

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1-

THESE

Présentée à

La Faculté de Technologie
Département de Génie Des Procédés

Pour l'obtention du Diplôme de
DOCTORAT EN SCIENCES

Option: Génie des Polymères

Par

DEHAS Wided

THEME

**Elaboration et caractérisation de composites à base de
résines insaturées et de renforts d'origine minérales et
organiques.**

soutenue le:

devant le jury composé de:

Pr. HADDAOUI Nacerddine	Président	Université Ferhat Abbas Sétif 1
Pr. GUESSOUM Melia	Encadreur	Université Ferhat Abbas Sétif 1
Pr. DOUIBI Abdelmalek	Co-Encadreur	Université Ferhat Abbas Sétif 1
Pr. DJIDJELLI Hocine	Examineur	Université Abderrahmane Mira - Bejaia.
Pr. REZGUI Farouk	Examineur	Université Abderrahmane Mira - Bejaia.
Dr. MAGHCHICHE Abdelhak	Examineur	Université de Batna 2
Pr. BENACHOUR Djafer	Membre invité	Université Ferhat Abbas Sétif 1

Remerciements

Les travaux de recherche qui font l'objet de cette thèse ont été menés au Laboratoire de Physico-Chimie des Hauts Polymères (LPCHP) et au Laboratoire des Matériaux Polymériques Multiphasiques (LMPM), du Département de Génie des Procédés, Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas Sétif -1 et ce sous la direction de Madame le Professeur GUESSOUM Melia et Monsieur le Professeur DOUIBI Abdelmalek.

Madame et Monsieur les Professeurs GUESSOUM Melia et DOUIBI Abdelmalek, je tiens à vous remercier chaleureusement et à vous exprimer ma profonde reconnaissance pour toute l'attention et la confiance que vous m'avez accordées durant ces années de recherche. Je vous remercie de m'avoir permis, par tous vos efforts et vos orientations, de préparer ma thèse de doctorat en science dans les meilleures conditions. Vos compétences et vos encouragements m'ont été particulièrement précieux.

Je tiens aussi à remercier vivement Monsieur le Professeur José Miguel MARTIN-MARTINEZ, directeur du laboratoire Adhesion and adhesives (Université d'Alicante-Espagne) et le Docteur José Antonio JOFRE-RECHE de m'avoir si bien accueilli et mis à ma disposition leur matériel de caractérisation.

Je tiens également à adresser mes plus vifs remerciements à mes Professeurs Messieurs HADDAOUI Nacerddine et BENACHOUR Djafer, pour leur soutien constant et pour avoir accepté de juger mon travail.

Ma profonde gratitude va aussi à Messieurs les Professeurs DJIDJELLI Hocine et REZGUI Farouk et le Docteur MAGHCHICHE Abdelhak d'avoir accepté de faire partie de mon jury de soutenance et pour le temps consacré à la lecture de cette thèse.

Je ne saurais oublier de remercier très vivement le personnel des entreprises qui m'ont fourni la résine polyester insaturé et la fibre PET, notamment les entreprises Maghreb Pipe de M'sila et RET-PLAST (Mezloug-Sétif), sans lesquelles ce travail n'aurait jamais été.

Mes plus remerciements vont également à tous les personnels d'entreprises qui m'ont accueillie dans leurs laboratoires et ont accepté de me faire les caractérisations, je cite l'entreprise de la Méditerranéenne des Fils (MediFil) de Hammam Guergour (Bougaa- Sétif) et l'entreprise Pipe Sétif (Ain Arnat-Sétif).

Remerciements

Enfin, j'adresse mes vifs remerciements à tout le personnel des laboratoires des polymères et d'optique et de mécanique de précision et plus particulièrement: Mr. Benmekideche Abdelhakim, Mr. Khitas Moncef et Sarroub Ibtissem qui m'ont aidée jusqu'à la fin de mon travail pratique.

Je remercie aussi tous mes amis, ma famille et toutes les personnes qui m'ont aidée de près ou de loin.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

	Page
Liste des abréviations utilisées.....	ii
Liste des tableaux.....	iv
Liste des figures.....	vi
INTRODUCTION GENERAL.....	1
Références bibliographiques.....	3
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES RESINES POLYESTERS INSATURES ET LEURS COMPOSITES	
I. Matériaux composites	
I.1. Définition.....	5
I.2. Interface matrice/renfort dans un matériau composite.....	5
I.3. Traitement de surface des renforts par les agents de couplage	6
I.3.1. Définition d'un agent de couplage.....	6
I.3.2. Agents de couplage de type silane.....	7
II. Résine polyester insaturé	
II.1. Préparation des résines polyesters insaturés.....	9
II.1.1. Synthèse du prépolymère polyester insaturé	9
II.1.1.1. A partir de diols.....	9
II.1.1.2. A partir d'un époxyde.....	10
II.1.2. Formulation des résines polyesters insaturés.....	11
II.1.3. Inhibiteurs.....	11
II.2. Réticulation de la résine polyester insaturé.....	11
II.2.1 Constituants du système catalytique	12
II.2.1.1. Catalyseurs (Initiateurs).....	12

II.2.1.2. Accélérateurs.....	12
II.2.2. Réaction de la copolymérisation.....	13
II.2.3. Processus de gélification.....	15
II.2.4. Conditions de copolymérisation.....	17
II.2.4.1. Copolymérisation à froid.....	17
II.2.4.2. Copolymérisation à chaud.....	17
III. Composites à matrice UPR et à renforts fibrillaires	
III.1. Composites UPR/fibre de verre.....	18
III.1.1 Effet du traitement de surface de la fibre de verre.....	18
III.1.2 Comportement thermique des composites UPR/ fibres de verre	19
III.1.3 Vieillissement environnemental des composites à fibre de verre.....	20
III.2. Composites UPR/fibre de carbone	21
III.3. Composites à renforts organiques naturels.....	21
IV. Composites à matrice UPR et à renforts particulaires	
V. Le minerai de perlite	
V.1. Perlite : de l'extraction à l'expansion.....	27
V.2. Applications de la perlite.....	28
V.3. La perlite comme charge pour polymères.....	29
VI. Fibre de polyéthylène téréphtalate (PET)	
VI.1. Aperçus sur les procédés de synthèse du PET.....	30
VI.2. Procédé de fabrication des fibres PET.....	30
VI.3. Propriétés des fibres PET.....	32
VI.4. Applications industrielles des fibres PET.....	32
VI.5. Utilisation des fibres PET comme renfort pour les polymères	32
VI.6. De la bouteille-post consommation à la fibre polyester: Procédé RET-PLAST..	
VI.6.1. Mise en œuvre des fibres PET.....	36
VI.6.1.1. Déshumidification.....	36
VI.6.1.2. Extrusion	36
VI.6.1.3. Filage.....	37
VI.7 Fibres PET issues de la matière vierge et recyclée.....	37

VII. Références bibliographiques	40
PARTIE EXPERIMENTALE	
II. Matériaux utilisés et techniques expérimentales	
II.1. Matériaux utilisés.....	49
II.1.1. Résine polyester insaturé.....	49
II.1.2. Système catalytique catalyseur/accélérateur	50
II.1.3. Fibres PET.....	50
II.1.4. La perlite.....	51
II.2. Elaboration de composites à matrice UPR	52
II.2.1. Composites UPR/fibre PET.....	52
II.2.2. Composites UPR/Perlite.....	53
II.2.2.1. Tamisage de la perlite.....	53
II.2.2.2. Traitement de la perlite par l'agent de couplage silanes	53
II.3. Techniques expérimentales.....	55
II.3.1. Préparation des échantillons et essais de caractérisation	55
II.3.2. Analyse structurale par la spectroscopie IRTF.....	55
II.3.3. Essais mécaniques.....	55
II.3.3.1. Essai de traction	55
II.3.3.2. Essai de résistance au choc	56
II.3.3.3. Essai de flexion.....	56
II.3.4. Mesure de la densité des composites.....	57.
II.3.5. Analyse mécanique dynamique DMA.....	57
II.3.6. Caractérisations thermiques	58

II.3.6.1. Analyse calorimétrique différentielle DSC.....	58
II.3.6.2. Analyse thermogravimétrique ATG.....	58
II.3.7. Microscopie électronique à balayage MEB	58
II.4. Références bibliographiques	59
 III .Caractérisations des composites UPR/fibres PET	
III.1. Caractérisation des composites UPR/fibres PET par analyse IRTF.....	60
III.2. Propriétés mécaniques des composites UPR/fibres PET.....	62
III.2.1. Résultats de l’essai de traction.....	62
a) Effet du taux de fibres	62
b) Effets de la longueur des fibres.....	64
III.2.2. Résultats de l’essai de choc.....	66
a) Effet du taux de fibres.....	66
b) Effets de la longueur des fibres sur la résilience des composites.....	67
III.3. Mesure des densités des composites UPR/fibres PET.....	68
III.4. Propriétés viscoélastiques des composites UPR/fibres PET	71
III.4.1. Effets du taux de fibres	71
III.4.2. Effets de la longueur des fibres	75
III.5. Propriétés thermiques des composites UPR/fibre PET.....	78
III.5.1. Résultats de l’analyse calorimétrique différentielle	78
III.5.2. Stabilité thermique des composites UPR/fibres PET.....	83
III.6. Morphologie des composites UPR/fibres PET.....	87
III.7. Conclusions.....	89
III.8. Références bibliographiques	90
 IV. Caractérisations des composites UPR/perlite	
IV.1. Caractérisation de la perlite et des composites UPR/perlite par IRTF.....	92
IV.2. Propriétés mécaniques des composites UPR/perlite.....	94
IV.2.1. Propriétés en traction.....	94

IV.2.2. Résilience des composites UPR/perlite.....	97
IV.2.3. Propriétés en flexion des composites UPR/perlite.....	99
IV.3. Densités des composites UPR/perlite.....	101
IV.4. Propriétés viscoélastiques des composites UPR/perlite.....	103
IV.4. 1. Effet du taux de charge.....	103
IV.4. 2. Effet du traitement de surface de la perlite.....	105
IV.5. Etude morphologique de la perlite et des composites UPR/perlite.....	107
IV.6. Propriétés thermiques des composites UPR/perlite.....	111
IV.6.1. Etude des processus de post-cuisson et de transition vitreus.....	111
IV.6.2. Etude de la stabilité thermique des composites UPR/perlite.....	114
IV.7. Conclusions.....	117
IV.8. Références bibliographiques.....	118
CONCLUSION GENERALE.....	121
PERSPECTIVE.....	122
ANNEX.....	I

LISTE DES ABREVIATIONS UTILISEES

- UPR :** Résine polyester insaturée
- PET :** Poly (éthylène téréphthalate)
- PMEC :** Peroxyde de méthyléthylcétone
- (%Vol) :** Pourcentage volumique
- SiO₂ :** Le dioxyde de silicium
- Al₂O₃ :** L'oxyde d'aluminium
- K₂O :** L'oxyde de potassium
- Na₂O :** L'oxyde de sodium
- CaO :** Oxyde de calcium
- Fe₂O₃ :** Oxyde de fer
- MgO :** L'oxyde de magnésium
- VTMS :** Vinyltriméthoxysilane
- pcr :** Partie par cent partie de résine
- T :** Température
- µm :** Micro mètre
- Tg:** Température de transition vitreuse
- M_{res} :** La masse résiduelle
- V_d :** La vitesse de décomposition
- Td:** Température du début de décomposition
- T_{dmax}:** Température de décomposition maximale
- IRTF:** Infrarouge a transformée de Fourier
- DMA:** Analyse dynamique mécanique

