

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Mohamed Khider-Biskra

Faculté des Sciences Exactes et des

Sciences de la Nature et de la Vie

Département : Sciences de la

Matière

Ref :



جامعة محمد خيضر بسكرة

كلية العلوم الدقيقة و علوم الطبيعة و الحياة

قسم: علوم المادة

المرجع:.....

Thèse présentée en vue de l'obtention
du diplôme de

Doctorat: Chimie

Spécialité: Chimie moléculaire

**SYNTHESE ET CARACTERISATION D'UN
NOUVEAU MATERIAU COMPOSITE A BASE DE
POLYSTYRENE**

Présentée par:

Salah Eddine Hachani

Soutenue publiquement le 13/11/2017

Devant le jury composé de:

M. BOUTARFAIA Ahmed	Professeur	Président	Université de Biskra
M. MEGHEZZI Ahmed	Professeur	Rapporteur	Université de Biskra
M. DJAZI Fayçal	Professeur	Examineur	Université de Skikda
M. OMARI Mahmoud	Professeur	Examineur	Université de Biskra
Mme SRITI Fatima Zohra	Maitre de conférence A	Examineur	Université de Biskra

REMERCIEMENTS

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie appliquée de l'université Mohamed Khider-Biskra. Je voudrais en tout premier lieu remercier chaleureusement mon directeur de thèse, Mr. **Ahmed MEGHEZZI** professeur à l'université de Biskra qui a encadré ce travail.*

*Je remercie très sincèrement Professeur **Ahmed BOUTARFAIA**, Recteur de l'Université Mohamed Khider-Biskra, pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury de thèse. Je tiens à lui exprimer ici tous mes respects.*

*Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à M^{elle}. **Fatima SRITI**, Maître de conférences à l'Université de Biskra et Mr. **Fayçal DJAZI**, Professeur à l'université de Skikda pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour l'honneur qu'ils m'ont fait de participer au jury.*

*Je tiens à exprimer ma très profonde gratitude à Monsieur **Mahmoud OMARI**, Professeur à l'université de Biskra, pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail en acceptant de faire partie du jury de cette thèse.*

*Cette thèse a été effectuée en collaboration avec des partenaires industriels que je souhaite remercier pour leur confiance et leur soutien. Je remercie en particulier Mr. **Nacer LAACHI**, M^{me}. **Amina LOUCIF** et M^{elle}. **Salima DAHAH** des ingénieurs à l'Entreprise Nationale des Industries du Câble de Biskra (ENICAB).*

*Je remercie vivement Mr. **Guralp OZKOC**, Professeur à l'université de Kocaeli-TURQUIE pour m'avoir bien accueilli à son laboratoire et pour son aide (pratique et théorique) à l'étude des échantillons par DSC, ATG, DMA et MEB.*

*Mes profonds remerciements s'adressent tout particulièrement à M^{elle}. **Nadia NEBBACHE**, Maître de conférences à l'Université de Biskra et M^{elle}. **Zelikha NECIRA**, Maître assistant à l'Université de Biskra pour leurs compétences scientifiques, leurs gentillesse et leurs soutiens moraux.*

*Je suis très reconnaissant envers mes voisins de paillasse **Samira MAOU**, **Hamida BOUSSEHEL**, **Nacira TOURTA** et **Yazid MEFTAHAH**. Ce fut un plaisir de travailler avec eux, j'ai beaucoup appris à leurs côtés.*

*Je tiens à remercier sincèrement mes chers amis **Hamza**, **Abdenour**, **Lazher**, **Walid**, **Adel**, **Abdelbasset** et **Aberaouf** pour leurs encouragements.*

Mes derniers remerciements vont enfin à ma famille qui m'a permis de réaliser cette thèse dans les meilleurs conditions, qui m'a soutenu et encouragé.

Dédicaces

Je dédie cette thèse :

*A la mémoire de mon père, qui a été toujours dans mon esprit et dans mon cœur, je te dédie
aujourd'hui ma réussite.*

Que Dieu, le miséricordieux, t'accueille dans son éternel paradis.

*A Ma mère qui m'a porté neufs mois, qui a veillé toutes les nuits, et qui a été pour
moi une lumière qui me guide vers mon chemin.*

*Mais Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu
mérites pour tous les sacrifices que tu n'as cessé de me donner depuis ma
naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte.*

Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.

A la mémoire de ma tante Fatma HATTNA (Hmama).

A Mes frères et mes sœurs qui n'ont pas hésité à m'aider et m'encourager.

Et à toute la famille HACHANI petits et grands

Veillez trouver dans ce modeste travail l'expression de mon affection.

A mon très cher ami Hamza BOUCIAD

Je te souhaite un avenir plein de joie, de bonheur, de réussite

Je t'exprime à travers cette dédicace mes sentiments d'amitié et d'amour.

SOMMAIRE

Résumé

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE..... 1

Références bibliographiques..... 3

CHAPITRE I : Généralités sur les polymères

I.1. Introduction..... 4

I.2. Définition d'un polymère..... 4

I.3. Classification des polymères..... 4

I.3.1. Selon leurs origines..... 4

I.3.1.1. Les polymères naturels..... 5

I.3.1.2. Les polymères artificiels..... 5

I.3.1.3. Les polymères synthétiques..... 5

I.3.2. Selon leurs domaines d'application..... 5

I.3.2.1. Les polymères de grande diffusion..... 5

I.3.2.2. Les polymères techniques..... 5

I.3.2.3. Les polymères de fonction..... 5

I.3.3. Selon leurs structures..... 5

I.3.3.1. Les polymères linéaires ou monodimensionnels..... 6

I.3.3.2. Les polymères bidimensionnels..... 6

I.3.3.3. Les polymères tridimensionnels..... 7

I.3.4. Selon leurs comportements thermiques..... 8

I.3.4.1. Les polymères thermoplastiques..... 8

I.3.4.2. Les polymères thermodurcissables..... 8

I.3.4.3. Les élastomères..... 8

I.4. Stéréochimie des polymères..... 8

I.5. Réaction de polymérisation..... 9

I.5.1. Polymérisation par condensation..... 9

I.5.2. Polymérisation en chaîne..... 9

I.5.2.1. Polymérisation radicalaire.....	10
I.6. Propriétés des polymères.....	11
I.6.1. Propriétés physiques des polymères.....	11
I.6.1.1. L'état amorphe.....	11
I.6.1.2. L'état cristallin.....	11
I.6.1.3. L'état semi cristallin.....	12
I.6.1.4. La masse volumique.....	12
I.6.2. Propriétés thermiques des polymères.....	12
I.6.2.1. Température de transition vitreuse.....	13
I.6.2.2. Etat vitreux.....	14
I.6.2.3. Zone de transition.....	15
I.6.2.4. Zone caoutchoutique.....	15
I.6.2.5. Zone fluide.....	15
I.6.2.6. La cristallisation et la fusion.....	15
I.6.2.7. Phénomènes de relaxations/mouvement moléculaires.....	16
I.6.3. Propriétés mécaniques.....	16
I.6.3.1. Contrainte au seuil d'écoulement	16
I.6.3.2. Résistance en traction.....	16
I.6.3.3. Contrainte à x % d'allongement.....	16
I.6.3.4. Contrainte à la rupture.....	17
I.6.3.5. La résistance en flexion.....	17
I.6.3.6. La résistance en compression.....	17
I.6.3.7. La résistance cisaillement.....	17
I.6.4. Propriétés optiques des polymères.....	18
I.6.5. Effet de l'eau sur les polymères.....	19
I.6.5.1. Actions chimiques de l'eau.....	19
I.6.5.2. Actions physiques de l'eau.....	19
Références bibliographiques.....	20

CHAPITRE II : Les matériaux composites, les matériaux utilisés

II.1. Introduction.....	21
II.2. Les matériaux composites.....	21
II.2.1. Définition d'un matériau composite.....	21
II.2.2. Classification des matériaux composites.....	22

II.2.3. Les composites à matrices organiques.....	22
II.2.3.1. Constituants.....	22
II.2.4. Méthode d'élaboration des matériaux composite à matrice polymère.....	24
II.2.4.1. Synthèse chimique.....	25
II.2.4.2. Extrusion.....	25
II.3. Bibliographie des matériaux utilisés.....	25
II.3.1. La matrice polystyrène.....	26
II.3.1.1. Définition.....	26
II.3.1.2. Propriétés physico-chimiques.....	27
II.3.1.3. Propriétés mécaniques.....	27
II.3.1.4. Propriétés viscoélastiques linéaires de polystyrène.....	28
II.3.1.5. Application du polystyrène.....	28
II.3.1.6. Les copolymères styréniques.....	28
II.4. Les charges utilisées.....	29
II.4.1. Le talc.....	29
II.4.1.1. Minéralogie du talc.....	29
II.4.1.2. Propriétés chimiques du talc.....	31
II.4.1.3. Propriétés physiques du talc.....	32
II.4.1.4. Applications industrielles du talc.....	33
II.4.2. La charge oxyde de magnésium.....	33
II.4.2.1. La structure d'oxyde de magnésium.....	33
II.4.2.2. Propriétés d'oxyde de magnésium.....	34
II.4.2.3. La production d'oxyde de magnésium.....	34
II.4.2.4. Utilisation d'oxyde de magnésium.....	35
Références bibliographiques.....	36
CHAPITRE III : Techniques expérimentales de synthèse et caractérisations	
III.1. Introduction.....	37
III.2. Procédés de synthèse des composites à base de polystyrène.....	37
III.2.1. Extrusion monovis.....	37
III.3. Méthodes de caractérisation.....	39
III.3.1. Technique de diffraction des rayons X.....	39
III.3.2. Caractérisations mécaniques.....	40
III.3.2.1. La traction.....	40

III.3.3. Essai de la dureté Shore.....	43
III.3.4. Caractérisation par analyses enthalpique différentielles (DSC).....	44
III.3.4.1. Principe.....	44
III.3.4.2. Exploitation d'une courbe DSC.....	46
III.3.5. Caractérisation par analyse thermogravimétrique (ATG).....	49
III.3.6. Granulométrie laser.....	50
III.3.7. Analyse mécanique dynamique (DMA).....	52
III.3.8. La microscopie électronique à balayage.....	53
Références bibliographiques.....	55

CHAPITRE IV : Synthèse des composites PS/Talc, résultats et discussions

IV.1. Introduction.....	56
IV.2. Etude du système polystyrène/Talc.....	56
IV.2.1. Préparation des mélanges composites polystyrène/Talc.....	56
IV.2.1.1. Produits de départ.....	56
IV.2.1.2. Les étapes de synthèse des composites polystyrène/Talc.....	57
IV.2.2. Observation visuelle des composites polystyrène/Talc.....	59
IV.2.3. Résultats et discussions.....	60
IV.2.3.1. Analyse structurale des composites polystyrène/Talc.....	60
IV.2.3.2. Propriétés mécaniques des composites polystyrène/Talc.....	62
IV.2.3.3. La dureté Shore D des composites polystyrène/Talc.....	64
IV.2.3.4. Analyse enthalpique différentielle des composites polystyrène/Talc.....	65
IV.2.3.5. Analyse thermogravimétrique des composites polystyrène/Talc.....	67
IV.2.3.6. Les propriétés mécaniques dynamiques des composites polystyrène/Talc.....	69
IV.2.3.7. La morphologie des composites polystyrène/Talc.....	73
Références bibliographiques.....	76

CHAPITRE V : Synthèse des composites PS/MgO, résultats et discussions

V.1. Introduction.....	77
V.2. Etude du système composite polystyrène oxyde de magnésium.....	77
V.2.1. Elaboration des composites PS/MgO.....	77
V.2.1.1. Les produits de départ.....	77
V.2.1.2. Mélangeage et extrusion des films PS/MgO.....	78

V.2.2. Observation visuelle des films PS/MgO.....	78
V.2.3. Les résultats d'analyses des composites PS/MgO.....	79
V.2.3.1. Analyse structurale des composites PS/MgO.....	79
V.2.3.2. Propriétés mécaniques des composites PS/MgO.....	81
V.2.3.3. La dureté Shore D des composites PS/MgO.....	83
V.2.3.4. Analyse enthalpique différentielle des composites PS/MgO.....	84
V.2.3.5. Analyse thermogravimétrique des composites PS/MgO.....	85
V.2.3.6. Les propriétés mécaniques dynamiques des composites PS/MgO.....	87
V.2.3.7. La morphologie des composites PS/MgO.....	89
Références bibliographiques.....	91
Conclusion générale.....	92

ملخص:

الهدف من هذا البحث هو تحسين خصائص البوليستيرين بإضافة نوعين مختلفين من مواد الحشو ; التلك وأكسيد المغنيزيوم. تم تحضير تركيبات مختلفة من البوليستيرين تحتوي على التراكيز الكتلية التالية 0، 5، 10 و 15٪ من مادة الحشو باستخدام عملية البثق. تأثير دمج كلا من التلك و أكسيد المغنيزيوم على الخصائص الهيكلية والميكانيكية والحرارية، وديناميكية الميكانيكية والمورفولوجية لمركبات البوليستيرين تم دراسته وشرحه جيدا .

الكلمات المفتاحية: البوليستيرين، التلك، أكسيد المغنيزيوم، الخصائص الهيكلية، الميكانيكية، الحرارية، ديناميكية الميكانيكية، المورفولوجية.

Abstract:

The aim of this research was to improve the properties of polystyrene matrix by adding two different types of filler; talc and magnesium oxide. Different polystyrene formulations containing 0, 5, 10 and 15% by weight of filler were elaborated using melt-compounding process applying a single screw extruder. The impact of talc and magnesium oxide incorporation on the structural, mechanical, thermal, dynamic mechanical and morphological properties of polystyrene composites was studied and well discussed.

Keywords: polystyrene composites, talc, magnesium oxide, the structural, mechanical, thermal, dynamic mechanical, morphological properties.

Résumé :

L'objectif de ce travail de recherche a été d'améliorer les propriétés de la matrice polystyrène par l'ajout de deux différents types de charges; talc et oxyde de magnésium. Différentes formulations du polystyrène contenant 0, 5, 10 et 15% en masse de charge ont été élaborées par mélangeage à l'état fondu à l'aide d'une extrudeuse monovis. L'incidence d'incorporation du talc et d'oxyde de magnésium sur les propriétés structurales, mécaniques, thermiques, dynamique mécanique et morphologiques des composites polystyrènes a été étudiée et bien discutée.

Mots clés : composites polystyrènes, talc, oxyde de magnésium, les propriétés structurales, mécaniques, thermiques, dynamique mécanique, morphologiques.

LISTE DES FIGURES

Désignation de la figure	N° de page
Figure I.1: Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire.....	6
Figure I.2: Représentation schématique d'un polymère bidimensionnel : le carbone graphite.....	7
Figure I.3: Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel.....	7
Figure I.4: Les trois types stéréochimiques fondamentaux de polymères.....	9
Figure I.5: Variation du module d'Young d'un polymère en fonction de la température.....	13
Figure I.6: Variation du volume spécifique en fonction de la température pour les polymères amorphes, partiellement cristallin et cristallin.....	14
Figure I.7: Grandeurs caractéristiques déterminées à partir des courbes Contrainte – déformation (essai de traction) pour différents types de matériaux.....	18
Figure II.1: Structure d'un matériau composite.....	21
Figure II.2: Structure chimique du polystyrène.....	26
Figure II.3: Les différentes conformations du polystyrène.....	26
Figure II.4: Propriétés mécaniques des différents polymères styréniques.....	27
Figure II.5: Structure des copolymères du PS (PS choc et SBS).....	29
Figure II.6: Schéma structural du talc.....	30
Figure II.7: Structure du talc.....	30
Figure II.8: Structure de la maille constitutive de l'oxyde de magnésium.....	34
Figure III.1: Schéma d'une extrudeuse monovis.....	38
Figure III.2: Extrudeuse monovis Plasti-Corder PLE 330.....	38
Figure III.3: Diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl).....	39
Figure III.4: Diffractomètre à rayons x de type Bruker D8 ADVANCE.....	40
Figure III.5: Eprouvette de l'essai de traction.....	41
Figure III.6: Machine de traction Zwick/Roell Z050.....	43
Figure III.7: Duromètre de marque Zwick/Roell.....	44
Figure III.8: Principe de fonctionnement d'une machine DSC.....	45
Figure III.9: Machine DSC METTLER TOLEDO DSC 1.....	46
Figure III.10: La température de transition vitreuse.....	46

Figure III.11: Température de cristallisation d'un polymère.....	47
Figure III.12: Température de fusion d'un polymère.....	48
Figure III.13: Schéma de principe de l'analyse thermogravimétrique.....	49
Figure III.14: Appareil d'analyse thermogravimétrique METTLER TOLEDO TGA1.....	50
Figure III.15: Représentation schématique du principe de fonctionnement de la granulométrie laser.....	51
Figure III.16: Granulomètre laser Malvern-Mastersizer 2000-Hydro 2000G.....	51
Figure III.17: Machine d'analyse mécanique dynamique Metravib 50 db.....	52
Figure III.18: Schéma d'un microscope électronique à balayage.....	53
Figure IV.1: Distribution de la taille de poudre du talc obtenu par granulométrie laser.....	57
Figure IV.2: La distribution granulométrique de la poudre du polystyrène.....	58
Figure IV.3: Films du polystyrène pur et ses composites PS/Talc	59
Figure IV.4: Spectre DRX du film du polystyrène vierge.....	60
Figure IV.5: Spectre DRX de la poudre du talc.....	61
Figure IV.6: Spectres DRX de polystyrène vierge, talc et les composites polystyrène/talc.....	62
Figure IV.7: Variations d'allongement à la rupture des composites étudiés en fonction du pourcentage du talc.....	63
Figure IV.8: Variations de la résistance à la rupture des composites étudiés en fonction du pourcentage du talc.....	64
Figure IV.9: Variations de la dureté Shore D des composites PS/Talc en fonction du pourcentage du talc.....	65
Figure IV.10: Thermogramme DSC du polystyrène pur.....	66
Figure IV.11: Thermogrammes DSC; (A) PS pur, (B) PS chargé 5 % du talc, (C) PS chargé 10 % du talc, et (D) PS chargé 15 % du talc.....	66
Figure IV.12: Les thermogrammes ATG du polystyrène vierge et les composites PS/Talc.....	68
Figure IV.13: Variations du module de conservation du polystyrène pur en fonction de la température.....	70
Figure IV.14: Variations du module de conservation des composites PS/Talc étudiés en fonction de la température.....	71

Figure IV.15: Evolution du module de perte du polystyrène pur en fonction de la température.....	72
Figure IV.16: Evolution du module de perte des composites PS/Talc étudiés en fonction de la température.....	73
Figure IV.17: Morphologie d'un film du polystyrène pur.....	74
Figure IV.18: Photos MEB ; (A) polystyrène chargé 5% du talc, (B) polystyrène chargé 10% du talc.....	75
Figure V.1: La distribution de la taille de poudre d'oxyde de magnésium obtenu par granulométrie laser.....	78
Figure V.2: Films du polystyrène pur et ses composites PS/MgO.....	78
Figure V.3: Spectre DRX d'oxyde de magnésium.....	79
Figure V.4: Spectres DRX de polystyrène pur, oxyde de magnésium et les composites polystyrène/talc.....	80
Figure V.5: Variations d'allongement à la rupture des composites étudiés en fonction du pourcentage d'oxyde de magnésium.....	81
Figure V.6: Variations de la résistance à la rupture des composites étudiés en fonction du pourcentage d'oxyde de magnésium.....	82
Figure V.7: Variations de la dureté Shore D des composites PS/MgO en fonction du pourcentage d'oxyde de magnésium.....	83
Figure V.8: Thermogrammes DSC; (A) PS pur, (B) PS chargé 5 % du MgO, (C) PS chargé 10 % du MgO, et (D) PS chargé 15 % du MgO.....	84
Figure V.9: Les thermogrammes ATG du polystyrène vierge et les composites PS/MgO.....	86
Figure V.10: Variations du module de conservation des composites PS/MgO étudiés en fonction de la température.....	88
Figure V.11: Evolution du module de perte des composites PS/MgO étudiés en fonction de la température.....	89
Figure V.12: Cliché MEB des composites du polystyrène : (A) polystyrène chargé 10% de MgO, (B) polystyrène chargé 15% de MgO.....	90

LISTE DES TABLEAUX

Désignation du tableau	N° de page
Tableau IV.1: Propriétés physiques du polystyrène utilisé.....	56
Tableau IV.2: Compositions chimique et propriétés physiques du talc utilisé	57
Tableau IV.3: Les températures de transition vitreuse des différentes formulations PS/Talc.....	67
Tableau IV.4: Paramètres thermiques de dégradation du polystyrène pur et les composites PS/Talc.....	68
Tableau IV.5: Les principales valeurs de module de conservation du polystyrène pur.....	70
Tableau V.1: Caractéristiques d'oxyde de magnésium utilisé.....	77
Tableau V.2: Les plans hkl et ses position 2 theta du spectre d'oxyde de magnésium.....	80
Tableau V.3: Les températures de transition vitreuse des différentes formulations.....	85
Tableau V.4: Paramètres thermiques de dégradation du système PS/MgO.....	86

LISTE DES ABREVIATIONS

PE	Polyéthylène.
PVC	Polychlorure de vinyle.
PP	Polypropylène.
Tg	Température de transition vitreuse.
PS	Polystyrène.
SB	Styrène butadiène.
ABS	Acrylobutadiène styrène.
ASA	Acrylonitrile styrène acrylate.
MgO	Oxyde de magnésium.
DRX	Diffraction de rayons X.
Re	Limite d'élasticité.
Rm	Résistance à la traction.
E	Module d'young.
Z%	Striction à la rupture.
ASTM	American standard testing materials.
DSC	Analyse enthalpique différentielle.
Tc	Température de cristallisation.
Tf	Température de fusion.
ATG	Analyse thermogravimétrique.
DMA	Analyse dynamique mécanique.
E'	Module de conservation.
E''	Module de perte.
MEB	Microscope électronique à balayage.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'usage des polymères dans les différents secteurs de la vie quotidienne s'est considérablement répandu pendant ces dernières années grâce à leurs avantages; le faible coût, la facilité de mise en œuvre, la possibilité de recyclage. Les matériaux polymères peuvent s'explorer dans des nombreuses applications (habitat, transport, habillement, emballages, pneumatiques, aéronautique, etc.) [1].

Les polymères à l'état pur sont rarement utilisés en raison de leurs faibles propriétés, ils doivent être combinés à d'autres matériaux considérés comme un renfort, permettant de générer une importante classe des matériaux hétérogènes appelée matériaux composites à matrice polymère qui ont suscité un grand intérêt dans le milieu académique et industriel grâce aux améliorations significatives dans les propriétés de la matière plastique. Ces améliorations peuvent comprendre ; une stabilité thermique remarquable, des modules mécaniques élevés, une forte résistance contre le vieillissement...etc [2].

Le polystyrène (PS) est un polymère thermoplastique de grande commodité, dont les applications sont très nombreuses (conteneurs alimentaires, appareils de cuisine, audiovisuel, jouets, ordinateurs, gobelets et emballages,...etc) [3], cette popularité provient du fait qu'il possède de propriétés uniques, telles que la rigidité, la transparence, une faible capacité d'absorption d'eau et le faible coût [4].

Le renforcement du polystyrène pur a attiré l'intérêt de nombreux chercheurs. Des charges de différentes natures physico-chimiques ont été employées dans ce contexte afin d'assurer les exigences mécaniques et thermiques ainsi que la bonne résistance au feu et à la fatigue.

L'addition des charges minérales a été démontrée comme étant un moyen efficace pour améliorer les propriétés de la matrice polystyrène. Les travaux de Hsiu Yu Cheng et al ont rapportés une amélioration des propriétés mécaniques et thermiques du polystyrène après l'addition de mica [5].

L'incorporation des oxydes métalliques au sein de la matrice polystyrène subit un très grand intérêt dans le domaine de la chimie des matériaux, Les composites PS/Oxyde métallique trouvent des applications dans le superparamagnétisme, l'électricité, l'optique, les biocapteurs ainsi que les retardateurs de flamme [6].

L'objectif de cette thèse est de la mise en œuvre ainsi que le développement des composites à base de polystyrène. Deux types de charges de natures chimiques différentes ont été choisis : le talc et l'oxyde de magnésium. Le choix de ces derniers est du à leurs prix raisonnables, leur disponibilité et leur stabilité thermique et chimique.

Le manuscrit est composé de cinq chapitres :

Le premier chapitre est une étude bibliographique qui présente des généralités sur les polymères, leurs classifications, leurs synthèses et leurs propriétés.

Le deuxième chapitre est divisé en deux parties principales, la première décrit les matériaux composites, leurs constituants ainsi que leurs procédés de production. La deuxième partie présente la bibliographie des matériaux utilisés pour l'élaboration de différents composites étudiés.

Le troisième chapitre présente le dispositif expérimental de synthèse par voie fondue ainsi que les méthodes analytiques qui ont permis de caractériser les propriétés des composites obtenus.

Le quatrième chapitre étudie la faisabilité d'incorporer le talc au sein de la matrice polystyrène. Les étapes de production des différents composites PS/Talc ainsi que l'impact d'ajout du talc sur les diverses propriétés de ces composites sont bien détaillés.

Une démarche similaire sera abordée dans le cinquième chapitre qui concernera l'étude des composites qui associent la matrice polystyrène et l'oxyde de magnésium.

Références bibliographiques.

