

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. DESCRIPTION DU PROTOCOLE EXPERIMENTAL

I.1. But du travail

Il s'agit de préparer des échantillons d'un matériau composite à base de polypropylène (PP), caoutchouc naturel (NR) et d'une argile de type montmorillonite. Le rapport PP/NR des concentrations massiques du polypropylène et du caoutchouc naturel a été maintenu constant et égal à 90/10. Les pourcentages d'argile utilisée sont: 0 %, 1 %, 3 %, 5 %, 7 % et 9 %.

I.2 Synthèse du matériau composite

I.2.1 Les matières utilisées

a) Caractéristiques du polypropylène utilisé

- Nom ou code commercial : ω 34-981903908
- Fabricant : APPRYL (France)
- Type de polymère : thermoplastique.
- Structure : linéaire et isotactique.
- Indice d'écoulement à l'état fondu (MFI) mesuré à 190 °C et sous une charge de 2.16 Kg (MFI) = 1.48 g/10 min
- Forme : granulés.
- Couleur : transparente.
- Température de fusion = 169 °C.
- La densité mesurée : 0.88

b) Caractéristiques de l'argile utilisée

- Argile organiquement modifiée par le Di-Methyl Di-Hydrogenated Tallow salt: 2M2HT (HT = C₁₈H₃₇);
- Le nom commercial : BENTONE 38
- Les spécifications physico-chimiques de l'argile sont consignées dans le tableau III.1

Tableau III.1. Spécifications physico-chimiques de l'argile utilisée.

Composition	Dérivée organique d'une Montmorillonite Magnésienne
Poids spécifique (g.cm^{-3})	1.8
Densité non tassée	< 0.4
Teneur en Eau	< 3 %
Finesse : refus au tamis AFNOR (maille de 80 μm)	20 %
Dimensions des produits conditionnés dispersés :	
Épaisseur	0.002-0.004 μm
Autres dimensions	0.05-1 μm

c) Caractéristiques du caoutchouc naturel utilisée

- Nom ou code commercial : SMR- ω .
- Fabricant: Akrochem Corp.
- Viscosité Mooney ML (1+4) = 130.
- Structure : non réticulé (non vulcanisé).

Cette étude a été effectuée selon le protocole expérimental tel qu'il est schématisé au niveau de la figure III.1.