- DSC:** Analyse calorimétrique différentielle
- ATG:** Analyse thermogravimétrique
- d :** Densité
- MEB:** Microscope électronique à balayage
- σ_r :** La contrainte à la rupture
- ε_r :** La déformation à la rupture
- a_n :** La résilience des composites
- E' :** Le module de conservation
- Tan δ :** Facteur de perte
- T_{post-cuisson} :** La température post-cuisson
- $\Delta H_{\text{post-cuisson}}$:** L'enthalpie post-cuisson
- TG :** Perte de masse
- DTG :** Dérivé de la perte de masse

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau I-1. Composition de la perlite.....	27
Tableau II-1. Caractéristiques générales de la résine polyester insaturé	50
Tableau II-2. Propriétés physiques et mécaniques de la fibre PET.....	51
Tableau II-3. Caractéristiques générales de la perlite	52
Tableau II-4. Composition des formulations UPR/fibres PET à longueur de fibres de 2-3mm.....	53
Tableau II-5. Formulations UPR/fibres PET à différentes longueurs de fibres.....	53
Tableau II-6. Compositions des formulations UPR/Perlite.....	54
Tableau III-1. Valeurs de Tg de la résine UPR pure et dans les composites UPR/fibres PET (2-3 mm) évaluées à partir des variations de $\tan \delta$ et de l'équation de Fox.....	74
Tableau III-2. Valeurs de la hauteur au maximum et de la largeur à mi-hauteur des pics de $\tan \delta$ de la résine UPR et des composites UPR/fibres PET (2-3mm).....	75
Tableau III-3. Valeurs de Tg, de la hauteur au maximum et de la largeur à mi-hauteur du pic de $\tan \delta$ de la résine UPR et des composites UPR/fibres PET (8pcr) à différentes longueurs de fibres.....	77
Tableau III-4. Valeurs de la température et de l'enthalpie de post-cuisson de la résine UPR et des composites UPR/fibres PET, évaluées à partir des thermogrammes DSC relatifs au premier cycle de chauffage.....	82
Tableau III-5. Valeurs de Tg de la résine UPR pure et des composites UPR/fibres PET, évaluées à partir des thermogrammes DSC relatifs au second cycle de chauffage.....	83
Tableau III-6. Valeurs des paramètres de décomposition thermique de la résine UPR et des composites UPR/fibres PET (2-3mm)	87
Tableau IV-1. Valeurs de Tg, de la hauteur au maximum et de la largeur à mi-hauteur du pic de $\tan \delta$ de UPR et des composites UPR/perlite <50 μ m non traitée.....	105

Tableau IV-2. Valeurs de Tg, de la hauteur au maximum et de la largeur à mi-hauteur du pic de tan δ de UPR et des composites UPR/perlite <50 μ m traitée par le silane.....107

Tableau IV-3. Valeurs de la température et de l'enthalpie de post-cuisson évaluées à partir des thermogrammes du premier cycle de chauffage de la résine UPR et des composites UPR/perlite <50 μ m traitée par le silane.....112

Tableau IV-4. Valeurs de Tg de la résine UPR pure et des composites UPR/perlite <50 μ m traitée par le silane, évaluées à partir des thermogrammes du second cycle de chauffage.114

Tableau IV-5. Valeurs des paramètres de décomposition de la résine UPR dans les composites UPR/perlite <50 μ m traitée par le silane.....117

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure I-1. Mécanisme de greffage d'un a) Mono et b) Trialcoxysilane à la surface de la Silice.....	8
Figure I-2. Interactions possibles entre un organosilane et la surface de la silice	8
Figure I-3. Obtention des résines de polyesters insaturés à partir de diols	9
Figure I-4. Obtention des résines polyesters insaturées à partir d'époxyde.....	10
Figure I-5. Représentation schématique du réseau tridimensionnel formé après le durcissement du polyester insaturé	12
Figure I-6. Réaction de copolymérisation effective de la résine polyester insaturé	14
Figure I-7. Types de réactions possibles lors d'une copolymérisation du système résine polyester insaturé/styrène.....	15
Figure I-8. Evolution de la viscosité lors d'une copolymérisation résine polyester insaturé/styrène	16
Figure I-9. Réaction de polymérisation à froid: courbe de montée en température.....	17
Figure I-10. Réaction de polymérisation à chaud: courbe de montée en température.....	18
Figure I-11. Perlite expansée	28
Figure I-12. Procédé DMT pour l'obtention du PET	30
Figure I-13. Procédé TPA pour l'obtention du PET.....	30
Figure I-14. Schéma du procédé de fabrication des fibres PET	31
Figure I-15. Filaments à la sortie de la filière.....	37
Figure I-16. Refroidissement des filaments	37
Figure I-17. Micrographies des fibres PET obtenues à partir de : (a), (c) PET vierge et (b), (d) PET recyclé	39
Figure II-1. Fibre PET produite par RET-PLAST.....	50
Figure II-2. Montage du traitement de surface de la perlite.....	54

Figure II- 3. Eprouvette et essai de flexion.....	57
Figure III-1. Spectre IRTF de la fibre PET.....	60
Figure III-2. Spectre IRTF de la résine polyester insaturé.....	61
Figure III-3. Spectres IRTF de: a) UPR, b) composite UPR /fibres PET (5pcr de fibre PET de longueurs comprise entre 2-3mm), c) fibre PET.....	62
Figure III-4. Variations de la contrainte à la rupture des composites UPR/fibres PET (2-3mm) en fonction du taux de fibres.....	63
Figure III-5. Variations de la déformation à la rupture des composites UPR/fibres PET (2-3mm) en fonction du taux de fibres.....	64
Figure III-6. Variations de la contrainte à la rupture des composites UPR/fibres PET en fonction de la longueur des fibres.....	65
Figure III-7. Variations de la déformation à la rupture des composites UPR/fibres PET en fonction de la longueur des fibres.....	66
Figure III-8. Variations de la résilience des composites UPR/fibres PET (2-3mm) en fonction du taux de fibres.....	67
Figure III-9. Variations de la résilience des composites UPR/fibres PET en fonction de la longueur des fibres.....	68
Figure III-10. Variations de la densité des composites UPR/fibres PET en fonction du taux de fibres.....	69
Figure III-11. Variations de la densité des composites UPR/fibres PET en fonction de la longueur des fibres.....	70
Figure III-12. Micrographie électronique des fibres PET.....	71
Figure III-13. Variations du module de conservation de la résine UPR et des composites UPR/fibres PET en fonction de la température et du taux de fibres (2-3mm).....	72
Figure III-14. Variations du facteur de perte $\tan \delta$ de la résine UPR et des composites UPR/fibres PET en fonction de la température et du taux de fibres (2-3mm).....	74

Figure III-15. Variations du module de conservation de la résine UPR et des composite UPR /fibres PET à 8 pcr de fibres en fonction de la température et de la longueur des fibres.....	76
Figure III-16. Variations du facteur de perte $\tan \delta$ de la résine UPR et des composites UPR/fibres PET à 8pcr de fibres en fonction de la température et de la longueur des fibres..	77
Figure III-17. Thermogramme de la fibre PET.....	78
Figure III-18. Variations du flux de chaleur de la résine UPR en fonction de la température : (a) premier et (b) deuxième cycles de chauffage.....	80
Figure III-19. Thermogrammes DSC de la résine UPR et des composites UPR/fibres PET (2-3mm) (premier cycle de chauffage).....	81
Figure III-20. Thermogrammes DSC de la résine UPR et des composites UPR/fibres PET (2-3mm) (deuxième cycle de chauffage).....	82
Figure III-21. Thermogrammes TG de la résine UPR, de la fibre PET et de leurs composites UPR/fibres PET (2-3mm).....	84
Figure III-22. Thermogrammes DTG de la résine UPR, de la fibre PET et de leurs composites UPR/fibres PET (2-3mm).....	84
Figure III-23. Variations des températures de début et de fin de décomposition des composites UPR/fibres PET en fonction du taux de fibres (2-3mm).....	86
Figure III-24. Variations de la température maximale de décomposition des composites UPR/fibres PET en fonction du taux de fibres (2-3mm).....	86
Figure III-25. Micrographies électroniques des composites UPR/fibres PET renforcés par : (a) 5pcr, (b) 8pcr et (c) 18 pcr de fibres.....	88
Figure IV-1. Spectres IRTF des perlites brute et traitée par le silane.....	93
Figure IV-2. Spectres IRTF de : (a) UPR, (b) perlite non traitée et (c) composite UPR/perlite $>50\mu\text{m}$ à 3pcr.....	93
Figure IV-3. Variations de la contrainte à la rupture des composites UPR/perlite en fonction du taux de charge et de la taille des particules.....	95
Figure IV-4. Variations de la contrainte à la rupture des composites UPR/perlite $<50\mu\text{m}$ en fonction du taux de charge et du traitement de surface.....	96

Figure IV-5. Variations de la déformation à la rupture des composites UPR/perlite en fonction du taux de charge et de la taille des particules.....	96
Figure IV-6. Variations de la déformation à la rupture des composites UPR/perlite <50µm en fonction du taux de charge et du traitement de surface.....	97
Figure IV-7. Variations de la résilience des composites UPR/ perlite en fonction du taux de charge et de la taille des particules.....	98
Figure IV-8. Variations de la résilience des composites UPR/ perlite <50µm en fonction du taux de charge et du traitement de surface.....	98
Figure IV-9. Variations de la résistance à la rupture des composites UPR/perlite en fonction du taux de charge et de la taille des particules.....	100
Figure IV-10. Variations de la résistance à la rupture des composites UPR/perlite <50µm en fonction du taux de charge et du traitement de surface.....	100
Figure IV-11. Variations de la densité des composites UPR/perlite en fonction du taux de charge et de la taille des particules.....	102
Figure IV-12. Variations de la densité des composites UPR/perlite <50µm en fonction du taux de charge et du traitement de surface.....	102
Figure IV-13. Variations du module de conservation E' de la résine UPR et des composites UPR/perlite <50µm en fonction de la température et du taux de perlite non traitée.....	103
Figure IV-14. Variations du facteur de perte tan δ de la résine UPR et des composites UPR/perlite <50µm en fonction de la température et du taux de perlite non traitée.....	104
Figure IV-15. Variations du module de conservation E' de la résine UPR et des composites UPR/perlite <50µm traitée par le silane en fonction de la température.....	106
Figure IV-16. Variations du facteur de perte tan δ de la résine et des composites UPR/perlite <50µm traitée par le silane en fonction de la température.....	107
Figure IV-17. Observations au microscope électronique à balayage de la perlite selon trois différentes échelles d'agrandissement (a) : x200, (b) : x500 et (c) : x1.....	109

Figure IV-18. Microphotographies électroniques des composites UPR/perlite <50µm non traitée : (a) et (b) 4pcr et (c) et (d) 5 pcr de perlite.....110

Figure IV-19. Thermogrammes DSC de la résine UPR et des composites UPR/perlite <50µm traitée par le silane (premiers cycles de chauffage)..... 111

Figure IV-20. Thermogrammes DSC de la résine UPR et des composites UPR/perlite <50µm traitée par le silane (deuxièmes cycles de chauffage).....113

Figure IV-21. Thermogrammes TG de la résine UPR et des composites UPR/perlite <50 µm traitée par le silane.....114

Figure IV-22. Thermogrammes DTG de la résine UPR et des composites UPR/perlite <50 µm traitée par le silane..... 115

Figure IV-23. Variations des températures de début et de fin de décomposition de la résine UPR dans les composites UPR/perlite <50 µm traitée par le silane en fonction du taux de charge.....116

Figure IV-24. Variations de la température maximale de décomposition de la résine UPR dans les composites UPR/perlite <50 µm traitée par le silane en fonction du taux de charge.....116

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux composites à matrices polymériques ont connu un essor considérable durant ces dernières années. Ainsi, de nouvelles générations de composites sont développées à partir de différentes matrices polymériques (thermoplastiques ou thermodurcissables) auxquelles, on associe des renforts organiques ou inorganiques particuliers et/ou fibrillaires. Actuellement, les matériaux composites sont largement utilisés, car ils permettent, par le choix de la nature, de la géométrie et de la répartition des constituants, d'obtenir le meilleur compromis en termes de propriétés recherchées telles que la rigidité spécifique, la résistance mécanique ou la stabilité dimensionnelle. Par conséquent, les polymères et leurs composites sont entrain de jouer avec succès, un rôle de substitution aux matériaux métalliques et céramiques. En effet dans certaines applications, les matériaux polymères ont pu offrir une alternative au verre et aux métaux qui sont de plus en plus remplacés par les matériaux composites à matrice polymère [1].