- [1] Abdelghani LAACHACHI, Polyméthacrylate de méthyle (PMMA) : Développement de nouveaux systèmes retardateurs de flamme à base de nanocharges minérales. Recherche de synergie avec des montmorillonites est des composés phosphorés, thèse de doctorat, Université de Metz, 2005.
- [2] Saliha CHAOUI, Elaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère: Approche expérimentale, thèse de doctorat, UNIVERSITE FERHAT ABBAS - SETIF.
- [3] C. J. Hilado, "Flammability Handbook for Plastics, Fifth Edition" CRC Press, Florida (1998) p.8.
- [4] F.C. Campbell, "Lightweight Materials: Understanding the Basics" ASM International, USA (2012) p.351.
- [5] H. Y. Cheng, G. J. Jiang, J. Y. Hung, Polymer Composites, 30, 351(2009).
- [6] Yan X, He Q, Zhang X, Gu H, Chen H, Wang Q, Sun L, Wei S, Guo Z. Macromol. Mater. Eng, 299, 2014, 485–494.

Chapitre I:

Généralités sur les polymères

I.1. Introduction :

Au cours de ces dernières années, chacun peut constater que les applications des polymères se sont fortement développées et étendues à tous les domaines : technologiques, médical, ménager et même artistique. Le choix d'un polymère pour certaine application nécessite une connaissance approfondie de leurs différentes propriétés structurales, thermiques, mécaniques, etc.

Le premier chapitre est une étude bibliographique qui présente des généralités sur les polymères, leurs différentes méthodes de classification, leurs architectures, leurs synthèses et leurs diverses propriétés.

I.2. Définition d'un polymère :

Les polymères sont des macromolécules constituées par l'enchaînement d'un grand nombre de molécules de taille beaucoup plus petite. Les petites molécules qui se combinent les unes aux autres pour former les molécules de polymères sont appelées monomères et les réactions par lesquelles elles se combinent sont appelées polymérisations [1].

Ce processus peut être schématisé comme suit :



Où M est la molécule de monomère, M_n est la molécule de polymère, n le nombre de motifs monomères de la macromolécule (le degré de polymérisation) [2].

Le terme polymère est plutôt réservé pour définir le matériau obtenu de manière naturelle ou par synthèse organique.

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.

L'appellation matériau polymère est une combinaison des définitions d'un plastique et d'un polymère [3].

I.3. Classification des polymères :

I.3.1. Selon leurs origines : On peut les classer en trois catégories.

Chapitre I: Généralité sur les polymères.

I.3.1.1. Les polymères naturels :

Ce sont issus des règnes végétal ou animal, leur importance est considérable. On peut cependant mentionner, dans cette catégorie, la famille des polysaccharides (cellulose, amidon...), celle des protéines (laine, soie....), le caoutchouc naturel, etc [04].

I.3.1.2. Les polymères artificiels :

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

I.3.1.3. Les polymères synthétiques :

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

I.3.2. Selon leurs domaines d'application :

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

I.3.2.1. Les polymères de grande diffusion :

Encore appelés polymères de commodité, dont la production annuelle s'évalue par millions de tonnes, sont devenus d'un emploi quotidien pour tous. Le polyéthylène, le polystyrène, le polychlorure de vinyle et quelques autres sont à classer dans cette catégorie d'une importance économique considérable [4].

I.3.2.2. Les polymères techniques :

Ils ont des caractéristiques qui leur permettent de se substituer, de plus en plus aux matériaux traditionnels (métaux, céramiques...) pour de nombreuses applications; les polyamides, les polyacétals,...etc, font partie de cette famille.

I.3.2.3. Les polymères de fonction :

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

I.3.3. Selon leurs structures :

Les polymères peuvent encore être classés en trois catégories selon leur dimensionnalité:

Chapitre I: Généralité sur les polymères.

I.3.3.1. Les polymères linéaires ou monodimensionnels :

Pour lesquels chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre éventuellement élevé mais fini d'unités monomères; de tels systèmes correspondent à la polymérisation de monomères bivalents et une macromolécule linéaire peut être très schématiquement représentée par un trait continu divisé en intervalles figurant chacun une unité monomère (figure I.1).



Figure I.1 : Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire [5].

I.3.3.2. Les polymères bidimensionnels :

Dont certains peuvent être produits par la nature (carbone graphite, kératine...); dans le domaine des polymères synthétiques ce sont encore des curiosités de laboratoire. Ils se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels, d'épaisseur comparable à celle des molécules simples (figure I.2).

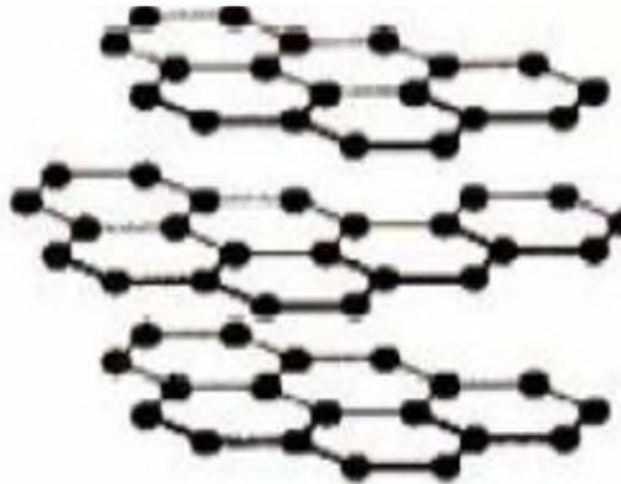


Figure I.2 : Représentation schématique d'un polymère bidimensionnel :
Le carbone graphite [5].

I.3.3.3. Les polymères tridimensionnels :

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

Les liaisons se développent dans les trois dimensions et un élément de volume d'un tel système peut être représenté sur la figure I.3.



Figure I.3 : Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel [6].

I.3.4. Selon leurs comportements thermiques :

On peut regrouper les polymères selon leurs comportements thermiques comme suit :

I.3.4.1. Les polymères thermoplastiques :

Ils se ramollissent lorsqu'on les chauffe au-dessus d'une certaine température, mais qui redeviennent solides en dessous. Ce type de polymère conserve de façon réversible sa thermoplasticité initiale. Exemple : PE, PVC, PP,.... [7].

I.3.4.2. Les polymères thermodurcissables :

Ils commencent par se ramollir sous l'action de la chaleur puis se durcissent progressivement pour atteindre un état solide de façon irréversible. Exemple : résines phénol/formol; bakélite, galalithe,... [7].

I.3.4.3. Les élastomères :

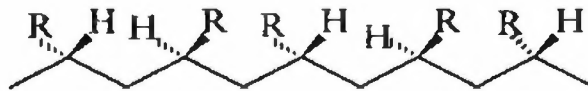
Ils sont des polymères ayant des propriétés élastiques (allongement réversible important). Exemple : caoutchouc naturel, polybutadiène et polyisoprène [8].

I.4. Stéréochimie des polymères [9] :

La formation des chaînes macromoléculaires par les différentes réactions de polymérisation, donne lieu à de nombreuses possibilités d'irrégularités structurales. En polymérisation vinylique les motifs monomères peuvent s'unir régulièrement dans le même sens (enchaînement tête à queue) ou en sens inverse (tête à tête et queue à queue).

D'où on peut distinguer plusieurs types de polymères vinyliques qui diffèrent entre eux par la configuration spatiale de leurs carbones asymétriques, ainsi si :

- Tous les carbones asymétriques ont la même configuration spatiale R ou S, on parle de polymère isotactique.
- Lorsque la configuration spatiale des atomes asymétriques est inversée à chaque addition d'une molécule de monomère, on obtient un polymère syndiotactique.
- Dans le cas où la configuration spatiale peut être alternée sans suivre aucun ordre, on obtient un polymère atactique.



Polymère isotactique



Polymère Syndiotactique



Polymère atactique

Figure I.4 : Les trois types stéréochimiques fondamentaux de polymères.

I.5. Réaction de polymérisation :

Les réactions de polymérisation se classent suivant les propriétés des polymères obtenus en matières thermoplastiques et en matières thermodurcissables. Cependant, il y a une classification supplémentaire d'après le type de réaction chimique qui se produit, à savoir l'addition ou la condensation [10].

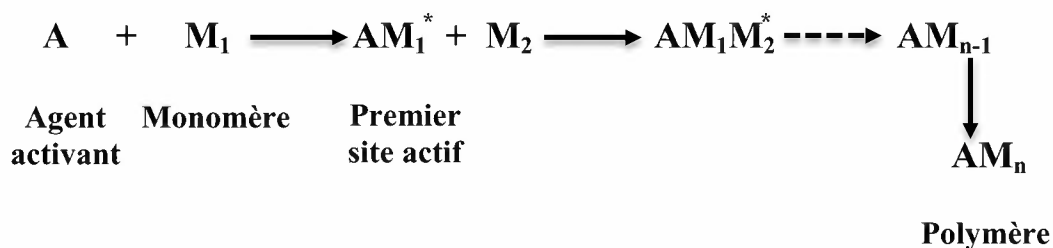
I.5.1. Polymérisation par condensation [10] :

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

Les exemples importants de ce type de polymérisation, comprennent les nylons (polyamides), polyesters,...etc.

I.5.2. Polymérisation 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 addition à la chaîne qui s'allonge. Le processus est interrompu par une réaction de terminaison [11].

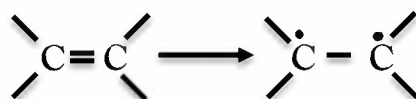


Selon la nature du centre actif qui provoque l'addition successive des motifs, on peut classer toute réaction de polymérisation en chaîne dans l'un des groupes suivants :

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

I.5.2.1. Polymérisation radicalaire :

Le centre actif est une espèce de grande réactivité que l'on obtient généralement par rupture homolytique de la liaison π C – C d'un monomère vinylique (éthylénique).



L'ouverture de liaison doit être activée soit par un rayonnement UV, soit le plus souvent par action d'un agent activateur appelé initiateur de radicaux libres.

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

- **L'initiation (l'amorçage) :**

La formation d'un radical libre primaire A^\bullet nécessite un apport énergétique destiné à rompre une liaison covalente de l'amorceur.

L'addition du radical libre sur le monomère donnant naissance au premier site actif (AM_1^\bullet) qui correspond au point de départ du processus de polymérisation.



- **La propagation :**

Le radical alkyle obtenu réagit avec une autre molécule de monomère donnant ainsi un nouveau radical alkyle. Il y a donc formation d'un nouveau site actif (AM_2^\bullet), la propagation de la réaction conduit à un radical polymère (AM_n^\bullet).



- **La terminaison :**

La réaction de terminaison en polymérisation radicalaire entraîne la disparition des radicaux libres par paires, avec formation de liaisons covalentes [12]. La combinaison de différents radicaux s'effectue soit par couplage, soit par dismutation (disproportionnalisation).

L'arrêt du processus de polymérisation peut être aussi provoqué par l'emploi d'agents inhibiteurs.

I.6. Propriétés des polymères :

Les propriétés des matériaux polymères sont beaucoup plus sensibles que celles des métaux aux influences extérieures telles que la température, la dureté, l'intensité de la contrainte appliquée, les radiations UV et les agents chimiques. Leurs modules d'élasticité sont en général inférieurs à ceux des métaux.

Les caractéristiques de résistance peuvent différer seulement d'un ordre de grandeur. Hormis les paramètres spécifiques aux matériaux (masse molaire, taux de ramification, mobilité des chaînes, taux de réticulation,.....), et les conditions extérieures (humidité, agents chimiques, température, vitesse de sollicitation, type et intensité des contraintes appliquées) [13].

I.6.1. Propriétés physiques des polymères :

En fonction de la structure physique des polymères, on peut les classer en trois types d'état :

I.6.1.1. L'état amorphe :

Dans lequel les arrangements moléculaires n'ont pas d'ordre prédéfini. Les macromolécules ont enchevêtrées en pelotes. Cette absence d'ordre engendre une absence de point de fusion, l'existence d'une température de transition vitreuse qui marque le passage d'un état vitreux où le polymère est dur et cassant à un état caoutchoutique où le polymère devient souple [14].

I.6.1.2. L'état cristallin :

Cet état est caractérisé par un arrangement organisé des molécules. Les chaînes s'organisent de façon ordonnée et compacte. Le cristal polymère est décrit par son réseau et

son motif. Le réseau caractérise la périodicité dans les trois directions de l'espace. Les principales caractéristiques de l'état cristallin sont une compacité supérieure à celle de la phase amorphe, l'existence d'un point de fusion et l'absence de transition vitreuse, une rigidité supérieure à celle de la phase amorphe [14].

I.6.1.3. L'état semi cristallin :

Dans lequel, le polymère possède à des arrangements organisés et des zones amorphes.

Plus souvent, on rencontre soit des polymères de structure physique amorphe, soit des polymères de structure physique semi-cristalline [14].

I.6.1.4. La masse volumique :

La masse volumique des matières plastiques est peu élevée. La légèreté des polymères est sans aucun doute une des qualités qui a le plus largement contribué à leur diffusion. En ce qui concerne le rapport (résistance à la traction / masse volumique), certains polymères sont en fait supérieurs bien à des matériaux métalliques.

La faible masse volumique des plastiques est due au faible poids atomique des principaux atomes de leurs chaînes (principalement l'hydrogène et le carbone) [13].

I.6.2. Propriétés thermiques des polymères [15] :

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 spécifiques du polymère, les chaînes macromoléculaires glissent les unes par rapport aux autres et le polymère se ramollit. Cette plage de température est appelé température de transition vitreuse, notée T_g . À une température plus élevée, le polymère passe un plateau caoutchoutique, son comportement est viscoélastique. À cet état les forces de Van Der Waals et la réticulation entre les chaînes servent de force de rappel lorsque l'on déforme le matériau.

Enfin lorsque l'on élève la température des polymères peu réticulés, nous pouvons assister à une phase d'écoulement visqueux, correspondant au désenchevêtrement des chaînes. Ce dernier comportement est utilisé pour mettre en forme les matières plastiques.

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, ils sont plastomères 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 et sur leur seuil d'apparition en fonction du temps ou de la température.

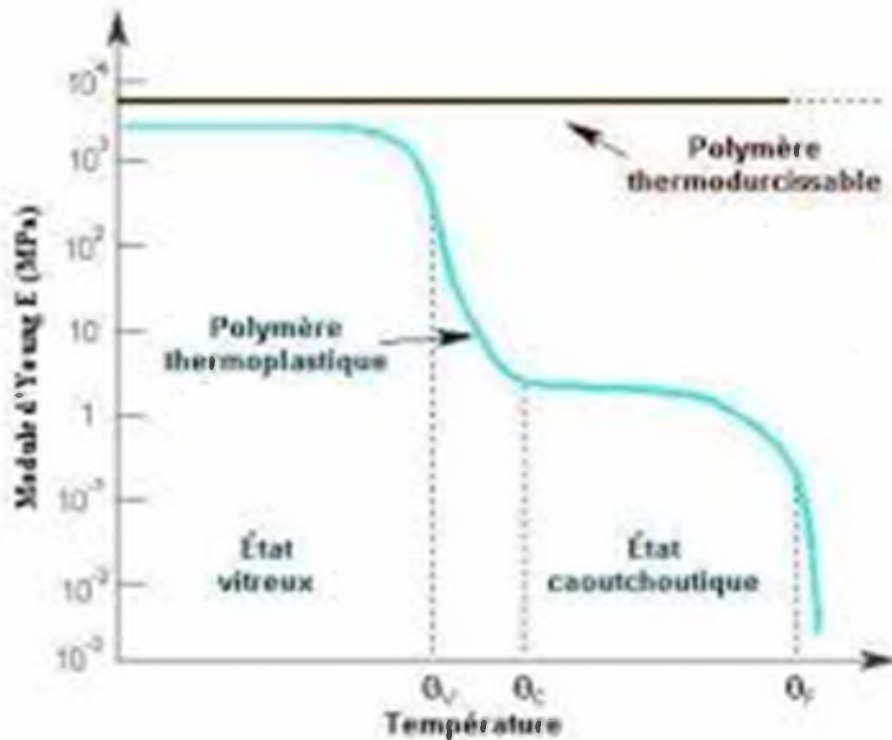


Figure I.5 : Variation du module d'Young d'un polymère en fonction de la température.

I.6.2.1. Température de transition vitreuse :

Pour la plupart des polymères il existe une température qui marque une frontière entre deux états fondamentaux ; état vitreux et caoutchoutique.

Ce phénomène de frontière a été observé pour la première fois sur des élastomères (caoutchouc naturel). Très rapidement il a été constaté sur l'ensemble des polymères thermoplastiques. La transition est d'autant plus apparente que le matériau est amorphe, car dans un polymère partiellement cristallin seule la partie amorphe est concernée par le phénomène. A titre d'exemple, ceci peut être illustré par les variations du volume spécifique en fonction de la température.

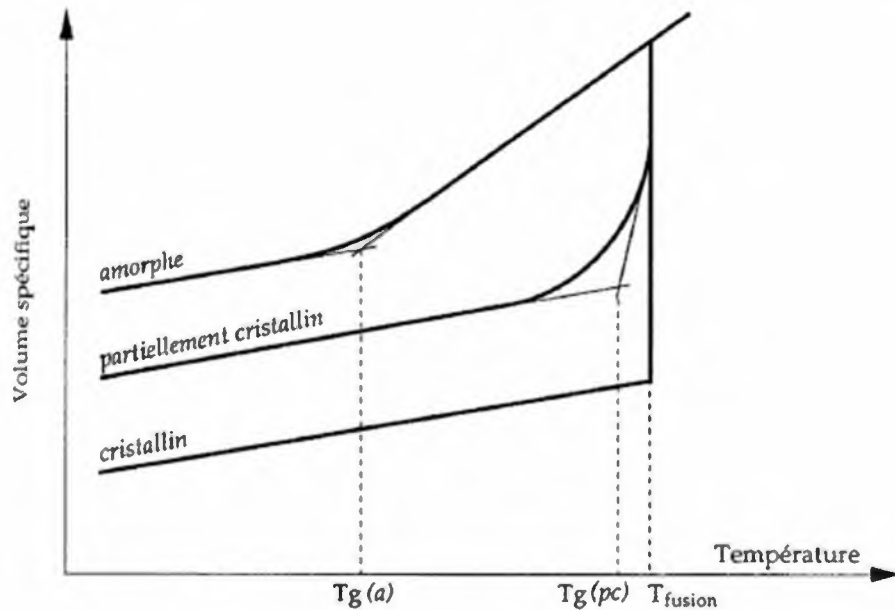


Figure I.6 : Variation du volume spécifique en fonction de la température pour les polymères amorphes, partiellement cristallin et cristallin.

Pour un polymère totalement amorphe on voit qu'il y a un changement de pente bien net. Par convention, la température de transition vitreuse correspond à l'intersection des deux pentes. En revanche lorsque le polymère est totalement cristallin, on ne remarque pas aucune variation de la pente de la courbe jusqu'au moment de la fusion, il n'y a pas donc de T_g pour ce type de polymère.

I.6.2.2. Etat vitreux :

À l'état vitreux, les mouvements moléculaires accessibles au polymère ne peuvent pas amorcer le coopératif le long du squelette de la chaîne. Les déformations accessibles sont donc faibles et le module de Young est élevé, la déformation élastique est contrôlée par le terme enthalpique de l'énergie interne, comme pour les métaux. Pour vitreux qu'il soit, le polymère n'est pas figé. Il existe toujours des fluctuations temporelles et spatiales de conformation. A des fortes contraintes le processus de déformation plastique peut être active à température dite de transition ductile/fragile, inférieure à la température de transition vitreuse. Le comportement apparent du polymère lorsqu'il est vitreux est viscoélastique, viscoplastique avec une ductilité macroscopique plus ou moins développée en fonction de la température et de la vitesse.

I.6.2.3. Zone de transition :

La zone de transition associée à la relaxation vitreuse ou zone viscoélastique marque le moment où des changements de conformation globale, c'est-à-dire des mouvements coopératifs le long de squelette de la chaîne, deviennent possibles, le module de Young décroît donc rapidement et le comportement est évolutif.

I.6.2.4. Zone caoutchoutique :

Sur la zone caoutchoutique la température est suffisante pour que la chaîne balais spontanément tous ses conformations possibles en un temps très court devant le temps représentatif de la sollicitation. Par contre, la température est trop faible pour autoriser le désenchevêtrement des chaînes à grande échelle. Macroscopiquement, les chaînes apparaissent donc souples mais l'écoulement est interdit. Le matériau devient progressivement hyper-élastique, en fait visco hyper-élastique, s'il n'est pas réticulé. Les processus plastiques cèdent le pas à l'élasticité entropique à grande déformation. Le plateau caoutchoutique d'un semi cristallin est plus haut et plus long que celui de l'amorphe. Ces deux points expliquent qu'un semi cristallin tel le polyéthylène ou le polypropylène peut être utilisé au-dessous de sa température vitreuse, tandis qu'un amorphe tel le polystyrène, sera limité à son plateau vitreux. Pour utiliser un amorphe au-delà de sa transition vitreuse il faut le réticuler. Un polymère semi cristallin reste donc viscoplastique avec un durcissement structurel et/ou endommagement, sur son plateau caoutchoutique.

I.6.2.5. Zone fluide :

La zone fluide apparaît quand le désenchevêtrement devient probable, les chaînes statiquement indépendantes les unes des autres. La sollicitation pourra donc très facilement les déplacer les unes par rapport aux autres, le comportement devient majoritairement visqueux, mais reste viscoplastique.

I.6.2.6. La cristallisation et la fusion :

Tous comme dans d'autres solides cristallins, la fusion est une transition de premier ordre qui a lieu à une température relativement bien définie. Par contre la cristallisation dépend de la cinétique d'arrangement des chaînes moléculaires.

La structure cristalline correspond à l'état thermodynamiquement le plus stable. Néanmoins, la cristallisation nécessite l'alignement ordonné des chaînes, condition difficile à remplir si la chaîne polymère possède des groupements latéraux encombrants et disposé de manière aléatoire.

Même pour des polymères parfaitement linéaires comme le PEHD, l'orientation complète des toutes les chaînes ne peut avoir lieu et les régions cristallines (cristallites) sont séparées les unes des autres par des zones amorphes. L'importance et la taille des cristallites dépendent de l'histoire thermique de l'échantillon. Le taux de cristallinité sera faible pour un polymère semi cristallin qui a été trempé rapidement, en chauffant en dessus de la T_v , la mobilité segmentale permet un réarrangement des chaînes entraînant une augmentation de la cristallinité. Toutefois, à une température proche de T_m . L'agitation thermique est suffisante pour casser les interactions intermoléculaires et faire fondre les cristallites. La vitesse de cristallisation devra donc passer par un maximum entre T_v et T_g .

I.6.2.7. Phénomènes de relaxations/mouvements moléculaires :

Quand la déformation est appliquée à un polymère à l'état fondu, ses segments moléculaires s'orientent dans la direction de la déformation, les molécules perdent leur forme initiale de pelote connue pour être la forme la plus stable d'un point de vue entropique. Dans un premier temps, le polymère réagira comme un solide élastique capable de stocker l'énergie et l'utiliser pour retrouver sa forme initiale. Ensuite les molécules vont peu à peu se réorganiser dans l'espace en bougeant les unes par rapport et se libérant des contraintes créées lors de la déformation. Ainsi, malgré que la déformation reste appliquée ; elles retrouvent peu à peu leur forme stable de pelote et comme les liquides newtoniens ; ne seront plus capables de retrouver leur état initial. C'est comme mécanisme qui s'appelle relaxation polymère.

I.6.3. Propriétés mécaniques :

Les propriétés mécaniques des polymères décrivent leur comportement vis-à-vis des sollicitations mécaniques telles que pressions, étirements, torsion, frottement, chocs et effet de pesanteur.

I.6.3.1. Contrainte au seuil d'écoulement σ_y :

Elle est définie comme la contrainte en traction pour laquelle la pente de la courbe (σ - ϵ) s'annule pour la première fois.

I.6.3.2. Résistance en traction σ_M :

Elle caractérise, comme son nom l'indique la contrainte maximale supportée par l'éprouvette pendant l'essai de traction [16].

I.6.3.3. Contrainte à x% d'allongement σ_x :

Définie comme la contrainte en traction pour laquelle la courbe (σ - ϵ) est décalée, par rapport à la courbe initialement linéaire, d'une distance correspondante à un allongement de x % [17].

I.6.3.4. Contrainte à la rupture σ_B :

Elle est déterminée à la rupture de l'éprouvette (quand il n'y a pas de seuil d'écoulement et donc de contrainte correspondante ou qu'il n'est pas possible de déterminer la contrainte à x % d'allongement) [17].

I.6.3.5. La résistance en flexion :

Elle est calculée selon des normes et pour les thermoplastiques ductiles [17].

I.6.3.6. La résistance en compression σ_{cm} :

Elle est mesurée sur des petites éprouvettes d'essai, pour limiter le risque de flambage, il est important de noter que la présence d'entailles et de petites fissures est moins importante dans ce type d'essai que dans l'essai de traction, puisque ces défauts morphologiques peuvent se fermer sous l'effet de pression. Pour cette raison, la résistance en compression des matériaux polymères est généralement plus élevée que la résistance en traction.

I.6.3.7. La résistance en cisaillement τ_m :

Elle peut être déterminée à partir des éprouvettes cylindriques, soumises à une sollicitation de torsion. Les déformations non homogènes des éprouvettes sont à éviter pendant l'essai.

La résistance en cisaillement " τ_m " est généralement mieux définie à partir de la résistance en traction, en utilisant le critère de déformation de " **Haber Von Mises Henky** ".

$$\tau_m = 0.58 \sigma_M$$

On peut en général appliquer le classement suivant [17] :

Résistance en cisaillement < Résistance en traction < Résistance en compression < Résistance en flexion.