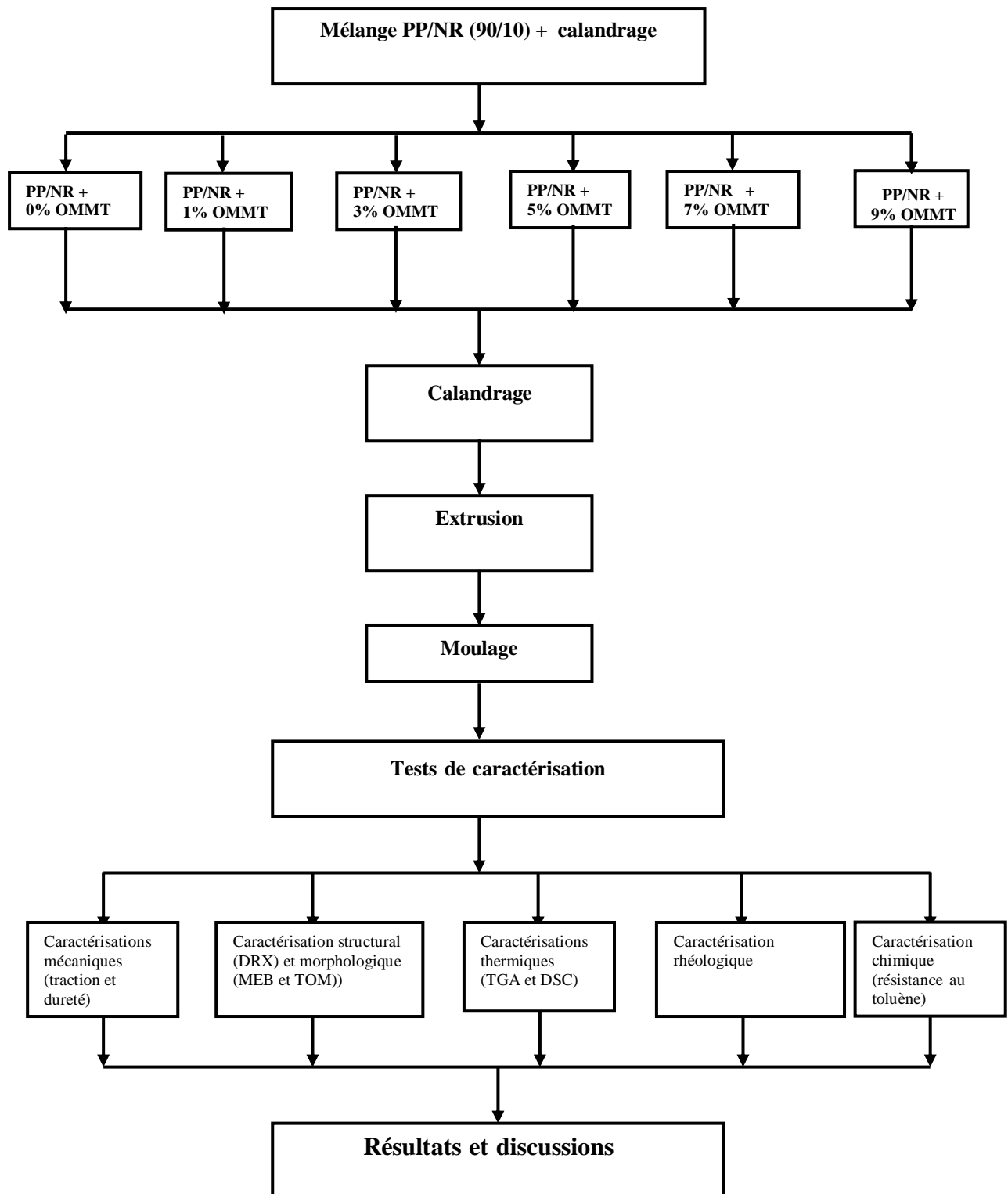


Figure III.1 Protocole expérimental utilisé pour la préparation et la caractérisation des échantillons.

I.2.2 Préparation des mélanges

On a préparé six mélanges de différents pourcentages d'argile (en poids) avec le polypropylène (PP) et le caoutchouc naturel (NR), le poids total de chaque mélange est de 300 g. Dans chaque mélange, le rapport de la masse de polypropylène à la masse de caoutchouc naturel (PP/NR) a été maintenu constant et égal à 90/10 (tableau III.2). Le rapport PP/NR a été maintenu 90/10 parce que, d'une part, c'est une valeur moyenne utilisée dans l'industrie [III.1] et dans la recherche appliquée [III.2, III.3], et d'autre part, une concentration élevée de la phase élastomère peut compenser l'effet de renforcement de l'argile. En effet, l'effet renforçant de l'argile est plus notable et plus optimal aux basses valeurs (entre 10 et 20 % en poids) qu'aux hautes valeurs de la phase élastomère (au-delà de 30 % en poids) [III.4].

Tableau III.2. Spécifications physico-chimiques de l'argile utilisée.

Le mélange	Pourcentage de l'argile	Poids de mélange (g)	Masse de l'argile (g)	Masses de	
				PP (g)	NR(g)
1	0 %	300	0	270	30
2	1 %	300	3	267.3	29.7
3	3 %	300	9	261.9	29.1
4	5 %	300	15	256.5	28.5
5	7 %	300	21	251.1	27.9
6	9 %	300	27	245.7	27.3

Les étapes de préparation des mélanges sont :

- Calandrage ;
- extrusion ;
- moulage.

I.2.2.1 Calandrage

Le calandrage est une technique de fabrication de feuilles, de plaques ou de films par laminage d'une matière thermoplastique entre plusieurs cylindres parallèles constituant la machine appelée : calandreuse (figure V-I).

a-1-Appareil utilisé

- La machine que nous avons utilisée est de type : BRABENDER polymix 200P (Figure III.2).