Dans l'ensemble des familles de composites, les composites à matrices thermodurcissables et plus particulièrement à base de résine polyester insaturé (UPR), représentent une large proportion de l'ensemble de ces matériaux. L'intégration de charges à ce type de matrice présente plusieurs objectifs, dont l'amélioration de la stabilité thermique, de l'aspect de surface, de la résistance mécanique et de la rigidité et la diminution du retrait et du coût. Le renfort le plus utilisé dans ce cas consiste aux fibres de verre, susceptibles de produire des composites ayant une bonne résistance à la corrosion, de hautes propriétés mécaniques, un poids faible, une bonne résistance aux produits chimiques, et de meilleures qualités d'isolation électrique et thermique [2]. Les composites à matrice UPR sont largement utilisés dans de nombreuses applications industrielles telles que les industries marine, de l'automobile, les systèmes de canalisations et de la construction et ce en raison de leurs multiples avantages, notamment leur faible coût, leur haute résistance chimique et leur bonne ouvrabilité [3]. En conséquence, l'emploi de la résine UPR comme matrice pour matériaux composites continue à susciter l'intérêt et ce dans le but de pourvoir de nouveaux produits au meilleur rapport prix/performance. Ainsi, un nombre non négligeable de travaux de recherche ont été réalisés en modifiant la résine polyester par l'ajout de renforts fibreux dont le verre [4-7], le carbone [8, 9], la canne à sucre [10], le lin [11, 12], le sisal [13-15], et le chanvre [16] et particuliers tels que les argiles dont la montmorillonite (MMT) [17-19].

L'objectif du travail présenté dans cette thèse s'inscrit dans cette même thématique et vise à l'élaboration de deux nouveaux matériaux composites à matrice polyester insaturé chargée de deux renforts, notamment la fibre de polyéthylène téréphtalate (PET) et le minerai de perlite. Les fibres PET utilisées sont produites par les ateliers de récupération des bouteilles post-consommation, dont la régénération fournit un produit destiné, essentiellement, pour le rembourrage et le domaine textile. L'utilisation des fibres issues du processus de recyclage comme renfort constitue ainsi une contribution notable à la valorisation matière des déchets de PET. Par ailleurs, l'emploi du minerai de perlite est très attrayant car cette charge possède une caractéristique particulière, relativement aux minerais déjà incorporés dans les polymères. En effet, la perlite contient une proportion très importante de pores pouvant lui permettre de s'exfolier et d'éclater sous certaines conditions, et de montrer une grande surface spécifique.

Les composites UPR/fibres PET ont été préparés, par le procédé de moulage au contact, en incorporant à la résine des taux de 5, 8, 13 et 18pcr de fibres de 2-3mm de long. Des composites à 5 et 8pcr de fibres PET ayant des longueurs de 5, 10, 15 et 20mm ont aussi été élaborés. Les composites UPR/perlite ont été préparés à partir de perlite ayant les dimensions supérieure et inférieure à 50 μ m. Les composites obtenus ont été caractérisés par les essais mécaniques (traction, choc et flexion), thermiques (analyses calorimétrique différentielle (DSC) et thermogravimétrique (ATG)), morphologique (microscopie électronique à balayage (MEB)) et rhéologique (analyse dynamique thermique mécanique (DMTA)).

Le manuscrit est divisé en quatre chapitres. Le premier chapitre est consacré à une analyse bibliographique portant sur des notions fondamentales relatives aux matériaux composites et à la résine polyester insaturé ainsi qu'à ses composites à renforts fibrillaires et particuliers. La partie expérimentale comporte trois principaux chapitres. Le deuxième chapitre décrit les matériaux utilisés ainsi que les méthodes de préparation des composites et de leurs caractérisations. Le troisième et dernier chapitres sont consacrés à la discussion de l'ensemble des résultats obtenus à partir des différents essais effectués sur composites UPR/fibres PET et UPR/perlite. Le manuscrit est achevé par une conclusion générale retraçant les principaux résultats de cette étude, et enfin par des perspectives inspirées de ce travail et proposées pour le compléter.

Références bibliographiques

- [1] A.A.Berlin, S.A.Volfson, N.S.Enikolopian and S.S.Negmatov « Principles of polymer composites », édition, Springer, Berlin (1986).
- [2] P. Jacquinet, « Préparation et moulage par compression des SMC polyester et Phénoliques », Technique de l'ingénieur A 3727, France (1988).
- [3] L. Xu and J. Lee . Effect of nanoclay on shrinkage control of low profile unsaturated polyester (UP) resin cured at room temperature. **Polymer**, Vol.45,7325,(2004).
- [4] G.-W. Lee, N.-J. Lee, J. Jang, K.-J. Lee and J.-D. Nam. Effects of surface modification on the resin-transfer moulding (RTM) of glass-fibre/unsaturated-polyester composites. **Composites Science and Technology** , Vol.62,9,(2002).
- [5] K. Rot, M. Huskic, M. Makarovic , T. Ljubic Mlakar and M.Z̃igon . Interfacial effects in glass fiber composites as a function of unsaturated polyester resin composition. **Composites: Part A**, Vol. 32,511,(2001).
- [6] J. Ferreira, O. Errajhi and M. Richardson. Thermogravimetric analysis of aluminised E-glass fiber reinforced unsaturated polyester composites. **Polymer esting**,Vol.25,1091,(2006).
- [7] E. Dionysis , Mouzakis . H and Zoga.C Galiotis. Accelerated environmental ageing study of polyester/glass fiber reinforced composites (GFRPCs).**Composites: Part B**, Vol.39, 467, (2008).
- [8] M.Monti , D. Puglia , M . Natali , L . Torre and J. Kenny. Effect of carbon nanofibers on the cure kinetics of unsaturated polyester resin: Thermal and chemorheological modelling. **Composites Science and Technology**, Vol.71, 1507,(2011).
- [9] E.K. Gamstedt , M. Skrifvars, T.K. Jacobsen and R. Pyrz . Synthesis of unsaturated polyesters for improved interfacial strength in carbon fiber composites . **Composites: Part A**, Vol.33,1239,(2002).
- [10] V. Vilay, M. Mariatti ,R. Mat Taib and M. Todo . Effect of fiber surface treatment and fiber loading on the properties of bagasse fiber–reinforced unsaturated polyester composites .**Composites Science and Technology**,Vol.68,631,(2008).

- [11] C. Baley, F. Busnel, Y. Grohens and O.Sire. Influence of chemical treatments on surface properties and adhesion of flax fibre–polyester resin. **Composites:PartA**, Vol.37,1626, (2006).
- [12] S. Alix, E. Philippe, A. Bessadok, L. Lebrun, C. Morvan and S. Marais. Effect of chemical treatments on water sorption and mechanical properties of flax fibres. **Bioresource Technology**, Vol.100,4742,(2009).
- [13] S.Sangthong, T. Pongprayoon and N. Yanumet . Mechanical property improvement of unsaturated polyester composite reinforced with admicellar-treated sisal fibers. **Composites: Part A** ,Vol.40,687,(2009).
- [14] P. Sreekumar, K. Joseph,G. Unnikrishnan and S. Thomas. A comparative study on mechanical properties of sisal-leaf fibre-reinforced polyester composites prepared by resin transfer and compression moulding techniques. **Composites Science and Technology**, Vol.67,453,(2007).
- [15] P. Sreekumar.P.Selvin, J. Saiter ,K. Joseph , G. Unnikrishnan and S. Thomas. Effect of fiber surface modification on the mechanical and water absorption characteristics of sisal/polyester composites fabricated by resin transfer molding. **Composites: Part A**, Vol.40,1777,(2009).
- [16] H. Dhakal ,Z.Zhang and M. Richardson .Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites. **Composites Science and Technology**, Vol.67,1674,(2007).
- [17] F. Bensadoun, N.Kchit, C. Billotte, F. Trochu, and E.Ruiz. A comparative study of dispersion techniques for nanocomposite made with nanoclays and an unsaturated polyester resin. **Journal of Nanomaterials**, Vol.406087,(2011).
- [18] M. Chieruzzi, A. Miliozzi and J. Kenny. Effects of the nanoparticles on the thermal expansion and mechanical properties of unsaturated polyester/clay nanocomposites. **Composites: Part A**, Vol.45,44,(2013).
- [19] D.J. Suh, Y.T. Lim and O.O. Park . The property and formation mechanism of unsaturated polyester–layered silicate nanocomposite depending on the fabrication methods . **Polymer** ,Vol.41,8557,(2000).

CHAPITRE UN

SYNTHESES BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I Etude bibliographique sur les résines polyesters insaturés et leurs composites

I. Matériaux composites

I.1. Définition

Un matériau composite consiste, dans le cas le plus général, d'une ou plusieurs phases discontinues réparties dans une phase continue. Dans le cas de plusieurs phases discontinues de natures différentes, le composite est dit hybride. La phase discontinue, appelé renfort, est habituellement plus dure avec des propriétés mécaniques supérieures à celles de la phase continue dite matrice, qui conserve la disposition géométrique des renforts et leur transmet les sollicitations auxquelles est soumise la pièce. Les composites sont hétérogènes à l'échelle microscopique, mais macroscopiquement, on peut les considérer comme homogène [1, 2].

I.2. Interface matrice/renfort dans un matériau composite

En plus des deux constituants de base, l'interface entre aussi dans la composition du composite. Elle assure la compatibilité renfort/matrice et transmet les contraintes de l'un à l'autre sans déplacement relatif, ce qui indique que les performances d'un composite dépendent très étroitement de l'adhésion issue des interactions échangées entre les composantes du matériau. Ainsi, les propriétés du composite dépendent non seulement de celles de ses constituants (matrice et charge), mais aussi de la qualité de l'interface (épaisseur, forces interfaciales, mouillabilité du renfort par la matrice, ...) [2]. Les paramètres responsables de l'adhésion sont nombreux et ont des origines très différentes. Ils se répartissent en trois classes:

- ceux concernant le renfort (nature et composition du renfort, influences du taux, de la forme et de la taille du renfort) ;
- ceux concernant la matrice ;
- ceux relatifs à l'interface.

Ainsi, la diversité des paramètres et des effets agissant à l'interface pousse à définir plusieurs modèles d'adhésion, correspondant chacun à un cas particulier et pouvant être répartis selon deux critères essentiels [3, 4] :

- l'adhésion mécanique due aux forces d'accrochage ou d'ancrage de la matrice dans les pores ou les aspérités de la charge. Ce phénomène dépend de la forme et de la rugosité de la surface des particules ;
- l'adhésion spécifique assurée par les interactions de types Van der Waals, hydrogène, électrostatiques, magnétiques, qui ne peuvent se produire que pour de faibles distances interparticulaires.

