [12, 13].

### ***B.2.3. Polymérisation en émulsion***

La réaction a lieu en milieu aqueux où le monomère est maintenu en émulsion à l'aide d'agents tensioactifs. La polymérisation (figure I-1) est réalisée au moyen d'un initiateur hydrosoluble et se poursuit à l'intérieur des micelles (agrégats de molécules de tensioactif en milieu alcalin) [10]. Après séchage dans des sécheurs atomiseurs, on obtient des grains de PVC ayant la forme de sphères creuses (céosphères) de faible diamètre (10 à 100 $\mu\text{m}$ ) [11, 13].

L'inconvénient de ce procédé est la pollution du produit, en particulier, par les émulsifiants. Les émulsifiants à caractère basique améliorent la lubrification lors du passage sur les machines de transformation, mais ils influencent la transparence et les propriétés d'isolation électrique de la résine [11, 12].

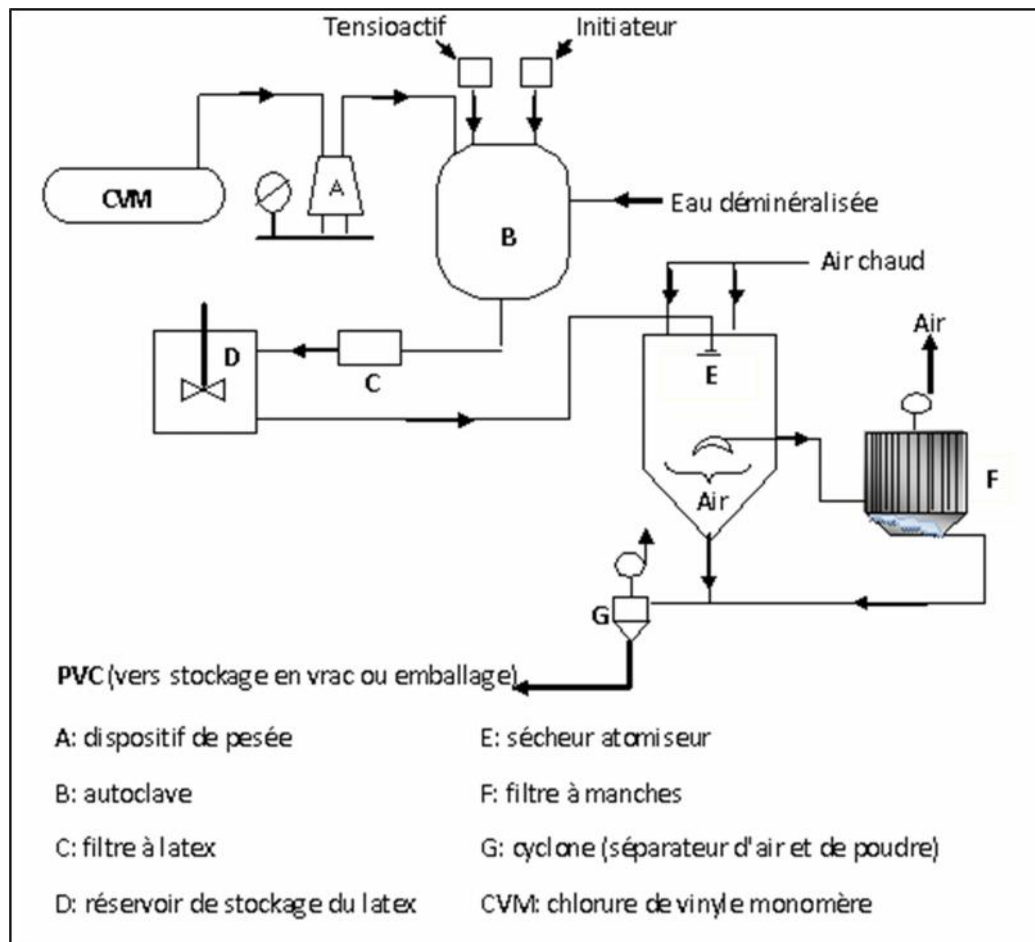


Figure I.1 polymérisation en émulsion du chlorure de vinyle

#### B.2.4. Polymérisation en suspension

Le système réactionnel (monomère + initiateur organo-soluble) est dispersé sous forme de gouttelettes dans un milieu spécifique (eau + colloïde protecteur) (figure I-2). En fin de polymérisation, on obtient des grains de PVC (de diamètre moyen d'environ 120 à 150  $\mu\text{m}$ ) en suspension dans l'eau. Après récupération du monomère non transformé, le PVC est séparé de l'eau, par essorage ou décantation, puis séché et tamisé [11].

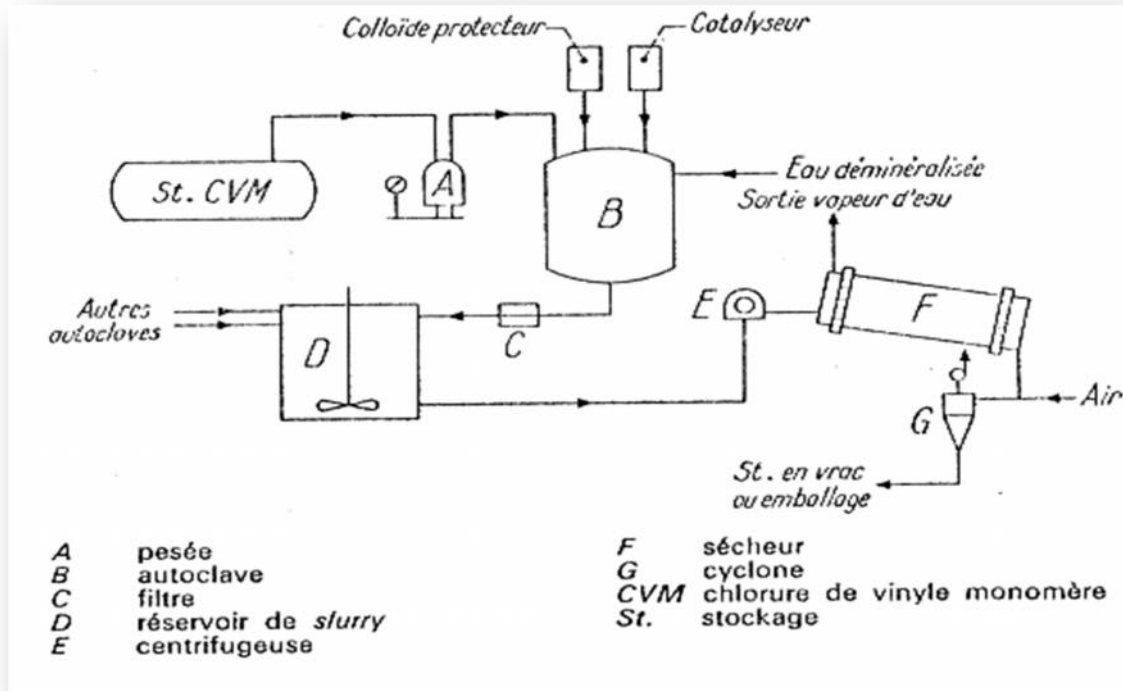


Figure I-2. Polymérisation en suspension du chlorure de vinyle.

### B.2.5. Polymérisation en micro suspension

Une dispersion de monomère, d'eau, d'agent de surface et de catalyseur organosoluble, préparé à froid par un moyen mécanique puissant, est polymérisée à chaud sous agitation lente. On obtient alors des particules de PVC de taille comprise entre 0.2 et 4  $\mu\text{m}$  qui subissent ensuite un traitement et un séchage semblables à ceux du procédé de polymérisation en émulsion [11].

### C. La copolymérisation

La polymérisation simultanée de monomères différents conduits à l'obtention de copolymères. Le plus répandu est poly (chlorure de vinyle/acétate de vinyle) ou VC/VAC, caractérisé par une chaîne linéaire constituée à partir de molécules de chlorure de vinyle et de

molécule d'acétate de vinyle se succédant au hasard pour former un copolymère statistique [12].

Par copolymérisation, on peut aussi obtenir des copolymères greffés (polymère greffés sur une chaîne moléculaire d'une autre nature appelée « tronc»). On peut citer les copolymères chlorure de vinyle greffé sur copolymères éthylène acétate de vinyle (EVA) ou sur polyacrylates ou sur tronc acrylique [12].

#### ***D. La chloration du PVC***

La chloration (par voie sèche ou humide) du PVC constitue plutôt un traitement chimique du poly (chlorure de vinyle). Elle conduit à un type particulier de résines homopolymères à haute teneur en chlore, jusqu'à 69% [12].

L'intérêt du poly (chlorure de vinyle) chloré ou CPVC réside dans l'amélioration de sa résistance thermique. Cette propriété est mise à profit pour la fabrication de:

- tuyaux et raccords pour le transport de fluides chauds utilisés dans les installations de chauffage central.
  
- fibres textiles (chlorofibres).

## ***II.2. Propriétés des résines de PVC***

### ***II.2.1. Les Résines***

Les résines de PVC se présentent sous forme d'une poudre blanche, inodore (sauf pour certains copolymères) et insipide, elles font penser suivant leur répartition granulométrique à de la farine ou à un sable très fin. Pour caractériser avec plus de précision chaque résine et

faciliter aussi le choix des transformateurs, on fait recours à une désignation normalisée (AFNOR et ISO). Dans ce qui suit on va citer quelques caractéristiques de ces résines.

#### ***II.2.1.1. Indice de viscosité***

C'est une grandeur représentative de la masse moléculaire moyenne du polymère, calculée à partir de la mesure de la viscosité relative à 25°C d'une solution de PVC de concentration déterminée (0,5%) dans la cyclohexanone.

Un fort indice de viscosité (ou un fort nombre K) correspond à un PVC de masse moléculaire élevée, généralement plus difficile à mettre en œuvre et dont la transformation exige un apport énergétique plus important. Parallèlement, il en résulte des produits finis à caractéristiques mécaniques améliorées.

#### ***II.2.1.2. Masse volumique***

Cette caractéristique de la résine peut être mesurée soit par écoulement libre, soit par tassement. Elle rend compte du volume réellement occupé par une quantité déterminée de poudre et peut présenter certains rapports avec la coulabilité de la résine, c'est-à-dire sa facilité plus ou moins grande à l'alimentation des machines.

#### ***II.2.2. Propriétés technologiques***

Les compositions à base de PVC peuvent être mises en œuvre par toutes les méthodes de transformation actuellement connues : injection, extrusion, calandrage, etc. ; de plus les produits transformés présentent une bonne aptitude au façonnage et à l'usinage ainsi qu'au collage, au soudage, etc.

### ***II.2.3. Propriétés chimiques***

***II.2.3.1. Résistance aux agents chimiques:*** Le PVC non plastifié possède une résistance remarquable à bon nombre de produits chimiques, (acides, bases, huiles, alcools, hydrocarbures aliphatiques). Par contre, le PVC plastifié est sensible à certains solvants organiques (aromatiques, cétoniques, chlorés).

### ***II.2.4. Propriétés physiques***

Le PVC est un polymère amorphe présentant une très faible cristallinité dont la masse volumique est de :

- 1,4 g/cm<sup>3</sup> (pour les mélanges non plastifiés);
- 1.2 à 1.3 g/ cm<sup>3</sup> (pour les mélanges plastifiés) [17].

### ***II.2.5. Propriétés mécaniques***

Le PVC présente une bonne rigidité à température ambiante ainsi qu'une excellente résistance à l'abrasion. Il présente, par contre, une certaine fragilité à froid, notamment une fragilité au choc à température inférieure à -10 °C [17].

<b>Propriétés</b>	<b>Unités</b>	<b>PVC rigide</b>	<b>PVC souple</b>	<b>PVC choc</b>
Contrainte à la rupture	MPa	50	10-20	60
Allongement à la rupture	%	10-50	200-500	4.5
Résistance à la flexion	MPa	70-80	-	-
Module de traction	MPa	2400	-	2800
Module de flexion	MPa	2000	-	2800
Dureté shore D	-	70-80	20-40	-

***Tableau I-1. Propriétés mécaniques des différents types de PVC [17].***

### **II.2.6. Propriétés électriques**

Le PVC présente de bonnes qualités d'isolement électrique. Les pertes diélectriques restent néanmoins suffisantes pour permettre le soudage par haute fréquence [17]. Le tableau I.2 résume les propriétés électriques du PVC.

<b>Propriétés</b>	<b>Unités</b>	<b>PVC rigide</b>	<b>PVC souple</b>	<b>PVCC</b>
Résistivité transversale	.cm	$10^{16}$	$10^{11}$	$10^{14}$
Permittivité relative (de 50 Hz à $10^5$ Hz)	-	3.4	3 à 5	3.5 à 6
Facteur de pertes diélectriques (de 50Hz à $10^4$ Hz)	-	$70 \cdot 10^{-4}$	0.1 à 0.15	$2 \cdot 10^{-2}$

**Tableau I-2. Propriétés électriques du PVC [17].**

### **II.2.7. Propriétés thermiques**

#### **II.2.7.1 Stabilité thermique**

La molécule de PVC est sensible à l'action de la chaleur, à partir d'un certain niveau. Cette action combinée à celle de l'oxydation et de la lumière peut conduire à un dégagement d'acide chlorhydrique puis à l'apparition d'une teinte jaunâtre, brunâtre. Ce comportement dépend entre autre de la masse moléculaire de la résine et constitue une caractéristique de cette dernière.

La stabilité thermique peut être déterminée suivant des méthodes statiques (action de la chaleur seule) ou dynamiques (action combinée de la chaleur et d'un travail mécanique obtenu par friction entre deux cylindres par exemple). Le critère d'évaluation relatif peut être

celui de la coloration du mélange, de la quantité d'HCl dégagée, repérée au moyen d'indicateurs colorés ou par mesure du pH d'une solution aqueuse où le gaz a été entraîné, etc....

Le PVC présente une température de transition vitreuse entre 75 et 80°C. A température ambiante, il est donc rigide mais devient caoutchouteux au-delà de 90 C° [14].

L'addition de plastifiant diminue la température de transition vitreuse et permet d'avoir un PVC souple à température ambiante. Le tableau (I.3) résume les propriétés thermiques du PVC.

<b>Propriétés</b>	<b>Unités</b>	<b>PVC rigide</b>	<b>PVC souple</b>
Température de fusion	°C	160 à 170	140 à 170
Température de transition vitreuse	°C	75 à 105	- 40
Température de la fragilisation	°C	-	- 30
Température TFC (1.85 MPa) (Température de Fléchissement sous Charge)	°C	60 à 70	-
Température de résistance en continue	°C	10 à 70	35 à 70
Retrait	%	0.1 à 0.5	0.8 à 3
Conductibilité thermique	W / (m.K)	0.16	0.16

**Tableau I-3. Propriétés thermiques du PVC [14].**

### ***II.3.Applications***

Nous examinons ici les produits obtenus par les différentes techniques de mise en œuvre.

#### ***II.3.1. Extrusion***

- Extrusion de tubes rigides pour :
  - transport de fluides divers,
  - canalisations électriques, etc.
- Extrusion de tuyaux souples pour :
  - usages domestiques ou industriels (arrosage, etc.),

- emballages tubulaires (tubes souples).
- gaines pour câbles et fils électriques.
- Extrusion de profilés rigides pour volets, portes, châssis de fenêtres, mains courantes, plinthes, cornières, rails et cache-rails, etc.
- Extrusion de feuilles et plaques rigides pour :
  - Le secteur du bâtiment (toitures, etc.),
  - thermoformage, etc.
- Extrusion de films souples ou semi-rigides pour usages divers(emballages, *par exemple*).