Figure III.2. Photographie de la calandreuse utilisée (BRABENDER polymix 200P)

a-2 Mode opératoire

Initialement, il faut nettoyer les deux cylindres de la calandreuse par du polyéthylène (B24) et on règle la distance entre les deux cylindres à 1 mm et les températures des deux cylindres à 175°C. Puis, on met le PP entre les cylindres et on attend jusqu'à ce qu'il ramollisse (5 minutes), il devient comme une plaque de pâte et adhère au cylindre. Ensuite on ajoute le caoutchouc naturel (NR) durant cinq minutes. Ensuite on disperse l'argile sur le mélange PP/NR durant cinq autres minutes. Après, on arrête la rotation des deux cylindres et on décolle manuellement la pâte. La vitesse de rotation des deux cylindres est toujours égale à 20 tr/min. La durée totale de mélangeage est égale à 15 min.

a-3 Remarques

L'aspect du matériau obtenu est entièrement solide, transparent, de surface plane et ne contenant pas de fissures.

b- extrusion

b.1 Appareil utilisé

L'extrudeuse que nous avons utilisée est de type monovis de marque :

SCHWABENTHAN PLE 330 (fig. III.3). Son principe de fonctionnement est basé sur l'effet de cisaillement de la matière par le métal du filet de la vis. La matière brute sous forme de poudre ou de granulés est introduite dans une trémie à l'extrémité d'une vis qui tourne dans un cylindre réglé en température. Les caractéristiques de l'extrudeuse sont :

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



Figure III.3. Photographie de l'extrudeuse utilisée (SCHWABENTHAN PLE 330).

b.2 Mode opératoire

On divise l'opération de l'extrusion en cinq étapes :

1^{ère} étape : le nettoyage de l'extrudeuse par le polyéthylène (B24) ou bien (B21).

2^{ème} étape : le découpage des feuilles des échantillons, provenant de l'opération de calandrage, sous formes de fines bandelettes.

3^{ème} étape : le réglage des températures des zones de l'extrudeuse comme suit :

- zone d'alimentation (accumulation) = 170 °C ;
- zone d'extrusion (brassage) = 180 °C ;

- zone de pompage = 190 °C.

4^{ème} étape : réglage de la vitesse de rotation de la vis à 35 tours/min.

5^{ème} étape : introduction des bandelettes des échantillons dans la trémie de l'extrudeuse.

A la sortie de l'extrudeuse on obtient une bande transparent, rigide et ne présentant pas de fissures. On remarque que si le pourcentage de l'argile augmente, la couleur des bandes vire vers le jaune transparent.

c- Moulage par compression

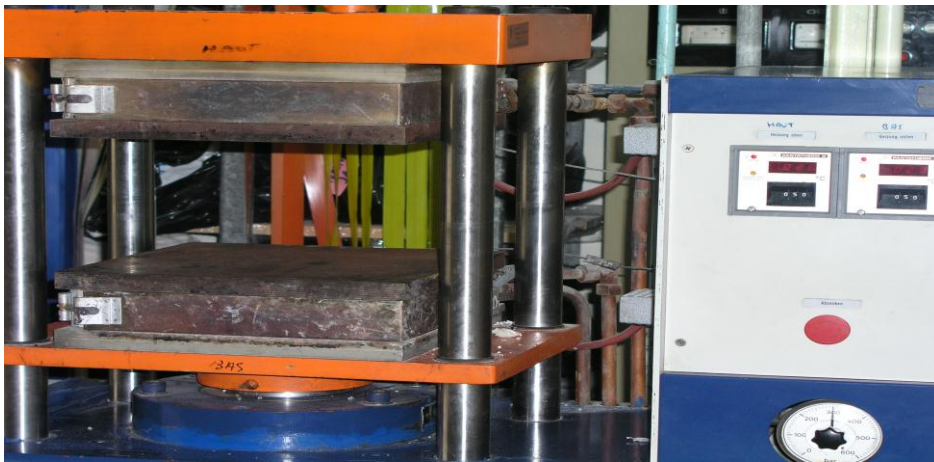


Figure III.3. Photographie de la presse utilisée (SCHWABENTHAN POLYSTAT 300S)

c-1 appareil utilisé

La presse que nous avons utilisée est une presse hydraulique à chauffage électrique de type : SCHWABENTHAN POLYSTAT 300S (fig. III.3).