En conséquence, différents modèles peuvent être définis comme suit:

- Le modèle électrostatique fondé sur les phénomènes électriques observés lors de la séparation des solides ;
- Le modèle de la diffusion interfaciale où l'adhésion résulte de la création d'une couche de transition résultant de l'interdiffusion mutuelle des molécules des plans superficiels ;
- Le modèle d'adsorption reposant sur la mouillabilité des solides ;
- Le modèle de liaison chimique basé sur la formation de véritables liaisons covalentes entre le renfort et la matrice. Toutefois, la mise en évidence de réactions chimiques au niveau de l'interface reste particulièrement difficile,
- Le modèle de Bikerman fondé sur le fait qu'un système de deux solides adhérents ne peut donner lieu à une rupture apparemment interfaciale que dans la mesure où le joint est « impropre », c'est à dire où il existe à l'interface une couche de plus faible cohésion, par exemple de l'air occlus ou des impuretés. De manière générale, les couches de faibles cohésions proviennent essentiellement d'un mauvais mouillage dû à la présence d'impuretés en surface des solides de haute tension superficielle [4].

D'après l'examen des différents modèles de l'adhésion, on peut conclure que le principal critère de formation d'une interface de qualité est lié à la mouillabilité du renfort par la matrice. Les phénomènes ultérieurs de diffusion, d'attraction électrique, de formation de liaisons chimiques ne sont que les conséquences plus ou moins importantes et efficaces d'un contact intime entre le renfort et la matrice.

I.3. Traitement de surface des renforts par les agents de couplage

I.3.1. Définition d'un agent de couplage

Un agent de couplage est une substance utilisée pour former des ponts moléculaires à l'interface de deux substrats qui sont habituellement, mais pas exclusivement, une charge inorganique et une matrice polymérique organique. C'est donc un composé, dont la présence à l'interface de la charge et du polymère, augmente le degré de dispersion par la diminution de la tension interfaciale entre les différentes phases, ce qui améliore l'adhérence et assure un

meilleur transfert de contraintes entre elles [5]. L'agent de couplage peut être fixé aux charges avant leur addition aux polymères, comme il peut être ajouté directement aux polymères. Du moment qu'il améliore la compatibilité et la mouillabilité de la charge par la matrice, l'agent de couplage permet de modifier notablement les propriétés macroscopiques des composites. Cependant, son efficacité dépend de plusieurs facteurs, notamment :

- La concentration de l'agent de couplage ;
- L'affinité pour les deux phases ;
- Le degré et le type de malaxage (conditions de malaxage) ;
- Les dimensions de la phase dispersée [6].

Parmi les agents de couplage les plus utilisés, surtout pour les charges contenant de la silice, il y a les agents de couplage à base de silane [7].

I.3.2. Agents de couplage de type silane

Ils appartiennent à la classe des composés organosilanes ayant une structure typique $R-Si(OR')_3$, où R et OR' sont deux fonctions bien distinctes; OR' est généralement un groupement hydrolysable qui assure la liaison avec la charge quelle que soit sa nature alors que R est un dérivé qui peut être par exemple une amine, un vinyl ou un méthacrylate. Ce groupement peut établir un greffage de la matrice polymère par liaison covalente de la molécule organique [8]. Par leur double réactivité, les organosilanes servent de ponts entre les substrats inorganiques ou organiques (charges minérales, métaux et cellulose) et la matrice polymérique organique (thermoplastiques, thermodurcissables et caoutchoucs) [9].

Dans le cas des renforts contenant de la silice, des organosilanes sont utilisés comme intermédiaires couplant entre les groupements de la surface inorganique et la matrice polymère en formant des liaisons fortes sous forme de ponts siloxanes. Le mécanisme, représenté dans la figure I-1, consiste tout d'abord en l'hydrolyse des groupements alcoxy du silane en silanols. Ceux-ci peuvent alors se condenser sur eux-mêmes et/ou peuvent simultanément s'adsorber par liaison hydrogène sur la surface de la silice. Dans une dernière étape, il y a condensation entre le silane hydrolysé et les groupements silanols de la silice [10].

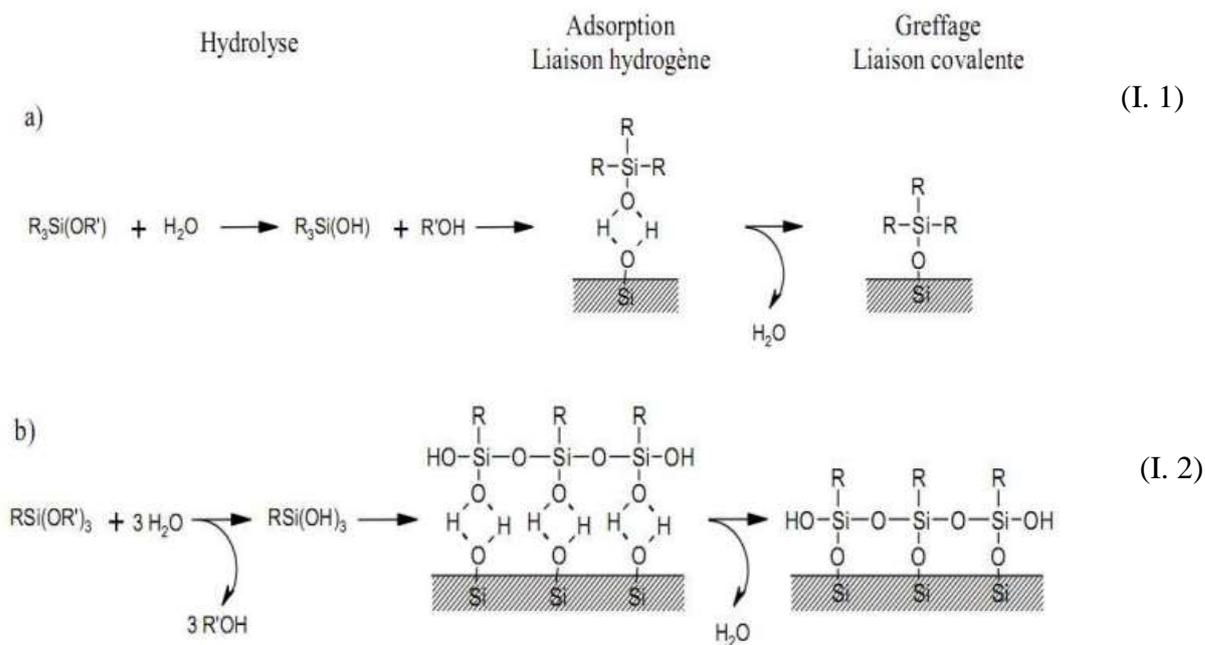


Figure I-1. Mécanisme de greffage d'un a) Mono et b) Trialkoxysilane à la surface de la Silice [11].

Le mode de synthèse choisi permet ici de contrôler la formation de la monocouche de silane à la surface de la silice. Ceci est beaucoup plus difficile à réaliser en milieu purement aqueux. D'autre part, le schéma présenté sur la figure I-2, montre que la création de liaisons covalentes silane/silice n'est pas un processus immédiat [11].

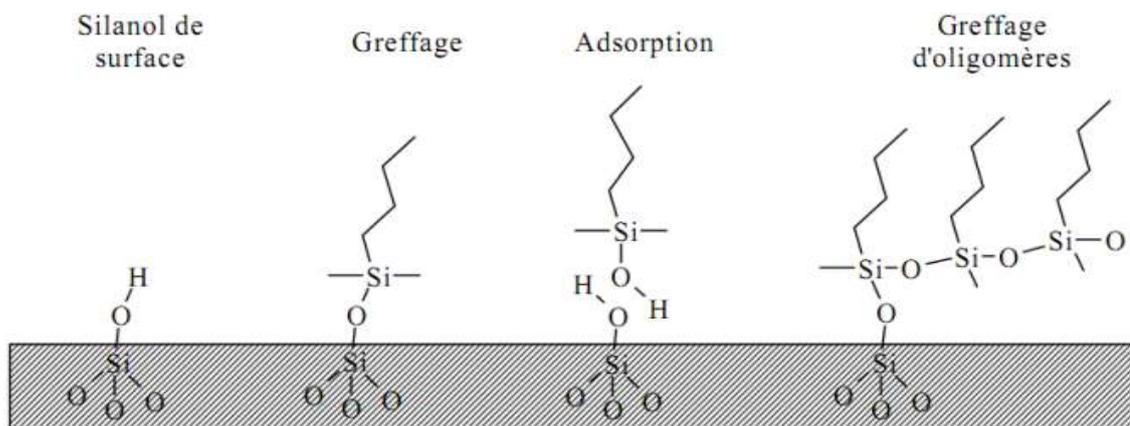


Figure I-2. Interactions possibles entre un organosilane et la surface de la silice [11].

forme alors le prépolymère par polycondensation des fonctions acide et alcool des composés. Cette réaction est réversible, et son équilibre peut être déplacé par élimination de l'eau produite [13].

II.1.1.2. A partir d'un époxyde

La réaction de polyaddition se produit, dans ce cas, entre des monoépoxydes (ex.: l'oxyde d'éthylène ou de propylène) et des anhydrides saturés ou insaturés. Les avantages d'un tel procédé consistent en une vitesse de réaction plus importante, l'absence de formation d'eau et un contrôle plus précis des masses molaires moyennes. Par ailleurs, ses principaux inconvénients sont une odeur et une coloration généralement plus marquées [14]. Le schéma du procédé est représenté les équations de la figure I-4.

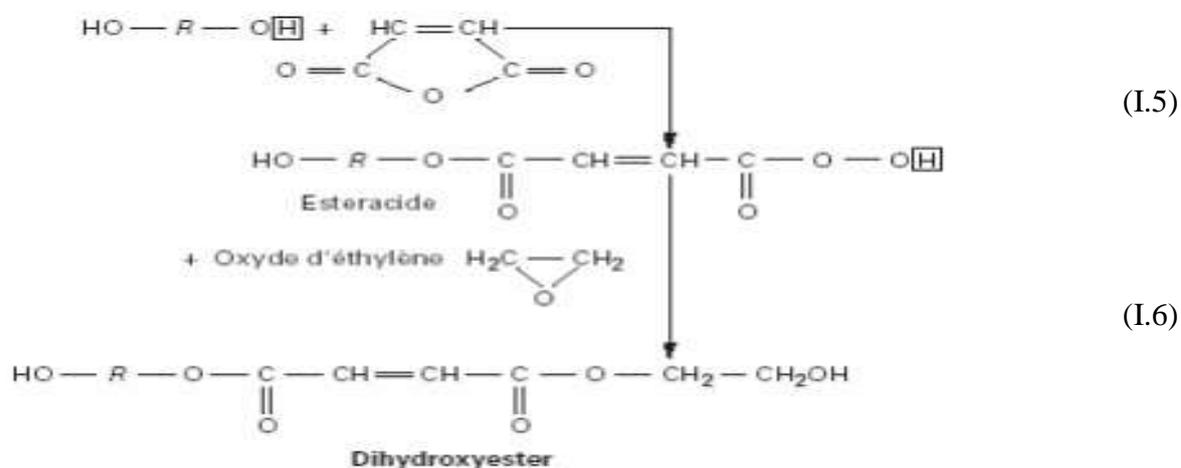


Figure I-4. Obtention des résines polyesters insaturés à partir d'époxyde [14].

On peut classer les résines polyesters en trois grandes familles :

- les résines orthophtaliques ;
- les résines isophtaliques ;
- les résines vinylesters.

Les résines orthophtaliques sont les plus couramment utilisées et sont faciles à mettre en œuvre. Les résines isophtaliques offrent une meilleure tenue en milieu humide et un meilleur vieillissement. Les résines vinylesters ont une excellente résistance chimique [14].