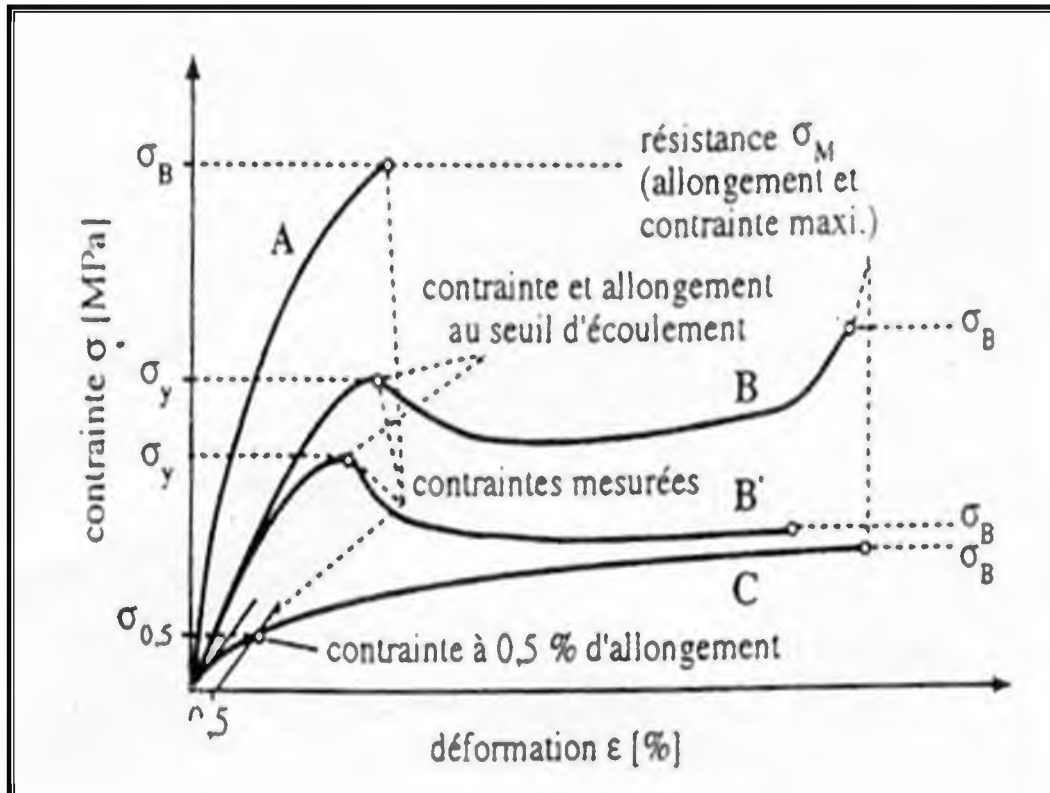


Figure I.7 : Grandeurs caractéristiques déterminées à partir des courbes Contrainte-déformation (essai de traction) pour différents types de matériaux.

A: fragiles, B,B' : ductiles avec seuil d'écoulement, C: ductile sans seuil d'écoulement

I.6.4. Propriétés optiques des polymères [14] :

Les plastiques diffèrent par leur capacité à transmettre la lumière. Certains plastiques sont transparents, proposant des propriétés optiques similaires à celle des verres. D'autres sont opaques et ne laissent pas passer aucune lumière. Les plastiques translucides laissent passer un peu de lumière, mais les images sont floues. Enfin, certains plastiques sont semi opaques c'est-à-dire qu'ils laissent passer une quantité de lumière suffisante pour pouvoir des ombres et des formes. Comme les valeurs de transmission de lumière correspondant à ces différentes catégories ne sont pas clairement définies, quelques règles ont été établies. Si un journal est placé de l'autre côté du plastique et est facilement lisible, le plastique est transparent. Si l'image est floue et qu'on ne peut rien lire mais que les formes générales peuvent être distinguées, le plastique est translucide. Si seulement de vagues ombres peuvent être discernées, le plastique est semi-opaque. Si aucune lumière n'est transmise, le plastique est opaque.

Certains plastiques sont utilisés pour leur transparence ; le polycarbonate, le polystyrène. Ils sont utilisés pour fabriquer des lentilles pour les yeux, des vitres pare-balles, des éclairages des voitures. Contrairement au verre, une exposition prolongée aux UV dégrade les polymères qui deviennent jaunes et perdent leur transparence.

Les propriétés optiques d'un polymère sont déterminées par sa structure chimique. En effet, un polymère semi-cristallin dont les cristallites ont au moins une dimension voisine de celle de longueur d'onde de la lumière va la diffuser par conséquent le matériau sera alors opaque ou translucide. Par contre, un polymère amorphe isotrope à la lumière visible, en général est transparent, l'ajout des renforts ou des additifs conduit bien souvent à une réduction de la transmission de la lumière.

I.6.5. Effet de l'eau sur les polymères :

Les polymères, dans leurs utilisations quotidiennes, peuvent être mis en présence des milieux aqueux. Si les effets de tels milieux sur les métaux, et plus particulièrement leur corrosion, font l'objet des nombreuses études depuis des années. Les connaissances sur les matériaux polymères sont moins avancées. Les effets peuvent se produire à long terme et être d'origine chimique ou physique.

I.6.5.1. Actions chimiques de l'eau :

Une réaction d'hydrolyse peut avoir lieu entre l'eau et le polymère. La chaîne est coupée, ce qui engendre une diminution de la masse molaire et une réduction des propriétés mécaniques, c'est une réaction lente, dont les effets irréversibles, se manifestent à long terme (plusieurs mois à plusieurs années). Ce type de réaction est favorisé par l'augmentation de la température.

I.6.5.2. Actions physiques de l'eau :

L'action physique de l'eau sur un polymère peut se traduire par différents phénomènes dont la plastification ou le gonflement. Les molécules d'eau s'insèrent dans le réseau macromoléculaire et détruisent les liaisons secondaires entre les groupements polaires.

Références bibliographiques.

- [1] George Odian, La polymérisation. Principes et applications, Paris, Polytechnica, 1994.
- [2] L. Allinger, P. Cava, R. Johnson, C. Dejongh, A. Lebel, L. Stevens. Chimie organique, Volume 3, Edition Mc Graw-Hill, Paris, 1983.
- [3] G.W. Ehrenstein et F. Montagne, Matériaux polymères. Structure, propriétés et applications, Hermès, Paris (2000).
- [4] Badis KHENNAOUI. Etude, synthèse et obtention de matériaux Composites à parti de Cellulose de Polyacrylamide et de Polystyrène. Thèse de magister, UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE, 2009.
- [5] Michel Fontanille, Yves Gnanou. Chimie et Physico-chimie des Polymères. Dunod, Paris, 4-8, (2005).
- [6] J.Mertin «Traité des matériaux»; tome 14, (2001).
- [7] Jean-luc, cours de polymère, Université de Rennes.
- [8] Houria LADJABI, Etude Expérimentale du Comportement Mécanique des Polymères, thèse de magister, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA, 2011.
- [9] Assia Bessi, étude des propriétés thermiques et caractérisation des mélanges à base polystyrène-polyéthylène, thèse de magistère, UNIVERSITE DE BISKRA, 2004.
- [10] D. C. Miles et J. H. Briston. Technologie des polymères. Dunod, Paris, 1968.
- [11] H. Coria. Introduction à la chimie organique, Inter édition, Paris, 1987.
- [12] G. Champetier. Traité de chimie macromoléculaire, Herman, Paris, 1970.
- [13] J.M. Dorlot, J.P. Bailon, J. Masounave, Des matériaux, Éditions de l'école Polytechnique de Montréal, 1986.
- [14] Abdoulaye SEYNI, Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produits par co-broyage, thèse de doctorat, UNIVERSITÉ DE TOULOUSE, 2008.
- [15] Rabah FERHOUM, Etude expérimentale et modélisation numérique du comportement mécanique du PEHD à l'état vierge et après vieillissement thermique, thèse de doctorat, UNIVERSITE DE MOLOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU, 2012.
- [16] J. MARTIN et al, Traité des matériaux, Tome 14, 2001.
- [17] G. Scott, Atmospheric Oxidation and Antioxidants, London and New York Elsevier, 1965.

Chapitre II:

**Les matériaux composites,
les matériaux utilisés.**

II.1. Introduction :

Ce deuxième chapitre est divisé en deux parties principales, la première représente un état d'art qui traite en détail les matériaux composites. Elle décrit leurs types, leurs composants, leur fabrication par différentes voies. La seconde partie est consacrée à la présentation bibliographique de la matrice polystyrène ainsi que les différents types de charges utilisées dans cette thèse.

II.2. Les matériaux composites :

Généralement, les propriétés d'un polymère à l'état vierge sont insuffisantes en termes de rigidité, résistance mécanique, légèreté et stabilité thermique ou autre propriété physico-chimique, électrique, optique,... C'est pourquoi on s'oriente de plus en plus vers les matériaux composites qui occupent aujourd'hui une classe importante parmi les matériaux d'usage massif à notre vie quotidienne grâce aux leurs potentiels avantages tel que la légèreté, la possibilité de recyclage et la facilité de mise en œuvre.

II.2.1. Définition d'un matériau composite [1] :

Les matériaux composites sont des matériaux solides hétérogènes et anisotropes, constitués de l'assemblage d'au moins deux matériaux non miscibles et de natures différentes, se complétant et permettant d'aboutir à un matériau dont l'association confère à l'ensemble des propriétés qu'aucun des composants pris séparément ne possèdent. Ils sont constitués d'une ou plusieurs phases discontinues réparties dans une phase continue. La phase continue est appelée matrice et la phase discontinue, qui présente usuellement des propriétés mécaniques (rigidités et résistances) supérieures à celle de la matrice, est nommée renfort (Figure II.1).

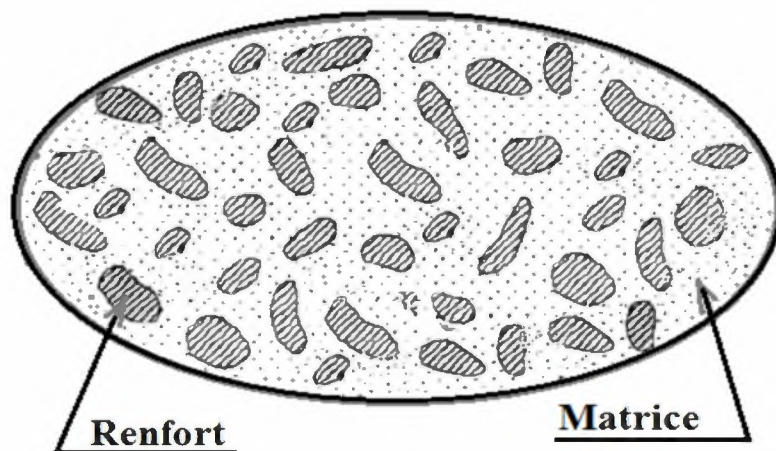


Figure II.1 : Structure d'un matériau composite.

Chapitre II: Les matériaux composites, les matériaux utilisés.

Les matériaux composites offrent d'excellents rapports masse/rigidité/résistance en comparaison avec les matériaux métalliques. Ils répondent parfaitement aux exigences mécaniques, thermiques, acoustiques, transparence, résistance aux feux et fatigue. Par conséquent, plusieurs secteurs utilisent actuellement les matériaux composites, comme le secteur aérospatial et aéronautique, où la légèreté des structures est un facteur stratégique.

De même, grâce à leurs propriétés mécaniques spécifiques nettement supérieures à celles des matériaux plus usuels tels que l'acier ou l'aluminium, les composites trouvent leurs principales applications dans le transport aérien (civil et militaire), le domaine maritime et ferroviaire, le bâtiment ainsi que les sports et loisirs. Le secteur automobile s'est y également investis.

Le premier matériau composite naturel utilisé par l'humanité fut le bois. Parmi les premiers composites fabriqués par l'homme, nous énumérons les arcs mongols, le torchis (mélange d'argile et de paille) et les sabres japonais traditionnels à partir de VIIème siècle (assemblage de fines lames métalliques). En 1823, Charles Macintosh crée l'imperméable en recouvrant du tissu (coton) avec du caoutchouc et en 1829, François Hennebique dépose le brevet du béton armé.

II.2.2. Classification des matériaux composites [2] :

Il existe aujourd'hui 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 comme dans les domaines spatial, nucléaire et militaire, ainsi que le freinage.
- Les composites à matrices métalliques (CMM) intéressent les concepteurs des industries automobiles, électroniques et de loisirs pour répondre à des exigences mécaniques spécifiques.

II.2.3. Les composites à matrices organiques :

II.2.3.1. Constituants :

- **La matrice polymère [3] :**

Le rôle de la matrice polymère est de recevoir les renforts, répartir les contraintes, apporter la tenue de la structure et donner la forme désirée au composite. Parmi les matrices polymères on peut citer :

Chapitre II: Les matériaux composites, les matériaux utilisés.

Les thermoplastiques se présentent sous forme de chaînes linéaires, il faut les chauffer pour les mettre en forme et les refroidir pour les fixer cette opération est réversible. Les matrices thermoplastiques ont de faibles propriétés mécaniques; un renforcement par l'incorporation de charge leur confère une tenue thermique et mécanique améliorée et une bonne stabilité dimensionnelle. Les matrices les plus courantes sont le poly (chlorure de vinyle) qui est utilisé dans la fabrication des tuyauteries, le poly (acétate de vinyle) que l'on trouve dans les colles et adhésifs, le polyéthylène dont on se sert pour fabriquer les jouets, les bouteilles de shampoing ou les sacs de supermarchés, le polypropylène pour les boites alimentaires ou les revêtements de sols, le polystyrène qui intervient dans la composition des contenants alimentaires, de la vaisselle jetable, des jouets ou des vitres.

Les thermodurcissables durcissent de façon définitive lors de leur synthèse. La transformation est donc irréversible. Ce sont les matrices les plus utilisées dans la production de matériaux composites. On trouve les résines polyester qui, associées à des fibres de verre ont une bonne tenue à la température et aux agents chimiques, les résines époxy qui possèdent d'excellentes propriétés mécaniques, thermiques et chimiques, et les résines phénoliques qui résistent bien au feu.

- **Le renfort [3] :**

L'incorporation d'une charge au sein d'une matrice permet d'agir sur plusieurs propriétés du matériau composite formé :

- propriétés physico-chimiques (résistances aux produits acido-basiques...).
- propriétés mécaniques (résistances aux chocs, à la compression...etc.).
- propriétés électriques (amélioration de la conductivité ou de la résistance).
- facilité de mise en œuvre.
- réduction du coût.

Les renforts sont répartis en trois familles qui sont :

Les charges minérales telles que le carbonate de calcium, le sulfate de calcium, qui sont souvent utilisées comme additif permettant de diminuer le coût de revient du matériau. Elles permettent aussi de modifier certaines propriétés mécaniques.

Les charges métalliques qui permettent de conférer au matériau des propriétés électriques, ou d'améliorer leur comportement thermique.

Les charges organiques (souvent des polymères) sont, la plupart du temps, utilisées pour améliorer les propriétés mécaniques et faciliter la mise en œuvre du matériau.

Chapitre II: Les matériaux composites, les matériaux utilisés.

Les différentes familles de charges peuvent être décomposées et classées suivant leur type :

- les charges particulières qui se divisent en deux sous-familles :
 - charges renforçantes qui ont une action bénéfique sur les propriétés de la matrice.
 - charges inertes qui n'ont pas d'effet sur les propriétés mais qui permettent de diminuer le prix de revient du mélange.
- les charges fibreuses utilisées uniquement pour l'amélioration des propriétés mécaniques.

a) Les charges particulières renforçantes :

Elles sont constituées de très fines particules (sphères, écailles, paillettes,...) qui, lorsqu'elles sont bien dispersées dans la matrice, permettent de répartir les contraintes dans la masse du composite. Dans ce type de charge, les plus utilisées sont les billes de verres, creuses ou non, de diamètre compris entre 10 et 150 μm . N'étant pas poreuses, elles n'absorbent pas la matrice et permettent donc de ne pas trop faire augmenter la viscosité ; elles améliorent la résistance aux contraintes de flexion et de compression, la dureté superficielle et permettent aussi de diminuer la masse volumique du mélange.

b) Les charges particulières inertes :

De part de leur faible coût, leur rôle essentiel est de réduire le prix de revient du matériau. Elles permettent aussi d'améliorer la mise en œuvre et certaines propriétés telles que la dureté, la résistance à la rupture...

Ce type de charge regroupe surtout les matières minérales telles que : les silices, les kaolins (silicates d'aluminium hydratés), le carbonate de calcium, la craie qui permet de diminuer le prix de revient des mélanges, le talc qui confère aux mélanges de bonnes propriétés mécaniques et une grande résistance aux acides.

c) Les renforts fibreux :

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

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

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

II.2.4. Méthode d'élaborations des matériaux composites à matrice polymère :

Les deux procédés les plus connus de production de matériaux composites sont la synthèse chimique et l'extrusion.

II.2.4.1. Synthèse chimique [3] :

Elle consiste à dissoudre la matrice dans un solvant puis à introduire la charge afin de l'activer grâce à un agent, souvent oxydant. L'ensemble subit ensuite une précipitation puis est filtré et séché. On peut aussi disperser la matrice dans un non solvant ou polymériser le monomère et/ou la charge in situ.

Cette méthode a été retenue pour la synthèse de matériaux composites possédant des propriétés électriques. L'inconvénient majeur dans ce type de procédé est la nécessité que les constituants possèdent des propriétés chimiques proches, et, en particulier, qu'ils soient compatibles avec un même solvant. De plus, il convient que le composite résultant soit non soluble dans ce solvant. Enfin, ce genre de réaction s'effectue souvent en milieu agité, et les conditions d'agitation sont parfois difficiles à contrôler dans le cas d'un milieu évolutif. Cela peut alors générer une inhomogénéité des propriétés d'usage du matériau composite.

II.2.4.2. Extrusion [3]:

Dans le cas d'une production par extrusion, les produits, initialement sous forme de poudre, flocons, paillettes, granulés, fibres, ... sont préchauffés avant d'être introduits en amont d'une vis extrudeuse qui permet de disperser la charge dans la matrice et d'effectuer ainsi un mélange intime entre les constituants.

Cette méthode nécessite une compatibilité thermique entre les produits. En particulier, lorsque plusieurs polymères sont utilisés, il ne faut pas que l'un d'eux soit thermiquement dégradé tandis que d'autres ne sont pas fondus. En outre, les contraintes de cisaillement doivent être choisies pour disperser parfaitement la charge dans la matrice et éviter les points de concentration de charge résultant de l'agglomération de celle-ci. Enfin, se pose également le problème de compatibilité d'interface entre les constituants. Pour pallier ce problème, des agents couplants peuvent être introduits dans le mélange (Hachiya et coll., 1998, Tjong et Meng, 1998) afin de modifier les charges de surface et améliorer l'adhésion à l'interface entre la matrice et la charge.

II.3. bibliographie des matériaux utilisés :

Les matériaux composites synthétisés lors de cette étude sont constitués d'une matrice polymère d'une part et d'une charge d'autre part. En ce qui concerne la matrice, le polystyrène (PS) a été choisi. L'intérêt de notre choix réside dans le fait qu'il a déjà fait l'objet de plusieurs travaux au sein du laboratoire, ses applications sont très nombreuses dans la vie quotidienne.

Chapitre II: Les matériaux composites, les matériaux utilisés.

Deux types de charges ont été utilisés : le talc qui a déjà été utilisé comme charge par plusieurs chercheurs offrant un prix bas et une grande disponibilité, l'oxyde de magnésium connu par ses propriétés potentielles.

II.3.1. La matrice polystyrène :

II.3.1.1. Définition :

Le polystyrène est un polymère thermoplastique linéaire à squelette aliphatique obtenu par polymérisation du styrène ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$) (figure II.2) [4].

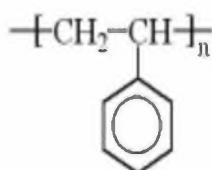


Figure II.2 : Structure chimique du polystyrène.

Le polystyrène se présente sous deux formes selon le positionnement des groupes phényles: la forme syndiotactique, dans laquelle les groupes phényles se situent alternativement d'un côté et de l'autre de la chaîne et la forme atactique, dans laquelle les groupes phényles sont attachés de façon aléatoire d'un côté ou de l'autre de la chaîne. Le polystyrène syndiotactique, de structure régulière, est cristallin, alors que le polystyrène atactique, irrégulier, est amorphe [3].

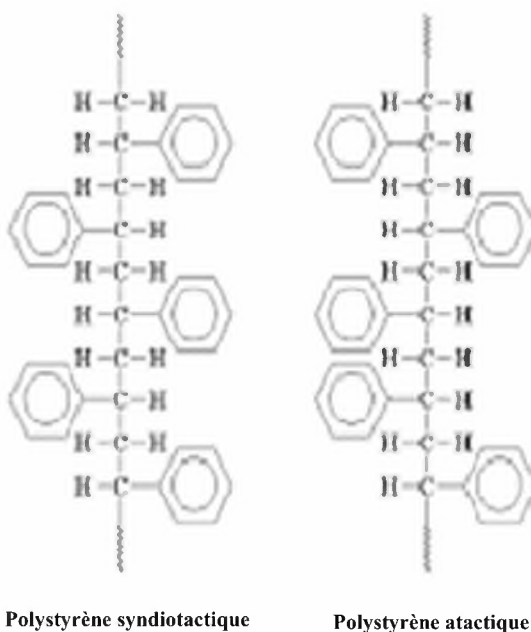


Figure II.3 : Les différentes conformations du polystyrène.

II.3.1.2. Propriétés physico-chimiques :

Le polystyrène est transparent, incolore, rigide, relativement dur et cassant. Il est présente aussi les propriétés suivantes :

- **Absorption d'eau** : Le polystyrène adsorbe un peu d'eau $< 0,2 \%$ [5].
- **Perméabilité** : Le polystyrène présente une perméabilité élevée comparé à d'autres thermoplastiques (PS, PA,...) [5].

II.3.1.3. Propriétés mécaniques :

La température de transition vitreuse du PS amorphe est de 90 à 100 °C, notons que la masse molaire croissante entraîne une élévation de la transition vitreuse, assez nettement si $M < 10^5$ et faiblement si $M > 10^5$ (g/mol).

Les propriétés mécaniques varient peu aux basses températures de -40 à 70 °C environ soit 20 °C sous la transition vitreuse. Dans cette plage de température, le PS est dur, cassant, fragile et rigide [6].

- **Caractéristiques en traction et en flexion** :

La figure représente les courbes contrainte-allongement en traction d'un PS standard ou S.αM.S, d'un PS choc et d'un SB.B. Le PS standard et le S.αM.S ont le comportement des polymères fragiles ; les deux autres possèdent un seuil d'écoulement. Les mesures de la contrainte en traction sont effectuées selon les normes NF T 51-034, ou ISO R527 [6].

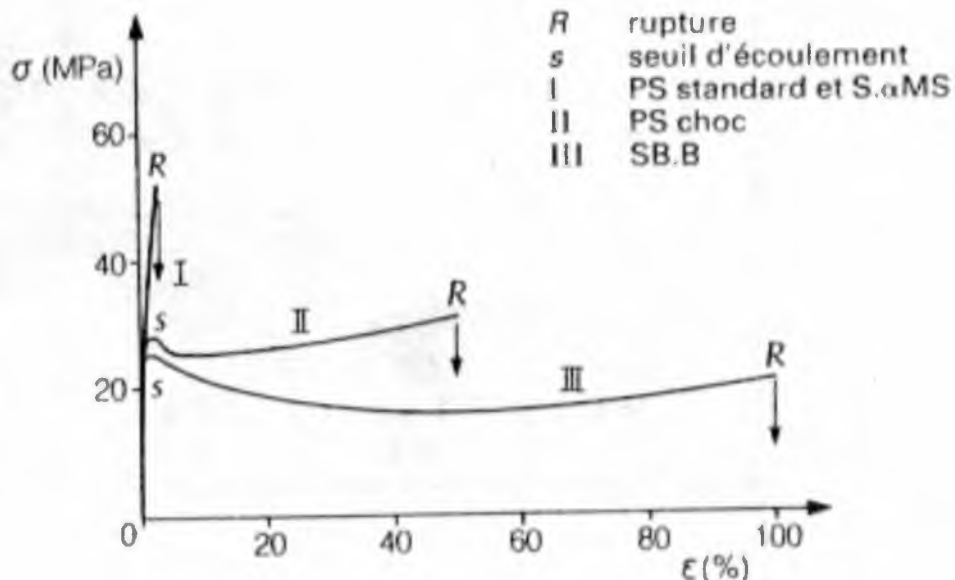


Figure II.4 : Propriétés mécaniques des différents polymères styréniques.

II.3.1.4. Propriétés viscoélastiques linéaires de polystyrène :

Les polymères sont des corps viscoélastiques, c'est-à-dire que leur déformation combine des processus élastiques et visqueux. Leur comportement mécanique se traduit donc par une réponse dépendant du temps suivant la sollicitation. Ces propriétés viscoélastiques sont la traduction des mouvements moléculaires des chaînes au sein du matériau. Leur étude dans le cadre du régime linéaire des petites déformations permet donc de caractériser les phénomènes de relaxation et les transitions qui y sont associées.