c-2 mode opératoire

Pour obtenir les plaques compressées, il faut couper les bandes extrudées sous formes de petits morceaux puis on les place dans le moule (sous formes circulaires).

- Les plaques de 1 mm d'épaisseur nécessitent un poids de 30 g pour chaque mélange.
- Les plaques de 2 mm nécessitent un poids de 45 g pour chaque mélange.
- Les plaques de 3 mm nécessitent un poids de 60 g pour chaque mélange.

On allume la presse et on la laisse en état de préchauffage jusqu'à ce que sa température atteigne 175 °C. Puis, on met le moule dans la presse sous les conditions suivantes :

- la température de la presse est de 175 °C.
- le temps de préchauffage est : 7 min.
- 50 bars pendant 2 min.
- 200 bars pendant 3 min.
- 350 bars pendant 4 min.

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

II. LES TESTS DE CARACTERISATION MECANIQUE

II.1. Les essais mécaniques

II.1.1. Essai de traction

L'essai consiste à déterminer comment varie la contrainte en fonction de l'allongement pour une éprouvette normalisée. L'appareil utilisé est une machine d'essai de traction Zwick Roell Z 100. (fig III.4). La vitesse de déformation utilisée est égale à 100 mm/min.



Figure III.4. Photographie de la machine de traction utilisée (Zwick Roell Z 100)

a. Préparation des éprouvettes

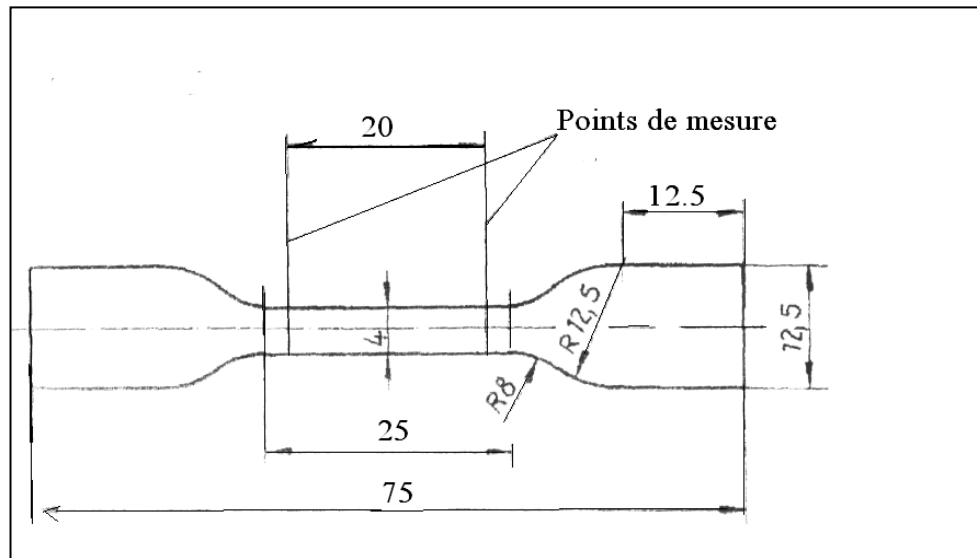


Figure III. 5 éprouvettes selon la norme (VE 505) ISO 527-2 (éprouvette de type 5A).