II.1.2. Formulation des résines polyesters insaturés

La résine est formulée à partir du prépolymère, d'un diluant réactif, le styrène dans le cas général, et d'un inhibiteur. Le styrène permet, d'une part, de diluer le prépolymère et d'une autre part, il fournit les insaturations susceptibles de réagir ultérieurement, par copolymérisation radicalaire, avec les doubles liaisons du polyester [15, 16].

II.1.3. Inhibiteurs

La résine est stabilisée par l'ajout d'inhibiteurs permettant de la conserver et de prévenir tout avancement d'une éventuelle réaction. En effet, les solutions de polyesters insaturés dans le monomère possèdent une réactivité potentielle très élevée, si bien que chaleur, lumière, impuretés métalliques... peuvent déclencher le mécanisme de réticulation. Cependant, ce phénomène peut être évité, au moins pendant un certain temps, par l'incorporation de substances chimiques susceptibles de réagir très rapidement avec les radicaux, empêchant ainsi leur action sur les doubles liaisons.

Naturellement, tous ces inhibiteurs ou capteurs de radicaux libres ne réagissent pas de la même façon. Certains sont efficaces à température ambiante, tel que le para-tertiobutyl catéchol ou l'hydroquinone, mais peu efficaces aux températures élevées, et l'on utilise alors par exemple de la para-benzoquinone. Ces inhibiteurs sont ajoutés avec des concentrations comprises entre 50 et 1000 ppm (partie par million de résine). Pour obtenir une bonne polymérisation, le peroxyde doit être incorporé avec un excès très important comparé à la quantité qui doit être neutralisée par l'inhibiteur. Ces produits sont très nombreux mais les plus utilisés sont les phénols [17,18].

II.2. Réticulation de la résine polyester insaturé

Elle consiste en la formation d'un gel chimique par suite à la copolymérisation radicalaire entre les insaturations du diluant réactif et les motifs alcène du polyester insaturé, amorcée par un initiateur radicalaire de type peroxyde organique. Ainsi, la gélification est le processus par lequel se forme le réseau tridimensionnel traduisant le passage de la résine de l'état liquide à l'état viscoélastique, tel qu'il est illustré par la figure I-5. Elle se produit d'abord par la formation de microgels, suivie de leur coalescence qui donne naissance au macrogel [19].

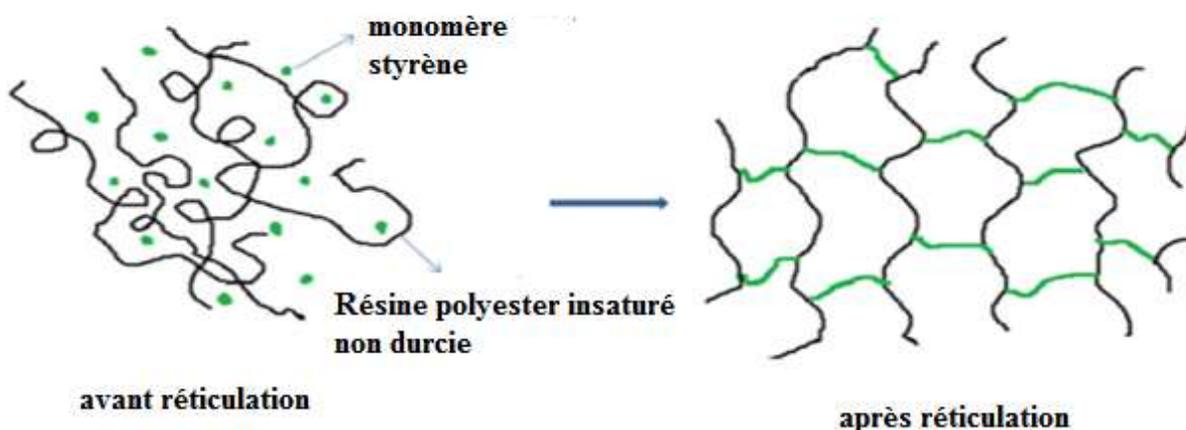


Figure I-5. Représentation schématique du réseau tridimensionnel formé après le durcissement du polyester insaturé [20].

II.2.1 Constituants du système catalytique

Le système catalytique est généralement constitué d'initiateurs et d'accélérateurs, qui vont permettre d'ajuster le temps de gélification et de polymérisation en fonction de la taille de la pièce à mouler à la température de moulage souhaitée [21].

II.2.1.1. Catalyseurs (Initiateurs)

Les catalyseurs ont pour rôle d'amener la macromolécule de polyester à un niveau énergétique tel que la réaction de copolymérisation devient possible dans les conditions de transformation choisies. Ils sont utilisés en faible proportion dans la résine (0,5 à 2%). Ces catalyseurs sont des peroxydes organiques de formule générale ROOR', considérés comme des dérivés du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , dans lequel un ou deux atomes d'hydrogène sont remplacés par des chaînes hydrocarbonées, hétérocycliques, ou des radicaux acides. Les principales classes de peroxydes utilisés sont des peroxydes dérivés de cétones, utilisés généralement à basse température en combinaison avec des sels de cobalt agissant comme accélérateurs [22]:

- peroxyde de méthyléthylcétone (PMEC);
- peroxyde d'acétylacétone ;
- peroxyde de méthylisobutylcétone ;
- peroxyde de cyclohexanone.

II.2.1.2. Accélérateurs

A température ambiante, la vitesse de décomposition des catalyseurs est faible, quelle que soit la réactivité de la résine polyester insaturé utilisée. Lors de la mise en œuvre à froid, aux environs de 20°C, il est donc nécessaire d'accélérer la décomposition chimique du peroxyde par voie chimique. Les accélérateurs les plus courants sont :

- les sels de cobalt divalents : naphténate ou octoate de cobalt;
- les amines tertiaires aromatiques: dont diméthylaniline (DMA), diméthylparatoluidine (DMPT) et diéthylaniline (DEA).

Les accélérateurs chimiques seront différents selon que l'on considère les hydroperoxydes (ROOH) ou les peroxydes (ROOR). Ainsi, l'accélérateur est utilisé en fonction de sa compatibilité avec le catalyseur et est ajouté en très faible proportion dans la résine (0,05 à 0,5%). En fonction de ceci, on a généralement :

- les accélérateurs d'hydroperoxydes: naphténate ou octoate de cobalt;
- les accélérateurs de peroxyde: les amines tertiaires aromatiques (diméthylaniline) [22].

II.2.2. Réaction de la copolymérisation

Les réactions de copolymérisation se produisant dans le mélange (résine, monomère, catalyseur et accélérateur) et qui assurent le passage de la phase liquide à la phase de gel font intervenir les étapes suivantes:

1. lors de l'initiation de la réaction et sous l'effet de l'accélérateur, le catalyseur se décompose en radicaux libres, notés R^\bullet :

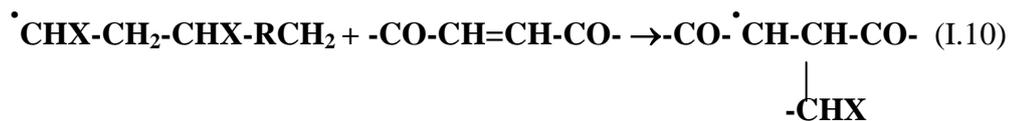


2. l'addition du radical libre au monomère (styrène) et formation d'un monomère activé :



3. l'addition du monomère initial au monomère activé, formation d'un complexe actif et propagation de la réaction.





Les étapes 1 et 2 peuvent se produire, de la même manière, avec les insaturations portées par les chaînes du prépolymère. Après addition des radicaux sur les doubles liaisons portées par la chaîne polyester, un réseau tridimensionnel se forme tel qu'il est présenté par l'équation de la figure I.6 [22].

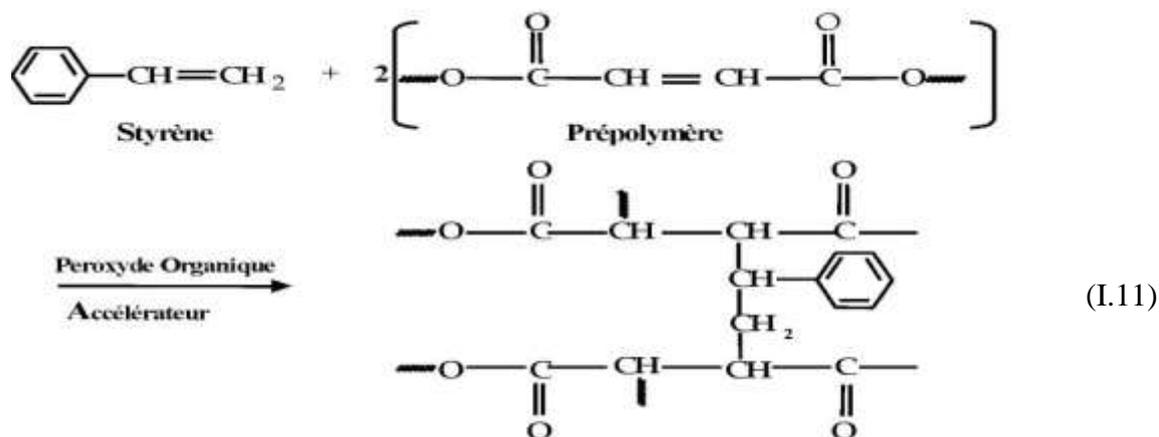


Figure I-6. Réaction de copolymérisation effective de la résine polyester insaturé [23].

Par ailleurs, Yang et Lee [24] ont proposé que, lors de la copolymérisation entre résine polyester et styrène, plusieurs réactions possibles peuvent pratiquement intervenir, comme c'est résumé dans la figure I-7. Ces réactions peuvent être décrites comme suit:

- (I) une réticulation intermoléculaire qui participe effectivement à la formation du réseau tridimensionnel ;
- (II) une réticulation intramoléculaire qui augmente localement la densité de réticulation sans aboutir à un réseau tridimensionnel ;
- (III) un branchement de styrène sur le polyester insaturé n'ayant aucun effet sur le réseau ;
- (IV) une homopolymérisation du styrène.

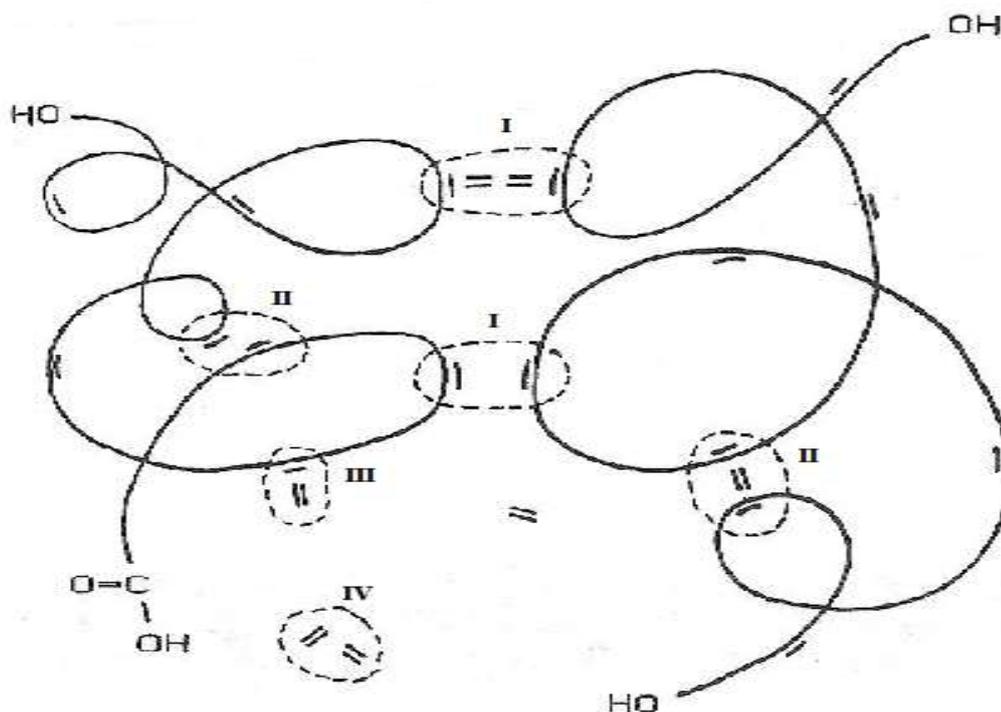


Figure I-7. Types de réactions possibles lors d'une copolymérisation du système résine polyester insaturé/styrène [25].