La littérature fournit quatre relaxations pour le polystyrène, notées α , β , γ , et δ par ordre décroissant de température. Elles peuvent être étudiées par de nombreuses techniques expérimentales dont notamment la dilatométrie, la mesure enthalpique différentielle (DSC) et les spectroscopies mécaniques et diélectriques (dynamiques ou transitoires). Yano et Wada donnent des températures de transitions secondaires à 10 Hz de 77 °C pour la relaxation β ($E_a^{(*)} = 30$ kcal/mol), -93 °C pour la relaxation γ ($E_a = 9$ kcal/mol) et -218 °C pour la relaxation δ ($E_a = 1,6$ kcal/mol), pour une température de transition principale α de 127 °C (spectroscopie mécanique et diélectrique) [4].

II.3.1.5. Applications du polystyrène [3] :

Le polystyrène possède des applications multiples dans la vie quotidienne : contenants alimentaires pour yaourts, œufs ou fromages, bouchons, électroménager, vaisselle jetable ou pour four micro-ondes, audiovisuel (cassettes vidéo, téléviseur, boîtier et support de disque compact), jouets, vitres.

II.3.1.6. Les copolymères styréniques :

La polymérisation du styrène avec un élastomère donne un copolymère :

- **Le polystyrène choc (SB) [6]:**

On connaît depuis longtemps les combinaisons styrène-butadiène sous forme de mélange physique des deux homopolymères ou de copolymères statistiques ou séquencés pouvant être comme le montre la figure II.5, des caoutchoucs (Butadiène majoritaire) ou des plastiques à bonnes propriétés au choc (styrène majoritaire : PS choc).

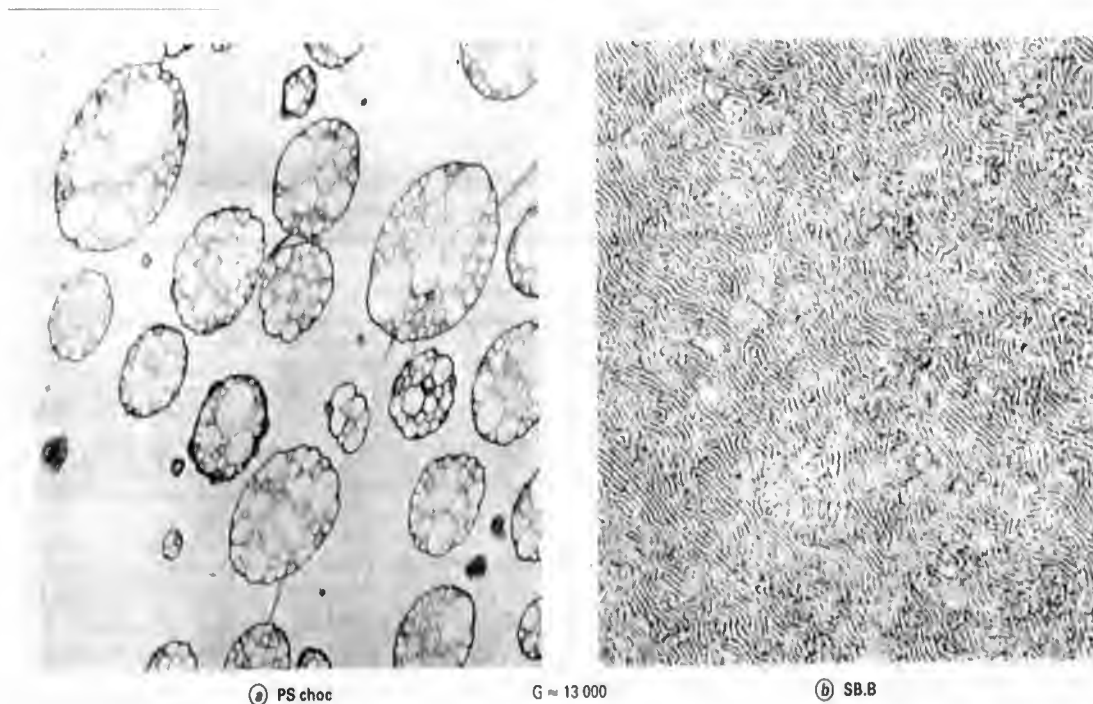


Figure II.5 : Structure des copolymères du PS (PS choc et SBS).

La copolymérisation d'acrylonitrile avec un monomère styrène permet d'améliorer les propriétés mécaniques (module) et chimique (bonne résistance aux hydrocarbures) La mise en œuvre est plus délicate que pour le PS.

- **L'acrylobutadiène styrène (ABS) [6] :**

L'ABS est obtenu en dispersant une phase élastomérique greffée butadiène dans une phase styrénique (SAN), la résistance au choc est très nettement améliorée (entre 40 et 80°C).

- **L'acrylonitrile styrène acrylate (ASA) [6] :**

L'ASA est obtenu par polymérisation du styrène et de l'acrylonitrile (SAN) avec adjonction d'un élastomère acrylique greffé. On l'utilise pour la réalisation de planches à voile, d'éléments de carrosserie, etc.

- **Le polystyrène-anhydride maléique modifié élastomère (mSMA) [6] :**

Ce copolymère qui présente une température de transition vitreuse de 130°C supérieure à celle du PS, offre une bonne résistance thermique.

II.4. Les charges utilisées :

II.4.1. Le talc :

II.4.1.1. Minéralogie du talc :

Le talc est un phyllosilicate trioctaédrique a trois couches dont la formule structurale $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ peut être schématisée de la façon suivante (Figure II.6):

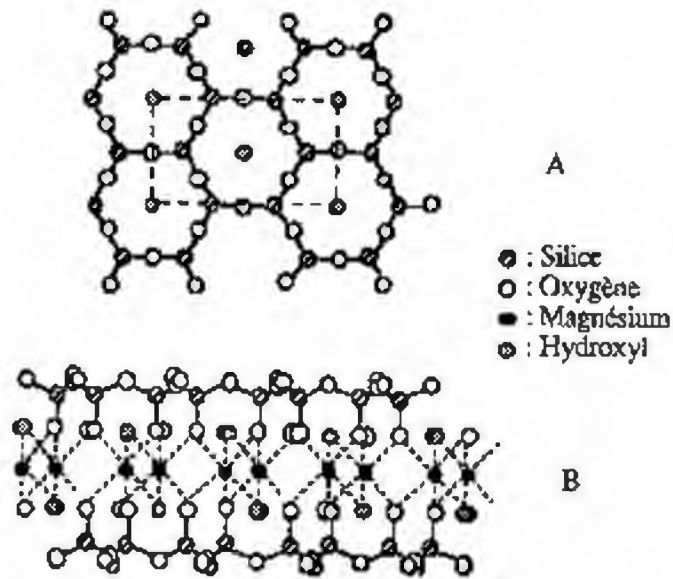


Figure II.6: Schéma structural du talc.

La couche centrale, constituée d'octaèdres de type brucite, est emprisonnée entre deux couches de tétraèdres de silice. Les feuillets élémentaires sont électriquement neutres et ne sont reliés entre eux que par des interactions de Van der Waals. Ce type d'interactions est à l'origine de la lamellarité du talc et donc de sa douceur. L'équidistance d'empilement est de $9,36 \text{ \AA}$ [7].

Les Figure II.6 et II.7 représentent respectivement la structure cristalline sous forme de projection et la structure du talc. Cette structure en feuillets, propre à tous les phyllosilicates, fait apparaître deux types de surfaces :

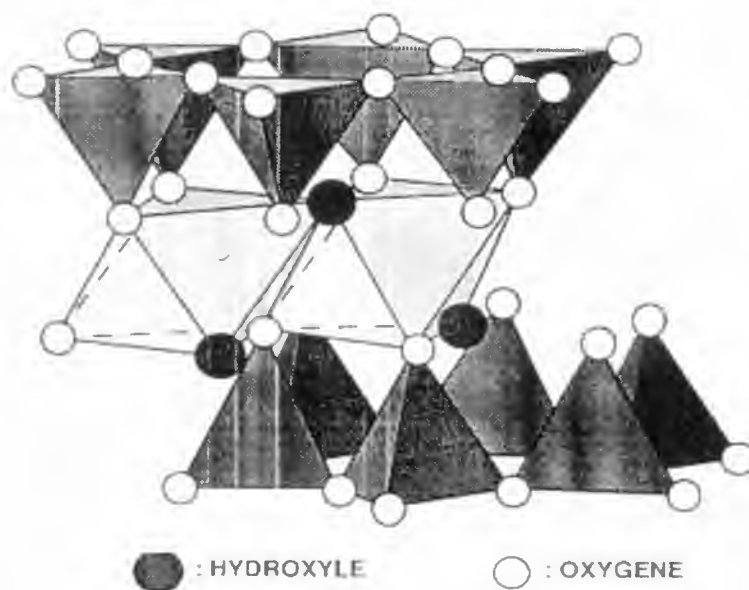


Figure II.7: Structure du talc.

- Surfaces de type basal formées par les liaisons siloxanes Si-O-Si, nombreuses et peu réactives.
- Surfaces latérales composées de fonctions silanols Si-O et de fonctions Mg-O, beaucoup plus réactives.

Ces deux types de surfaces induisent de nombreuses propriétés et certaines spécificités de comportement [7].

La formule chimique du talc $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ correspond à une composition idéale. En réalité, la fracture des feuillets laissent place à des groupements silanol (-Si-OH) sur les surfaces latérales. Grâce à la présence de ces groupements, les surfaces latérales du talc constituent les seuls sites réactifs du matériau. De plus, le talc naturel comporte le plus souvent des substitutions de cations dans les sites tétraédriques (le fer (III) ou l'aluminium (III) peuvent remplacer le silicium) ou octaédriques (les cations de magnésium peuvent être substitués par le fer (II), le cobalt (II) ou le nickel (II) par exemple) mais aussi des groupements hydroxyde par du fluor [8].

II.4.1.2. Propriétés chimiques du talc :

- **Le talc : acide ou basique ?**

La tendance globale du talc est basique. Or la basicité ne peut provenir que des surfaces basales. Elles présentent en effet des liaisons Si-O-Si. Dans cette configuration, l'oxygène contient deux paires d'électrons libres. Selon la définition de Lewis, une base est une espèce qui peut offrir une paire d'électrons à une autre espèce chimique. Une base de Lewis est donc un donneur d'électrons. Les surfaces latérales présentent un caractère plutôt acide au sens de Brønsted-Lowry : un acide est une espèce qui a tendance à perdre un proton. Or ces surfaces présentent des fonctions silanols Si-OH, dont un hydrogène est labile. De plus, le talc présente des sites superficiels susceptibles de former des liaisons hydrogènes, ce qui lui confère une forte acidité [7].

- **Le talc : hydrophile ou hydrophobe ?**

De prime abord, le talc semble être hydrophobe. En effet, lorsqu'il est dispersé dans une phase aqueuse, on observe une flottation des particules, paramètre signifiant le caractère plutôt hydrophobe de cette argile. Cette hydrophobicité provient des surfaces basales (structure en feuillets) qui présentent des ponts siloxanes. Ces surfaces sont majoritaires et le talc est considéré comme hydrophobe. Les surfaces latérales présentent, elles, un comportement plus hydrophile de par la présence de fonctions silanols qui sont hydrophiles.

Or certaines études mettent en évidence que l'hydrophobie proviendrait en fait des molécules adsorbées en surface telle que l'azote. Le talc dégazé ne peut être considéré comme hydrophobe, car les tétraèdres de silice présents au niveau des surfaces basales forment une cage hexagonale au fond de laquelle se trouve un hydroxyle appartenant à la couche octaédrique. Les molécules ayant un moment multipolaire élevé s'adsorbent sur ces sites en interagissant avec l'hydroxyde (-OH). Dans des conditions ambiantes, l'adsorption de vapeur d'eau neutralise ces sites de forte énergie, ce qui explique cette apparente hydrophobicité. En résumé, le talc apparaît à l'état naturel comme étant hydrophobe [7].

II.4.1.3. Propriétés physiques du talc :

Le talc est une argile de couleur blanche, de masse volumique 2,7 à 2,8 g/cm³, il est biréfringent (indice de réfraction 1,54 et 1,59), et il est isolant. Sa température de fusion est d'environ 1400°C [7].

II.4.1.4. Applications industrielles du talc :

Le talc est un minerai industriel surtout connu pour sa grande inertie chimique. Il est très souvent utilisé comme charge minérale mais ses différentes propriétés font qu'il entre dans la composition de différentes formulations relatives à des domaines industriels très divers [7].

- **Industrie papetière :**

Le talc est utilisé comme agent antipoix car il possède la propriété de fixer les poix cellulosiques et donc d'empêcher la formation d'agglomérats de résine, et comme charge (ce qui permet de diminuer le prix de revient de la feuille). Il apporte un meilleur lissé et une imprimabilité supérieure, et c'est un agent de couchage : sa blancheur, son opacité et sa faible abrasivité en font un matériau intéressant.

Mais l'hydrophobie du talc rend délicate la manipulation des pulpes à fort extrait dont les propriétés rhéologiques sont médiocres [7].

- **Les polymères :**

Le talc est un matériau de charge de certains polymères, entre autres du polypropylène. Le talc réduira la résistance à la flexion et augmentera la stabilité thermique à long terme ainsi que la température de déformation, ce qui permet l'usinage de pièces à haute température. Il est aussi un agent nucléant hétérogène de la cristallisation des polymères [7].

Chapitre II: Les matériaux composites, les matériaux utilisés.

- **Les peintures :**

Le talc est une charge très importante dans l'industrie des peintures. En effet, opacité, blancheur, lamellarité, inertie chimique et balance hydrophile/hydrophobe sont des propriétés qui améliorent l'écoulement, les propriétés de résistance au vieillissement et le pouvoir couvrant [7].

- **Agroalimentaire : Alimentation animale et humaine**

Le talc est, dans l'industrie agroalimentaire, utilisé comme agent lubrifiant, pour éviter la prise en masse, ainsi que pour sa non-toxicité. Il sert d'anti-collant dans l'alimentation humaine (confiserie) [7].

- **Industrie céramique :**

Le talc agit ici comme fondant, il est détruit au cours de la cuisson. Dans l'industrie des faïences, il évite, lors de la dilatation thermique, la rupture de l'émail. Il est aussi utilisé dans les supports de cuisson, les résistances électriques ou encore les pots catalytiques car il donne une bonne résistance aux brusques variations de températures. Il entre dans la composition de certaines porcelaines très solides et isolantes à hauteur de 90 %, et intervient dans la composition des prothèses dentaires [7].

- **Les engrais :**

Utilisé comme antimottant, il empêche la prise en masse des engrais minéraux. Et là encore ce sont ses propriétés lubrifiantes et hydrophobes qui sont utilisées. Il permet aussi de diminuer la concentration en azote par dilution, ce qui écarte les risques d'explosion [7].

II.4.2. La charge oxyde de magnésium :

L'oxyde de magnésium ou la magnésie est une poudre blanche, fine et hygroscopique de formule chimique MgO et de masse molaire égal à 40,3 g/mol, l'oxyde de magnésium est très fortement basique capable à absorber l'eau et le dioxyde de carbone de l'atmosphère.

II.4.2.1. La structure d'oxyde de magnésium :

L'oxyde de magnésium est un cristal ionique de structure identique à celle du chlorure de sodium (structure cubique centrée). Les cations de magnésium occupent les huit sommets de la maille et le centre de chaque face de la maille, par les anions d'oxygène se trouvent dans le centre de la maille cristalline et le milieu de chaque arête (sites octaédriques), la maille unitaire d'oxyde de magnésium est décrite comme suite :

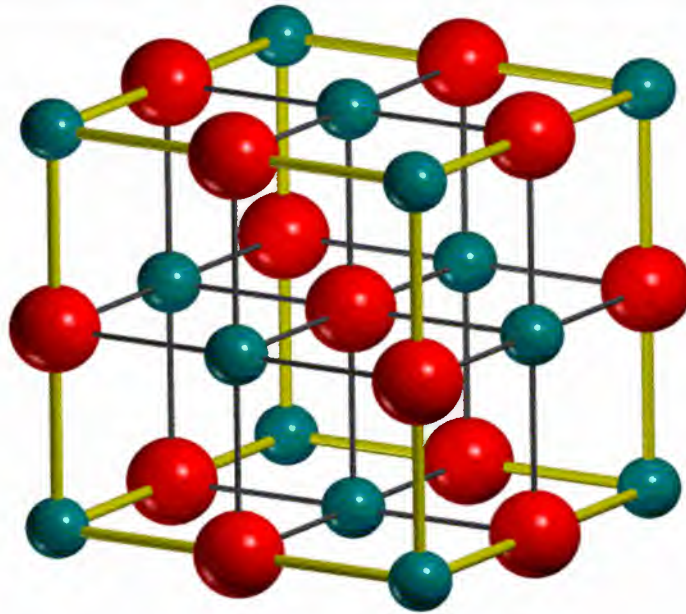


Figure II.8 : Structure de la maille constitutive de l'oxyde de magnésium.

La structure d'oxyde de magnésium est caractérisée par les paramètres cristallographiques suivants :

$Fm-3m$ (225) $a = 0.42112$, $b = 0.42112$, $c = 0.42112$ nm, $\alpha = 90$, $\beta = 90$, $\gamma = 90^\circ$
 $V = 0.07468$ nm³, $a/b = 1.000$, $b/c = 1.000$, $c/a = 1.000$ [9].

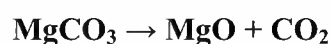
II.4.2.2. Propriétés d'oxyde de magnésium :

L'oxyde de magnésium (MgO) est un oxyde métallique intéressant caractérisé par une excellente stabilité thermodynamique, faible constante diélectrique, faible indice de réfraction et un très large gap optique [10]. D'autre part l'oxyde de magnésium est distingué par les propriétés physiques suivantes :

- **Température de fusion** : 2 800 °C.
- **Température d'ébullition** : 3 600 °C.
- **Solubilité** : 0,62 mg dans 100 g d'eau.
- **Masse volumique** : 3,58 g·cm⁻³ à 25 °C.

II.4.2.3. La production d'oxyde de magnésium :

La voie la plus simple pour obtenir l'oxyde de magnésium est la calcination directe de carbonate de magnésium MgCO₃ selon la réaction suivante :



Chapitre II: Les matériaux composites, les matériaux utilisés.

A une température de calcination comprise entre 700 à 1000 °C le carbonate de magnésium se décompose en oxyde de magnésium et en dioxyde de carbone.

D'après la littérature, l'oxyde de magnésium peut être élaboré par des différentes techniques telles que la déshydratation de l'hydroxyde de magnésium [11], la pyrolyse à la flamme de pulvérisation [12], la décomposition de divers sels de magnésium en utilisant la méthode de co-précipitation [11], la technique sol-gel [13].

II.4.2.4. Utilisation d'oxyde de magnésium :

L'oxyde de magnésium trouve son application dans divers domaines tels que la catalyse, les matériaux réfractaires, l'industrie de la céramique et le traitement des déchets toxiques [14]. L'oxyde de magnésium trouve aussi une utilisation en thérapeutique comme antiacide, pour calmer les brûlures d'estomac. L'oxyde de magnésium est un additif alimentaire très important, réglementé sous la désignation E530. C'est un antiagglomérant [15].

Références bibliographiques.

- [1] Mustapha MALHA, mise en œuvre, caractérisation et modélisation de matériaux composites ; polymère thermoplastique renforcé par des fibres de doum, thèse de doctorat, MOHAMMED V – AGDAL, 2013.
- [2] B. E. H. LY, Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres de cellulose, INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE, 2008.
- [3] Abdoulaye SEYNI, Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produits par co-broyage thèse de doctorat, UNIVERSITÉ DE TOULOUSE, 2008.
- [4] Aliza Erner, Etude expérimentale du thermoformage assisté par poinçon d'un mélange de polystyrènes, thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2005.
- [5] J.P. TROTIGNON, J. VERDU, M. PIPERAUD, A. DOBRACZYNSKI, précis de matières plastiques ; structures-propriétés mise en œuvre et normalisation, 4^e édition.
- [6] Assia Bessi, étude des propriétés thermiques et caractérisation des mélanges à base polystyrène-polyéthylène, thèse de magistère, UNIVERSITE DE BISKRA, 2004.
- [7] Carol Goalard, étude physico-chimique du procédé de dispersion des poudres libres et agglomérées en milieu liquide, thèse de doctorat, INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE, 2005.
- [8] Karine JONCOUX-CHABROL, synthèse et fonctionnalisation de phyllosilicates de type talc ; application à des revêtements sol-gel pour la protection contre la corrosion, thèse de doctorat, UNIVERSITÉ DE TOULOUSE, 2010.
- [9] P. Villars, K. Cenzual, Pearson's Crystal Data - Crystal Structure Database for Inorganic Compounds, Release 2015/16, ASM International, Materials Park, Ohio, USA.
- [10] Rajesh Kumar, Ashwani Sharma, Nawal Kishore, International Journal of Engineering, Applied and Management Sciences Paradigms, Vol. 07, Issue 01, September 2013.
- [11] Q. Yang, J. Sha, L. Wang, J. Wang, D. Yang, Mater. Sci. Eng., C 26 (2006) 1097-1101.
- [12] Xie Yi, Wang Wenzhong, Qian Yitai, Yang Li, Chen Zhiwen, Surf. Coat. Technol. 82 (1996) 291-293.
- [13] J.J. Helble, J. Aerosol Sci. 29 (1998) 721- 736.
- [14] H. Saitoh, Y. Okada, S. Ohshio, J. Mater. Sci. 37 (2002) 4597.
- [15] R. Hacquart, J. Jupille, Journal of Crystal Growth 2009, 311, 4598–4604.

Chapitre III:

Techniques expérimentales de synthèse et caractérisations

III.1. Introduction :

Ce chapitre est consacré à la description de la méthode de synthèse utilisée pour obtenir les composites à base du polystyrène. Nous présenterons ensuite les différentes techniques d'analyses utilisées pour caractériser les composites étudiés: l'analyse par diffraction des rayons X pour l'étude structurale, l'analyse mécanique et l'analyse mécanique dynamique pour évaluer les propriétés mécaniques, les analyses thermiques, la microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'observation de la morphologie des composites étudiés.

III.2. Procédés de synthèse des composites à base de polystyrène :

Plusieurs techniques sont mises en œuvre pour produire les matériaux composites à matrice polystyrène comme la synthèse par voie chimique qui présente la difficulté de choisir un solvant compatible avec tous les matériaux constitutifs du système composite souhaité.

Le co-broyage pour élaborer les composites à base du polystyrène est une technique récemment appliquée par le laboratoire de génie chimique de Toulouse. Le manque des travaux sur ce domaine rend cette technique est difficilement extrapolable à l'échelle industrielle.

Nous nous intéressons ici à la méthode d'extrusion (mélangeage à l'état fondu) ; la plus utilisée au laboratoire et à l'industrie des thermoplastique à cause de sa simplicité, sa rapidité, sa grande quantité de production et son faible cout de revient.

III.2.1. Extrusion monovis [1] :

Toutes les formulations étudiées dans ce travail sont à base du polystyrène, ces formulations vont alimenter une extrudeuse monovis. Celle-ci comporte une vis sans fin qui tourne à l'intérieur d'un fourreau cylindrique régulé en température par des systèmes de chauffe et de refroidissement.

La principale fonction de l'extrudeuse est de convoier, de fondre et de mettre en pression, le mélange introduit dans la trémie pour qu'il puisse franchir la filière.

Les étapes du processus d'extrusion sont décrites dans la figure ci-dessous :

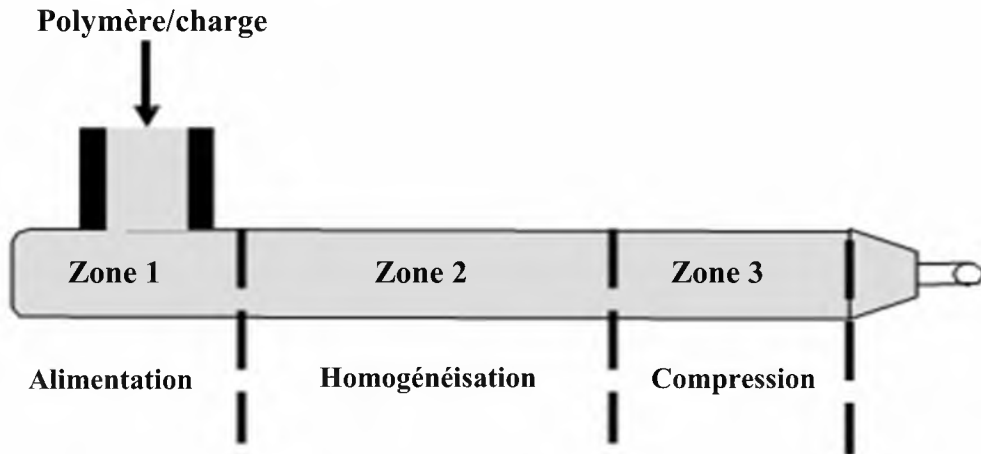


Figure III. 1 : Schéma d'une extrudeuse monovis.

L'état du mélange polymère/charge dans la machine permet de distinguer trois zones principales :

- (i) la zone d'alimentation, dans laquelle le mélange est entièrement solide et préchauffé,
- (ii) la zone d'homogénéisation, dans laquelle coexistent le polymère ramolli et le polymère déjà fondu,
- (iii) la zone de compression, dans laquelle la matière est totalement fondue et forcée vers la filière.

L'extrudeuse utilisée pour élaborer les films des différents composites étudiés dans cette thèse est une extrudeuse monovis de marque Plasti-Corder PLE 330.