### ***II.3.2. Extrusion- soufflage***

#### ***Extrusion -soufflage de récipients en PVC non plastifié***

Les bouteilles, flacons et corps creux rigides en PVC trouvent un vaste champ d'application, grâce aux caractéristiques suivantes :

- grande légèreté et robustesse ; bonne rigidité même pour des récipients à parois minces ; sécurité d'utilisation, pas de bruit à la manutention ;
- fini de surface très brillant et possibilité d'obtenir une transparence parfaite ;
- bonne résistance à la rayure ;
- ***Extrusion soufflage de films***

L'application principale de cette technique est celle des emballages, tels que les sacs, sachets, gaines, housses, etc.

## ***II.4. Les avantages et les inconvénients du PVC***

### ***II.4.1. Les avantages du PVC***

- rigidité à la température ambiante.
- Excellente résistance à l'abrasion.
- Bonne qualité d'isolation électrique.
- Stabilité dimensionnelle.
- Bonne résistance chimique aux acides, huiles et alcools [15].

### ***II.4.2. Les inconvénients du PVC***

- sensibilité au froid.
- comportement en continu aux hautes températures limité [15].
- dégradation de polymères

### ***III. Les charges***

On désigne sous le nom générale de charge; toute substance inerte minérale ou organique qui ajoutée à un polymère de base permet de modifier de manière sensible les propriétés mécaniques, électriques ou thermiques [11].

La charge consiste en une phase rigide introduite, entre autre, pour l'amélioration des propriétés mécanique. Le renforcement lié à la présence de charges permet d'accroître le domaine d'application du polymère auquel est ajoutée la charge [11].

Ainsi selon les applications et le renforcement souhaité, différents types de charge peuvent être utilisés :

- Très peu renforcâtes : craie naturelle, talc ;
- Semi-renforcâtes : kaolins, silicoaluminates, carbonates de calcium (étanchéité) ;
- Renforcâtes : noir de carbone, silice (pour pneumatique) [16].

#### ***III.1. Caractéristique des charges***

Les paramètres qui permettent de caractériser les charges sont :

- La structure.
- La surface spécifique.
- L'activité chimique de surface.

##### ***III.1.1. La structure***

La structure de la charge se définit selon différentes échelles de taille. La structure primaire de la plupart des charges nanométrique découle du regroupement lors de la synthèse de particules élémentaires sous forme d'agrégat indivisible. Une attraction plus faible existe aussi entre agrégats conduisant à la formation d'une structure secondaire sous forme d'agglomérats. La structure secondaire est destructible sous l'effet d'une action mécanique [16].

##### ***III.1.2. La surface spécifique***

C'est la surface développée de la charge par unité de masse. Plus la taille de la particule est petit plus la surface spécifique est grande. Elle est de 10 à 40 m<sup>2</sup>/g pour les kaolins, de quelques m<sup>2</sup>/g à 150m<sup>2</sup>/g pour le noir de carbone et elle peut atteindre 400 m<sup>2</sup>/g pour certaines silices. Plus la surface spécifique est grande plus le renforcement potentiel est important [16].

### ***III.1.3. L'activité chimique de surface***

Elle permet de contrôler la compatibilité (dispersion et formation d'interactions) entre la charge et la matrice. L'énergie de surface détermine les interactions charge-charge et polymère-charge. Elle comprend deux composantes :

- la composante dispersive correspondant aux interactions entre la matrice et la charge.
- La composante spécifique ou polaire dont dépendent souvent les interactions charge-charge [16].

D'une manière générale, les substances les plus utilisées comme charge dans les matières plastiques doivent d'abord satisfaire à un certain nombre d'exigences énoncées ci-après :

- Mouillabilité : bonne répartition des poudres dans la matrice polymérique ou adhérence des fibres à la résine de base ;
- Uniformité dans la granulométrie ;
- Faible action abrasive sur l'outillage de mise en œuvre ;
- Bas prix de revient sauf pour des applications bien spécifiques [11,17].

Les charges améliorent de nombreuses propriétés que le matériau polymérique ne possède pas ou ne permet pas d'obtenir tout seul. Elles permettent notamment d'obtenir l'un ou plusieurs des effets suivants :

- Augmentation de la rigidité et de la dureté ;
- Régulation de l'expansion thermique et du retrait ;
- Augmentation de la tenue thermique ;
- Mise en œuvre plus facile.

### ***III.2. Classification des charges***

Selon leur origine, les charges peuvent être classées en deux catégories :

- Charges organiques ;
- Charges minérales.

### ***III.2.1. Charges organiques***

Les charges organiques représentent une alternative efficace aux adjuvants des matières plastiques dans de nombreux secteurs tels que l'emballage, les produits domestiques, l'automobile ou l'agroalimentaire. Les principaux avantages liés aux charges organiques sont :

- Bonnes propriétés mécaniques ;
- Coloration naturelle (pigmentation possible) ;
- Mise en forme facilitée à basse température ;
- Faible coût ;
- Meilleur respect de l'environnement.

Parmi les charges organiques les plus utilisées, on peut citer les farines de bois et les fibres végétales.

#### ***III.2.1.1. Farines de bois***

Elles sont obtenues par broyage de bois tendre (sapin, peuplier...) et sont utilisées avec les résines phénoliques et les aminoplastes pour augmenter la résistance au choc, diminuer le retrait au moulage et conférer une meilleure stabilité dimensionnelle aux pièces moulées. Lors de l'extrusion des thermoplastiques comme par exemple le polypropylène et les polyéthylènes, les charges diminuent le gonflement à la sortie de la filière; Elle conserve une bonne adhérence dans la matrice polymérique jusqu'à un taux d'incorporation de 5 % en masse [11].

### ***III.2.2.1. Les argiles***

Ce sont des roches composées principalement de silicates en feuillets (Phyllosilicates) d'Aluminium, plus ou moins hydratés. Les argiles sont les plus abondants des roches sédimentaires (50% des sédiments) et elles sont les constituants principaux des sols.

Formées de particules fines, de l'ordre du nanomètre; elles font l'objet de techniques d'étude et de caractérisation délicates [17].

#### ***III.2.2.1.1. Composition minéralogique des argiles***

##### ***a). Principaux composants des argiles***

- Minéraux argileux (phyllosilicates) dominants.
- Quartz: microquartz d'origine éolienne; jusqu'à 30% de la roche.
- Calcédoine (opale) : forme mal cristallisée et hydratées de la silice; origine organique (plantes, plancton).
- Oxydes et hydroxydes de fer: hématite, goethite.
- Sulfure de fer (pyrite) en milieu réducteur.
- Gibbsite (oxyde d'aluminium) sous climat chaud et humide).
- Carbonates (calcite, dolomite).
- Matière organique (pollens, spores, débris ligneux) [17].

##### ***b). Les minéraux argileux***

Les argiles de types phyllosilicates sont des minéraux de structure lamellaire, les feuillets sont constitués par des couches tétraédriques et par des couches octaédriques. Les tétraèdres de formules  $\text{SiO}_4$  forment des hexagones (voir figures I.3 et I.4).

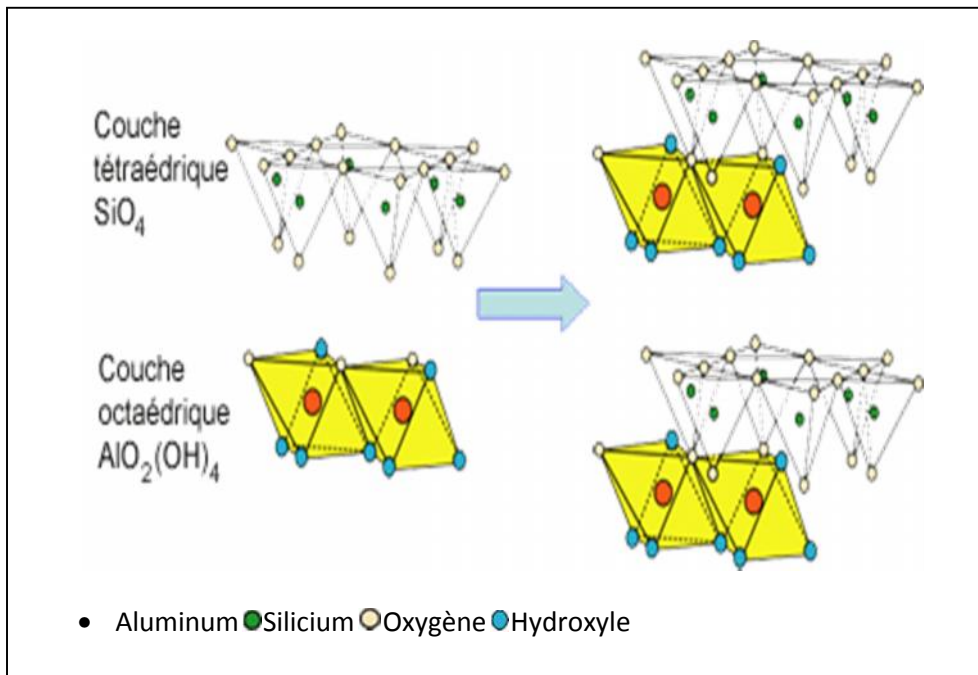


Figure I-3 : structure des phyllosilicates de type 1/1 [11].

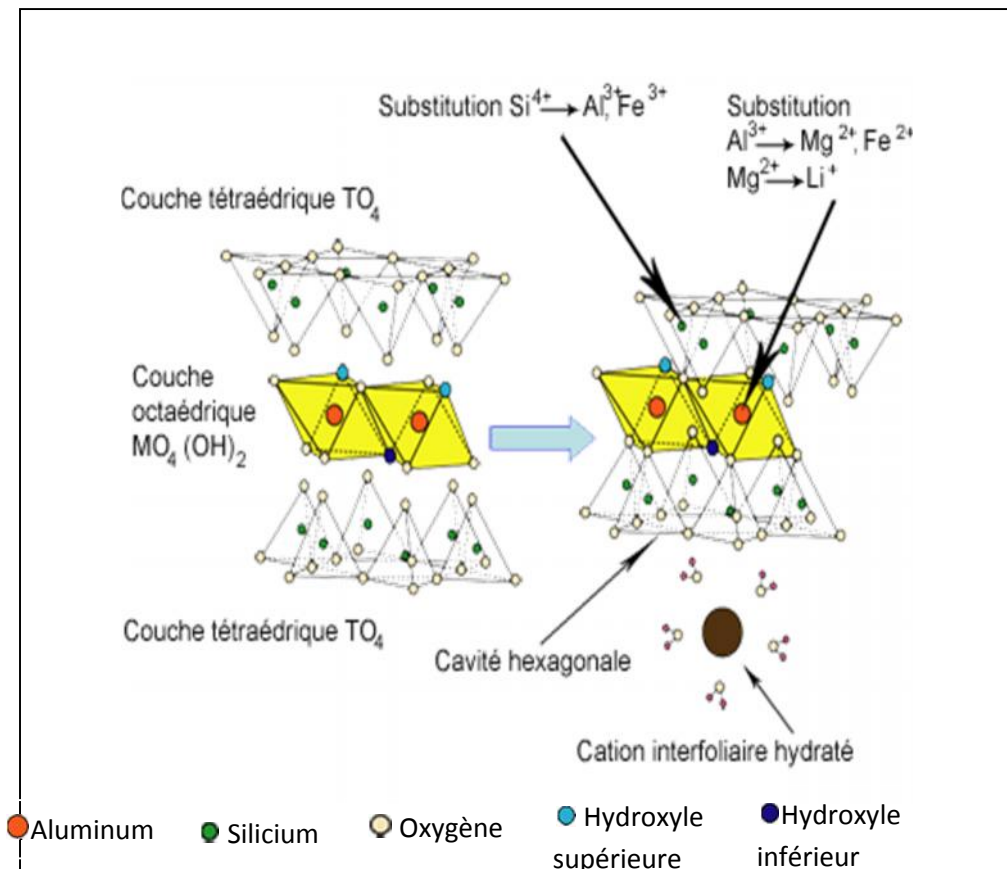


Figure I-4 : structure des phyllosilicates de type 2/1 [11].

### ***III.2.2.1.2 Critères de classification***

Les principaux critères de classification sont basés sur les paramètres suivants :

- la combinaison de feuillets ;
- le type de cations dans l'octaèdre et le tétraèdre ;
- la charge de la couche ;
- la nature des espèces dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau, ...).

### ***III.2.2.1.3. Classification des argiles***

Il existe plusieurs classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur du feuillet [17]:

- ***Minéraux 1/1 à une épaisseur (7 Å)*** : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (T/O ou 1/1).
- ***Minéraux 2/1 à une épaisseur (10 Å)*** : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique (T/O/T ou 2/1).
- ***Minéraux 2/1 à une épaisseur (14 Å)***: Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillet T/O/T et de couches octaédriques interfoliaires. Le feuillet octaédrique est constitué de 2 plans d'hydroxyle ou d'oxygène .

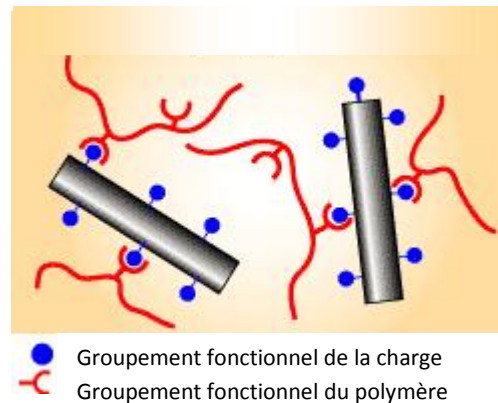
### ***III.2.2.2. UTILISATION ET INTERET DES ARGILES***

Les argiles possèdent un intérêt économique très important du fait que ces matériaux sont utilisés comme matières pour la fabrication de divers produits, parmi lesquels on peut citer :

- Le ciment (avec le calcaire).
- Les céramiques : poteries, brique, tuiles.
- Produits pharmaceutiques et les produits cosmétique : excipient neutre, absorbant.
- Les pigments ocre (argiles + oxydes de fer).
- Des chercheurs en science des matériaux travaillent sur l'incorporation d'argiles dans des polymères. Les plaquettes d'argiles peuvent produire un renforcement (déviation des fissures dans les polymères «choc», c'est-à-dire devant résister aux chocs). Par ailleurs, elles peuvent gêner la diffusion de gaz combustibles issus de la combustion lors d'un feu, améliorant ainsi la résistance à l'inflammation du polymère [17].

### III.3. Agents de couplage

Les agents de couplages sont des produits utilisés pour créer des ponts moléculaires situés à l'interface de deux substrats qui sont, à titre d'exemple, une charge inorganique et une matrice polymérique, comme il est montré dans la figure I.5 suivante :



**Figure I.5 : interaction entre polymère et charge superficiellement traitée par un agent de couplage [11].**

Le traitement de surface de l'argile par des agents de couplage facilite leur dispersion dans la matrice polymérique et crée une grande force d'interaction entre la charge et les polymères. A titre d'exemple, on peut citer : le polychlorure de vinyle chargé par l'argile traitée par un agent de couplage [19]. L'incorporation d'une charge superficiellement modifiée par un agent de couplage améliore les propriétés mécaniques de polymère.