Les probabilités d'occurrence de ces réactions et leur prépondérance sont fonction de divers paramètres intrinsèques au milieu, dont par exemple la flexibilité et la longueur des chaînes entre les sites réactifs [26, 27].

II.2.3. Processus de gélification

Le processus de gélification ou de durcissement de la résine polyester insaturé a été détaillé intensivement par Yang et Suspene [19] qui ont l'ont décrit selon quatre phases consécutives (figure I-8). La première étape consiste en une phase d'induction, car elle correspond à la consommation des inhibiteurs introduits pour stabiliser la formulation. Après, des amas sphériques de quelques chaînes polyesters fortement réticulées, gonflés de styrène et se présentant sous forme de microgels sont observés. Au cours de l'étape de transition, les microgels continuent à se former et la viscosité du milieu commence à augmenter. A des taux de conversion d'environ 10%, la copolymérisation entraîne très rapidement la formation d'un réseau tridimensionnel et l'état quasi-stationnaire n'est plus établi. Ainsi, la majeure partie de la réaction se déroule en phase gel [23]. Enfin, la dernière étape, dite de macro-gélification, est le moment où la concentration en microgels est suffisamment grande pour permettre leur coalescence et entraîner la solidification du réseau [19]. De même, Harran et Laudouard [28]

ont proposé que la gélification correspond au stade où le réseau devient infini en occupant tout l'espace, mais en enfermant encore plusieurs chaînes libres et que le point de gel est observé quand ces microgels s'agglomèrent pour former un macrogel. La gélification se produit totalement quand la masse moléculaire augmente infiniment et que le matériau devient insoluble et infusible. A ce moment, la diffusion des chaînes s'arrête car la viscosité tend vers l'infini ; la vitrification se produit. La vitrification est un processus thermoréversible caractérisant le passage de l'état viscoélastique à l'état vitreux et se produisant quand la température de transition vitreuse du matériau est égale à la température de durcissement ou de cuisson [29, 30].

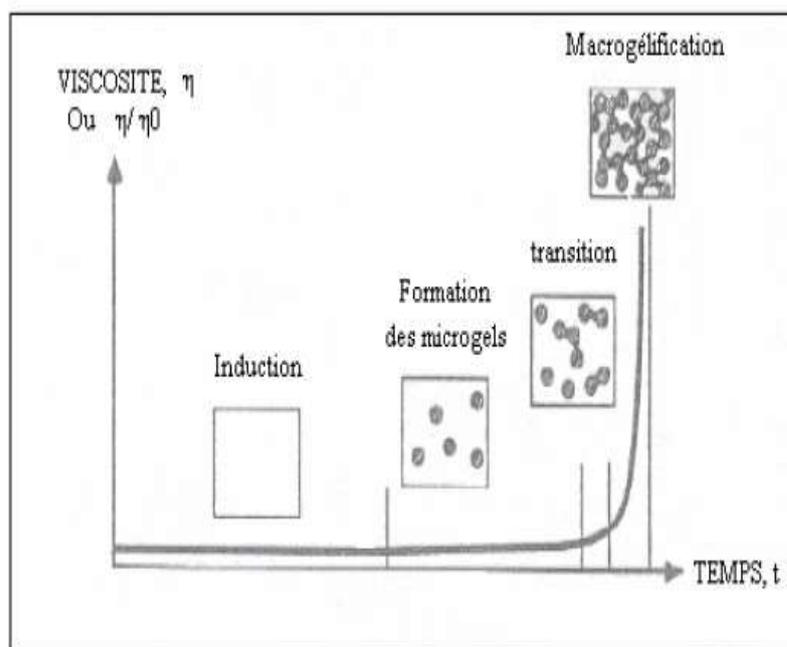


Figure I-8. Evolution de la viscosité lors d'une copolymérisation résine polyester insaturé/styrène [19]

Le temps de cuisson de la résine dépendra de la vitesse de décomposition du catalyseur, qui peut être augmentée par un apport thermique approprié. Il existe une très grande variété de combinaisons catalyseurs-accélérateurs pour le durcissement des résines polyesters insaturés. Dans le cas où un durcissement à température ambiante est souhaité, le catalyseur le plus utilisé est le peroxyde de méthyléthylcétone PMEC (en anglais : methylethylketone peroxide (MEKP)). Avec ce catalyseur, on peut utiliser comme accélérateur le naphthénate de cobalt (Co). Selon le temps de durcissement souhaité, le taux de PMEC peut varier entre 0.5 et 2% et le taux de naphthénate entre 0 et 0.5 % [31].

II.2.4. Conditions de copolymérisation

II.2.4.1. Copolymérisation à froid

Une résine polyester insaturé contenant un monomère insaturé est réticulée à température ambiante par addition d'un initiateur de type peroxyde organique et d'un accélérateur. La cinétique de durcissement dépend de la réactivité de la résine, de la forme de l'objet fabriqué (épaisseur, etc.), de la température de moulage et de la nature et du dosage du système catalytique [32]. La cinétique du processus de durcissement à froid est représentée par la figure I-9.

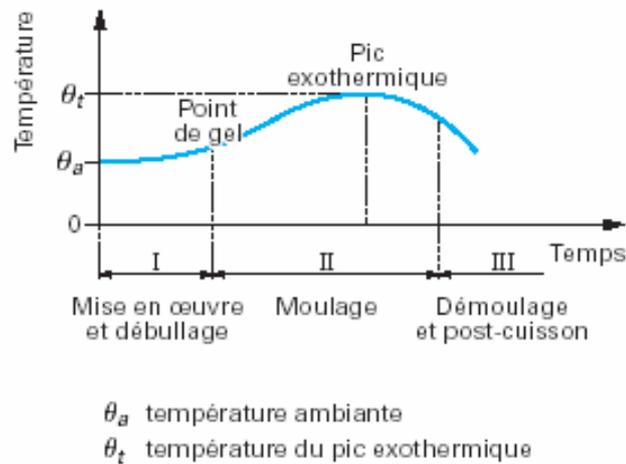


Figure I-9. Réaction de polymérisation à froid: courbe de montée en température [32].

II.2.4.2. Copolymérisation à chaud

Comparativement au durcissement à froid, le point de gel et le pic exothermique sont généralement atteints plus rapidement pendant le durcissement à chaud et le pic est également plus élevé, comme le montre la figure I-10, d'où la possibilité d'avoir des cadences plus rapides par le procédé à chaud. La réaction de durcissement à chaud dépend des mêmes paramètres qu'à froid : réactivité de la résine, nature et dosage de l'initiateur, forme de l'objet fabriqué, en particulier l'épaisseur, et, bien entendu, elle dépend de la température du moule ou de l'enceinte à laquelle la résine est portée [32].

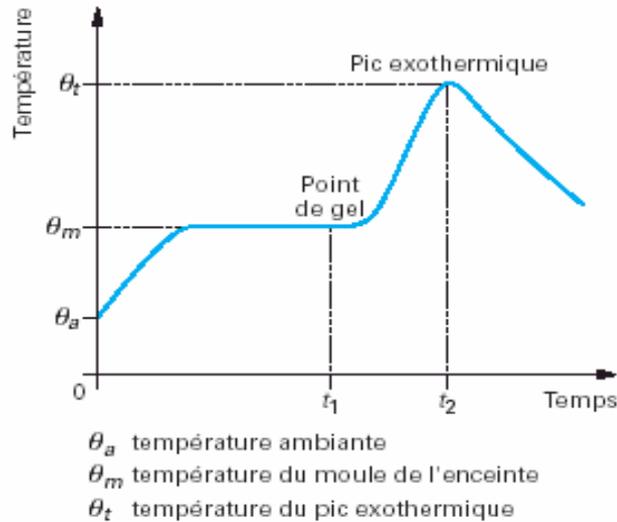


Figure I-10. Réaction de polymérisation à chaud: courbe de montée en température [32].

III. Composites à matrice UPR et à renforts fibrillaires

III.1. Composites UPR/fibres de verre

Les résines polyester insaturés sont souvent associées au verre sous forme de fibres, de tissus et de microsphères pour fabriquer des pièces composites. Il s'agit en général de composites à faible coût, utilisés principalement pour des applications grand public.

III.1.1 Effet du traitement de surface de la fibre de verre

Varga et al. [33] ont tenté d'améliorer les propriétés mécaniques des composites UPR/fibres de verre par des traitements de surface au moyen de trois nouveaux agents compatibilisants, notamment, le polyalkenyl-poly-maléique-anhydride-ester, le polyalkenyl-poly-maléique-anhydride-amide et enfin le polyalkenyl-poly-maleique-anhydride-ester/amide. Deux renforts commerciaux différents ont été utilisés, notamment, les fibres de verre de type-E coupées et assemblées sous forme de mats et les fibres de verre tissées [0/90°]. Les meilleures propriétés ont été trouvées pour les composites à fibres de verre, sous forme de mats, modifiées par le polyalkenyl-poly-maléique-anhydride-ester/amide qui ont montré une augmentation de la résistance en traction et en flexion de l'ordre de 38,9% de 21,9%, respectivement. Par contre, la résistance en traction et en flexion des composites renforcés par les fibres de verre tissées ont été améliorées seulement de 18 % et 40,1%, respectivement, par rapport aux composites renforcés par les mêmes taux de fibres de verre non traitées. Le polyalkenyl-poly-maléique-anhydride-ester a détérioré les propriétés en flexion et en traction des composites renforcés par les mats, mais les propriétés dynamiques ont été meilleures que

celles des échantillons avec les fibres de verre non traitées. La microscopie électronique à balayage (MEB) a révélé que le polyalkenyl-poly-maléique-anhydride-ester/amide a effectivement amélioré l'adhésion entre les fibres et la matrice.

D'autre part, Lee et al. [34] ont étudié l'effet du traitement de surface des fibres de verre par le triméthoxy γ -Méthacryloxypropyl silane (γ -MPS) sur les caractéristiques d'écoulement des composites fabriqués par moulage par transfert de résine (RTM). Après le traitement par le γ -MPS, il a été constaté que l'énergie de surface de la fibre de verre et la teneur en microvides ont été notablement réduites. En conséquence, les propriétés en flexion des composites ont été améliorées.

Rot et al. [35] se sont intéressés à l'étude de l'influence de la composition de la résine sur l'interface dans les composites stratifiés UPR/fibres de verre. Les variations de la résistance à la traction des stratifiés ont été étudiées en fonction de plusieurs paramètres, dont les taux de styrène, d'éther de glycol et d'acide insaturé. Ils ont constaté que les compositions contenant les plus faibles taux d'acide insaturé et une plus grande quantité de glycol linéaire présentent une plus grande flexibilité et de meilleures performances mécaniques dues à une bonne adhésion entre la fibre de verre et la résine.