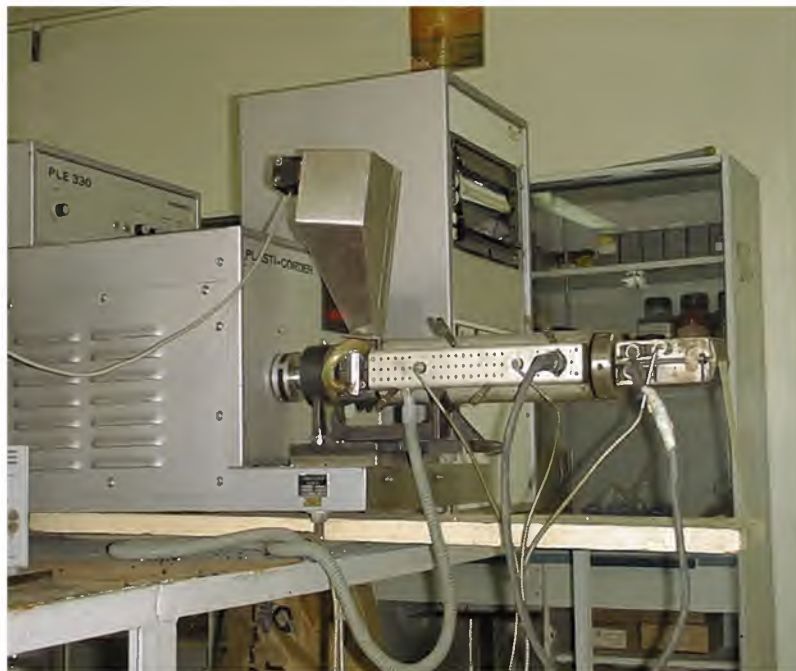


Figure III.2 : Extrudeuse monovis Plasti-Corder PLE 330.

III.3. Méthodes de caractérisation :

III.3.1. Technique de diffraction des rayons X [2] :

La technique de diffraction des rayons X (DRX) est très utilisée dans l'étude structurale des matériaux composites à matrice polymère. Cette méthode consiste à envoyer un faisceau de rayon X de longueur d'onde λ , diriger sur l'échantillon et le signal diffracté est analysé. Pour chaque angle d'incidence (diffraction) du faisceau correspond une intensité du signal diffracté qui se manifeste par un pic de diffraction de rayon X. lorsqu'un rayon X de longueur λ frappe sous un angle θ l'ensemble des plans réticulaires du corps cristallins séparés par une distance d , un phénomène de diffraction surgit donné par la relation dite (relation de Bragg) :

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin(\theta)$$

λ : longueur d'onde de faisceau utilisé.

d_{hkl} : distance intercalaires entre les plans de diffractions.

θ : angle de diffraction.

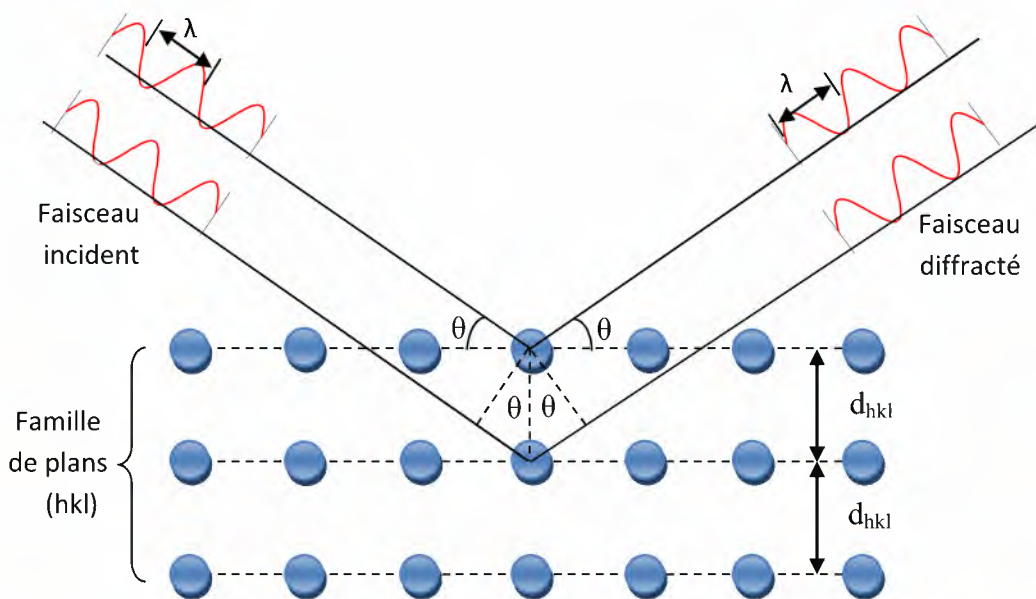


Figure III.3: Diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl).

Les diffractogrammes des échantillons ont été enregistrés, à température ambiante, sur un diffractomètre de marque Bruker D 8 équipé d'un système goniométrique ($\theta / 2\theta$) et muni d'un monochromateur arrière permettant d'éliminer la raie $K\beta$ de l'anticathode de cuivre. La radiation utilisée correspond à la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). La tension est fixée à 40 kV et le courant à 40 mA. L'acquisition des données a été effectuée selon la technique de Bragg Brentano. Les échantillons ont été tassés sur le porte échantillon.



Figure III.4: Diffractomètre à rayons x de type Bruker D8 ADVANCE.

III.3.2. Caractérisations mécaniques [3] :

III.3.2.1. La traction :

Les essais mécaniques sont des expériences dont l'objectif est de caractériser les lois de comportements des matériaux (mécanique des milieux continus). La loi de comportement établit une relation entre les contraintes (pression=force/surface) et les déformations (allongement unitaire sans dimensions). Il ne faut pas confondre une déformation avec un déplacement ou une dilatation.

Cependant, la déformation d'une pièce dépend de la forme de la pièce et de la manière dont sont exercés les efforts extérieurs sur cette pièce. Il faut par conséquent normaliser les essais. Des normes définissent donc :

- quelle est la forme de la pièce d'essai dont on teste le matériau, on parle alors d'éprouvette normalisée,
- comment sont exercés les efforts sur l'éprouvette, on parle alors d'essai normalisé.

Chapitre III: Techniques expérimentales de synthèse et caractérisations.

- **Principe :**

L'éprouvette est tenue en deux points (par une pince ou un crochet), reliés à des filins. L'éprouvette est alors étirée à vitesse constante, et on relève la force de traction indispensable selon l'allongement. Ces essais permettent de tracer une courbe dite de traction à partir de laquelle les caractéristiques suivantes peuvent être déduites :

- la déformation élastique selon la force appliquée d'où on peut déduire, connaissant les dimensions de l'éprouvette, le module d'Young.
- la limite élastique fréquemment notée R_e , ou bien la limite d'élasticité à 0,2% $R_{e0,2}$.
- la déformation plastique.
- la résistance à la traction ou tension de rupture fréquemment notée R_m , qui est la contrainte maximale atteinte en cours d'essais.

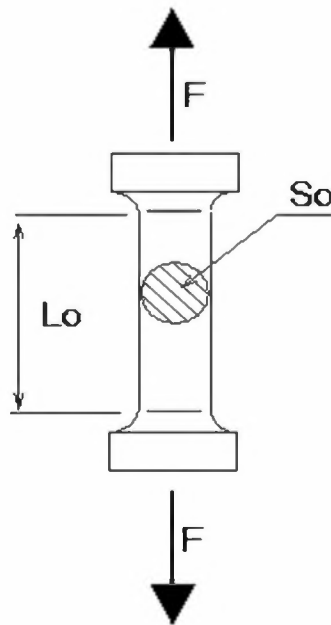


Figure III.5 : Eprouvette de l'essai de traction.

Éprouvette. * L_o longueur d'origine * S_o section d'origine * D_o diamètre d'origine

Éprouvettes conventionnelles :

$$L_o = 5,65 \times \sqrt{S_o}$$

avec ($D_o=20\text{mm}$, $L_o=100\text{mm}$) ou ($D_o=10\text{mm}$, $L_o=50\text{mm}$)

Chapitre III: Techniques expérimentales de synthèse et caractérisations.

- **Caractéristiques nominales ou apparentes**

- **Limite d'élasticité :**

$$R_e = \frac{F_e}{S_0}$$

- **Résistance à la traction :**

$$R_m = \frac{F_m}{S_0}$$

- **Allongement à la rupture :**

$$A\% = 100 \cdot \frac{L_f - L_o}{L_o}$$

Dans cette expression, L_o et L_f sont respectivement les longueurs initiales et finales après rupture.

- **Striction à la rupture :**

$$Z\% = 100 \cdot \frac{S_o - S_f}{S_o}$$

Dans cette expression, S_o et S_f sont respectivement les sections initiales et finales après rupture.

- **Module de Young :** il est représenté par la pente de la courbe dans sa partie linéaire :

$$E = \frac{d\sigma}{d\epsilon}$$

- **Coefficient de Poisson :**

$$\nu = \frac{(d_o - d) / d_o}{(L - L_o) / L_o}$$

où d_o et d sont respectivement le diamètre d'origine et le diamètre sous charge, L_o et L la longueur d'origine et la longueur sous charge. ν est défini dans le domaine élastique.

La machine utilisée pour faire le test de traction uniaxial est de marque Zwick/Roell Z050 selon la norme ASTM D 638.



Figure III.6: Machine de traction Zwick/Roell Z050.

III.3.3. Essai de la dureté Shore [4] :

La dureté d'un matériau est la résistance de celui-ci à l'enfoncement d'un pénétrateur de forme et de dimension donnée (bille en acier ou un cône en diamant).

On appelle indice de dureté de pénétration Shore ou plus couramment dureté Shore A ou Shore D, le résultat de la mesure effectuée selon un mode opératoire bien déterminé et réalisé à l'aide d'un duromètre Shore A ou d'un duromètre Shore D.

L'éprouvette peut avoir une forme quelconque (carrée, rectangulaire ou disque) à condition que les dimensions permettent l'obtention d'au moins cinq mesures en des emplacements différents distants entre eux d'au moins 6 mm et distants des bords de l'éprouvette d'au moins 12 mm. La face de l'éprouvette sur laquelle doit être effectuée la mesure doit être aussi plane que possible. Il est préférable d'utiliser des éprouvettes à deux faces parallèles de telle sorte à avoir la face d'essai plane et horizontale.

La dureté Shore est exprimée de la manière suivante :

$$\text{Dur. Shore X} = \text{M}$$

X : étant la lettre correspondante au type de duromètre Shore utilisé : A ou D.

M : valeur moyenne calculée.

Le duromètre utilisé dans les mesures de dureté shore D des composites étudiés est de type Zwick Roell selon la norme ASTM D 2240.



Figure III.7 : Duromètre de marque Zwick/Roell.

III.3.4. Caractérisation par analyse enthalpique différentielle (DSC) :

III.3.4.1. Principe :

L'analyse enthalpique différentielle DSC est une technique de caractérisation qui permet d'observer et de quantifier les changements d'enthalpies d'un matériau en fonction de la température lors d'un cycle thermique contrôlé.

La DSC permet de déterminer les transitions thermiques d'un matériau polymère c'est-à-dire les changements de caractéristiques du matériau lorsqu'il subit une modification de sa température [5].

Le principe de fonctionnement d'une machine DSC est schématisé comme suit :

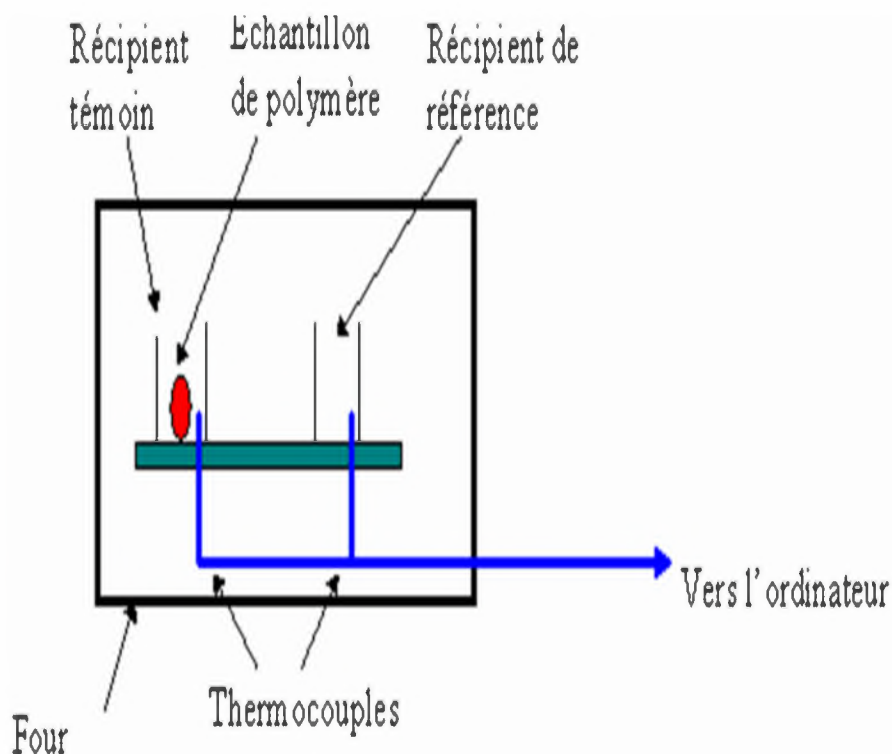


Figure III.8 : Principe de fonctionnement d'une machine DSC.

Comme la montre la figure III.8, Il y a deux récipients ou capsules scellées. Dans l'un des deux, le récipient témoin, on dispose l'échantillon de polymère. L'autre, laissé vide, est le récipient de référence. Les deux récipients se trouvent dans un four qui permet de monter régulièrement en température. Chaque récipient contient un thermocouple relié à un ordinateur [6].

L'ordinateur fait la différence entre la température de l'échantillon et celle de référence, et les convertit en flux de chaleur.

Dans notre travail, l'analyse DSC des différents échantillons a été effectuée à l'aide d'une machine de type Mettler Toledo DSC 1 Star System. Les balayages de température sont effectués de 30 à 140 °C à une vitesse de 10 °C/min.

La température de transition vitreuse de chaque formulation étudiée est déterminée à l'aide de logiciel DSC EVALUATION.



Figure III.9 : Machine DSC METTLER TOLEDO DSC 1.

III.3.4.2. Exploitation d'une courbe DSC [6]:

- **Température de la transition vitreuse :**

La DSC peut mesurer la capacité de chaleur lorsque nous chauffons le polymère, arrivé à une certaine température, notre tracé se décalera soudainement vers le bas, comme ceci :

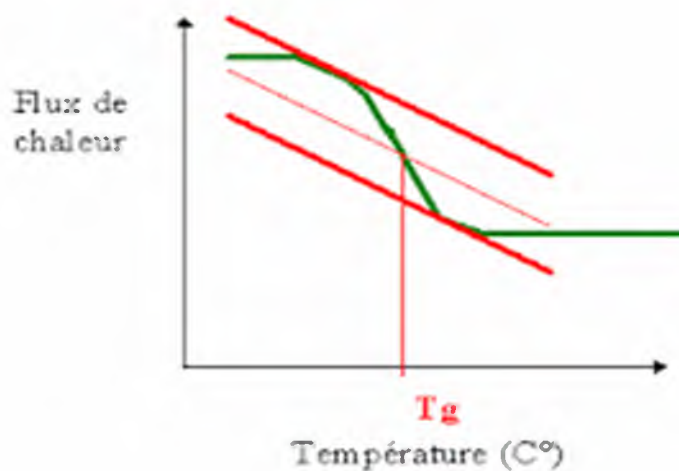


Figure III.10 : La température de transition vitreuse.

Chapitre III: Techniques expérimentales de synthèse et caractérisations.

Cela signifie que le flux de chaleur augmente, et que la capacité de chaleur de notre polymère augmente aussi. Ceci se produit parce que le polymère vient juste de passer par la phase de transition vitreuse et comme nous savons, les polymères ont une capacité de chaleur plus élevée au-dessus de la température de transition vitreuse. Grâce à ce changement de capacité de chaleur ayant lieu à la transition vitreuse, nous pouvons utiliser la DSC pour mesurer la température de transition vitreuse d'un polymère. On remarque que le changement ne se produit pas instantanément, mais a lieu sur une plage de températures. Cela rend la détermination exacte de T_g plutôt difficile, mais nous utilisons la méthode bien connue des tangentes pour déterminer T_g , (Fig. III.10).

- **La cristallisation :**

Au-dessus de la transition vitreuse, les polymères sont très mobiles. Ils s'agitent et se tortillent, ne restent jamais en position très longtemps. Quand les polymères atteignent la bonne température, ils ont gagné assez d'énergie pour entrer dans des arrangements très ordonnés que nous appelons des cristaux. Quand les polymères se transforment en ces arrangements cristallins, ils expulsent de la chaleur, que le thermocouple du récipient témoin peut mesurer. Cette augmentation du flux de chaleur se voit très bien sur la courbe du flux de chaleur en fonction de la température.

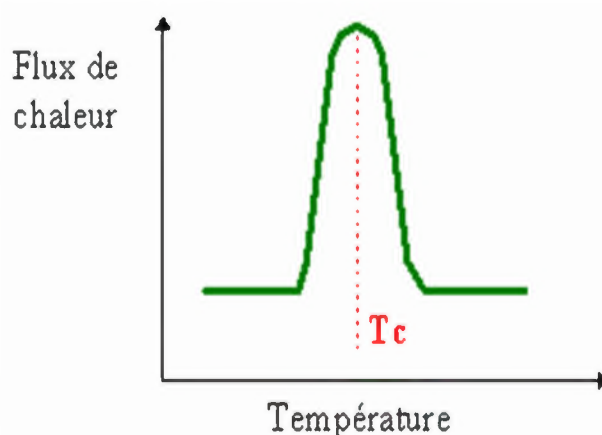


Figure III.11: Température de cristallisation d'un polymère.

La température au point le plus haut est appelée ; température de cristallisation du polymère: T_c

Chapitre III: Techniques expérimentales de synthèse et caractérisations.

Il est également possible de mesurer l'aire du "pic", qui est la valeur de la chaleur latente de cristallisation du polymère. Cette hausse nous indique que le polymère peut cristalliser. Si on analyse un polymère 100% amorphe, comme le polystyrène atactique, nous n'obtiendra pas de hausse sur la courbe, parce que de tels matériaux ne cristallisent pas. En outre, parce que le polymère dégage la chaleur quand il se cristallise, nous appelons la cristallisation une transition exothermique.

- **La fusion :**

La chaleur peut permettre à des cristaux de se former dans un polymère, mais trop de chaleur peut conduire à leur démantèlement. Si nous continuons à chauffer notre polymère après son point de cristallisation T_c , nous atteindrons peut être une autre transition thermique appelée fusion.

Quand nous atteignons la température de fusion du polymère T_f , ces cristaux de polymère commencent à s'écrouler, c'est qu'ils fusionnent. Les chaînes de molécules sortent de leurs arrangements ordonnés, et commencent à bouger librement. Il existe une chaleur latente de fusion aussi bien qu'une chaleur latente de cristallisation. Quand les cristaux de polymère fondent, ils ont besoin d'absorber de la chaleur. La fusion est une transformation du premier ordre. Cela signifie que lorsque l'on atteint la température de fusion, la température du polymère ne s'élèvera pas tant que tous les cristaux n'auront pas fondus. Cette absorption de chaleur pendant la fusion (baisse de température au niveau du thermocouple du récipient témoin) apparaît sous la forme d'un grand creux sur notre courbe de DSC.

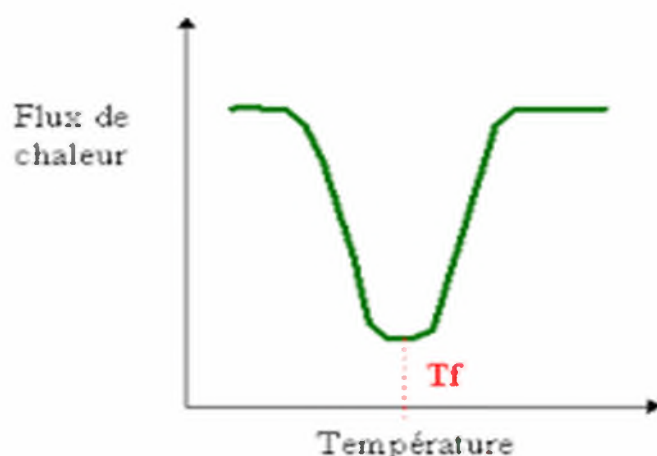


Figure III.12: Température de fusion d'un polymère.

Chapitre III: Techniques expérimentales de synthèse et caractérisations.

Ainsi, nous pouvons mesurer la chaleur latente de fusion en mesurant l'aire de cette crête. La température la plus basse du creux est appelée température de fonte du polymère, T_f . Puisque nous devons donner de l'énergie au polymère pour le faire fondre, la fusion est une transition endothermique.

III.3.5. Caractérisation par analyse thermogravimétrique (ATG) :

L'analyse thermogravimétrique étudie la perte de poids d'un matériau en fonction de la température dans différentes conditions atmosphériques. Cela permet d'étudier la stabilité thermique des matériaux, le fonctionnement des antioxydants, l'évaporation des solvants, les motifs de dégradation des matériaux, etc [7].

La figure III.13 illustre la description ainsi que le principe de fonctionnement d'un appareil d'analyse thermogravimétrique :

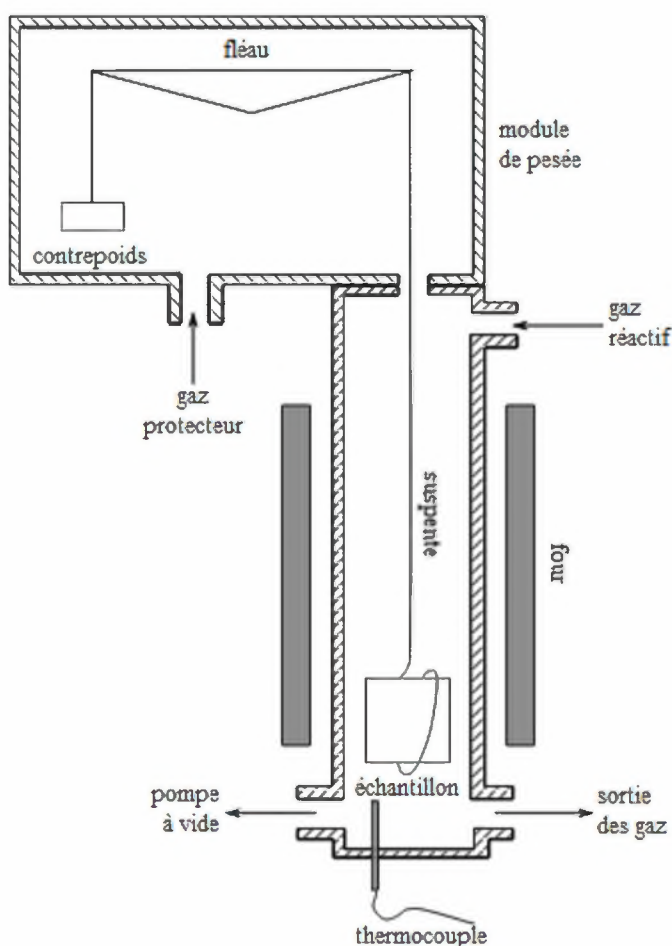


Figure III.13 : Schéma de principe de l'analyse thermogravimétrique.

Chapitre III: Techniques expérimentales de synthèse et caractérisations.

La mesure thermogravimétrique est possible à l'aide d'un appareil d'analyse thermogravimétrique composé d'un four dans lequel l'échantillon est placé et est relié directement à une balance ce qui permet d'enregistrer les variations de la masse en fonction de la température.

Dans le cadre de ce travail, la thermogravimétrie a été utilisée surtout pour l'évaluation de la stabilité thermique de la matrice polystyrène à différent pourcentage des diverses charges employées.

La décomposition thermique des films du polystyrène vierge ainsi que ces différents composites a été évaluée par analyse thermogravimétrique (ATG) en utilisant un instrument de Mettler Toledo. Environ 11 mg de l'échantillon étaient chauffés sous air, dans une gamme de température varie de 35°C à 580°C.



Figure III.14: Appareil d'analyse thermogravimétrique METTLER TOLEDO TGA1.

III.3.6. Granulométrie laser :

La granulométrie permet de déterminer d'une façon quantitative la distribution de taille des matériaux granulaires pulvérulents comme les poudres, les farines, les sables...etc. Cette technique de mesure est basée sur les différents types d'interactions entre les particules à analyser et le rayonnement Laser. Le principe de fonctionnement de cette méthode est décrit comme suit :

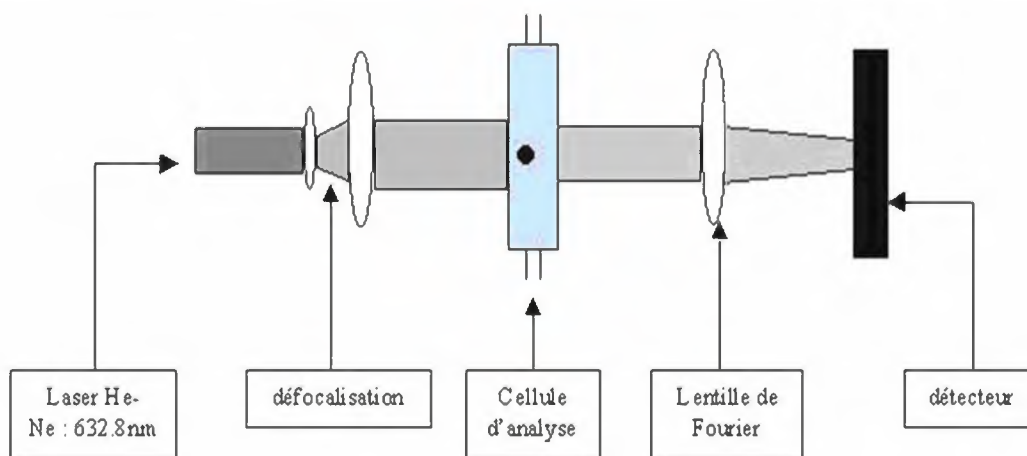


Figure III.15 : Représentation schématique du principe de fonctionnement de la granulométrie laser.