Parmi les agents de couplage connus pour traiter la surface de l'argile, il y a les organotitanates, les aluminates, les zirconates et les organosilanes et les sels d'ammonium organiques [19].

Les agents de couplage les plus efficaces sont les sels d'ammonium organiques (surfactants), les organosilanes et les organotitanates à cause de leur dispersion facile dans les mélanges polymère – charge et ils ont une bonne résistance aux produits chimiques. Les agents de couplage à base de silane améliorent à la fois les propriétés rhéologiques et mécaniques des polymères [19].

#### III.3.1. Organotitanates

Les organotitanates sont des agents de couplage très particuliers dans la mesure où leur réaction de l'interface inorganique (charge) se traduit par la formation sur celle-ci de couches

mono-moléculaires à l'interface, ainsi que la structure chimique du titanate qui modifie l'énergie de surface du substrat. La figure (I-6) représente la formation d'une couche de titanate mono moléculaire (formé par le mécanisme de réaction alcoolysé) à la surface de la charge [20].

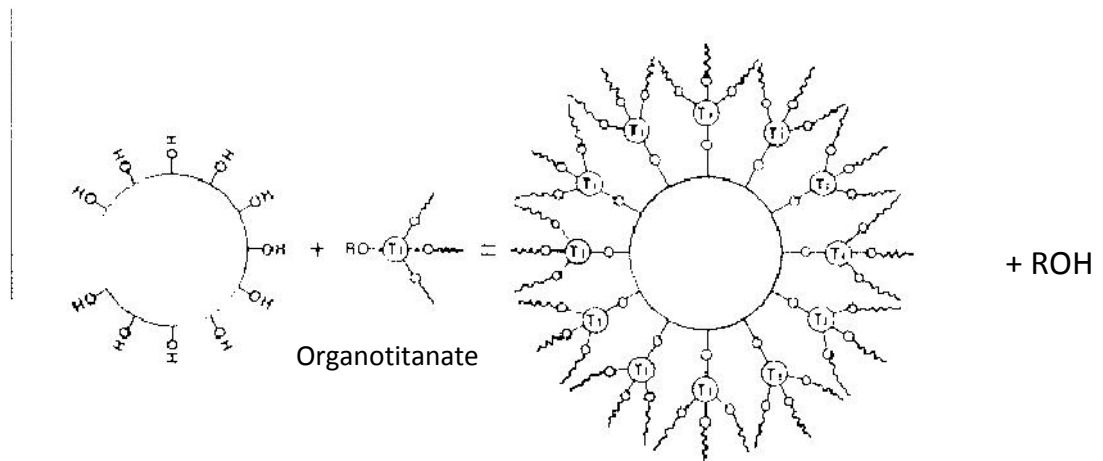


Figure I.6: Modification superficielle d'une charge inorganique par un organotitanate [20]

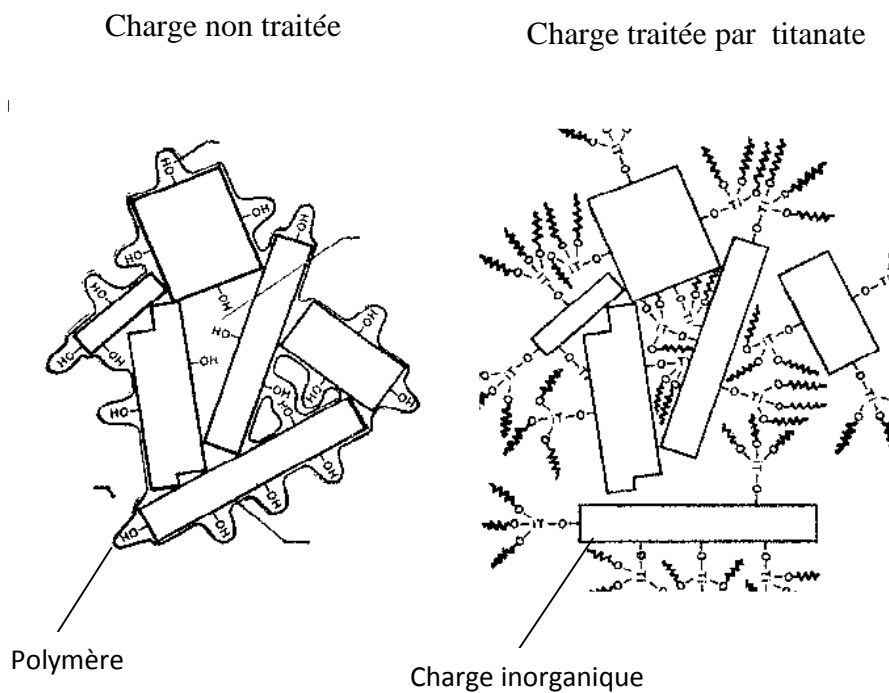
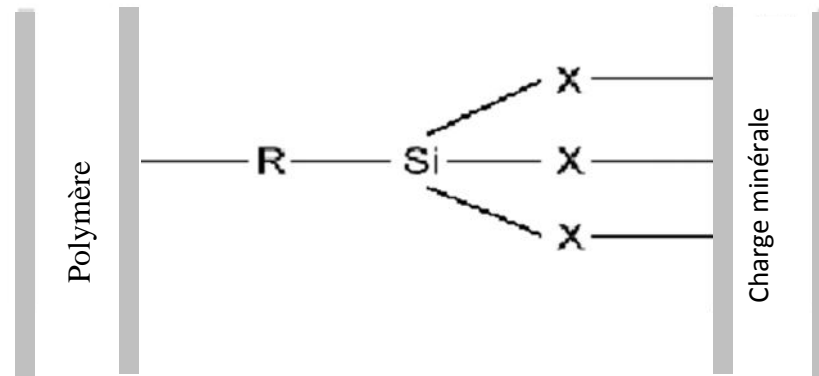


Figure I.7 : Effet de l'agent de couplage sur la dispersion de la charge dans le polymère [22].

### III.3.2. Les organosilanes

Les silanes possèdent un très bon pouvoir de liaisons entre le polymère organique et les charges inorganiques, comme il est illustré dans le schéma de la Figure I.8.



**Figure I.8 : interaction interfaciale entre une charge minérale traitée par un organosilane et un polymère [21].**

L'organosilane a une structure tel que le silicium est le centre de la molécule (d'organosilane) qui contient un groupement fonctionnel organique (R), (R : Vinyle, Amine, Chlore, Epoxyde, Mercaptan, etc. ...), avec un deuxième groupement fonctionnel (X), qui peut être un méthoxyde, un époxyde... etc.

Le groupement fonctionnel (R), réagit avec la résine organique tel que le polymère et les groupements fonctionnels (X) attachent la charge minérale et ceci pour réaliser un effet de couplage polymère–charge. En conséquence les silanes améliorent les propriétés mécaniques [20].

#### ***IV. Les nanocomposites***

Les nanocomposites polymères (NCP) sont une famille de polymères renforcés contenant de faibles quantités de particules d'argile (moins de 6 % en poids) ayant des formes de feuillets d'épaisseur égale à un nanomètre [22].

Le matériau composite est un assemblage d'au moins deux matériaux non miscibles (mais ayant une forte capacité d'adhésion). Le nouveau matériau ainsi constitué possède des propriétés que les éléments seuls ne possèdent pas.

Par rapport aux composites conventionnels, ces matériaux présentent des améliorations quant à leurs propriétés mécaniques, thermiques, électriques et barrières. En outre, ils peuvent réduire de manière importante le niveau d'inflammabilité et conserver la transparence de la matrice polymère [22].

#### ***IV.1. Les Matériaux Composites***

Il existe différentes familles de matériaux : les métaux, les plastiques, les céramiques, etc. Le principal intérêt de l'utilisation des composites provient de leur excellentes caractéristiques spécifiques à savoir : rigidité élevée et faible densité. Parmi les composites, on distingue deux types : la composite grande diffusion (GD) et la composite haute performance (HP) [22].

##### ***❖ Les composites grandes diffusions (GD)***

Les composites grandes diffusions représentent 95% des composites utilisés. Ce sont en général des plastiques armés ou des plastiques renforcés, le taux de renfort avoisinant 30%. Dans 90% des cas, l'anisotropie n'existe pas ou n'est pas maîtrisée car les renforts sont des fibres courtes. Les principaux constituants de bases sont les résines polyesters (95% des résines thermodurcissables) avec des fibres de verre (plus de 99 % des renforts utilisés) [23].

##### ***❖ Les composites hautes performances (HP)***

Les composites hautes performances, principalement utilisés dans l'aéronautique sont d'un coût élevé. Les renforts sont plutôt des fibres longues. Le taux de renfort est supérieur à 50%, et ce sont les renforts qui influent sur le coût. Les propriétés mécaniques (résistance mécanique et rigidité) sont largement supérieures à celles des métaux, contrairement aux composites grandes diffusions [23].

### IV.1 .1. Les composants des Matériaux Composites

Un matériau composite est constitué d'une ossature appelée renfort qui assure la tenue mécanique et d'une protection appelée matrice qui est généralement une matière plastique (résine thermoplastique ou thermodurcissable) et qui assure la cohésion de la structure et la transmission des efforts vers le renfort [23].

- **Les Renforts**

Le renfort est le squelette supportant les efforts mécaniques. Il peut se présenter sous de nombreuses formes : fibres courtes ou fibres continues (tissus ou textures multidirectionnelles) en fonction de l'application envisagée. Les fibres possèdent généralement une bonne résistance à la traction mais une résistance à la compression faible.

La figure I-9 représente les différents types de renforts utilisés pour la fabrication de matériaux composites [23].

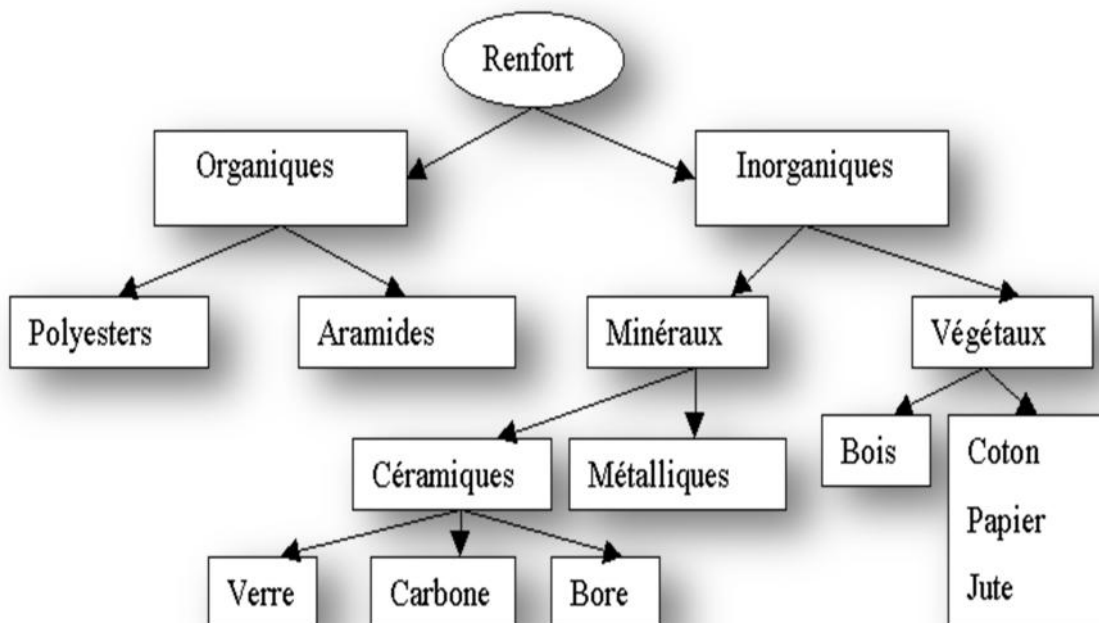


Figure I -9. Représentation des principaux matériaux de renfort [23].

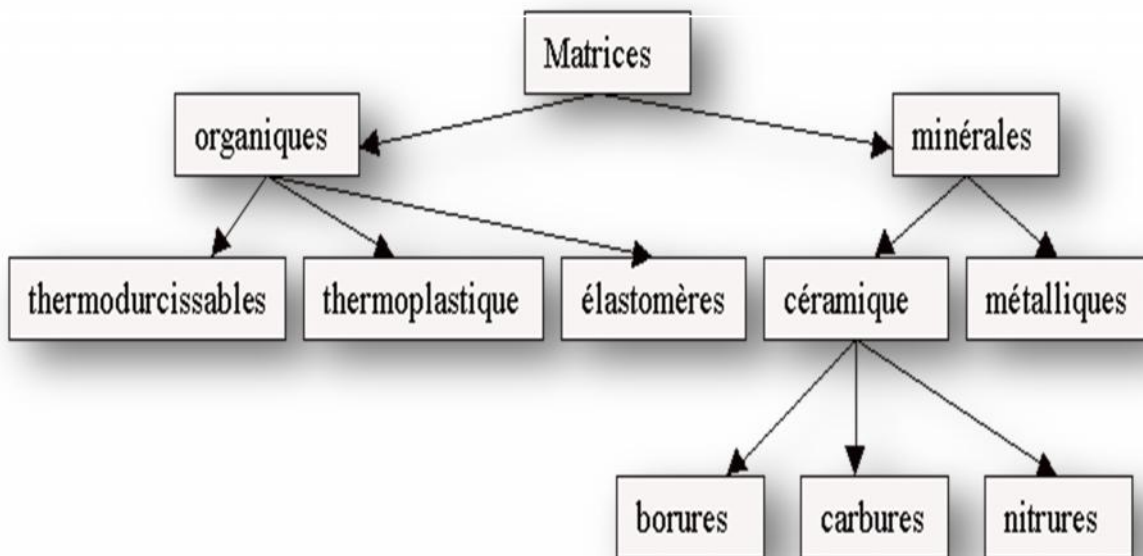
• **La Matrice**

La matrice permet de lier les fibres de renforts, de répartir les contraintes, d'apporter la tenue chimique de la structure et de donner la forme désirée au produit final [24].

Il existe un grand nombre de matériaux composites que l'on classe généralement en trois familles en fonction de la nature de la matrice :

- Les composites à matrices organiques (CMO) qui constituent, de loin, les volumes les plus importants aujourd'hui à l'échelle industrielle.
- Les composites à matrices céramiques (CMC) réservés aux applications de très haute technicité et travaillant à haute température.
- Les composites à matrices métalliques (CMM), dans ce cas le matériau composite est constitué d'une matrice métallique (par ex. aluminium, magnésium, zinc, nickel,...) [23].

La figure I -10 résume les différentes matrices utilisées pour la fabrication de matériaux composites.



*Figure I -10: présentation des différentes familles de matrice utilisée [23].*

## ***IV.2.CLASSIFICATIONS DES NANOCOMPOSITES***

### ***IV.2.1.Classification des nanocomposites suivant la matrice***

On peut appliquer la classification classique des composites suivant la nature de la matrice, dans l'ordre croissant de la température d'utilisation. Les matériaux composites à matrice organique ne peuvent être utilisés que dans un domaine de températures ne dépassant pas 200 à 300 °C, alors que les autres types de composites sont utilisés au-delà : jusqu'à 600 °C pour une matrice métallique et jusqu'à 1000 °C pour une matrice céramique [24].