III.1.2 Comportement thermique des composites UPR/ fibres de verre

Ferreira et al. [36] ont étudié, par thermogravimétrie, la stabilité thermique des composites à matrice UPR renforcée par la fibre de verre E aluminée. Ces composites ont été évalués en fonction de leurs performances thermiques et comparés aux composites à fibre de verre E non métallisée et à la résine non chargée. Une perte de masse importante s'est produite entre 200 et 400°C et plus exactement vers 360°C. Le polyester non renforcé, les composites renforcés de fibre de verre E aluminée et ceux à fibre non métallisée ont présenté une vitesse maximale de perte de masse de 1,25, 0,34 et 0,55%/°C, respectivement. Les résultats expérimentaux ont montré que la dégradation des composites renforcés par la fibre de verre E aluminée est plus importante relativement aux composites renforcés par la fibre de verre non métallisée et la résine polyester non renforcé en raison de la couche d'aluminium se trouvant sur la fibre. Dans le même contexte, Laoubi et al. [37] ont évalué les performances des composites UPR/fibres de verre E soumis à l'action de températures modérées et élevées. La caractérisation de la résine et des composites après chauffage, a révélé qu'à des températures modérées (inférieures à 100°C), une amélioration des propriétés des matériaux est observée. Pour des températures élevées mais inférieures à la température de décomposition, la résistance mécanique de la résine semble être très affectée, même améliorée dans certains cas.

Pour ces températures, le composite présente des défauts à l'interface fibre-matrice, ce qui provoque une diminution de la ductilité. Lorsque la température de décomposition est atteinte, une chute des propriétés mécaniques est enregistrée.

Isa et al. [38] ont accentué leurs travaux sur l'effet du type de fibres et de leurs combinaisons sur les propriétés mécaniques, physiques et la stabilité thermique des composites hybrides de polyester. Les échantillons des composites monolithiques et hybrides ont été préparés en utilisant une méthode manuelle suivie de la compression. Les résultats obtenus ont prouvé que parmi les composites monolithiques, le composite renforcé par la fibre de kevlar (KFRP) possède la résistance à la traction la plus élevée et celui renforcé par la fibre de nylon tissée (LNFRP) la plus basse. Concernant la combinaison des fibres (hybridation), les composites renforcés avec les fibres de kevlar et les fibres de verre (KGFRP) et ceux renforcés avec les fibres de kevlar-verre-nylon (KGNFRP) ont présenté des améliorations significatives relativement au composite monolithique renforcé de fibres de verre (GFRP). La combinaison des fibres a également amélioré la stabilité thermique des composites hybrides, leur propriétés d'absorption d'eau et a affecté leur densité.

III.1.3 Vieillessement environnemental des composites à fibres de verre

L'influence des conditions du vieillissement sous l'effet de la lumière solaire sur les caractéristiques mécaniques des composites UPR/fibres de verre a été étudiée par Segovia et al. [39]. Ainsi, des composites UPR/fibres de verre ont été exposés aux rayonnements à l'aide de lampes spéciales. Les propriétés mécaniques en traction ont diminué avec le temps d'exposition. Le degré de vieillissement a atteint 15 à 56%, selon les composites. Dans ce même contexte, Dionysis et al. [40] ont accentué leurs travaux sur l'étude du vieillissement environnemental accéléré des composites à matrice polyester isophtalique renforcée avec un mat aléatoire de fibres de verre équivalent à un taux de renforcement de 20% et dans lequel les fibres sont disposées selon les directions 0° et 90°. Le vieillissement environnemental a été simulé dans un dispositif permettant de mettre en évidence l'action combinée de la température, de l'humidité et du rayonnement ultraviolet sur les propriétés des composites. Les résultats de l'essai dynamique mécanique ont montré que les matériaux ont gagné de la rigidité, au détriment de la résistance mécanique. Aussi, l'analyse microscopique a révélé que des microfissures se sont produites sur la surface des échantillons soumis au vieillissement environnemental contrôlé. Néanmoins, la longueur de ces microfissures était inférieure à la valeur critique de 0,1 mm nécessaire pour la rupture catastrophique des composites.

Par ailleurs, Wang et al. [41] ont testé la durabilité des composites UPR/fibres de verre en les exposant à un vieillissement artificiel accéléré dans une cellule comportant une lampe à arc de xénon et une deuxième cellule de vieillissement thermo-oxydant. Les propriétés à la traction, à la flexion et au cisaillement ainsi que la morphologie ont été examinées en fonction des conditions d'exposition et ont été considérées comme des facteurs clés pour évaluer la durabilité de ces matériaux. Les résultats ont prouvé que la brillance des échantillons a diminué et quelques fissures sont apparues sur leur surface pendant le vieillissement. Les propriétés en traction et en flexion ont d'abord augmenté, puis ont diminué. La résistance au cisaillement des composites a diminué après qu'ils aient été irradiés à la lampe à arc de xénon, mais a augmenté par suite au vieillissement dans la cellule à atmosphère thermo-oxydante.

III.2. Composites UPR/fibres de carbone

Monti et al. [42] ont étudié l'effet des nanofibres de carbone ajoutées avec des taux de 0,5 et 1 % sur la cinétique de durcissement de la résine polyester insaturé, ainsi que sur les propriétés thermiques et rhéologiques des nanocomposites. Ils ont constaté un retard dans la réaction de durcissement par suite au glissement du pic de la réaction exothermique vers des durées et des températures plus élevées. Dans les essais rhéologiques, l'évidence du retard dans la réaction de durcissement est visible à partir du glissement du pic de l'augmentation de la viscosité, qui est dû au durcissement. Toutefois, il a été conclu que le degré final de la réaction de durcissement de la résine n'est pas affecté par la présence des nanofibres de carbone. En outre, Gamstedt et al. [43] ont tenté de synthétiser des résines polyesters insaturés présentant une meilleure affinité pour les fibres de carbone en utilisant différents rapports de l'anhydride maléique, l'anhydride o-phtalique et du 1,2-propylène glycol. De meilleures propriétés en traction et en cisaillement ont été obtenues avec l'augmentation du degré d'insaturation du polyester, qui est contrôlée par la quantité relative de l'anhydride maléique.

III.3. Composites à renforts organiques naturels

Vilay et al. [44] ont étudié les variations des propriétés du composite UPR/fibres de la canne à sucre en fonction du taux et du traitement. Le choix de la fibre de la canne à sucre comme renfort pour les composites a été dicté par un objectif purement environnemental et ce afin d'entrevoir des possibilités dans la gestion des déchets de ce matériau après son exploitation. Les traitements chimiques ont été effectués en utilisant l'hydroxyde de sodium (NaOH) et l'acide acrylique (AA). A des taux variables de fibre, il a été conclu que les composites renforcés par la fibre traitée par l'acide acrylique montraient des propriétés

mécaniques meilleures que celles des composites à fibre traitée par du NaOH. Les observations microscopiques ont prouvé que les modifications de surface ont amélioré l'interaction fibre/matrice et diminué l'hydrophilie des composites.

Baley et al. [45] ont tenté de renforcer la résine polyester par les fibres de lin traitées par du NaOH, de l'anhydride acétique et l'acide formique. De façon générale, la plupart des composites ont montré une augmentation des propriétés mécaniques due à l'amélioration de l'adhésion de la fibre à la matrice. Dans ce même contexte, Alix et al. [46] ont traité les fibres de lin avec les anhydrides maléique et acétique, un agent de couplage silane et du styrène. Ils ont constaté que les traitements par l'anhydride acétique et le styrène ont réduit l'absorption d'eau par les composites et que les propriétés en traction sont affectées par le type de traitement chimique effectué.

De leur côté, Sangthong et al. [47] ont étudié les composites UPR/fibres de sisal induite par une couche de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) pour augmenter l'adhésion interfaciale polymère/fibre et permettre l'amélioration des propriétés mécaniques. Le traitement de surface a été mis en évidence par l'observation des pics des groupements carbonyle (C=O) et méthoxy (-O-CH₃) caractéristiques du PMMA dans le spectre de la fibre traitée. Aussi, l'analyse thermique de la fibre avant et après traitement a montré que la fibre couverte de la couche de PMMA présente une stabilité thermique voisine de celle du PMMA pur et supérieure à celle de la fibre non traitée. Par ailleurs, il a été conclu que le traitement a permis d'améliorer les propriétés en traction, en flexion, la résistance à l'impact et la dureté des composites et en particulier, celui contenant 30% en volume de fibre ayant 30 mm de longueur, traitée avec un taux de PMMA de 0,075 % V/V.

Les composites UPR/fibres de sisal ont également fait l'objet de l'étude de Sreekumar et al. [48] qui ont axé leurs travaux sur une étude comparative entre les propriétés mécaniques des composites préparés par les techniques de moulage par transfert de résine (RTM) et par moulage par compression et ce en fonction de la longueur et du taux de fibres. Les composites fabriqués par RTM ont donné des performances supérieures à celles des composites préparés par compression. Les meilleures propriétés en traction et en flexion ont été obtenues pour des taux de renfort de 43% et 50% en volume, respectivement, et pour une longueur de fibre de 30 mm. Les longueurs supérieures détériorent totalement les propriétés. Aussi, il a été noté que l'absorption d'eau par les composites préparés par RTM était inférieure à celle des composites réalisés par compression et ce du fait des interactions fibre/matrice très favorables. En effet, l'observation microscopique des surfaces de fracture a révélé que l'arrachement des fibres et la création de microvides sont moins évidents dans le cas des composites préparés par RTM.

De même, Sreekumar et al. [49] ont traité la fibre de sisal par mercerisation, la mise en étuve à 100°C pendant quatre heures, par le permanganate de potassium, le chlorure de benzoyle, et enfin par le vinyl tris (2-éthoxyméthoxy) silane à 0,6%. Les composites renforcés par les fibres mercerisées ont montré une augmentation de 36% pour la résistance en traction et 53% pour le module d'élasticité, tandis que les composites renforcés par des fibres traitées par le permanganate de potassium ont exhibé une augmentation de 25% pour la résistance en flexion. Cependant, il a été noté que le traitement a engendré une chute notable de la résistance au choc de tous les composites. L'étude de l'absorption d'eau à différentes températures a indiqué que les composites renforcés par des fibres traitées sont moins sensibles à l'effet de l'humidité que ceux à base de fibres non traitées.

De leur côté, Ratna et al. [50] ont étudié les composites à matrice UPR renforcée par les fibres de sisal, de bambou et de jowar avec un taux équivalent à une fraction volumique approximative de 0,40. Les résultats de cette étude ont montré que la résistance à la traction du composite renforcé par la fibre jowar est presque égale à celle du composite à fibres de bambou, et de 1,89 fois celle du composite de sisal. Le module en traction est de 11% et 45% plus grands, respectivement que ceux des composites renforcés par les fibres de bambou et de sisal, respectivement. La résistance à la flexion du composite de jowar est de 4% et 35% supérieure à celle des composites de sisal et de bambou et le module en flexion est 1,12 fois et 2,16 fois plus grands que ceux des composites précédents, respectivement.

Farias et al. [51] ont caractérisé le comportement mécanique des composites UPR/paume de pêche. Pour cela, les échantillons renforcés avec de la farine et la fibre sous forme tissée de paume de pêche ont été préparés par la technique de moulage au contact. Les composites avec une seule armure ont présenté des résultats similaires à ceux des composites avec 10% en poids de fibre non tissée et meilleures que celles des composites à farine et ceux à deux armures. Aussi, les composites à fibres tissées ont montré une meilleure résistance à l'impact, ce qui suggère que le renfort sous forme de farine est, relativement, inefficace, indépendamment de la taille des particules utilisées.

Chirayil et al. [52] ont utilisé les nanofibrilles d'isora (INF) comme renfort pour préparer des composites à matrice UPR. A 0,5% en poids de nanofibrilles, la résistance à la traction avait augmenté de 57%. Aussi, la présence d'INF a augmenté la Tg de la matrice polyester de 10°C, du fait de la présence des fortes interactions par ponts hydrogène entre les nanofibrilles et UPR. Les composites ont montré une diminution de l'absorption d'eau de 73%, ce qui indique des propriétés barrière supérieures.