Dans cette thèse, l'appareil utilisé pour caractériser la taille des poudres du polystyrène, du talc et de l'oxyde de magnésium est un granulomètre à diffusion Laser Malvern-Mastersizer 2000-Hydro 2000G. Cet appareil permet de mesurer les tailles des particules dans la plage 0,02 à 2000 μ m. Les mesures sont effectuées en milieu aqueux en présence d'hexamétaphosphate de sodium comme dispersant [8].



Figure III.16: Granulomètre laser Malvern-Mastersizer 2000-Hydro 2000G.

III.3.7. Analyse mécanique dynamique (DMA) [1] :

L'analyse mécanique dynamique consiste à mesurer la réponse d'un matériau suite à une sollicitation dynamique en fonction de la fréquence et de la température. Elle donne des renseignements utiles sur les modules de conservation (E') et de perte (E'') ainsi que la tangente de l'angle de perte $\tan \delta$.

- Le module de conservation E' représente la rigidité et la composante élastique du matériau. Il exprime la capacité du corps à stocker l'énergie mécanique de la sollicitation et à la restituer intégralement sous forme de déformation élastique.

- Le module de perte E'' représente la composante visqueuse du matériau. La viscosité traduit sa capacité à dissiper l'énergie mécanique (irréversiblement perdue sous forme de chaleur). Ce phénomène est associé à la friction des chaînes de molécules et à leur écoulement.

- Le facteur de perte, appelé aussi coefficient de frottement interne, correspond à la fraction d'énergie dissipée sous forme visqueuse.

Lors de nos travaux, nous avons utilisé le dispositif Metravib 50 db :



Figure III.17: Machine d'analyse mécanique dynamique Metravib 50 db.

Chapitre III: Techniques expérimentales de synthèse et caractérisations.

Les conditions de mesure utilisées pour tester les différents films sont :

- Vitesse de chauffe : 10 °C/min.
- Gamme de température : 40 à 140°C.
- Gaz de balayage : Azote.
- Fréquence : 1 Hz.

III.3.8. La microscopie électronique à balayage :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une excellente technique de caractérisation morphologique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon à des grossissements allant jusqu'à 160 000 fois. Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules qui sont analysées par différents détecteurs permettant ainsi de reconstruire une image virtuelle de l'objet observé par MEB en trois dimensions de la surface [9].

La figure montre III.18 les différents composants d'un microscope électronique à balayage :

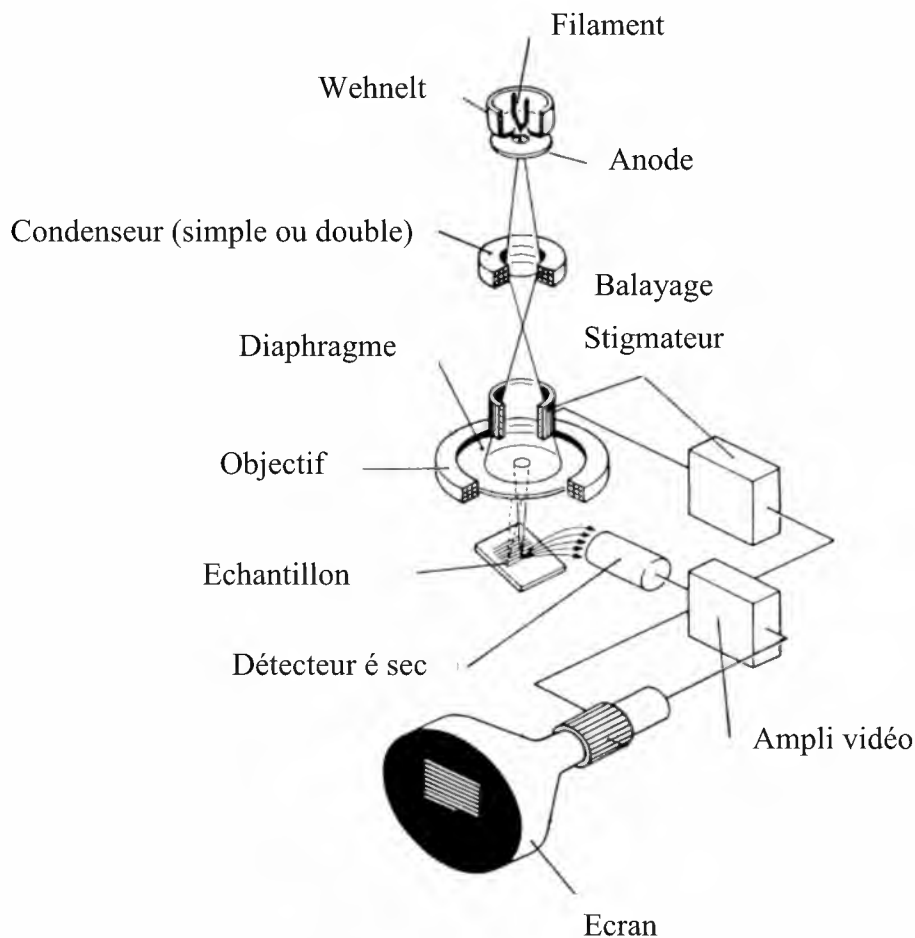


Figure III.18 : Schéma d'un microscope électronique à balayage.

Chapitre III: Techniques expérimentales de synthèse et caractérisations.

Le microscope électronique à balayage utilisé dans ce travail est de type JEOL JSM-6335F FEG. Il permet d'obtenir des images électroniques des films composites que l'on étudie pour visualiser la distribution et la dispersion des différentes charges dans la matrice polystyrène.

Références bibliographiques.

- [1] Mohamed RAGOUBI, Contribution à l'amélioration de la compatibilité interfaciale fibres naturelles/matrice thermoplastique via un traitement sous décharge couronne, thèse de doctorat, Université Henri Poincaré Nancy 1, 2010.
- [2] Samira MAOU, Etude des propriétés thermiques de mélanges à base de PVC et PVC-PEHD et les phénomènes de dégradation, thèse de magister, UNIVERSITE KASDI MERBAH-OUARGLA, 2012.
- [3] BOUKHOBZA Abdelyamine, caractérisation des matériaux destinés à l'implantologie ; cas des plaques fémorales, thèse de magister , UNIVERSITÉ DE BATNA, 2012.
- [4] Lynda DJOUDI, étude de la stabilisation de polychlorure de vinyle et les phénomènes de dégradation, thèse de magister, UNIVERSITE DE BISKRA, 2007.
- [5] N. Sbirrazzuoli, Versavaud Sophie Martinais Romain, la température de transition vitreuse : mise en évidence et intérêts industriels, thèse de master, UNIVERSITE DE PARIS, 2007.
- [6] Youcef LAKHDAR, Etude de la Stabilité et de la Dégradation de Polymères et Mélanges de Polymères à Base de Styène, thèse de doctorat, Université MOHAMED KHIDER BISKRA, 2015.
- [7] Mustapha MALHA, mise en œuvre, caractérisation et modélisation de matériaux composites; polymère thermoplastique renforcé par des fibres de doum, thèse de doctorat, MOHAMMED V- AGDAL, 2013.
- [8] Malika ABBA, Synthèse, caractérisation et étude des propriétés piézo-électriques des céramiques de type PZT: $Pb_{1-y}La_y [Zr_xTi_z(Mo_{1/3}In_{2/3})_{1-(x+z)}]_{1-y/4}O_3$, thèse de doctorat, UNIVERSITE DE BISKRA, 2013.
- [9] Adil SBIAI, matériaux composites à matrice époxyde chargée par des fibres de palmiers dattier : effet de l'oxydation au tempo sur les fibres, thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2011.

Chapitre IV
Synthèse des composites
PS/Talc, résultats et
discussions.

IV.1. Introduction :

Le quatrième chapitre est consacré à l'élaboration et à la caractérisation des composites qui associent la matrice polystyrène et une charge minérale ; le talc. D'abord; nous avons expliqué bien les étapes de préparation de composites PS/talc. Ensuite, nous avons étudié les propriétés des matériaux composites formés : propriétés structurales, mécaniques, thermiques, mécaniques dynamiques ainsi que les propriétés morphologiques.

IV.2. Etude du système polystyrène/Talc :

IV.2.1. Préparation des mélanges composites polystyrène/Talc :

IV.2.1.1. Produits de départ :

- **Résine polystyrène :**

Le polystyrène utilisé pour la préparation des mélanges PS/Talc est commercialisé sous forme de granulé fourni par la société espagnole Total Petrochemicals Company, Spain, E-U.

Les caractéristiques de cette résine sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Tableau IV.1: Propriétés physiques du polystyrène utilisé.

Propriétés physiques	
Masse molaire (g/mol)	104.15
Energie de cohésion (KJ/mol)	29.6 - 35.4
Température de transition vitreuse (K)	373
Capacité de chaleur (100K) (KJ/Kmol)	0.04737
Conductivité thermique (T=473K) (J/smK)	0.13
Paramètre de solubilité (MPa)	15.6 - 21.1

Les granulés du polystyrène sont bien protégés dans un sac de 25 kg contre l'humidité et les contaminants comme la poussière.

- **La matière de charge talc :**

Le talc utilisé dans cette étude est une poudre blanche produite par l'entreprise internationale turquoise Turkish Omyatalc (Omya Madencilik AS). La poudre du talc est bien stockée dans des sacs de 50 Kg pour éviter l'humidité et la contamination par les moisissures.

Le tableau ci-dessous résume les proportions des oxydes qui entrent dans la composition chimique ainsi que certaines propriétés physiques du talc utilisé :

Tableau IV.2 : Compositions chimique et propriétés physiques du talc utilisé.

MgO	29%
SiO₂	63%
Fe₂O₃	1%
CaO	2%
pH (ISO 787/9)	8.3
Densité (ISO 787/11)	0.4 g/ml
Absorption d'huile (ISO 787/5)	46 g/100g

Nous avons suivi la distribution de taille de poudre du talc par granulométrie laser, la distribution granulométrique de cette poudre est représentée dans la figure IV.1 :

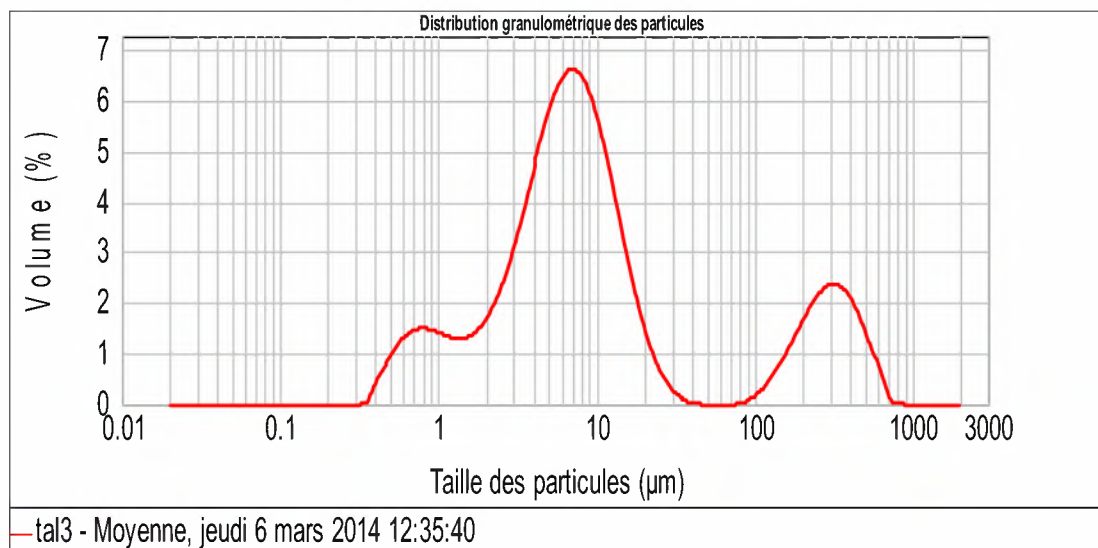


Figure IV.1: Distribution de la taille de poudre du talc obtenu par granulométrie laser.

La poudre du talc est distinguée par une uniformité particulière égale à 8,26 avec une taille moyenne de l'ordre de 7,23 µm.

IV.2.1.2. Les étapes de synthèse des composites polystyrène/talc :

Les films de polystyrène/talc ont été obtenus par extrusion. Les pourcentages massiques du talc incorporé dans la matrice polystyrène étaient de 5%, 10% et 15%. Les trois étapes principales de synthèse des composites polystyrène/talc sont décrites comme suit :

- **Broyage des granulés de polystyrène :**

Le caractère humide du talc conduit à la formation des agglomérations lors du mélangeage à l'état fondu avec les granulés de la matrice thermoplastique par extrudeuse monovis. Les agglomérats formés sont considérés comme des points de rupture qui causent la fragilisation des films obtenus. Pour résoudre ce problème, un broyage des granulés du polystyrène a été effectué à l'aide d'un broyeur commerciale pour obtenir une poudre capable à être facilement mélangée avec le talc.

L'efficacité du broyage des granulés du polystyrène est évaluée par analyse granulométrique. L'histogramme de la distribution de taille de la poudre obtenue est illustré dans la figure suivante :

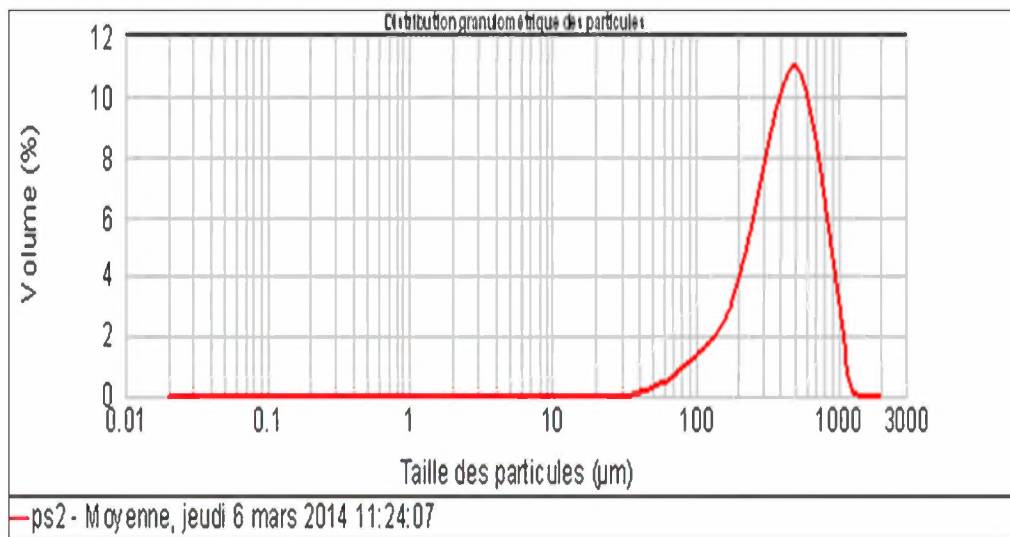


Figure IV.2: La distribution granulométrique de la poudre du polystyrène.

Les statistiques du traitement des données déclarent que la poudre du polystyrène que nous avons obtenu, possède une uniformité d'ordre de 0,448 et une taille moyenne égale à 425,413µm.

- **Mélangeage des poudres du polystyrène et du talc :**

Les différentes proportions massiques de chacune des poudres du polystyrène et du talc qui entrent dans chaque formulation ont été malaxées environ 10 minutes à l'aide d'un mélangeur commerciale pour assurer l'obtention des mélanges homogènes le maximum possible.

Chapitre IV: Synthèse des composites PS/Talc, résultats et discussions.

- **Extrusion des mélanges polystyrène/talc :**

Les différents mélanges polystyrène/talc ont été extrudés en utilisant une extrudeuse monovis de marque Plasti-Corder PLE 330. Les conditions d'extrusion étaient une température d'extrusion de 175°C et la vitesse de vis de 30 r.p.m.

IV.2.2. Observation visuelle des films composites polystyrène/talc :

Les films du polystyrène pur ainsi que les composites polystyrène/talc obtenus par extrusion sont montrés dans la figure IV.3. D'après cette figure, on remarque que ces films composites sont de bonne qualité ; c'est approuvé par l'absence des macroagglomérats à la surface des films ce qui confirme d'une part la compatibilité entre la poudre du polystyrène et celle du talc et d'autre part l'efficacité du broyage.

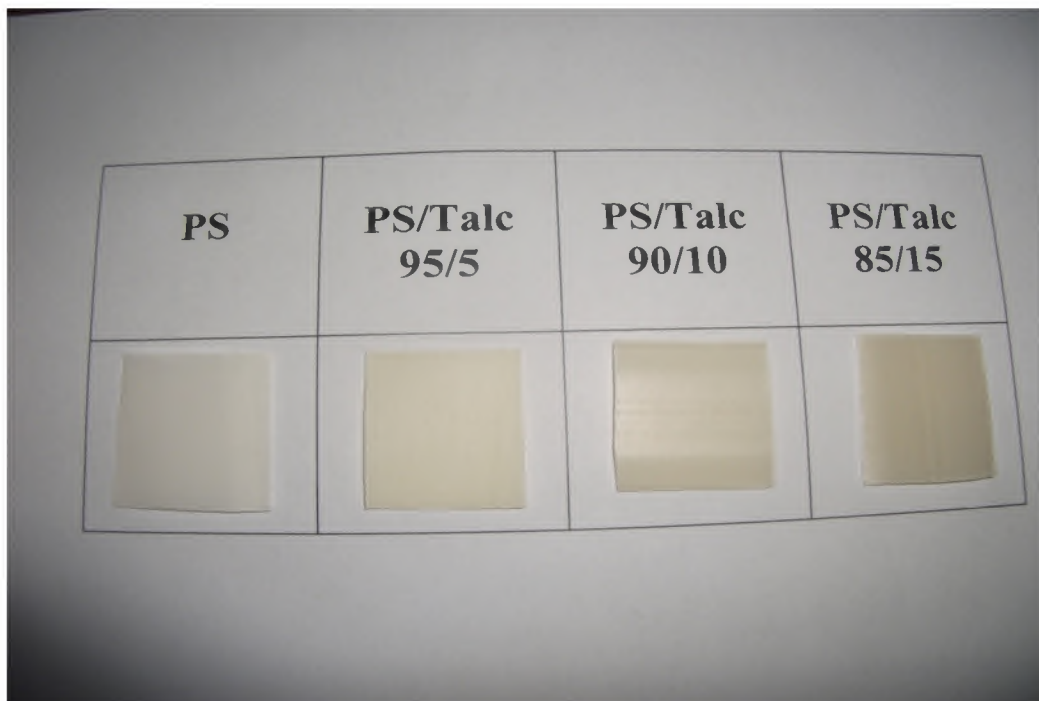


Figure IV.3: Films du polystyrène pur et ses composites PS/Talc.

IV.2.3. Résultats et discussions :

IV.2.3.1. Analyse structurale des composites PS/Talc :

- **Analyses structurales par diffractométrie de rayons X (DRX) :**

La poudre du talc et les films du polystyrène pur et ses composites à différentes concentrations massiques du talc ont fait l'objet d'une analyse structurale par la technique de diffraction des rayons X pour comprendre bien l'impact d'ajout du talc sur la structure du polystyrène. Les spectres DRX ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre ADVANCED DRUKER D 8 avec un balayage de 2θ varie de 10 à 90°.

La figure IV.4 représente le spectre DRX que nous avons obtenu pour le film du polystyrène vierge :

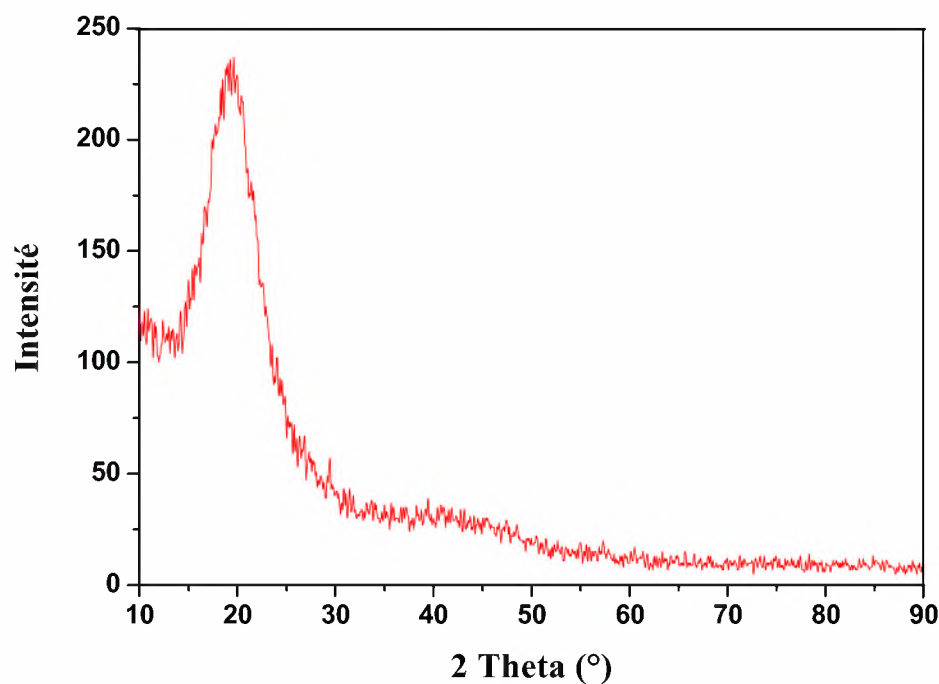


Figure IV.4: Spectre DRX de film du polystyrène vierge.

Vu le spectre DRX du polystyrène, on remarque aucun pic cristallin n'apparaît. Le polystyrène possède un halo centré à $2\theta = 19,68^\circ$. Ce halo confirme la nature amorphe de ce dernier; ce résultat est similaire à celui rapporté par Peng Ding [1].

Le diffractogramme de poudre du talc est illustré dans la figure IV.5, le talc présente une structure cristalline bien définie, cette phase est caractérisée par un pic principal apparaît à $2\theta = 29,79^\circ$ correspondant à une distance intercalaire égal à 0,3 nm.

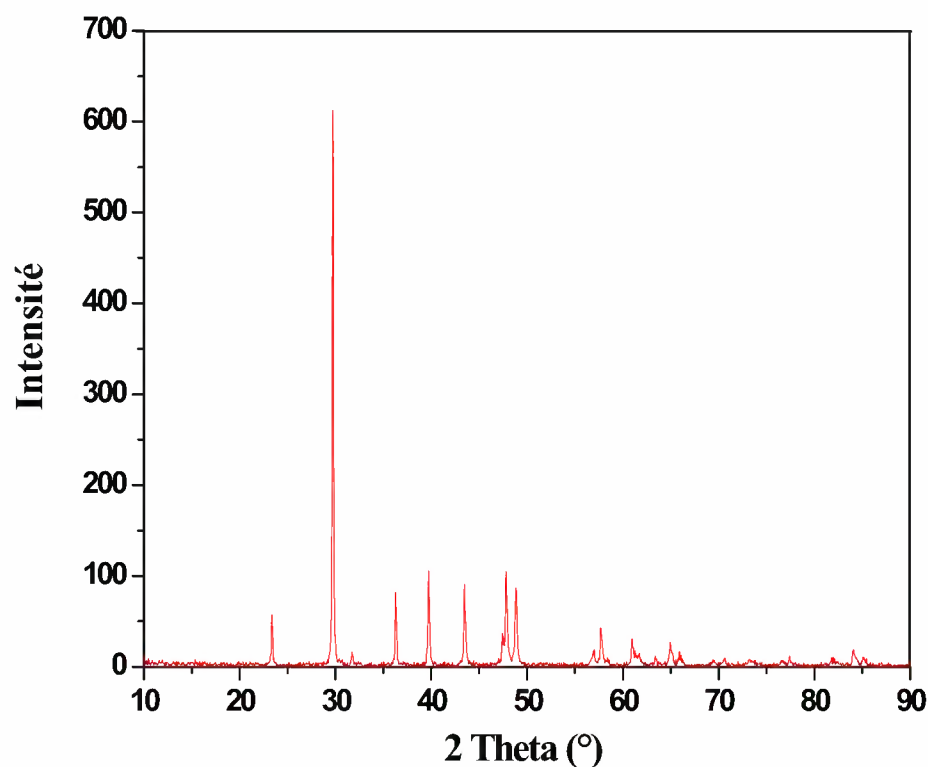


Figure IV.5: Spectre DRX de la poudre du talc.

La figure IV.6 rassemble les spectres DRX du polystyrène, de la poudre du talc et les composites de polystyrène/talc en fonction du pourcentage de talc dans chaque formulation. La comparaison entre les diagrammes de diffraction des rayons X du polystyrène, talc et les composites polystyrène/talc à différents taux de talc a révélé que le système composite PS/Talc combine entre la nature amorphe du polystyrène et la nature cristalline du talc avec diminution du caractère amorphe du polystyrène. Aucune altération dans la structure cristalline du talc n'est observée. Cette combinaison apporte plus de rigidité aux échantillons étudiés. Cette hypothèse est approuvée par les résultats mécaniques.