Les composites à matrice polymère sont sûrement les plus développés du fait de l'importance commerciale de ces derniers et de la maîtrise (coût et savoir-faire) de nombreux processus de fabrication [24].

### ***IV.2.2.Classification des nanocomposites suivant les types de renforts ou charges***

#### ***IV.2.2.1.Les nanoparticules***

Une nanoparticule est un assemblage de quelques centaines à quelques milliers d'atomes, conduisant à un objet dont au moins l'une de ses dimensions est de taille nanométrique (1 à 100 nm)[24].

Les premières nanoparticules ont été utilisées il y a plus de cent ans. Les améliorations et les nouvelles méthodes mises au point visent à obtenir un meilleur contrôle de leur taille, de leur morphologie et de leurs propriétés de surface.

#### ***IV.2.2.2.Les nano tubes***

Le nanotube est une structure cristalline particulière, de forme tubulaire, creuse et close, composée d'atomes disposés régulièrement en pentagones, hexagones et/ou heptagones, obtenue à partir de certains matériaux, en particulier le carbone et le nitrure de bore [24].

Ils ont un diamètre inférieur à 100 nm et un rapport longueur/diamètre d'au moins 100. La dispersion des nanotubes dans le polymère est essentielle pour obtenir les propriétés désirées. L'ajout de ces derniers dans la matrice peut augmenter la viscosité du polymère [24].

#### ***IV.2.2.3. Les nano feuillets***

Ce sont des matériaux constitués de couches d'épaisseur de l'ordre du nanomètre et avec un rapport de forme dans les deux autres dimensions d'au moins 25. Parmi ce type de matériaux, les argiles sont peut-être les plus connues car elles sont naturelles donc faciles à extraire. Leur structure a été étudiée et déterminée il y a de nombreuses années. Chaque couche est constituée de deux feuilles de silice chargées négativement et d'un vide entre celles-ci appelé galerie qui contient des cations inorganiques pour équilibrer les charges et maintenir les couches de silice ensemble. Pour que ces structures soient utilisées pour des nanocomposites, il faut séparer les différentes couches [25].

### ***IV.3. Structure des nanocomposites***

Ils existent trois types de nanocomposites pouvant être obtenus avec des argiles dans une matrice polymère (figure I.11) :

#### ***IV.3.1. Microcomposite (ou composite conventionnel)***

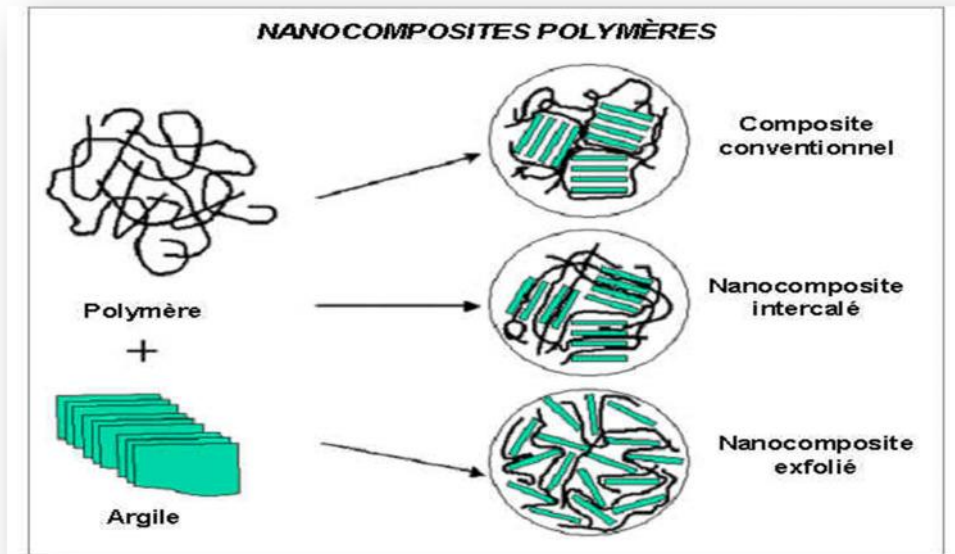
Le polymère n'est pas intercalé entre les couches de silice. Les phases sont séparées et on retrouve les propriétés des composites classiques [25].

#### ***IV.3.2. Nanocomposite intercalé***

Une (ou parfois plusieurs) chaîne polymère est intercalée entre les couches de silice. Le résultat est une structure relativement ordonnée avec une alternance de couches polymères et inorganiques [25].

#### ***IV.3.3. Nanocomposite exfolié***

Ce sont des structures délaminiées où les couches de silice sont complètement et uniformément réparties dans la matrice polymère. La délamination a pour effet de maximiser les interactions polymère/argile augmentant considérablement la surface de contact et créant les propriétés spécifiques de ce type de nanocomposites [25].



*Figure I.11 représentation des trois états morphologique d'un nanocomposites Chargé d'une argile montmorillonite [23].*

#### **IV.4. PROCÉDE DE FABRICATION DES NANOCOMPOSITES**

La fabrication de nanocomposites utilisant des argiles se fait en deux étapes :

- ❖ Modification des lamelles ou feuillets d'argile pour les rendre compatibles avec les polymères. Les argiles sont généralement hydrophiles et naturellement incompatibles avec la plupart des polymères. L'étape préalable consiste donc en une altération de la polarité .insérant un cation de taille plus importante, la distance entre les deux couches de silice augmente, ainsi que le caractère hydrophobe de l'argile [25].
- ❖ Intercalation de l'argile modifiée avec le polymère : le polymère peut être incorporé dans l'inter-couche soit sous forme de polymère ou de monomères qui polymériseront (in-situ) pour aboutir au nanocomposite final [25].

#### **IV.5. Techniques de caractérisation des nanocomposites**

Ces techniques portent sur la caractérisation du comportement de nanocomposite en fonction de leur composition [24].

Les propriétés suivantes sont examinées :

- ❖ Rhéologiques.
- ❖ Thermiques (enthalpie, chaleur, cinétique de cristallisation).

- ❖ Thermodynamiques (équation d'état, perméabilité aux gaz).
- ❖ Comportement mécanique a court et a long terme (contrainte-déformation, fatigue-endurance, comportement a la rupture).
- ❖ Caractérisation des effets des conditions temps, température, pression pendant la mise en forme sur microstructure (orientation, distribution et interaction des nano-feuillets d'argiles) [23].
- ❖ La caractérisation microstructurale est essentielle pour la compréhension des relations entre la structure et les propriétés des nano composite. Plusieurs techniques sont utilisées aujourd'hui pour la caractérisation de ces matériaux :
  - ✓ La microscopie électronique a balayage (MEB) : elle n'a qu'une faible résolution... (quelques nanomètres) mais elle est bien adaptée aux études de surface, a l'examen de fractures par exemple. Elle peut aussi être couplée à une analyse élémentaire [24].
  - ✓ La microscopie électronique a transmission (MET) : elle offre une résolution jusqu'à 0.2 nm et permet, entre autres, d'observer directement les feuillets et leur orientation [24].
  - ✓ La diffraction des rayons X : elle permet de mesurer des distances inter-réticulaires. Cette technique est utilisée pour caractériser le taux d'exfoliation, les structures cristallines, et avoir une estimation de l'épaisseur des plaquettes [24].

#### ***IV.6. Les applications des nanocomposites***

Même si les nanocomposites sont très présents au niveau de la recherche, peu sont déjà viables commercialement. Cependant, certaines applications accélèrent la transition notamment vers le domaine de l'automobile, l'emballage (« packaging ») ou la tenue au feu. La plupart de ces applications concernent les matériaux à matrice polymère puisque les procédés de fabrication sont largement maîtrisés et à faible coût.

##### ***IV.6.1. Propriété structurale***

Les nanocomposites ont trouvé un écho très favorable auprès de constructeurs automobiles. Toyota a été l'un des pionniers dans l'utilisation des nanocomposites dans le domaine automobile. L'introduction de ces matériaux ne s'est limitée qu'à des pièces particulières: courroies de distribution (Toyota), capot de moteur (Mitsubishi Motors)...

Début 2002, Général Motors Corps a franchi le pas de la recherche à la production et depuis poursuit son effort pour incorporer les nanocomposites dans des produits de grandes production. La première application est l'utilisation d'un polymère chargé par des nanoparticules d'argile pour la réalisation de marchepieds (modèles GMC Safari et Chevrolet

Astro) en 2002 [10].

Général Motors Corps a utilisé des nanocomposites sur les baguettes de protection latérale de l'une de ses voitures les plus vendues (Chevrolet Impala, modèle 2004) [11].

#### ***IV.6.2. Propriété barrière***

L'incorporation de petites quantités d'argile augmente les propriétés barrière vis-à-vis de l'eau et des gaz. En effet, les lamelles de silicate que l'on retrouve dans la structure des argiles sont imperméables à l'eau et aux gaz. Ainsi, elles augmentent la distance à parcourir pour les molécules qui diffusent. La quantité d'argile incorporée dans les polymères et le rapport de forme des renforts contribuent à l'amélioration des propriétés barrière [12].

#### ***IV.6.3. Réduction de l'inflammabilité***

Les nanocomposites silicate-polymère présentent des propriétés améliorées tant au niveau de la stabilité thermique que de l'inflammabilité. Ces améliorations apparaissent pour des taux de charge très inférieurs à ceux rencontrés avec les matériaux classiques grâce à la formation d'une couche superficielle carbonisée. 2 % d'argile dans le polychlorure de vinyle (PVC) diminuent substantiellement le potentiel calorifique, tout en maintenant voire améliorant les autres propriétés du matériau [25].

#### ***IV.6.4. Amélioration de la conductivité***

Les nanotubes de carbone peuvent servir de renforts conducteurs pour dissiper l'électricité statique dans des équipements de fabrication de disques durs ou de semi-conducteurs. Ils peuvent également être insérés dans des pièces automobiles plastiques pour les rendre conductrices et permettre de les peindre en utilisant leurs propriétés électrostatiques [25].



*Partie  
expérimentale*

---

---

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

### *I- DESCRIPTION DU PROTOCOLE EXPERIMENTAL*

#### *I-1- But du travail*

Le but de ce travail est de déterminer, le pourcentage d'argile qui optimise les propriétés physiques du PVC dans l'intervalle : [ 1% , 7% ] .

#### *I-2 Synthèse du matériau composite*

##### *I-2-1 Les produits utilisés*

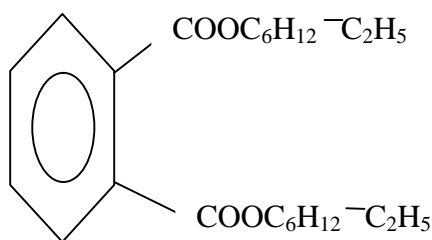
###### *a) Le polychlorure de vinyle (PVC)*

- Le nom chimique : polychlorure de vinyle.
- Le type de polymère : thermoplastique.
- La structure : linéaire.
- La forme : poudre.
- La couleur : blanche.
- La température de fusion varie de 140 à 170 °C.

###### *b) Plastifiant*

Les plastifiants sont des produits organiques à haut point d'ébullition, ils se présentent sous forme de liquides plus ou moins visqueux, comme l'acide phtalique et le diéthylhexylphtalate (DEHP), mieux connu sous le nom DOP (dioctylphtalate). Ils sont ajoutés à la résine à des taux variables pour, d'une part, faciliter la capacité de traitement du produit en cours d'élaboration et, d'autre part, conférer une souplesse permanente au produit fini.

La formule du DOP est comme suit :



Le tableau suivant résumée les caractéristiques du DOP :

Caractéristique	Valeur
Masse volumique à 20 °C (g/cm <sup>3</sup> )	0.982 - 0.986
Indice de réfraction	1.436 - 1.483
Translucidité (échelle d'iode coloré)	Max 2
Point d'inflammation (°C)	195
Point de congélation (°C)	< - 45
Coefficient de saponification (mg KOH/g)	< 283

**Tableau II-1 les caractéristiques du DOP[10]**

### c) Stabilisant

Ces produits sont destinés à prévenir les effets néfastes de la chaleur, de la lumière et de l'oxygène, sur la macromolécule. Les actions des stabilisant sont celles des fonctions chimiques (phénoliques, amines,...) présentes dans leurs molécules, mais la structure moléculaire plus ou moins complexe qui les porte influe sur leur efficacité en jouant sur la fusibilité, la compatibilité, la diffusibilité et l'extractibilité du stabilisant.

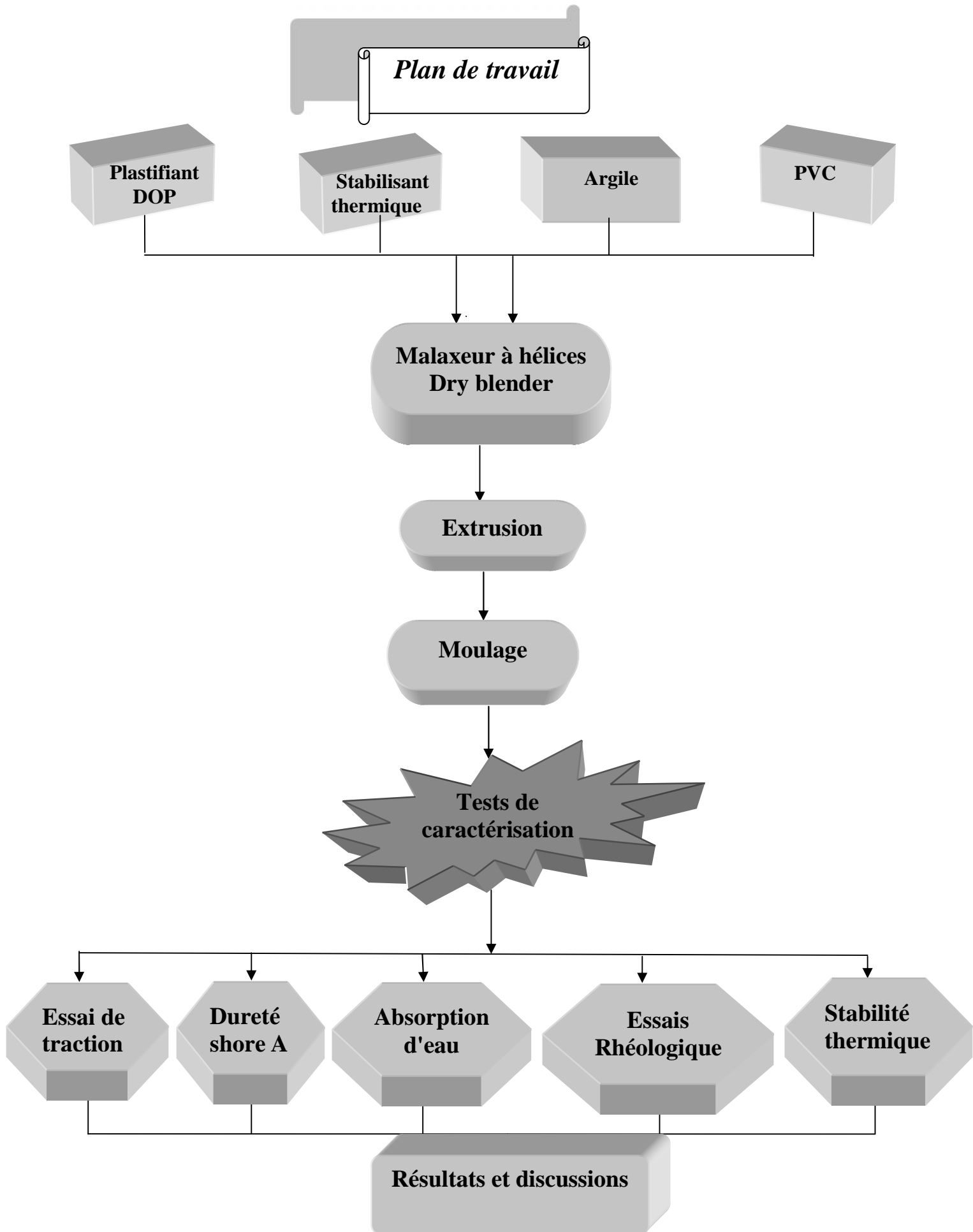
*d) Les charges**d.1) Argile*

- Fabricant : société Bentone sud (France).
- Elle est organo-modifiée.
- Le nom commercial est : BENTONE 38.