- On prépare les éprouvettes (type 5A) suivant la norme VE 505 (ISO 527-2) (fig.III.5) à l'aide d'une découpeuse (Fig. III.6).
- On mesure leurs épaisseurs à l'aide de pied à coulisse en trois points entre les repères de mesure, l'épaisseur est alors la moyenne des trois valeurs mesurées.
- la section de chaque éprouvette est donnée selon la formule suivante :

$$A = b * S$$

avec :

- A : section en mm²
- b : largeur de l'éprouvette en mm (b = 4 mm).
- S : épaisseur de l'éprouvette en mm.

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

$\bar{\sigma} = F/A$ = contrainte appliquée à l'éprouvette.

F: est la force appliquée.

$$\epsilon = \frac{(L - L_0)}{L_0}$$

ϵ = allongement de l'éprouvette (%).

$L_0 = 20$ mm.

L = distance entre les deux repères ou les deux points de mesure.



Figure III.6. Photographie de la découpeuse utilisée

b. Procédure d'essai de traction

- On place l'éprouvette entre les deux mâchoires de la machine de traction.
- On fait entrer la valeur de l'épaisseur de l'éprouvette dans le logiciel qui gère la machine de traction.
- On observe que la longueur de l'éprouvette augmente et après un certain temps l'éprouvette est rompue.
- Au même temps la machine indique l'allongement à la rupture (%) et la résistance maximale supportable par l'éprouvette (résistance à la traction)
- La vitesse de traction utilisée est égale à 100 mm/min.
- L'essai se fait à la température ambiante (laboratoire) 22 ± 2 °C
- Pour chaque mélange on utilise cinq éprouvettes et on prend les valeurs moyennes de l'allongement à la rupture et de la résistance à la traction.
- La déviation standard est de 2 % pour la résistance à la traction et 5 % pour l'allongement à la rupture.

II.1.2. Essai de dureté (dureté shore A)

La dureté est une grandeur qui permet d'apprécier la déformabilité de la surface lorsqu'elle est sollicitée normalement par un poinçon (ou pénétrateur) de géométrie définie. La dureté shore est un essai empirique essentiellement conçu dans le but de contrôle. L'essai consiste à appliquer, par l'intermédiaire d'un ressort étalonné, un effort tendant à enfoncer un pénétrateur de forme défini (forme conique) dans le matériau à tester.

a. Appareillage de mesure

L'appareil utilisé est un duromètre de type HPE Zwick-Roell (fig III.7)



Figure III.7. Photographie du duromètre utilisé (HPE Zwick-Roell)

b. Procédure d'essai

- Pour cet essai on utilise une plaque de 3 mm d'épaisseur pour chaque spécimen
- On fait deux mesures de la dureté sur chaque côté de la plaque.
- Les mesures sont ensuite moyennées pour accroître la précision.

III. LES TESTS DE CARACTERISATION STRUCTURALE (XRD), MORPHOLOGIQUE (MEB, MTO), THERMODYNAMIQUE (DSC), THERMIQUE (TGA) ET RHEOLOGIQUE

1. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X a été effectuée à température ambiante en mode continu au moyen d'un diffractomètre de type Xpert Philips opérant à 40 kV et 40 mA. L'analyse a été effectuée à température ambiante avec une longueur d'onde de 0.154 nm et avec une vitesse de 0.02 °/min dans un intervalle d'analyse allant de 1.5 jusqu'à 20 °.

Les spécimens analysés étaient des films de 0.5 mm d'épaisseur obtenus par moulage et compression à 175°C.

2. Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB) et par microscopie à transmission optique (MTO)

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) a été effectuée avec un microscope de type Hitachi S-3600N opérant à 15 KV. L'analyse a été effectuée en mode électron secondaire ('SE : secondary electron') et en mode électron secondaire réfléchis ('BSE : back secondary electron'). Pour chaque échantillon, la section de l'éprouvette, fracturée dans l'essai de traction, a été observée à différentes résolutions. La section a été recouverte avec une fine couche d'or pour éviter les effets de charge électrostatique et pour améliorer le contraste des micrographies obtenues. Pour chaque échantillon, plusieurs micrographies (03) ont été prises sous un même grossissement et cela pour assurer une bonne analyse. Pour chaque échantillon la taille moyenne de particules dispersées de caoutchouc naturel (NR) a été estimée à partir de la taille de nombreuses particules de NR.