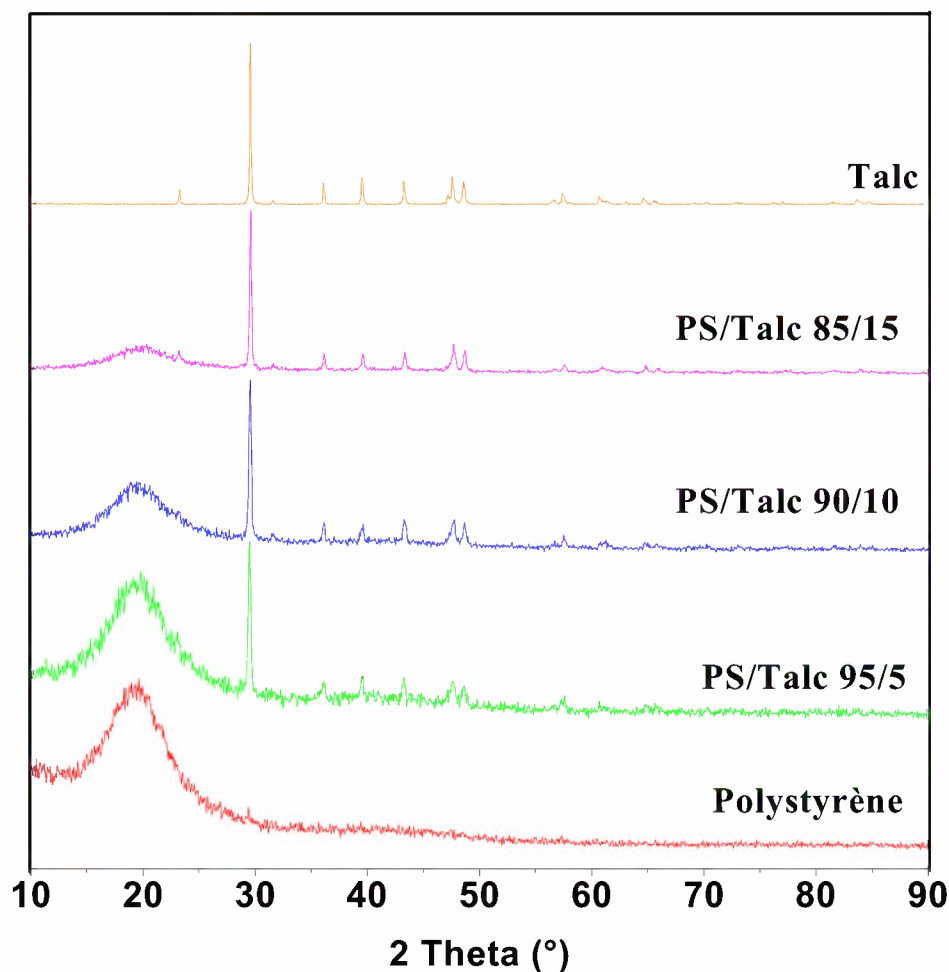


Figure IV.6: Spectres DRX de polystyrène vierge, talc et les composites

IV.2.3.2. Propriétés mécaniques des composites PS/Talc :

- **Essai de traction :**

Pour bien comprendre l'incidence de l'incorporation des particules du talc sur les propriétés mécaniques de la matrice polystyrène, un essai de traction a été effectué à l'aide d'une machine de traction de marque Zwick Roell selon la norme ASTM D 638. Cinq éprouvettes ont été examinées pour chaque formulation et les résultats d'essais de traction pour chaque formulation ont été moyennés et ensuite rapportés.

- **Variations de l'allongement à la rupture :**

Les propriétés mécaniques telles que la résistance à la rupture et l'allongement à la rupture sont des facteurs très importants dans l'industrie des matériaux composites. Plusieurs travaux de recherche ont étudié les propriétés de traction du polystyrène renforcé avec différents types de charges.

La figure IV.7 présente les variations des valeurs de l'allongement à la rupture pour les composites étudiés en fonction de la teneur en talc. On observe que l'allongement à la rupture augmente avec l'augmentation de la teneur en talc jusqu'à 10% et lorsque cette dernière atteint 15% l'allongement à la rupture diminue, mais avec une valeur supérieure à celle du polystyrène vierge. Ces résultats mécaniques indiquent une bonne adhésion entre la matrice du polystyrène et les particules du talc. Le même comportement mécanique est rapporté par Fengmei Yu qui a étudié l'effet du talc sur les propriétés mécaniques et thermiques du polylactide [2].

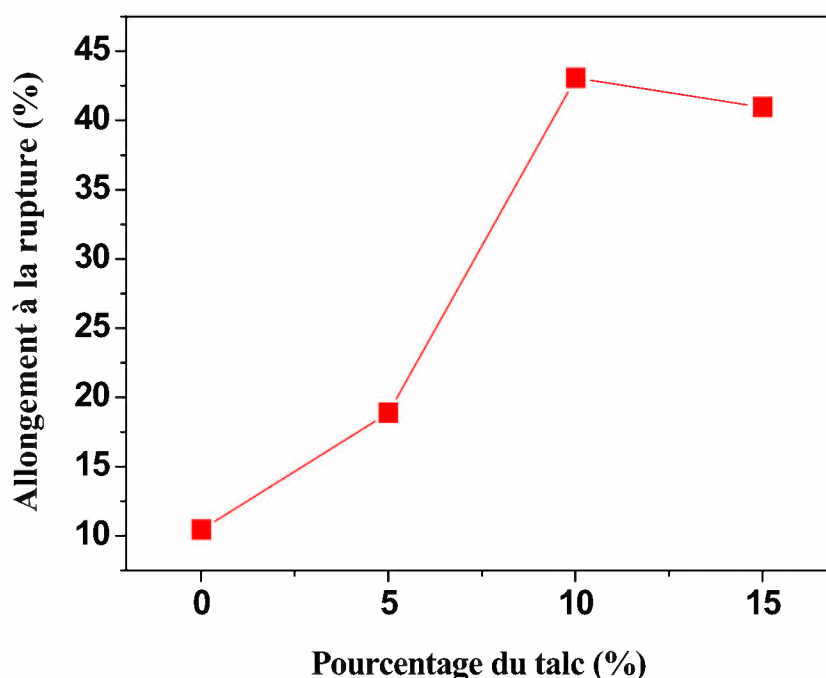


Figure IV.7 : Variations d'allongement à la rupture des composites étudiés en fonction du pourcentage du talc.

- **Variations de la contrainte à la rupture :**

La courbe présentée dans la figure IV.8 montre les variations de la résistance à la rupture des échantillons étudiés en fonction du pourcentage du talc. À partir de cette courbe, on constate que l'ajout du talc à la matrice du polystyrène affecte légèrement la contrainte à la rupture.

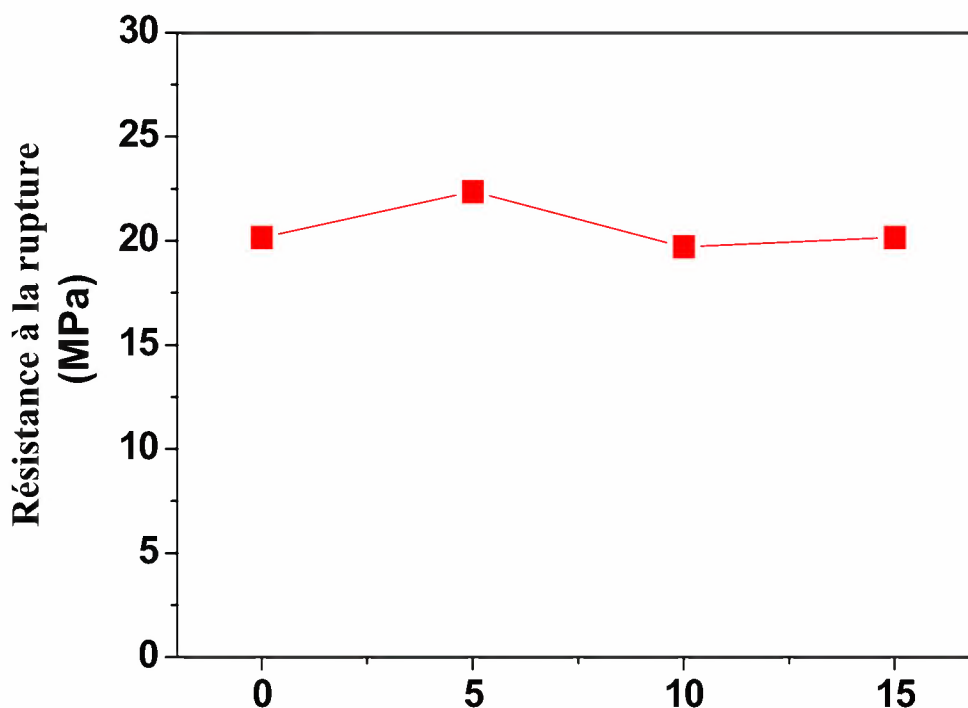


Figure IV.8 : Variations de la résistance à la rupture des composites étudiés en fonction du pourcentage du talc.

IV.2.3.3. La dureté Shore D des composites PS/Talc :

La dureté Shore D des échantillons étudiés a été mesurée à l'aide d'un duromètre commercial selon la norme ASTM D 2240. Quatre mesures ont été réalisées pour chaque formulation et la valeur moyenne de la dureté a été rapportée.

La dureté Shore D des polymères thermoplastiques a fait l'objet de plusieurs recherches considérables. Le test de dureté Shore D évalue la résistance des matériaux polymériques à l'indentation permanente. Les valeurs de dureté Shore D du polystyrène vierge et les composites à quantités différentes de talc sont comparées dans la figure IV.9. On peut voir que la dureté Shore D augmente graduellement avec l'augmentation de la teneur en talc. Cette constatation que nous avons rapportée est probablement attribuée à la bonne dispersion des particules du talc de grande dureté dans la matrice polymère ce qui engendre une forte résistance à l'indentation [3].

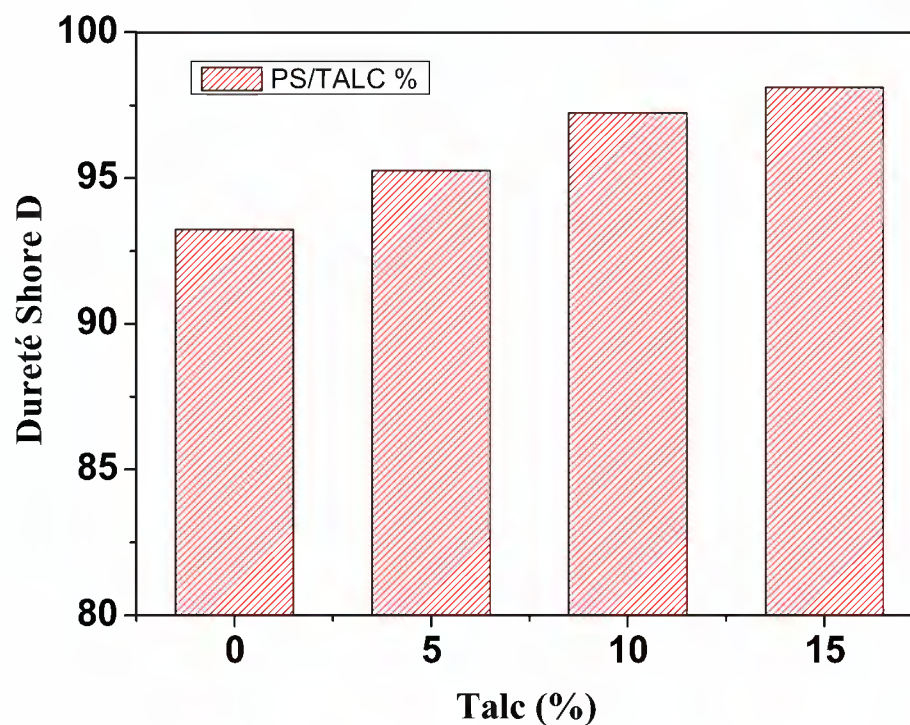


Figure IV.9 : Variations de la dureté Shore D des composites PS/Talc en fonction du pourcentage du talc.

IV.2.3.4. Analyse enthalpique différentielle des composites PS/Talc :

Nous avons étudié le comportement thermique des films du polystyrène pur et ses composites chargés par différents taux massiques du talc par analyse enthalpique différentielle, en effectuant des cycles de chauffage et de refroidissement à une vitesse de 20 °C/min dans une gamme de température allant de 30 à 140°C.

La figure IV.10 présente le thermogramme DSC du polystyrène vierge, un comportement purement amorphe est observé, il n'y a aucune cristallisation. La température de transition vitreuse T_g est très bien définie, elle se manifeste par une brusque variation de la capacité calorifique, cette température peut être déterminée à partir du thermogramme par l'intersection de la courbe et de la ligne médiane entre les deux lignes de base. Cette température est de l'ordre de 96,48 °C. Une courbe DSC similaire est rapportée par Zhang et al qui ont étudié l'effet de la nanosilice sur les propriétés thermiques des composites polystyrène/nanosilice [4].

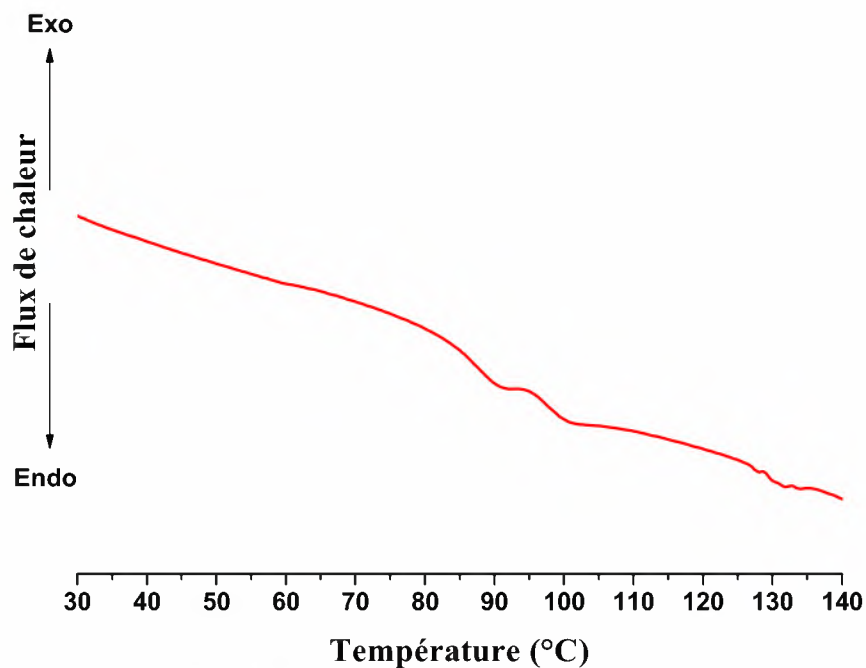


Figure IV.10: Thermogramme DSC du polystyrène pur.

Les thermogrammes DSC correspondants aux différentes formulations composites PS/Talc sont illustrés dans la figure IV.11.

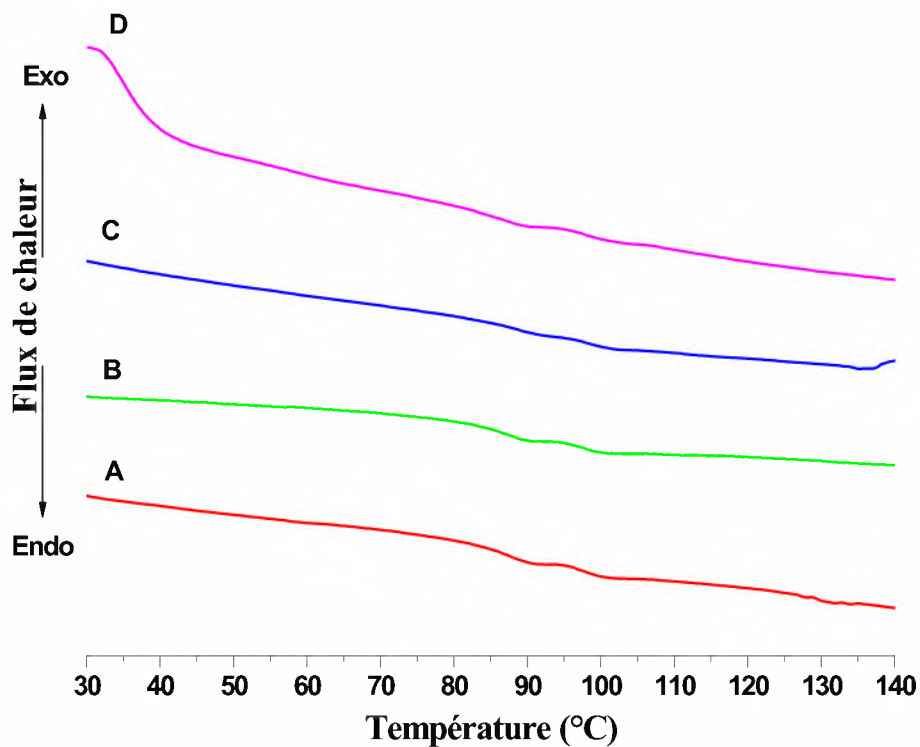


Figure IV.11: Thermogrammes DSC; (A) PS pur, (B) PS chargé 5 % du talc, (C) PS chargé 10 % du talc, et (D) PS chargé 15 % du talc.

Chapitre IV: Synthèse des composites PS/Talc, résultats et discussions.

Il est évident que ces thermogrammes DSC présentent presque la même allure ; le seul évènement thermique enregistré est la température de transition vitreuse, les valeurs de température de transition de chaque formulation sont données dans le tableau suivant :

Tableau IV.3: Les températures de transition vitreuse des différentes formulations PS/Talc.

Formulation	Tg (°C)
PS	96,48
PS/Talc 95/5	88,60
PS/Talc 90/10	85,77
PS/Talc 85/15	83,19

Il est clair que l'introduction des différentes proportions massiques du talc dans la matrice polystyrène conduit à un abaissement de la température de transition vitreuse. Cette constatation est due à l'existence des particules du talc entre les chaînes constitutives de la matrice polystyrène ce qui augmente le volume libre entre les chaînes polymère, celui qui tend à diminuer la température de transition vitreuse, un comportement thermique similaire a été rapporté par Khezrollah Khezri et al qui ont étudié l'effet d'ajout de la Cloisite 30B sur les propriétés du polystyrène [5].

IV.2.3.5. Analyse thermogravimétrique des composites PS/Talc :

L'impact d'ajout du talc sur la stabilité thermique de nos mélanges composites étudiés a été évalué par la thermogravimétrie, les films des échantillons choisis pour l'analyse thermogravimétrique sont ceux du polystyrène vierge et les composites chargés par 10 et 15% respectivement. Les films étudiés subissent un chauffage de 35 à 580 °C avec un palier de température égal à 10 °C/min.

Les thermogrammes ATG obtenus pour les films analysés sont illustrés dans la figure IV.12.

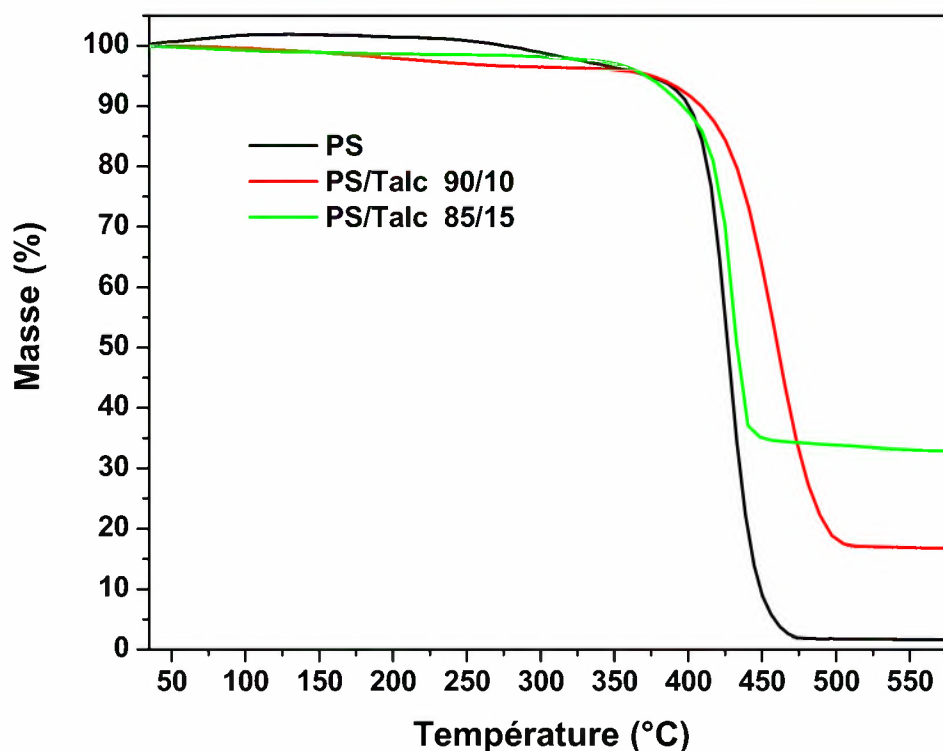


Figure IV.12 : Les thermogrammes ATG du polystyrène vierge et les composites PS/Talc.

L'allure des courbes ATG précédentes montre un processus de dégradation similaire pour tous les échantillons étudiés. C'est-à-dire une dépolymérisation puis une perte de poids due à la dégradation des produits volatils (monomères styrènes). Les différents paramètres thermiques de dégradation pour chaque formulation étudiée sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau IV.4: Paramètres thermiques de dégradation du polystyrène pur et les composites PS/Talc.

Formulation	TDI (°C)	T_{20%} (°C)	T_{50%} (°C)	T_{75%} (°C)	Résidu (%)
PS	372,30	412,42	426,74	437,15	1,59
PS/Talc 90/10	374,79	432,55	460,39	484,61	16,74
PS/Talc 85/15	370,57	417,30	432,79	-	32,8

Sachant que :

Chapitre IV: Synthèse des composites PS/Talc, résultats et discussions.

TDI : la température de décomposition initiale ; exprimée en température à laquelle 5% de la perte de masse est observée [6].

T_{20%} : la température à 20% de perte de poids.

T_{50%} : la température à 50% de perte de poids.

T_{75%} : la température à 75% de perte de poids.

Résidu : la proportion massique finale qui reste à la fin de la dégradation de l'échantillon, elle est mesurée à 580 °C.

D'après les valeurs du tableau IV.4, on observe que le processus de dégradation de la matrice polystyrène est ralenti par l'incorporation des différentes proportions massiques des particules du talc et plus particulièrement à 10% de charge. Les résidus sont nettement plus élevés. J. Kuljanin et al ont observé une augmentation de la stabilité thermique de la matrice du polystyrène après l'addition de sulfure de cadmium [7].

IV.2.3.6. Les propriétés mécaniques dynamiques des composites PS/Talc :

- **Evolution de module de conservation des composites PS/Talc:**

L'analyse mécanique dynamique est une technique efficace pour étudier les propriétés des matériaux polymères telles que les mécanismes de relaxation, la compatibilité des mélanges de polymères et la vitesse de durcissement des systèmes polymériques [8].

Le module de conservation est utile pour évaluer les propriétés mécaniques d'un matériau polymère en raison de sa grande sensibilité aux changements structuraux, il est considéré comme la réponse élastique à la déformation [9].

Les films du polystyrène pur et ses composites du talc ont fait l'objet d'une analyse dynamique mécanique en mode traction-compression à taux de déformation imposé. Le taux de déformation a été choisi de façon à se placer dans la zone élastique (linéaire) du polystyrène avec un balayage en température de 40 à 140 °C par palier de 10°C, pour une fréquence de 1 Hz.

La figure IV.13 montre l'évolution du module de conservation du polystyrène pur en fonction de la température :

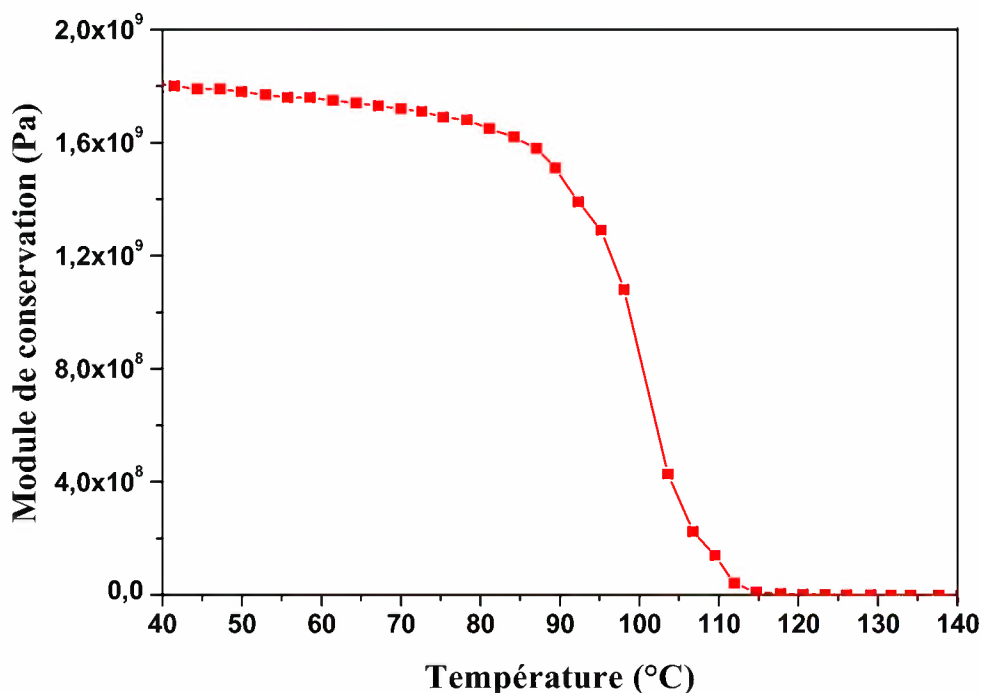


Figure IV.13 : Variations du module de conservation du polystyrène pur en fonction de la température.