Les spécifications physico-chimiques de l'argile utilisée sont résumées dans le tableau suivant :

Spécification	Indication
Composition	Dérivée organique d'une montmorillonite magnésienne
Poids spécifique ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	1.8
Densité non tassée	< 0.45
Teneur en Eau	< 3 %
Finesse : refus au tamis AFNOR 20 (maille de 80 $\mu\text{m}$ )	< 5 %
Dimensions des particules de produits convenablement dispersés	Épaisseur : 0.002 - 0.004 $\mu\text{m}$ Autres dimensions : 0.05 - 1 $\mu\text{m}$

**Tableau II-2. Les spécifications physico-chimiques d'argile utilisée[10].**



**I-2-2 la préparation des mélanges**

On a préparé les mélanges de différents pourcentages d'argile (pourcentages en poids); Le poids de chaque mélange est : 4 Kg.

Le tableau suivant résume les formulations utilisées :

Le mélange	Pourcentage de l'argile	La masse de l'argile (g)	la masse de polychlorure de vinyle (g)	la masse de stabilisant (g)	la masse de plastifiant (g)	Poids de mélange (g)
1	0 %	0	2120	80	1800	4000
2	2 %	80	2060	80	1800	4000
3	4 %	160	1980	80	1800	4000
4	6 %	240	1900	80	1800	4000

Le mélange dans le tableau calculé par le taux massique.

Les étapes de préparation des mélanges sont comme suit :

**a- Mélangeage**

La préparation des mélanges à base de résine PVC est réalisée par mélangeage de chaque formulation à l'état de poudre. Le plastifiant, sous forme liquide, est ajouté au cours du mélangeage des autres ingrédients.

**a-1-Appareil utilisé pour le mélangeage**

- Pour mélanger les ingrédients de chaque formulation on a utilisé un mélangeur à hélices pour poudres sèches (« Dry blender »). Le mélangeur que nous avons utilisé possède le symbole (MSH 25), son fabricant est «VEM Alimentation» (voir figure II.1).



*Figure II.1 : mélangeur à hélices pour poudres sèches (dry blender).*

### *a-2-Mode opératoire*

L'utilisation du mélangeur commence toujours par son nettoyage préalable. Ensuite, tous les constituants de la formulation sont versés dans la cuve, à l'exception du plastifiant qui ne sera ajouté au mélangeur que lorsque la température a atteint 40 °C, sachant que durant toute l'opération la vitesse du mélangeur égale à 3000 tr/min.

Quand la température atteint 65°C, le mélangeage est terminé et on arrête le fonctionnement du mélangeur. Ensuite, on passe à la phase de refroidissement qui s'achève à une température de 40 °C et à une vitesse de 750 tr/min.

### *b- Extrusion*

L'extrusion a pour rôle la transformation des matières thermoplastiques en profilés continus. L'appareil qui sert à réaliser cette transformation s'appelle "extrudeuse" ou "boudineuse". Il en existe plusieurs types : extrudeuse mono vis, double vis ou multi vis.

***b-1-Appareil***

- L'extrudeuse que nous avons utilisée est du type mono vis de marque : PLE 330, son fabricant est «SCHWABENTHAN» (voir figure II.2).

Les caractéristiques de la vis de l'extrudeuse sont :

- La longueur de la vis est :  $L = 42$  cm.
- Le diamètre de la vis est :  $d = 20.09$  mm.
- L'épaisseur du filet est :  $e = 5.4$  mm.
- Le pas entre deux filets est :  $p = 15$  mm.



***Figure II.2 : photographie de l'extrudeuse utilisée.***

***b-2- Mode opératoire***

L'utilisation de l'extrudeuse commence d'abord par le nettoyage préalable de celle-ci par le polyéthylène (B24) ou bien (B21).

Au cours de l'extrusion de la formulation, on introduit progressivement le mélange dans l'extrudeuse par l'intermédiaire de la trémie. Durant l'extrusion de chaque formulation on a utilisé les conditions suivantes :

- les températures des trois zones de l'extrudeuse (accumulation, pompage et extrusion) ont été réglées à 140 °C ;
- la vitesse de rotation de la vis a été réglée à 35 tours/min.

À la sortie de l'extrudeuse le mélange se présente alors sous forme de bandes

### ***c- Le moulage par pression***

La méthode du moulage par pression consiste à presser directement la matière dans l'empreinte d'un moule à chaud. Le matériel de moulage utilisé est la presse hydraulique, qui doit être chauffée à une température qui dépend de la matière moulée, laquelle se ramollit sous l'action de la chaleur. L'objectif du moulage est d'obtenir, pour chaque mélange, des plaques à partir desquelles seront découpées des éprouvettes qui seront utilisées pour les essais mécaniques.

#### ***c-1-Appareil utilisé***

- La presse que nous avons utilisée est de type «POLYSTAT 300S », son fabricant est : «SCHWABENTHAN» (voir figure II.3).



***Figure II.3 : photographie de la presse utilisée.***

***c-2- Mode opératoire***

Pour préparer les plaques il faut, au préalable, couper les bandes extrudées sous formes de petits morceaux, puis on place ceux-ci dans le moule (le moule à une forme circulaire).

- Les plaques de 2 mm nécessitent une masse de 50 g pour chaque mélange.

On allume la presse et on la laisse en état de préchauffage jusqu'à ce que sa température atteigne 140 °C.

Puis on met le moule dans la presse (entre les deux plateaux) sous les conditions suivantes :

- ❖ La température de la presse est égale à 140 °C.
- ❖ Le temps de préchauffage est égal à 08 min.
- ❖ La pression exercée sur le moule est de 300 bars pendant 5 minutes.

Après avoir retiré la plaque de la presse, on la laisse refroidir à l'air libre.

***II. LES TESTS DE CARACTERISATION******II.1. Les essais mécaniques******II.1.1. Essai de traction***

L'essai consiste à évaluer, entre autres, la résistance à la traction et l'allongement à la rupture d'une éprouvette normalisée.

**a- Appareil de traction**

L'appareil utilisé est de type Z 100, son fabricant est : «Zwick Roell» (voir figure II.4).  
La vitesse de déformation a été réglée à 100 mm/min.



*Figure II.4 : photographie de la machine de traction utilisée.*

**b- Préparation des éprouvettes**

La préparation des éprouvettes a été effectuée selon la procédure suivante :

- Découpages des éprouvettes selon la norme VE501 (voir figure II.5) à l'aide d'une découpeuse ou cisaille (voir figure II.6).
- Mesurer l'épaisseur des éprouvettes, à l'aide d'un pied à coulisse, en trois points entre les repères tracés pour l'essai de traction. L'épaisseur à considérer est alors la moyenne des trois valeurs mesurées.
- Calcul de la section de chaque éprouvette à partir de la formule suivante :

$$S = L * E$$

Telle que :

**S** : section de l'éprouvette en mm<sup>2</sup>

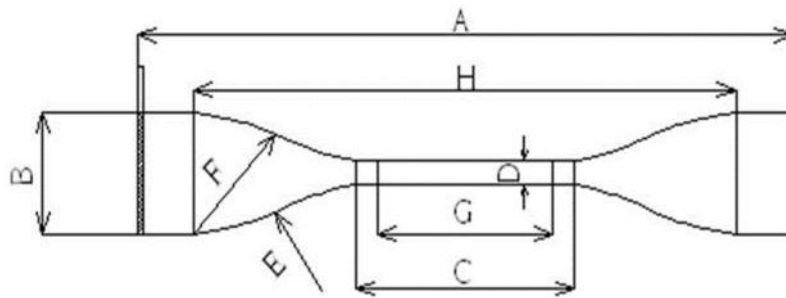
**L** : largeur de l'éprouvette en mm (b = 4 mm).

**E** : épaisseur de l'éprouvette en mm.

L'essai de traction permet d'obtenir la courbe  $\sigma = f(\epsilon)$ .

$\sigma = F/S$  = contrainte appliquée à l'éprouvette ( $N/m^2$ ).

F : est la force appliquée à l'éprouvette (N).



**Figure II. 5 : schéma d'une éprouvette pour essai de traction découpée selon la norme VE501.**

A : longueur totale minimale	75.00 mm
B : largeur des extrémités	12.50 mm
C : longueur de la partie calibrée	25.00 mm
D : largeur de la partie calibrée	4.00 mm
E : petit rayon	8.00 mm
F : grand rayon	12.50 mm
G : distance entre les lignes de référence	20.00 mm
H : distance initiale entre mâchoires	62.5 mm



*Figure II.6 photographie de la découpeuse utilisée.*

### *c- procédure d'essai*

- On place l'éprouvette entre les deux mâchoires de la machine de traction.
- On fait entrer la valeur de l'épaisseur de l'éprouvette dans le logiciel qui supervise la machine de traction.
- On observe que la longueur de l'éprouvette augmente et après un certain temps l'éprouvette est rompue.
- Au même temps la machine indique la valeur de l'allongement ( $\epsilon$ ) et la résistance maximale.
- La vitesse de traction est égale à 100 mm/min.
- L'essai se fait à la température ambiante (25°C).
- Pour chaque mélange on utilise trois éprouvettes et on prend les valeurs moyennes de l'allongement et de la résistance maximale.

## *II.2. propriétés physiques*

Pour la caractérisation des propriétés physiques de notre matériau composite, on s'est limité seulement à l'absorption d'eau.

### II.2.1. Absorption d'eau

L'eau peut avoir une action néfaste sur les caractéristiques générales des matériaux composites à matrice polymère (propriétés électriques, propriétés à long terme, etc...).

Ces caractéristiques se dégradent avec l'augmentation de la quantité d'eau absorbée par le matériau.

#### a. Appareillage de contrôle utilisé

- Balance électronique de précision :
  - de type XB220A ; (voir figure II.7).
  - son fabricant est «PRECIAMOLEN».
  - la masse maximale pouvant être pesée est 220g.
  - la masse minimale pouvant être pesée est 0.001g.
- Récipient (cristallisoir) ouvert à l'atmosphère pour contenir les échantillons.



*Figure II.7 : photographie de la balance électronique de précision utilisée.*

### ***b. Procédure d'essai d'absorption d'eau***

L'essai se réalise selon les étapes suivantes :

- Préparation de trois échantillons de chaque mélange.
- déterminer leur poids initial à l'aide d'une balance de précision.
- placer les échantillons dans un grand récipient rempli d'eau distillée pendant une semaine à la température ambiante.
- à la fin de cette durée, on pèse à nouveau les échantillons, ensuite on applique la formule suivante pour calculer la quantité d'eau absorbée par chaque échantillon.

$$\text{Absorption relative d'eau ( M) en \%} = \frac{\text{Masse finale} - \text{Masse initiale}}{\text{Masse initiale}} * 100$$

## ***II.3. Caractérisation mécanique de la surface***

### ***II.3.1 Essai de la dureté shore A***

La dureté (ou rigidité superficielle) est une grandeur qui permet d'apprécier la déformabilité de la surface lorsqu'elle est sollicitée normalement par un poinçon (ou pénétrateur) de géométrie définie.

La dureté shore est un essai empirique essentiellement conçu dans le but de contrôle. L'essai consiste à appliquer, par l'intermédiaire d'un ressort étalonné, un effort tendant à enfoncer un pénétrateur de forme défini (forme conique) dans le matériau à tester.

#### ***a. Appareillage de contrôle***

### ***II.3.2 Appareil utilisé***

L'appareil utilisé est un duromètre de type HPE (voir figure II.8), il mesure la dureté shore A selon la norme ISO 868. Son fabricant est «Zwick- Roell».



*Figure II.8 : photographie de l'appareil servant à mesurer la dureté shore A (duromètre).*

***b. Procédure d'essai***

- Pour cet essai on utilise une plaque de 2 mm d'épaisseur pour chaque mélange ou formulation.
- On effectue quatre mesures de la dureté sur un côté de la plaque.
- On détermine la dureté en faisant la moyenne arithmétique des valeurs maximale et minimale relevées.

***II.4. Etude de la capacité de traitement du matériau préparé (mesures rhéologiques)***

Dans cette étude, on évalue la capacité de traitement du matériau préparé grâce aux courbes données par le plastographe (voir figure II.9). En effet, les plastogramme (courbes tracées par le plastographe) donnent la variation du moment exercé par l'appareil en fonction du temps. Le moment exercé est directement lié à la viscosité du matériau élaboré. Plus la valeur du moment en régime permanent est élevée plus le matériau sera visqueux et donc plus il sera difficile à traiter et à mettre en forme par les machines de traitement des matières plastiques (extrudeuse, injecteuse, etc...). Par conséquent, si l'incorporation de l'argile dans la

matrice PVC ne provoque pas une élévation néfaste de la viscosité du matériau préparé, alors les courbes (plastogrammes) des formulations contenant l'argile seraient semblable (en régime transitoire et en régime permanent) à la courbe de la matrice pure (PVC).

#### *a- Appareil utilisé*

Pour l'évaluation de la capacité de traitement du composite élaboré on a utilisé l'appareil représenté au niveau de la figure II.9.



*Figure II.9 : photographie de l'appareil (plastographe) utilisé pour la mesure de la capacité de traitement du composite.*

#### *b- Procédure d'essai*

- En premier lieu, nous avons découpé la bande, provenant de l'extrusion de chaque formulation, en fragments plus petits. Puis on remplit la capsule circulaire inférieure du plastographe avec ces fragments (4.5 g).

- En second lieu, on programme la température avec laquelle doit se faire la mesure. Cette température doit être, de préférence, choisie égale à la température d'extrusion (140 °C).

En dernier lieu, on ferme la capsule en faisant descendre, par-dessus, un plateau couvercle. Une fois la capsule complètement fermée, on initialise la séquence de collecte en temps réel des données pour obtenir la courbe donnant le moment exercé par l'appareil en fonction du temps.

### ***II.5. Stabilité thermique***

Dans cette étude, on évalue la stabilité thermique des mélanges étudiés grâce à une machine qui sert à mesurer le temps nécessaire pour avoir un dégagement du gaz HCL suite à une dégradation sous l'effet de la chaleur (test Bellstein). Le dégagement du HCL est à l'origine de la coloration en rouge du papier pH.