L'analyse par microscopie électronique à transmission optique (MTO) a été effectuée avec un microscope de type HUND WETZAR utilisant un oculaire de type 10, un objectif de type 40 et un zoom égal à 4. Pour chaque échantillon, de fines bandelettes (1 mm d'épaisseur) obtenues par extrusion, ont été observées dans les mêmes conditions (même grossissement).

3. Caractérisation thermodynamique par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

L'analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), pour analyse du comportement en fusion, a été effectuée sous une atmosphère dynamique inerte d'azote moléculaire (50

mL/min) au moyen d'un appareil de type 2920 TA piloté par ordinateur. Pour chaque formulation, des échantillons de 10 mg ont été analysés. Deux mesures ont été effectuées avec une vitesse de chauffe égale à 10 °C/min, et pour une précision meilleure, seule la deuxième mesure a été prise en considération. Le programme de températures suivant a été appliqué : refroidissement de la température ambiante jusqu'à -100 °C à 10 °C/minute, après cela, maintien à -100 °C durant 10 minutes, et ensuite, chauffage jusqu'à 250 °C à 10 °C/minute, et enfin, maintien à 250 °C durant 10 minutes.

4. Caractérisation par analyse thermogravimétrique (TGA)

La stabilité thermique a été évaluée par analyse thermogravimétrique (TGA) au moyen d'un appareil de type TA SDT Q600 sous une atmosphère dynamique d'azote moléculaire (50 ml/min) avec une vitesse de chauffe égale à 10 °C/min et en utilisant des prises d'essai de 10 mg.

5. Caractérisation rhéologique

L'analyse rhéologique a été effectuée au moyen d'un rhéomètre à disque oscillant de type Monsanto 100/4308 et ceci dans le but d'avoir la valeur du moment exercé en fonction du temps. Les mesures ont été effectuées selon la norme ASTM D-2084-07 sur des échantillons de 4.5 g sous une température de 175 °C.

IV. CARACTERISATION DES PROPRIETES CHIMIQUES

IV.1 Résistance aux solvants aromatiques (résistance au toluène)

IV.1.1. le but de l'essai

Le but de cet essai est l'étude de la résistance des mélanges préparés contre les solvants aromatique.

IV.1.2. matériel utilisé

- on utilise des échantillons de chaque mélange à partir de bandes obtenues à la sortie de l'extrudeuse
- le toluène (solvant).
- récipient couvert pour minimiser l'évaporation du toluène.

IV.1.3. Procédure d'essai

- On mesure les masses initiales des échantillons à l'aide d'une balance électronique, et on note les valeurs obtenues.
- On met les échantillons dans le récipient contenant le toluène.

-On laisse le récipient sous la température ambiante pendant trois jours.

-Après deux jours on retire les échantillons et on mesure les nouvelles masses

La formule qui permet de calculer le gonflement ou prise de solvant (« solvent uptake »)

s'écrit comme suit [5] :

$$\text{Prise de solvant (\%)} = \frac{(\text{Masse initiale} - \text{Masse finale})}{\text{Masse initiale}} * 100$$

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE III

- [1] R. Primet, *Des plastiques techniques*, Rhone poulenc, Techno Nathan, Paris (1990).
- [2] J. Yu, G. Wang, J. Chen, X. Zeng, W. Wang. *Polym Eng Sci* 2007, 40, 201.
- [3] J. W. Lim, A. Hasan, A. R. Rahmat, M. U. Wahit. *J App Polym Sci* 2006, 99, 3441-3450.
- [4] S. H. Lim, A. Dasari, G. T. Wang, Z. Z. Yu, Y. W. Mai, Q. Yuan, S. Liu, M. S. Yong. *Composites B* 2010, 41, 67-75.
- [5] J. K. Mishra, G. Kim, I. Kim, I. J. Chung, C. S. Ha. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym Phys* 2004, 42, 2900.