Le tableau ci-dessous donne les variations du module de conservation du film du polystyrène pur à différentes températures :

Tableau IV.5: Les principales valeurs du module de conservation du polystyrène pur.

Température (C°)	40	75	100	126
E' (MPa)	1800	1690	852	0,3

Dans le plateau vitreux ($T < 100^{\circ}\text{C}$), Il est clair que le module de conservation du polystyrène adopte un comportement élastique ; il décroît légèrement jusqu'à atteindre 1690 MPa à 75°C. Mais à cette valeur de température, ce module commence à décroître brusquement pour atteindre 0,3 MPa au plateau caoutchouteux à 126 °C. L'allure de ce graphe est similaire à celui rapporté dans les travaux de littérature [10].

La figure IV.14 associe les variations du module de conservation du polystyrène pur, ainsi que les composites polystyrène/talc à différents pourcentages du talc en fonction de la température :

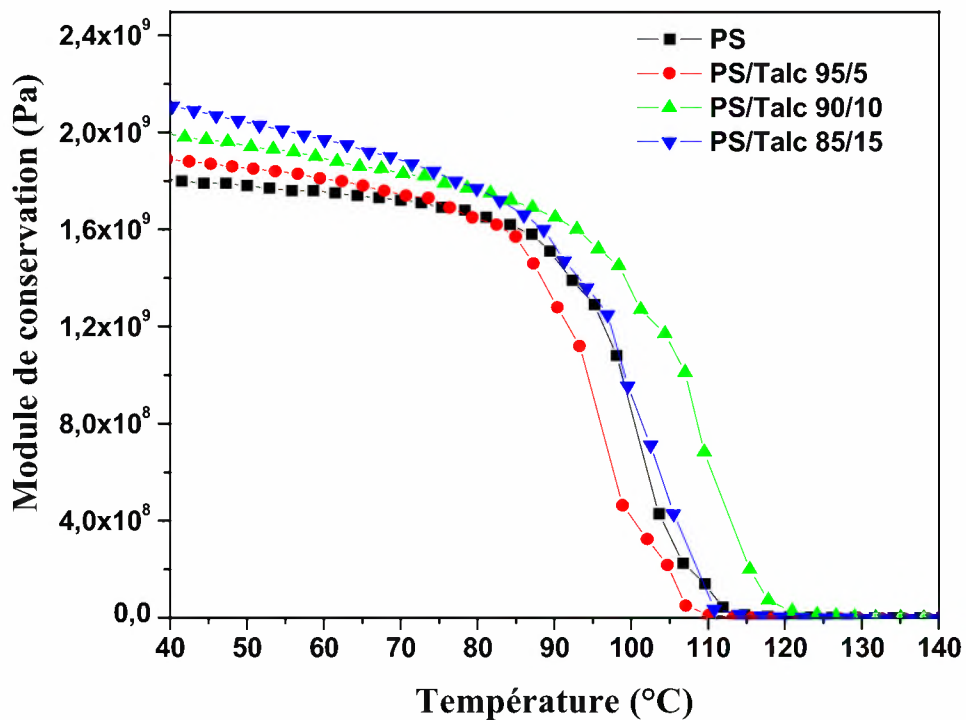


Figure IV.14 : Variations du module de conservation des composites PS/Talc étudiés en fonction de la température.

À partir de cette figure, il est clair que l'allure des différentes courbes obtenues est similaire à celle du polystyrène pur, ce qui montre que les films composites chargés en talc se comportent de la même façon comme le polystyrène vierge vis-à-vis de l'effet de dualité température-contrainte. D'autre côté, le module de conservation est amélioré après l'ajout de différents pourcentages du talc c'est dans l'intervalle de température comprise entre 40 à 80 °C. Le renforcement des particules du talc peut être attribué à deux facteurs importants; le premier est la bonne dispersion de ces particules dans la matrice de polystyrène, le deuxième est la bonne interaction entre les particules du talc et de la matrice de polystyrène. Un comportement similaire est rapporté par Zvonimir Matusinovic et al qui ont aussi rapporté une amélioration de module de conservation du polystyrène après l'incorporation du disulfure de molybdène [11].

- **Evolution de module de perte des composites PS/Talc :**

Le module de perte E'' d'un matériau polymère représente sa réponse plastique à la déformation cyclique. Ce module est fortement lié à la dissipation de l'énergie associée au mouvement de chaînes du polymère en raison de la friction [12].

La figure IV.15 représente l'évolution de module de perte du polystyrène vierge en fonction de la température :

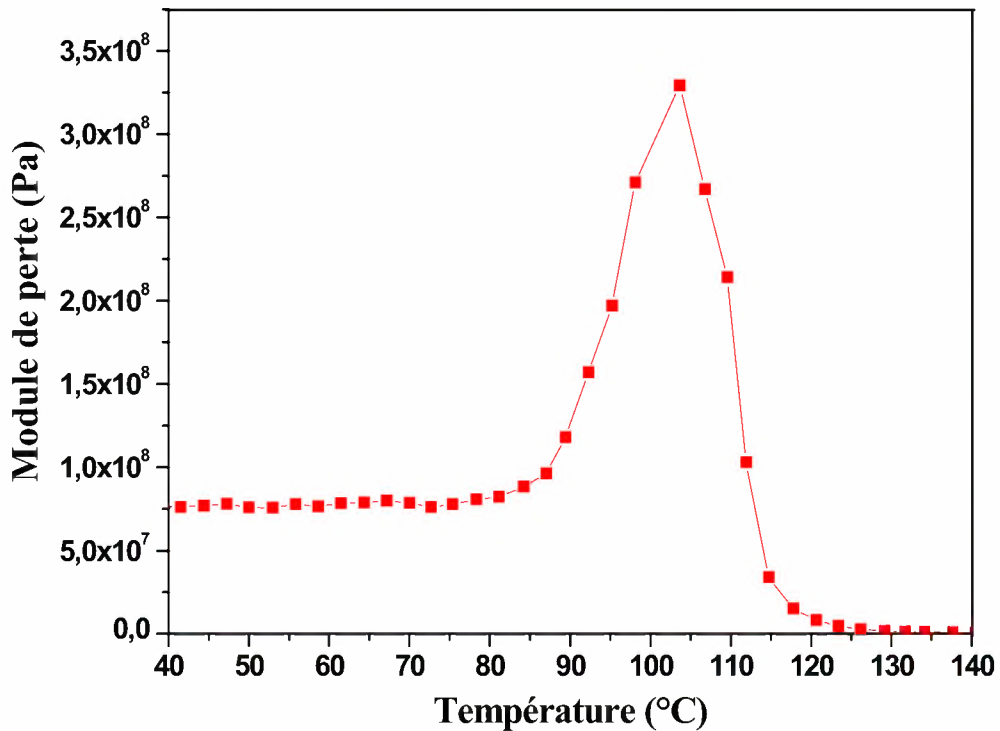


Figure IV.15 : Evolution du module de perte du polystyrène pur en fonction de la température.

On peut observer que le module de perte E'' augmente avec l'augmentation de la température jusqu'à atteindre une valeur maximale à une température égale à 99 C°. Ensuite, ce module décroît de façon brutale avec l'augmentation de la température c'est à cause de la diminution de la friction des chaînes polymères car ces dernières deviennent libres avec l'élévation de la température. Cette courbe que nous avons obtenue est similaire à celle obtenue par Yuan-Hsiang Yu et al. [13].

La figure IV.16 montre l'évolution de module de perte E'' correspondants au polystyrène vierge ainsi que les composites étudiés en fonction de la température :

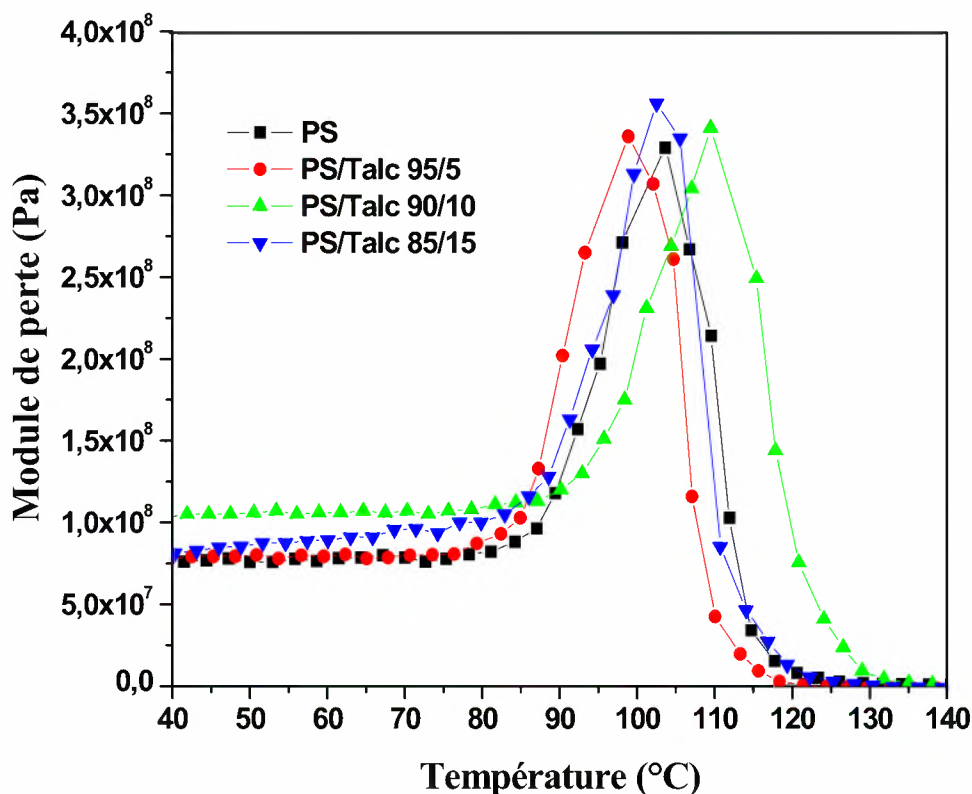


Figure IV.16 : Evolution du module de perte des composites PS/Talc étudiés en fonction de la température.

Il est évident que le module de perte augmente avec l'augmentation de la teneur en talc dans les composites étudiés, cette augmentation en module de perte apparaît clairement dans la zone de transition vitreuse du polystyrène. Comme on a mentionné précédemment, l'augmentation de module de perte est attribuée à l'augmentation de la contrainte de friction entre les chaînes du polystyrène après l'ajout du talc ce qui favorise plus la dissipation d'énergie.

IV.2.3.7. La morphologie des composites PS/Talc :

La dispersion et la distribution de la charge dans la matrice polymère sont deux caractéristiques essentielles qui vont influencer les propriétés finales des composites. La dispersion traduit le niveau d'agglomérations des renforts, tandis que la distribution reflète leurs homogénéités dans l'échantillon [14].

Une des contraintes fondamentales de développement des matériaux composites à matrice polymère est étroitement lié à la capacité de maîtriser et de développer des procédés de fabrication permettant ainsi d'obtenir une répartition homogène de la charge renforçante dans la matrice polymère ce qui nous permet de générer une interface polymère/charge importante [14].

Chapitre IV: Synthèse des composites PS/Talc, résultats et discussions.

La microscopie électronique à balayage (MEB) est un outil très communément répandu pour la caractérisation microstructurale des composites à matrice polymère. Elle permet d'obtenir des renseignements utiles de l'état de la distribution et la dispersion de la charge dans la matrice polymère ce qui permet de bien comprendre les propriétés finales des composites élaborés. Il est bien connu qu'une mauvaise dispersion et distribution de la charge dans la matrice polymère conduit à la dégradation des propriétés des composites élaborés [15].

La morphologie d'un film du polystyrène pur obtenu par extrusion monovis est illustrée dans la figure suivante :

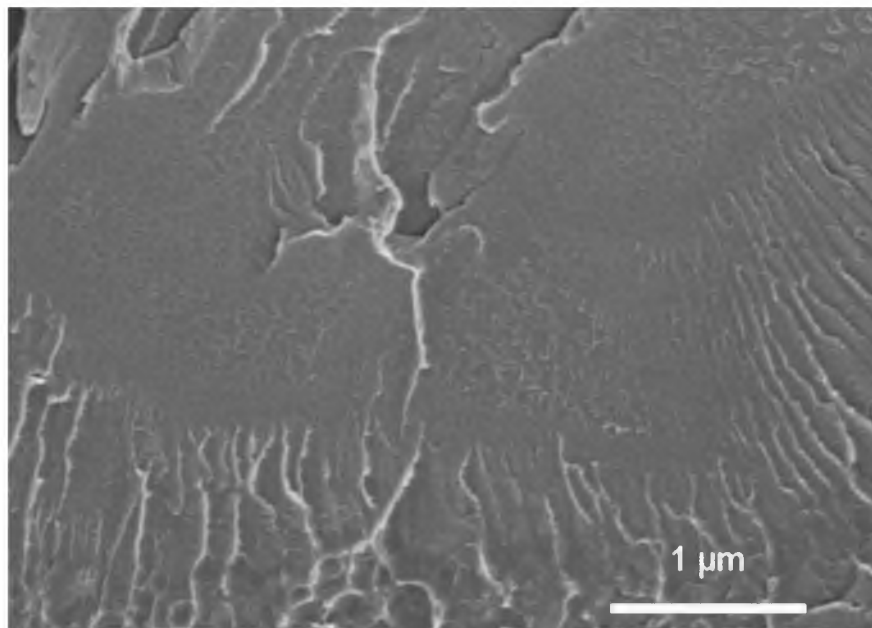


Figure IV.17 : Morphologie d'un film du polystyrène pur [16].

On peut voir que le polystyrène présente une structure typiquement homogène avec une surface plane et peu rigide.

La dispersion et la distribution des particules du talc dans la matrice polystyrène ont été analysées par MEB de marque JEOL JSM-6335F FEG, les surfaces des échantillons ont été revêtues avec l'or pour éviter l'accumulation des électrons afin d'obtenir des images de bonne qualité.

Chapitre IV: Synthèse des composites PS/Talc, résultats et discussions.

Les micrographes des échantillons du polystyrène chargé avec 5 et 10% du talc sont montrés dans la figure IV.18 (A et B). La morphologie observée dans cette figure révèle une bonne dispersion ainsi qu'une bonne distribution des particules du talc dans la matrice polystyrène, aucun agglomérat n'est observé.

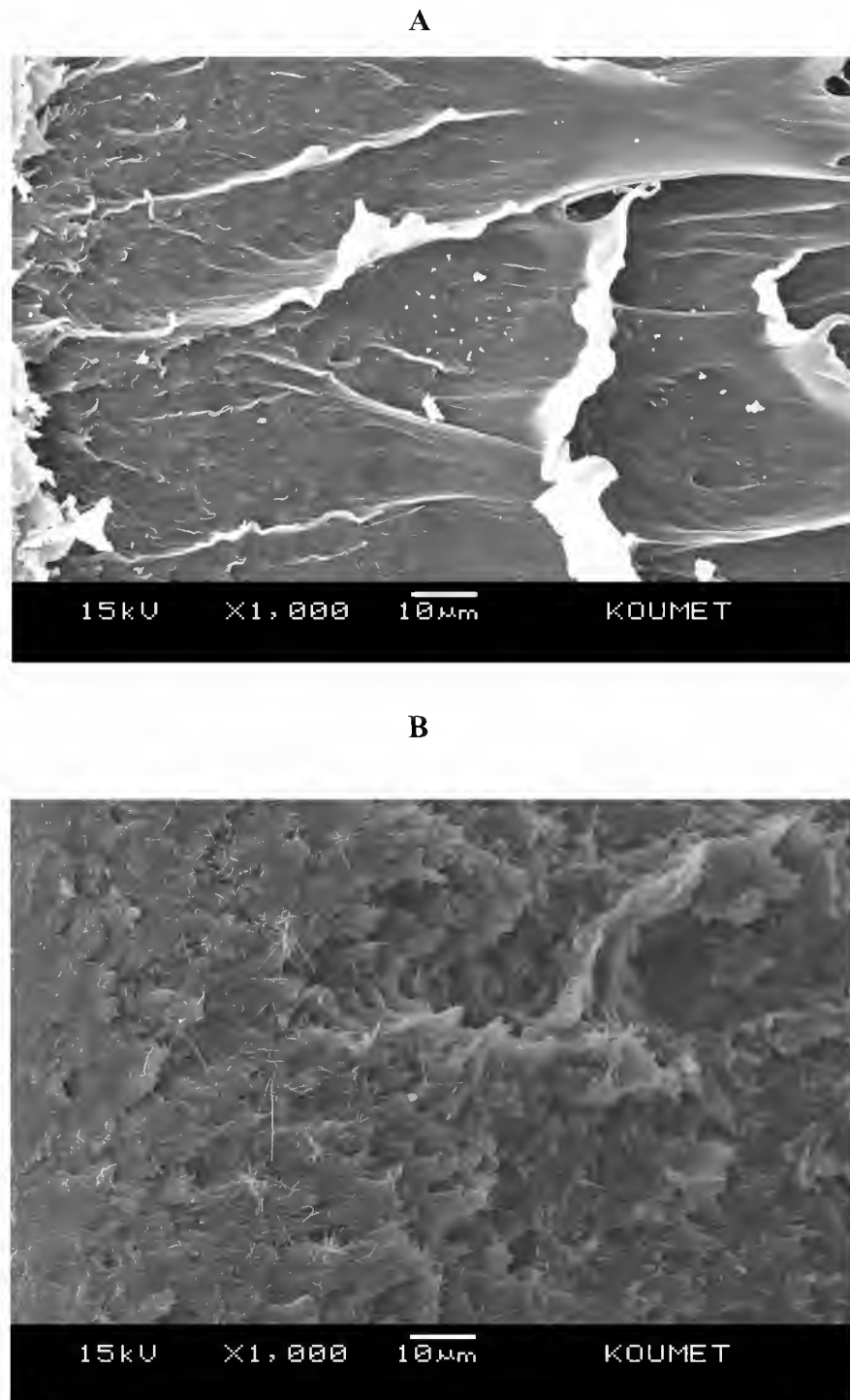


Figure IV.18 : Photos MEB ; (A) polystyrène chargé 5% du talc, (B) polystyrène chargé 10% du talc.

Références bibliographiques.

- [1] Peng Ding, Baojun Qu. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005; 291:13–18.
- [2] Fengmei Yu, Tao Liu, Xiuli Zhao, Xuejiang Yu, Ai Lu, Jianhua Wang. *Journal of Applied Polymer Science*. 2012; 125(2) :99–109.
- [3] A. M. Hartl, M. Jerabek, R. W. Lang. *eXPRESS Polymer Letters* Vol.9, No.7 (2015) 658–670.
- [4] W. H. Zhang, X. D. Fan, W. Tian, W. W. Fan. *eXPRESS Polymer Letters*. Vol.6, No.7 (2012) 532–542.
- [5] Khezrollah Khezri, Vahid Haddadi-Asl, Hossein Roghani-Mamaqani, Mehdi Salami-Kalajahi. *Polymer Composites*. 33 (6) 990–998, 2012.
- [6] Marta Worzakowska. *J Therm Anal Calorim*. (2015) 121:235–24.
- [7] J. Kuljanin, M. Vuckovic, M.I. Comor, N. Bibic, V. Djokovic, J.M. Nedeljkovic. *European Polymer Journal* 38 (2002) 1659–1662.
- [8] Luciana Castillo, Olivia Lopez, Cintia Lopez, Noemi Zaritzky, M. Alejandra Garcia, Silvia Barbosa, Marcelo Villar. *Carbohydrate Polymers*. 2013; 95:664– 674.
- [9] Y. Xu, S. Kawata, K. Hosoi, T. Kawai, S. Kuroda. *eXPRESS Polymer Letters*. 2009; 3(10): 657–664.
- [10] Domasius Nwabunma, Thein Kyu. *Polyolefin Composites*. July 2008. John Wiley & Sons.
- [11] Zvonimir Matusinovic, Ruchi Shukla, E. Manias, Charles G. Hogshead, Charles A. Wilkie. *Polymer Degradation and Stability*. 2012; 97(12):2481–2486.
- [12] M.A, Meyers, K.K, Chawla. *Mechanical Behavior of Materials*. Prentice-Hall. (1999).
- [13] Yuan-Hsiang Yu, Yan-Yu Lin, Chia-Hsuan Lin, Chih-Chieh Chan and Ying-Chieh Huang. *Polymer Chemistry*. 5, 535–550, 2014.
- [14] Triaki Mounia, influence du taux d'argile sur la stabilité thermique et le comportement des mélanges polyéthylène à haute densité/polystyrène, thèse de magister, UNIVERSITE DE BOUMERDES, 2012.
- [15] Wenzhong Tang. *Molecular Dynamics Simulations of Carbon Nanotubes in Liquid Flow*. ProQuest, 2007.pp7.
- [16] Jose Antonio Reglero Ruiz, Eric Cloutet, Michel Dumon. *Journal of Applied Polymer Science*, 126, 38–45 (2012).

Références bibliographiques.

- [1] A.Sh. Goikhman, V.I. Kirichenko, G.A. Budnitskii, M.P. Korolenko, N.P. Matsibora. Polymer Science U.S.S.R.. Volume 26, Issue 4, 1984, Pages 974-981.
- [2] K. Ganapathi Rao, CH. Ashok, K. Venkateswara Rao, CH. Shilpa Chakra. International Journal of Science and Research.
- [3] Pankaj K. Aggarwal. Journal of the Indian Academy of Wood Science December 2011, Volume 8, Issue 2, pp 184-189.
- [4] Ian J. McColm. Dictionary of Ceramic Science and Engineering, 2nd edition.
- [5] Munir Tasdemir and H. Ozkan Gulsoy. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 45: 1207–1211, 2006.
- [6] Ilhem Naghmouchi, Pere Mutjé, Sami Boufi. Journal of Applied Polymer Science. Volume 131, Issue 22 2014.
- [7] Mohammad Nahid Siddiqui. Macromolecular Symposia Volume 354, Issue 1, pages 184–190, 2015.
- [8] André C. Garay, Lucas T. Paese, Jeferson A. Souza, Sandro C. Amico. Matéria (Rio J.) 20(1), 2015.
- [9] Suzhu Yu and Peter Hing. Journal of Applied Polymer Science. Volume 78, Issue 7, pages 1348–1353, 14 November 2000.
- [10] Kermit S. Kwan, The Role of Penetrant Structure in the Transport and Mechanical Properties of a Thermoset Adhesive, Phd thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, July 27, 1998.
- [11] Vikas Mittal, Nadejda B. Matsko. Analytical Imaging Techniques for Soft Matter Characterization.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Les matériaux composites à matrice polymère font l'unanimité grâce à leurs propriétés intéressantes : légèreté, résistance à la fatigue, rigidité, stabilité thermique et une grande résistance à la corrosion par conséquent, leurs applications s'étendent aux différents secteurs industriels : la mécanique, les appareils médicaux, les jouets, les emballages,...etc.

Ce travail est une contribution scientifique consacrée à l'étude des composites à base de polystyrène. Il est subdivisé en deux grandes parties qui s'articulent chacune à l'incidence de l'ajout d'une charge minérale (Talc) et d'une charge oxyde métallique (Oxyde de magnésium) respectivement sur les propriétés de la matrice polystyrène.

Dans le premier volet de cette étude, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet du talc sur les propriétés de polystyrène.

Nous avons constaté que :

- Les micrographes obtenus par microscopie MEB montrent que les particules de talc sont bien dispersées et distribuées au sein de la matrice polystyrène.
- Les résultats de la diffraction DRX indiquent que la structure des différents composites obtenus combine entre la structure cristalline du talc et la structure amorphe du polystyrène.
- La présence du talc dans ces composites a apporté une amélioration de l'allongement à la rupture. La formulation chargée 10% en talc présente le meilleur allongement à la rupture. Par contre, la contrainte à la rupture est légèrement affectée.
- L'incorporation du talc diminue la température de transition vitreuse Tg de 96,48 à 83,19 °C.
- L'addition du talc ralentit la dégradation thermique de la matrice polystyrène. La formulation chargée par 10% en talc présente la meilleure stabilité thermique.
- Une amélioration des propriétés viscoélastiques a été observée après l'ajout du talc.

L'objectif de la seconde partie est d'étudier l'influence de l'ajout de l'oxyde de magnésium au sein de la matrice polystyrène.

Conclusion générale

Nous avons constaté que :

- L'analyse morphologique par microscopie MEB montre que la dispersion d'oxyde de magnésium est limitée lors du mélangeage à l'état fondu avec la matrice polystyrène. Le cliché du mélange chargé en 15% de MgO présente des agrégats.
- L'analyse structurale par diffraction DRX a montré que les mélanges composites PS/MgO présentent le caractère amorphe du polystyrène et le caractère cristallin de l'oxyde de magnésium.
- L'oxyde de magnésium améliore les propriétés mécaniques du polystyrène. Le mélange contenant 10% en poids MgO présente le meilleur allongement et contrainte à la rupture.
- L'incorporation de l'oxyde de magnésium n'affecte pas la température de transition vitreuse.
- La présence de l'oxyde de magnésium augmente la stabilité de la matrice polystyrène vis-à-vis de la dégradation thermique.
- L'insertion de l'oxyde de magnésium au sein de la matrice polystyrène améliore les propriétés viscoélastiques.