#### ***a- Appareil utilisé***



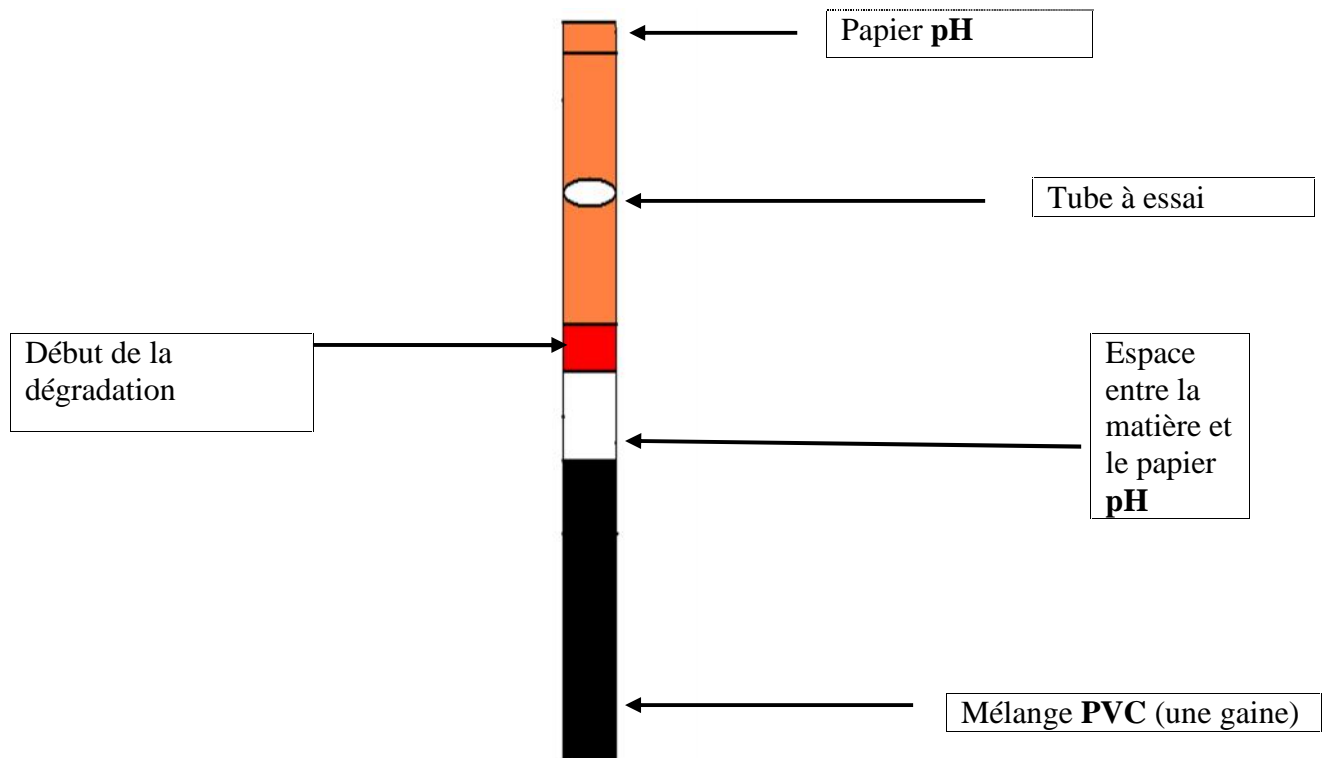
***Figure II.10 : photographie de la résistance.***

#### ***b- Procédure d'essai***

- En premier lieu, nous avons découpé une de petits morceaux à partir de plaques obtenues par moulage. Puis on remplit des petits tubes à essai avec ces fragments.

- En second lieu, une huile de type «Refernzflussigkeit» IRM 902 sera épanchée dans la résistance contenant des emplacements pour tubes à essai. Il faut que la résistance atteigne la température de 150 °C pendant 1 heure, puis on a élevé la température jusqu'à 200 °C.

- On met un papier pH dans les tubes. La coloration du papier pH en rouge indique la dégradation du mélange et par conséquent le gaz chlorhydrique s'échappe (voir figure II-11). Le temps de dégradation est l'intervalle de temps séparant le moment où la température atteint 200 °C et le moment où le papier pH se décolore et devient rouge suite à l'élimination du HCL.



*Figure II-11 : procédure d'essai de stabilité thermique.*

## **RESULTATS ET DISCUSSIONS**

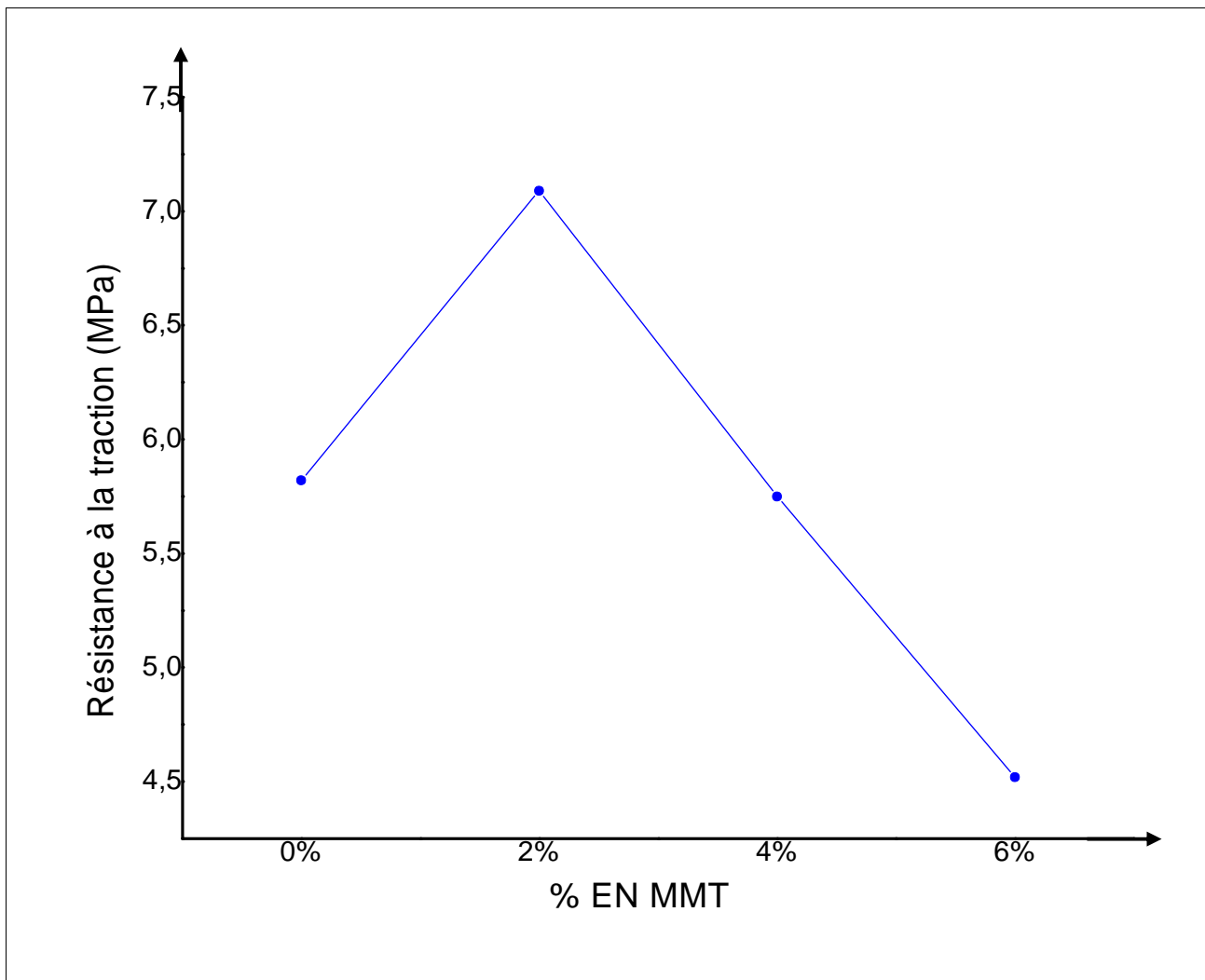
### **1- ESSAI DE TRACTION**

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau II-3. Les valeurs présentées sont la moyenne de cinq mesures.

<b>Pourcentage en poids de MMT</b>	<b>Résistance à la traction (<math>F_{\max}/A</math>) (N/m<sup>2</sup>)</b>	<b>Allongement à la rupture (<math>\epsilon_R</math>) (mm)</b>
<b>0%</b>	<b>5,82</b>	<b>117,48</b>
<b>2%</b>	<b>7,09</b>	<b>152,81</b>
<b>4%</b>	<b>5,75</b>	<b>107,14</b>
<b>6%</b>	<b>4,52</b>	<b>86,89</b>

*Tableau II-3. Résistance à la traction et allongement à la rupture pour les différentes formulations étudiées.*

A partir des résultats précédents on peut tracer les courbes de la résistance à la traction et de l'allongement à la rupture en fonction du % en MMT (voir figures II-12 et II-13).



*Figure II-12 : variation de la résistance à la traction ( $R_{max}$ ) en fonction du % en MMT*

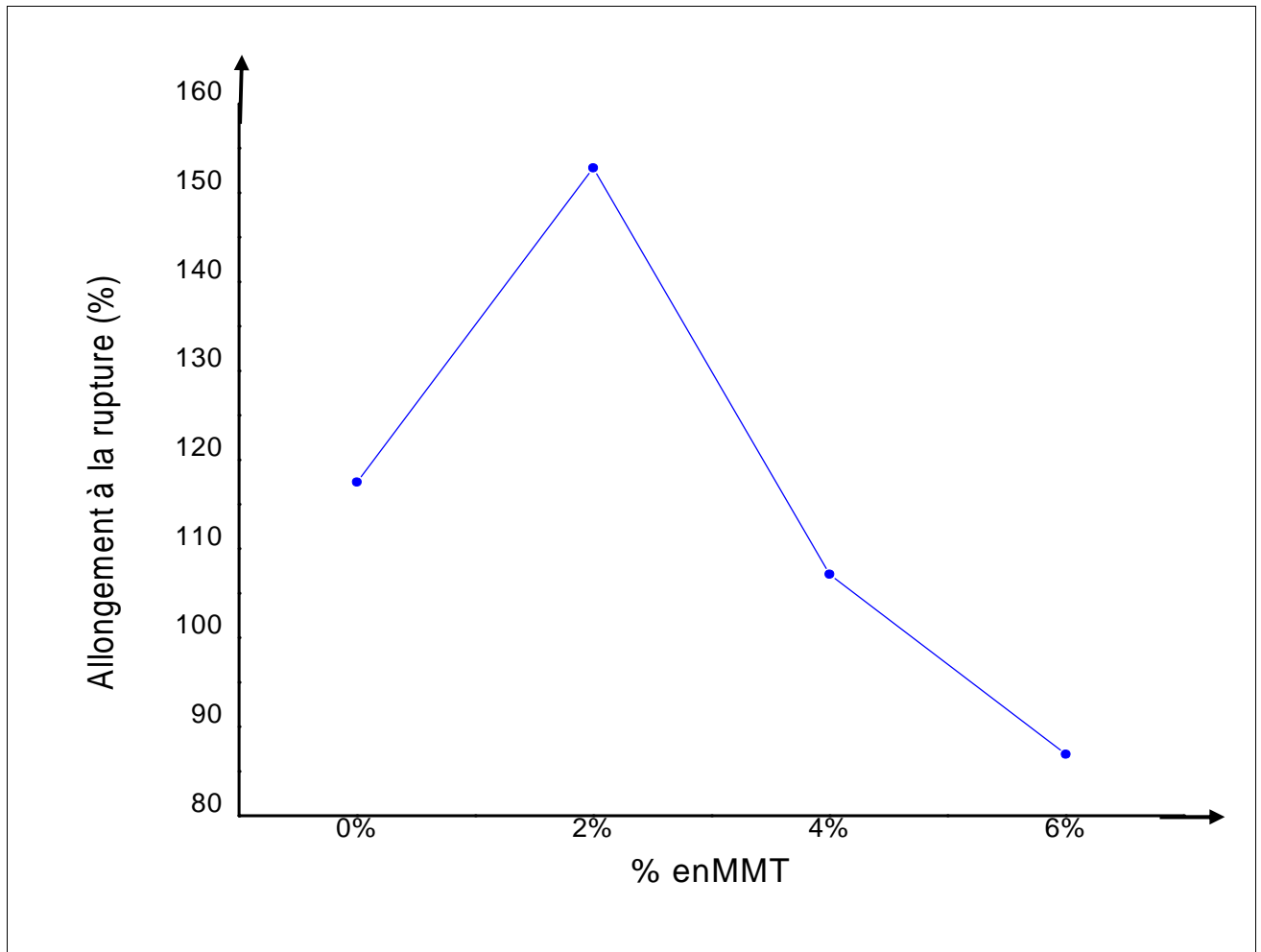


Figure 1figure II-13 : évolution de l'allongement à la rupture en fonction du % en MMT.

### ✓ *Interprétation des résultats*

- Sous l'influence d'une contrainte, les éprouvettes subissent un allongement suivi d'une rupture.

▪ D'après la figure II-12 on remarque que la résistance augmente avec l'ajout de pourcentage de MMT jusqu'à 2 % où la résistance devient maximale (7.09 MPa).

- Au-delà de ce pourcentage la résistance diminue malgré le fait que le pourcentage de MMT augmente.

- L'accroissement de  $R_{max}$  signifie que la rigidité du matériau composite augmente.

✓ A partir de la figure II-13 on remarque que l'allongement à la rupture augmente avec l'ajout de MMT jusqu'à 2 % et l'allongement devient maximal (152.81 %).

- Au-delà ce pourcentage, l'allongement diminue malgré le fait que le pourcentage de MMT augmente.

- la valeur de  $R_{\max}$  est maximale à 2 % en MMT, ce qui correspond au mélange le plus rigide.

- On remarque également que l'allongement à la rupture (et donc l'élasticité qui est liée à la résistance aux chocs) du matériau préparé est maximale à 2 % en MMT.

En tenant compte des résultats obtenus dans une étude antérieure on a le tableau II-4 suivant :

Pourcentage en poids de MMT	Résistance à la traction ( $F_{\max}/A$ ) (M Pa)	Allongement à la rupture ( $\epsilon_R$ ) (mm)
1%	8.97	263.68
3%	5.4	161.89
5%	4.62	139.87
7%	4.62	135.65

**Tableau II-4. Résistance à la traction et allongement à la rupture pour différentes concentrations en argile. .**

Il ressort du tableau II-4 que le pourcentage d'argile qui optimise (maximalise)  $R_{\max}$  et l'allongement à la rupture est égale à 1 %.

## 2-LA DURETE SHORE A

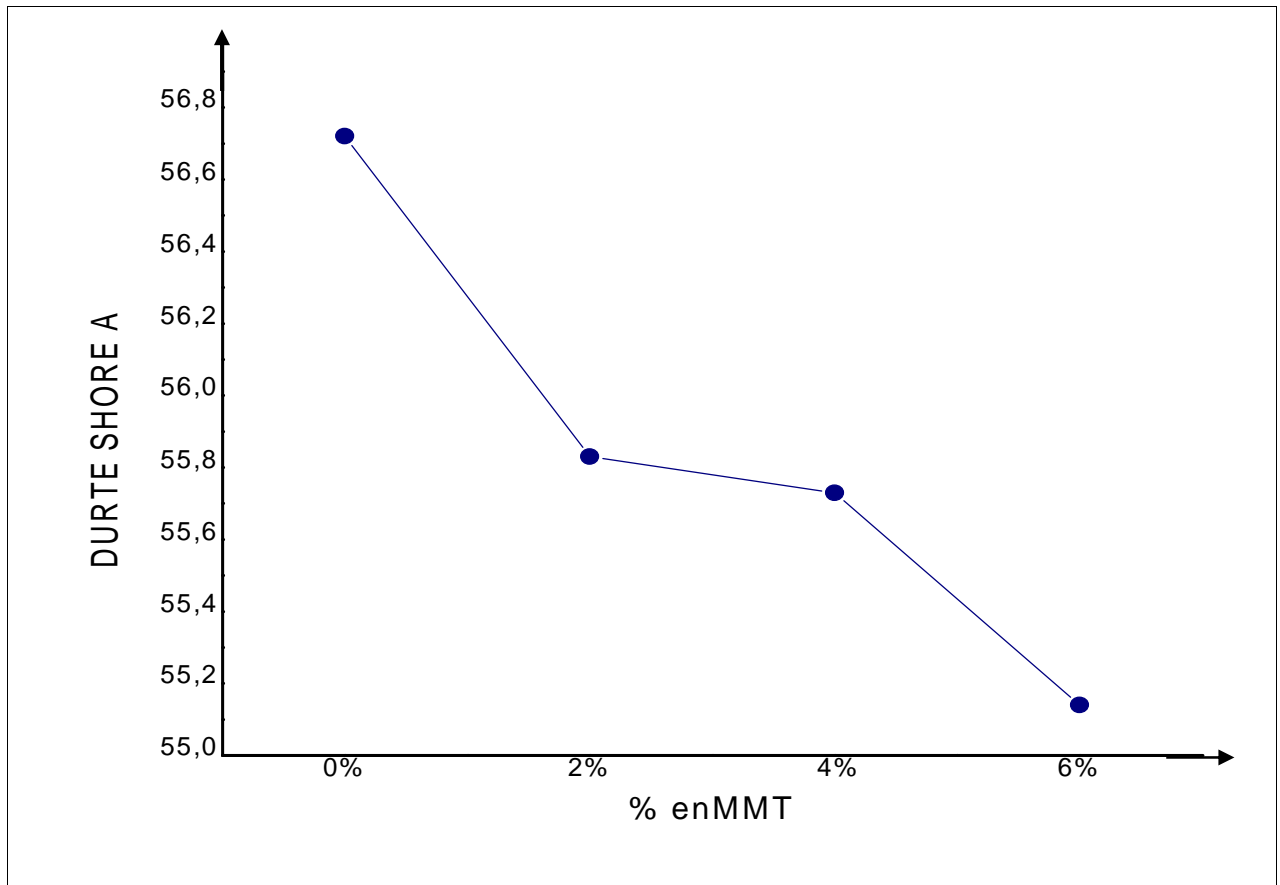
Les résultats obtenus pour les différentes formulations sont résumés dans le tableau II-5.

Les Valeur médiane calcule a néglige les chiffre max et min calcule la moyenne des autres chiffre existence.

<b>% en MMT</b>	<b>Valeur moyenne</b>	<b>Valeur médiane</b>
<b>0</b>	<b>56.72</b>	<b>57.10</b>
<b>2</b>	<b>55.83</b>	<b>55.95</b>
<b>4</b>	<b>55.73</b>	<b>55.75</b>
<b>6</b>	<b>55.14</b>	<b>55.10</b>

*Tableau II-5. Dureté shore A pour les différentes formulations étudiées.*

D'après les résultats du Tableau II-5 précédent on obtient la courbe suivante (voir figure II-14).



*Figure II-14 : évolution de la dureté shore A en fonction du % en MMT.*

### ✓ *Interprétation des résultats*

La dureté shore A représenté la résistance aux rayures de la surface des mélanges préparés.

✓ Les résultats de la dureté Shore A (figure II-14) sont en accord avec ceux de l'essai de traction. La dureté la plus grande est obtenue pour le mélange à 0 % en MMT, alors que la plus faible est celle relative au mélange à 6 % en MMT.

En tenant compte des résultats obtenus dans une étude antérieure [40] on a le tableau II-6 suivant :

<b>% en MMT</b>	<b>Valeur moyenne</b>	<b>Valeur médiane</b>
<b>1%</b>	<b>65.80</b>	<b>65.75</b>
<b>3%</b>	<b>60.10</b>	<b>60.00</b>
<b>5%</b>	<b>57.20</b>	<b>57.22</b>
<b>7%</b>	<b>57.10</b>	<b>57.09</b>

*Tableau II-6. Dureté shore A pour les différentes formulations étudiées.*

Il ressort du tableau II-6 que le pourcentage d'argile qui optimise (maximalise) la dureté shore A est de 1%.

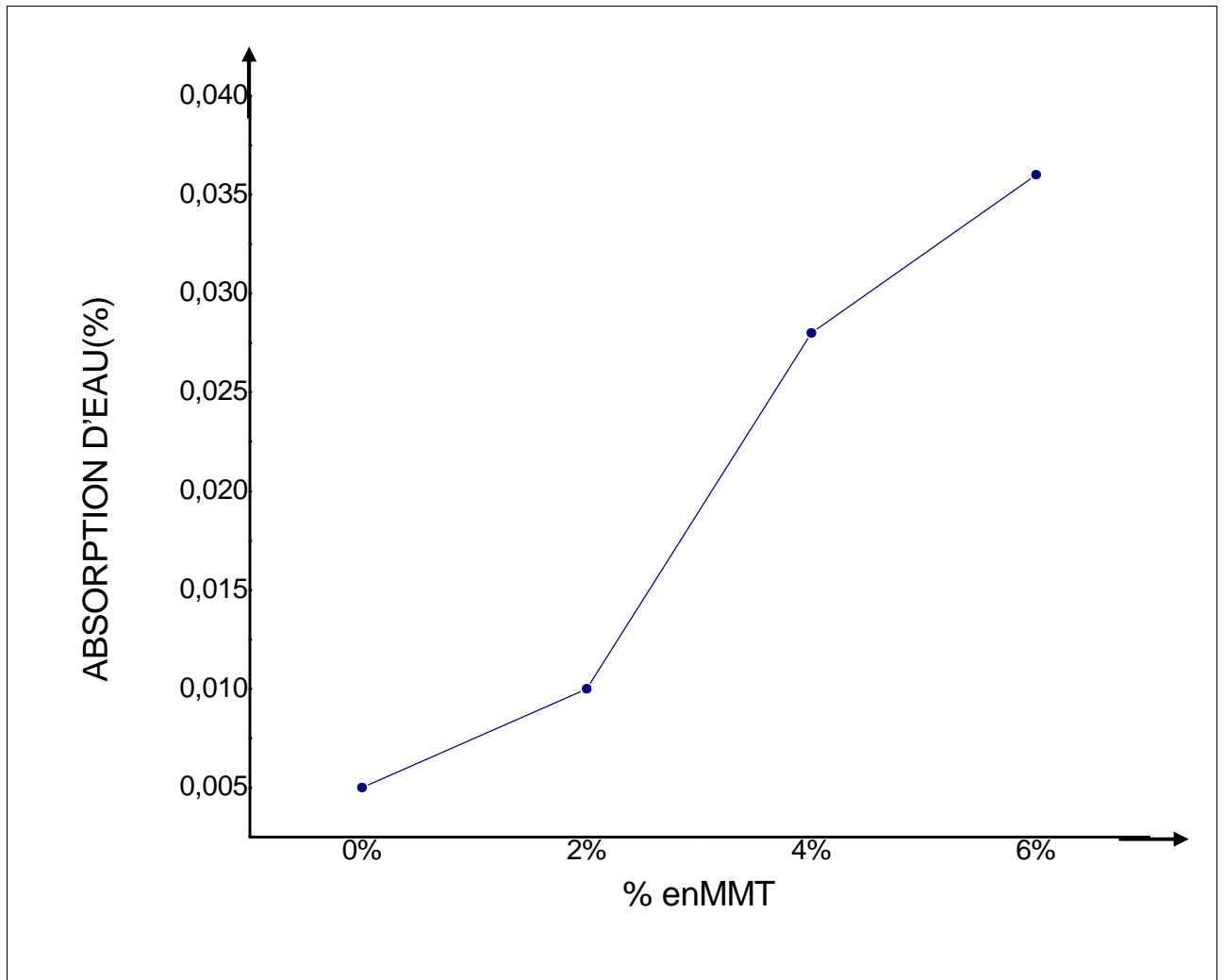
### **3-ESSAI D'ABSORPTION D'EAU**

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau II-7.

<b>Pourcentage en MMT</b>	<b>Masse initiale (<math>m_i</math>) (g)</b>	<b>Masse final (<math>m_f</math>) (g)</b>	<b>M (% moyenne)</b>
<b>0%</b>	<b>2</b>	<b>2.01</b>	<b>0.005</b>
<b>2%</b>	<b>2</b>	<b>2.02</b>	<b>0.01</b>
<b>4%</b>	<b>1.4</b>	<b>1.44</b>	<b>0.028</b>
<b>6%</b>	<b>1.94</b>	<b>2.01</b>	<b>0.036</b>

*Tableau II-7. Absorption relative d'eau pour les différentes formulations étudiées.*

D'après les résultats du tableau II-7 on obtient la courbe suivante (figure II-15) :



*Figure II-15: évolution d'absorption d'eau en fonction de % en MMT.*

### ✓ *Interprétation des résultats*

On remarque que les formulations étudiées absorbent peu d'eau par rapport au polymère matriciel pur (PVC) et la quantité d'eau absorbée ne dépasse pas 0.036 % quel que soit le pourcentage d'argile utilisé.

Lorsque le pourcentage d'argile augmente, l'absorption d'eau augmente aussi, parce que l'argile est polaire et donc elle a tendance à attirer l'eau.

En tenant compte des résultats obtenus dans une étude antérieure on a le tableau II-8 suivant :

Pourcentage en MMT	Masse initiale ( $m_i$ ) (g)	Masse final ( $m_f$ ) (g)	M (% moyenne)
1%	6.68	6.71	0.004
3%	6.95	6.99	0.0057
5%	8.01	8.06	0.006
7%	6.59	6.65	0.009

Tableau II-8. Absorption relative d'eau pour les différentes formulations étudiées

Il ressort du tab II-7 que l'absorption d'eau est minimale pour 1 % en argile. D'autre part jusqu'à 7 % en argile, la quantité d'eau absorbée reste minime.

#### 4- ESSAIS RHEOLOGIQUES

La figure II-16 montre les plastogrammes des différentes formulations étudiées.

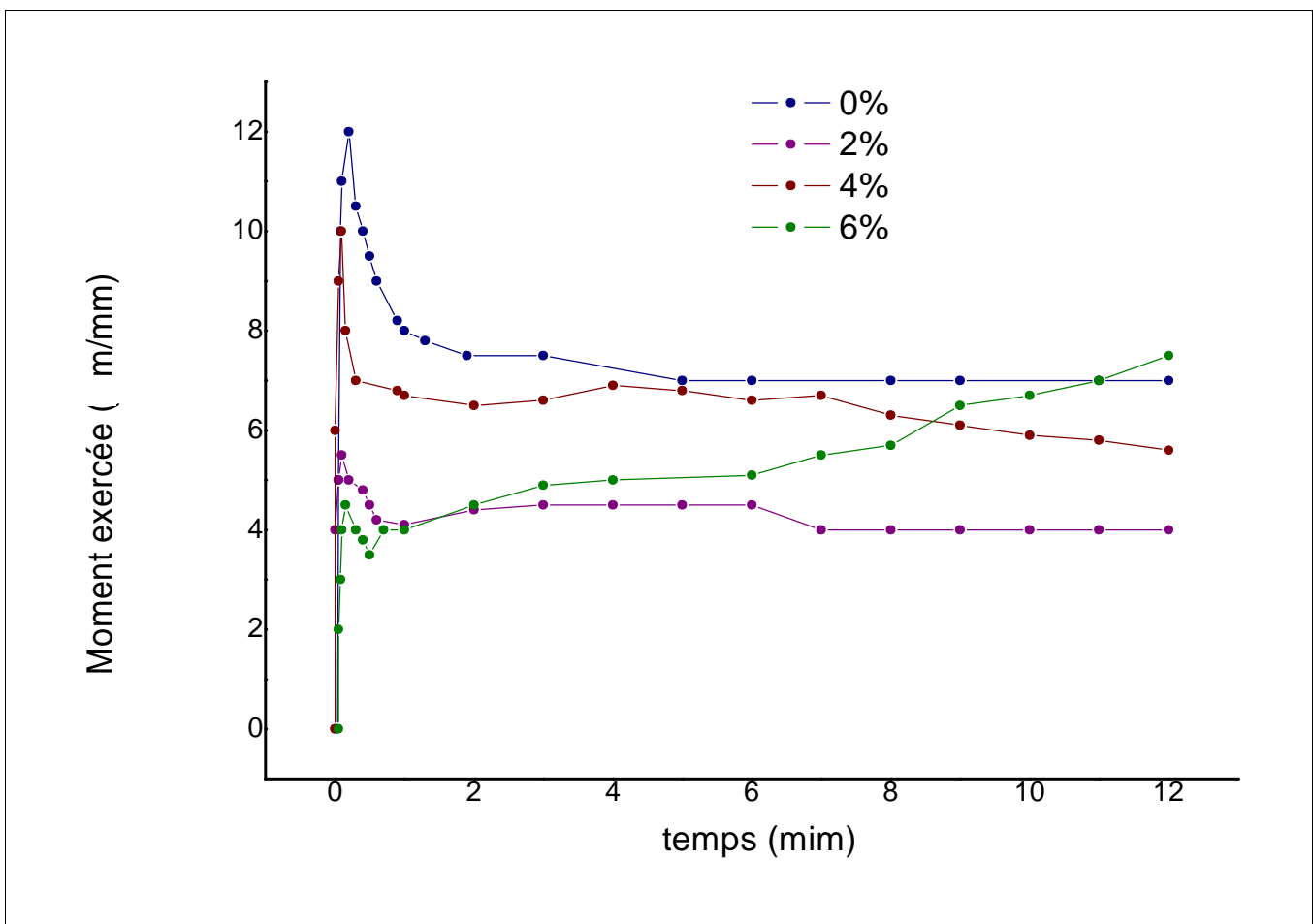


Figure II-16 : évolution du moment de malaxage exercé en fonction de temps pour chaque mélange.

Les pics obtenus sont présentés dans le tableau II-9.

<b>Pourcentage en MMT</b>	<b>Les pics des moment exercée(N/mm)</b>
<b>0%</b>	12
<b>2%</b>	5.5
<b>4%</b>	10
<b>6%</b>	5.0

*Tableau II-9 Les pics des moment exercée pour les différentes formulations étudiées*

### ✓ *Interprétation des résultats*

▪ A partir de la figure II-16 on remarque que le moment de malaxage exercé par l'appareil est à peu près constant pour les cinq mélanges (toutes les courbes sont semblables à la courbe qui correspond au PVC pur).

- Ces résultats montrent que l'introduction d'argile ne provoque pas une augmentation de la viscosité du matériau (qui est directement liée au moment de malaxage en régime permanent) par rapport à la matrice pure (PVC). Donc la capacité de traitement du matériau préparé reste identique à celle du PVC pur.

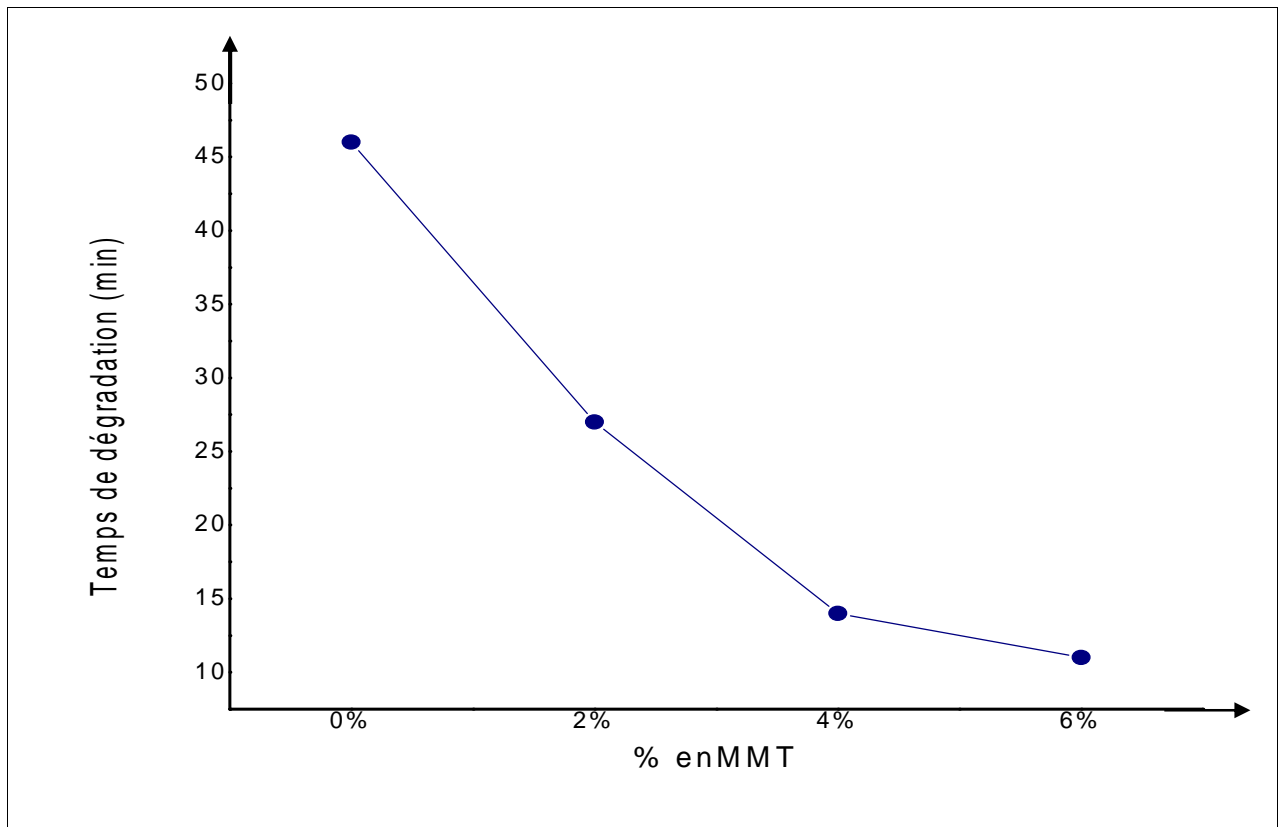
## **5- Stabilité thermique**

Les résultats obtenus (à 200 °C) sont présentés dans le tableau II-10 suivant :

<b>Pourcentage en MMT</b>	<b>Temps de dégradation (min)</b>
<b>0%</b>	<b>46</b>
<b>2%</b>	<b>27</b>
<b>4%</b>	<b>14</b>
<b>6%</b>	<b>11</b>

*Tableau II-10. Temps de dégradation des différentes formulations étudiées.*

D'après les résultats précédents on obtient la courbe suivante (voir figure II-17).



*Figure II-17 : temps de dégradation des différentes formulations étudiées.*

### ✓ *Interprétation des résultats*

- D'après la figure II-17 on constate que le plus faible temps de dégradation (correspondant à la stabilité la plus basse) est celui des mélanges à 4% et 6% en MMT, par contre le mélange à 0 % en MMT possède le temps de stabilité le plus grand (environ 46 min).

En tenant compte des résultats obtenus dans une étude antérieure on a le tableau II-11 suivant:

Pourcentage en MMT	Temps de dégradation (min)
1%	73.55
3%	25.40
5%	19.00
7%	16.48

Tableau II-11. Temps de dégradation des différentes formulations étudiées

La Figure II-18 résume les résultats présentés par le tableau :

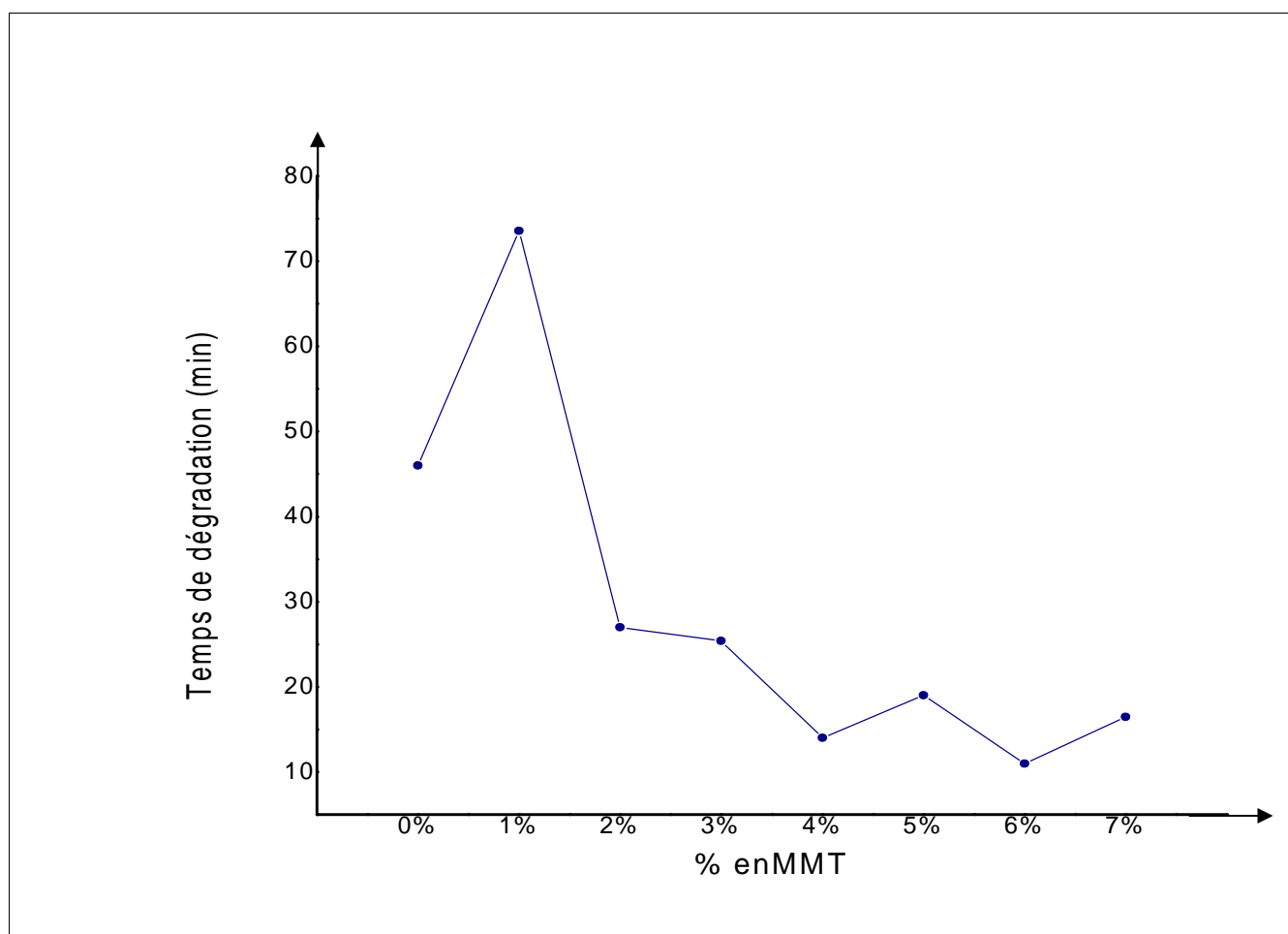


Figure II-18 : temps de dégradation des différentes formulations étudiées.

Il ressort du tableau et de la Figure que le pourcentage d'argile qui optimise la stabilité thermique du composite est égale à 1%.

## *Conclusion générale*

L'objectif de notre travail a consisté à étudier les propriétés physiques et mécaniques d'un matériau composite à base de résine de PVC et d'argile de type montmorillonite.

Cette étude s'est limitée à l'analyse des propriétés physiques (absorption d'eau), mécaniques telles que l'allongement à la rupture, résistance à la traction, dureté Shore A, stabilité thermique et propriétés rhéologiques (capacité de traitement). Les résultats obtenus nous permettent de conclure que :

- L'essai de traction montre que l'ajout de MMT augmente la rigidité et l'allongement à la rupture (résistance aux chocs) du PVC et ceci pour un taux de renfort égal à 1 %.
- L'essai d'absorption d'eau montre que l'ajout (jusqu'à 7 %) de MMT ne provoque pas une grande absorption d'eau (absorption relative d'eau = 1 %).
- L'essai rhéologique montre que l'incorporation de l'argile dans la matrice PVC ne provoque pas une élévation néfaste de la viscosité du matériau résultant, et donc ce dernier peut être facilement traité par les machines de transformations des matières plastiques.
- L'essai de stabilité thermique montre que le temps de dégagement de gaz HCL est très élevé pour le mélange à 1 % en MMT, et donc cette dernière formulation est très résistante à la chaleur.
- Les résultats de l'essai de dureté sont en accord avec ceux de la résistance à la traction et les résultats des essais rhéologiques s'accordent avec ceux de l'allongement à la rupture (la formulation à 1 % en argile possède l'élasticité la plus grande et le plastogramme le plus bas).

L'amélioration des propriétés du PVC lors de l'incorporation de l'argile peut être interprétée par le fait que pour 1 % en taux de renfort, les interactions entre la matrice (PVC) et l'argile sont maximales.

Cette étude a mis en évidence une amélioration simultanée des propriétés mécaniques, physiques, thermiques et rhéologiques du PVC et cela pour un taux de renfort en argile égal à 1 %. Ceci est conforme aux résultats rapportés dans la littérature scientifique relative aux matériaux nanostructurés de type polymère argile.

## *Références Bibliographiques*

- [01] G.Ehrensten, F.Montagne, Structures de propriétés et applications; matériaux polymères, hermes science publication Paris,(2000)
- [02]-Chimie industrielle-2<sup>ème</sup> édition : robert Perrin , jean et pierre scharff.  
DUNOD ,Paris (2002) .
- [03]M.fontanille et Y.Gnanou, chimie et physico-2-et -3-cycles. écoles d' ingénieurs, dunod, paris, (2002)
- [04]L.Allinger ,P.Cava,R .Johson,C.Dejongh, A.Lebel et L.Stevens.-chimie organique- Volume 3 ,Edition Mc Graw-Hill, Paris, P 693(1983)
- [05] D.Lynda étude de la stabilisation du polychlorure de vinyle(P.V.C)et les phénomènes de dégradation- mémoire de magister ;département de chimie .U.M.K. Biskra,(2007)
- [06] R.P. Jean et P. Scharff ; chimie industrielle -2-édition ; dunod, paris (2002)
- [07]<https://fr.wikipedia.org/wiki/Polym%C3%A8re> (15/04/2016)
- [08]C.Oudet; Polymère structure et propriétés introduction, paris, (1994)
- [09]<<polymères vinyliques>> article de l'encyclopédie en ligne wikipedia.  
Article disponible sur le site :pslc.ws/french/vinyl.htm(2016)
- [10] C.Kunststoff, "Techniques de l'ingénieur ", (1985)
- [11] D.Saida Elaboration et Caracterisation des Composites à Base de Polychlorure de Vinyle/Carbonate de Calcium PVC/CaCo3 –mémoire de fin d'étude (ingénieur);U.M.K. Biskra (2008)
- [12] J.Bost, Matières plastiques; chimie application 2<sup>ème</sup> édition, paris, (1985)

[13] D.C. Miles et J. H. Briston, Technologie des polymères, Dunod, Paris, (1968)

[14] J.F. Agassant, M. Biron, J. P. Machon, Matériaux polymères, France (2003)

[14] D. Reiner ; « Le PVC » Article disponible sur le site :

[www.mbhs.ebu/course/marxi](http://www.mbhs.ebu/course/marxi) (2000)

[15] J. Amier ; Comportement mécanique d'élastomères chargés, Influence de l'adhésion charge – polymère, Influence de la morphologie, Lyon ;2004

[17] <https://www.u-picardie.fr/beauchamp/mst/argiles.htm>. (15/10/2015)

[18] A. Illaïk ; SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE Nanocomposites Polymères / Hydroxydes doubles Lamellaires (HDL); France; (2008)

[19]- <http://www.gfp.asso.fr/nano-composites-a-charges-lamellaires-et-matrice-polymere> (2003)

[20] H. Daoust et J. Stepeek; (additives for plastics); Spring Verlag Edition ; New York

[21]- Silane coupling agents ; short not 5- ( en ligne). Disponible sur ;

[www.inrubtch.com](http://www.inrubtch.com) (2000)

[22] S. Chaoui; Elaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice; Setif

[23] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Science\\_des\\_mat%C3%A9riaux](https://fr.wikipedia.org/wiki/Science_des_mat%C3%A9riaux) (2005)

[24] B. Nacer, eddine mémoire de fin d'étude du diplôme de magister

d'état département de chimie industrielle Biskra (2008)

[25] [www.France-science.org](http://www.France-science.org); publication; physique; phys USA

## Résume

Ce mémoire a été structuré comme suit : partie théorique et partie expérimentale. L'objectif de notre travail, consiste en l'étude des propriétés physiques et mécaniques d'un matériau composite a base de résine de PVC et d'argile de type montmorillonite, les tests de caractérisation sont: Essai de traction, Dureté ,Absorption d eau , Essais Rhéologique et Stabilité thermique.

**Mots clés:** PVC ( Le polychlorure de vinyle), argile, absorption, propriétés mécaniques, stabilité thermique.

هذه المذكرة متكونة من جزئين  
الخصائص الفيزيائية والميكانيكية للمركب المتكون م  
ويهدف هذا العمل  
الفينيل مع مختلف نسبة الطين  
صائص التالية : الشدة ، الصلابة، امتصاص الماء، اللزوجة و الثوابت الحرارية .

الميكانيكية،

الكلمات المفتاحية : كلور الفينيل الطين

الحرارية .