Dhakal et al. [53] ont contribué à l'étude de l'effet de l'absorption d'eau sur les propriétés mécaniques des composites UPR/fibres de chanvre. Des échantillons de composites contenant des fractions volumiques de 0, 0,10, 0,15, 0,21 et 0,26 de fibres ont été testés en traction et en flexion en fonction du temps et de la température d'immersion dans un bain d'eau désionisée. Le pourcentage de la prise d'humidité a augmenté avec la fraction volumique en fibres, en raison du taux élevé de cellulose, ce qui a diminué les propriétés mécaniques. La dégradation hydrolytique des composites a été significative à température élevée.

Rokbi et al. [54] ont étudié l'effet du traitement chimique par mercerisation sur les propriétés en flexion d'un composite à matrice UPR renforcée avec les fibres d'Alfa soumises à un traitement alcalin par du NaOH à 1,5 et 10% pendant une période de 24 et 48 heures. Les composites ont été renforcés avec des couches de fibres orientées d'une manière aléatoire avec un taux de 40% en poids. Les résultats ont montré que le comportement en flexion des composites à fibres traitées est meilleur que celui des composites à fibres non traitées. Pour les composites à fibre d'Alfa traitée avec la solution de NaOH à 10% pendant 24h, la résistance à la flexion et le module en flexion ont été améliorés. Cependant, les propriétés des composites ont diminué après le traitement par la solution de NaOH à 5% pendant 48 heures à cause de la réduction du taux de lignine qui lie les fibrilles de cellulose. De la même manière, Bessadok et al. [55] ont étudié les composites UPR/fibres d'Alfa modifiée superficiellement par les anhydrides maléique et acétique, le styrène et l'acide acrylique. Les traitements par l'anhydride acétique et le styrène ont permis une augmentation de la résistance à l'humidité et des propriétés mécaniques. Une légère augmentation de la rigidité du composite a aussi été observée, tandis que la déformation à la rupture a diminué.

Rassmann et al. [56] ont étudié les propriétés mécaniques et d'absorption d'eau des stratifiés à base d'UPR renforcée par les fibres de kenaf et préparés par le procédé RTM. Les stratifiés ont été produits en faisant varier le taux d'humidité des fibres, la température du moule et la pression du moule après injection. Les conditions de traitement et de mise en œuvre ont produit un effet négligeable sur l'ensemble des propriétés, excepté la variation de la pression qui a augmenté la résistance en tension et en flexion et a diminué l'absorption d'eau pour les composites à faible fraction volumique de renfort. Dans ce même contexte, Azziz et al. [57] ont accentué leurs travaux sur la résine polyester insaturé renforcée par des fibres longues de kénaf qui ont été alcalinisées par une solution de NaOH à 6% et combinées en quatre formulations différentes, selon le type de résine utilisée. La formulation A est à base de d'UPR conventionnelle se trouvant dans le styrène. La structure moléculaire du polyester B est basée sur le polyester A, modifié de façon à le rendre plus polaire. La résine de la

formulation C est un polyester dans un mélange de monomère formé de styrène et de 2,3-époxypropyl méthacrylate alors que la résine de la formulation D est solubilisée dans un mélange de styrène et le 2-hydroxyéthyl méthacrylate, présentant de bonnes interactions avec les fibres naturelles. Les composites de la formulation B ont montré les meilleures propriétés en flexion et ceux de la résine A les performances les plus basses.

Par ailleurs, Pothan et al. [58] ont étudié les propriétés des composites UPR/fibres de banane en fonction du taux de fibres. A de plus basses températures (dans la région vitreuse), les valeurs du module de conservation (E') sont maximales pour le polyester, tandis qu'aux températures en dessus de la T_g , E' atteint les valeurs maximales pour les composites renforcés avec un taux de fibres de 40%. Ceci indique que les fibres de banane induisent un effet renforçant à des températures plus élevées. Aussi, il a été trouvé que le module et le facteur de perte diminuent et que la hauteur des pics du facteur de perte dépend de la teneur en fibres. Pour une teneur en fibres supérieure à 40%, un pic supplémentaire, montrant une micro-transition mécanique due à la couche immobilisée de polymère est observée. La T_g a diminué jusqu'à une teneur en fibres de 30%, puis a augmenté pour les taux supérieurs. Par ailleurs Thiruchitrabalam et al. [59] ont combiné les fibres de banane tissées et celles de kénaf pour modifier les propriétés des résines polyester. Les fibres ont été traitées avec des solutions à 10% de NaOH et à 10% de laurylsulfate de sodium pendant 30 minutes. La teneur en fibres dans le composite a été maintenue aux environs de 40%. Le traitement par le sulfate a amélioré les propriétés en traction, en flexion et en résistance au choc à la fois pour le composite aléatoire et hybride tissé. Atiqah et al. [60] ont développé un composite hybride à matrice UPR renforcée par des fibres de kénaf (traitées par une solution de NaOH à 6%) et de fibre de verre sous forme de mats. Les meilleures performances mécaniques ont été obtenues pour le composite à (15/15) % volumique de fibre de verre et de fibres de kénaf traitées.

IV. Composites à matrice UPR et à renforts particuliers

Au cours des dernières années, les nanocomposites polymère/argile ont été un domaine de recherche exaltant en raison des améliorations significatives sur l'ensemble des propriétés. Bensadoun et al. [61] ont étudié les effets de trois techniques différentes de dispersion, notamment le mélange manuel, la sonication, et le mélange à haut cisaillement (HSM) sur les propriétés des nanocomposites UPR/montmorillonite (MMT). Plusieurs phénomènes importants ont été observés, tels que la fluidification et la gélification prématurée du polymère. Ainsi, le comportement de fluidification a été le résultat de la réorganisation des

nanofeuillets du silicate au sein de la matrice. La nanocharge, en état d'exfoliation, semble également avoir un effet catalytique sur le système de la résine, provoquant une réduction du temps de gel. Le mélange HSM a présenté le module d'élasticité le plus élevé et sa viscosité a atteint 2 Pa.s, en raison de la réorientation des plaquettes d'argiles, rendant possible de traiter le mélange par RTM. L'analyse de la dispersion a montré des agglomérats de 10 μm pour le mélange manuel et de moins de 1 μm pour la technique de cisaillement élevé.

D'autre part, Ollier et al. [62] ont accentué leurs travaux sur l'influence de la modification de la bentonite par des sels de phosphonium sur les performances finales des nanocomposites à matrice UPR. Les résultats de cette étude ont démontré que les sels de phosphonium donnent de meilleures propriétés mécaniques que les sels d'ammonium. L'argile, étant organophile, a montré une bonne dispersion et n'a pas affecté les propriétés de la résine en milieu humide. Par ailleurs, Morote et al. [63] ont étudié l'effet de l'ajout de l'argile (0,5 à 2% en poids) sur principalement le retrait et les performances mécaniques de nanocomposites à matrice UPR. L'ajout de 0,5 et 1% d'argile a augmenté sensiblement la viscosité et a diminué le temps de gélification en raison des interactions entre la charge la matrice UPR. En outre, l'argile a, également, diminué le retrait se produisant lors du durcissement de la résine. Des agglomérats de nanocharge ont été observés et ont augmenté les propriétés viscoélastiques des composites sans affecter la température de transition vitreuse.

De leur part, Chieruzzi et al. [64] ont axé leur étude sur les effets des nanoparticules de MMT sur l'expansion thermique et les propriétés mécaniques des nanocomposites à matrice UPR. Il a été constaté que l'incorporation des particules d'argile réduit le coefficient d'expansion thermique (CTE) de la résine polyester. Aussi, il a été trouvé que la présence de nanoparticules d'argile affecte la cinétique et le degré final de la réaction de durcissement atteint par UPR. Les essais de flexion et de traction ont révélé que les hauts pourcentages en MMT induisent un module d'Young plus élevé, tandis que l'introduction d'un réducteur de viscosité avait comme conséquence de mauvaises performances mécaniques. Jo et al. [65] se sont également intéressés à l'étude des nanocomposites intercalés UPR/MMT. Une amélioration significative des propriétés mécaniques et de la stabilité thermique a été notée. La transition vitreuse et les principales températures de décomposition des nanocomposites ont été supérieures à celles de la résine pure. Aussi, la résistance à la compression, le module d'élasticité et la résistance à la traction ont été nettement améliorés relativement à ceux d'UPR. Suh et al. [66] ont réalisé des nanocomposites UPR/MMT selon différentes techniques de préparation, notamment, le mélange en une seule étape et le mélange par la

préparation de pré-intercalé prépolymère polyester/MMT puis l'ajout du monomère styrène et durcissement. Par cette dernière méthode, il a été possible d'augmenter la densité de réticulation et le degré de dispersion de la MMT dans UPR.

V. Le minerai de perlite

V.1. Perlite : de l'extraction à l'expansion

Parmi les roches volcaniques, il y a une classe appelée rhyolite composée de silicium, d'aluminium, d'oxygène et d'eau moléculaire. Perlite est un nom générique d'un minerai siliceux appartenant à cette classe. Elle se forme lors de l'écoulement de la lave dont le contact avec l'eau produit un verre siliceux amorphe, ayant une densité comprise entre 2200 et 2400 et une couleur grise ou en encore noire [67]. Un échantillon typique de perlite est composé de 71-75% de dioxyde de silicium, de 12,5 à 18,0% d'alumine, de 4 à 5% d'oxyde de potassium, de 1 à 4% de sodium et d'oxydes de calcium et des quantités infimes d'oxydes métalliques [68, 69]. La composition typique de la perlite est donnée par le tableau I-1.

Tableau I-1. Composition de la perlite [67].

Élément	%
Oxygène	47,5
Silicium	33,8
Aluminium	7,2
Potassium	3,5
Sodium	3,4
Fer	0,6
Calcium	0,6
Magnésium	0,2
Autres	0,2

Le minerai de perlite brut est extrait par des mines à ciel ouvert, concassé, broyé, séché dans un séchoir rotatif pour réduire le taux d'humidité de 4-40% à moins de 1%. Ensuite, le minerai passe par une série d'opérations de broyage dans des broyeurs à marteaux et à barre, alternées de processus de classification par des souffleries d'air pour la séparation des particules selon différentes dimensions. Enfin, le minerai est expédié à des plants d'expansion formés de fours rotatifs ou fixes, horizontaux ou verticaux.

Dans les usines d'expansion, le minerai à traiter est soit préchauffé à 430°C, ou introduit directement dans le four chauffé à des températures entre 760 et 980°C. Dans cet intervalle de température, la perlite se ramollit et l'eau qui y est piégée s'évapore. La vapeur résultante

forme des bulles dans le minerai ramolli causant son expansion de 4 à 20 fois sa taille originale. La particule de perlite se transforme alors en une bille vitreuse consistant en un matériau mousseux et poreux de très faible densité et jusqu'à vingt fois plus grosse que son volume initial [68-71].

Les particules expansées de perlite sont aspirées hors du four par un ventilateur puis reconduites, par transport pneumatique, dans un cyclone où elles sont refroidies, séparées des poussières et enfin collectées [68-70]. L'efficacité d'expansion de la perlite est fonction de la vitesse de chauffage. En effet l'évaporation de l'eau en dessous de la température de ramollissement de la perlite ne produit pas d'expansion mais seulement la rupture des particules. Aussi, si le chauffage est lent, l'eau va s'évaporer sans produire une quelconque expansion des particules [67].



Figure I-11. Perlite expansée [72].

V.2. Applications de la perlite

La faible densité et la texture poreuse de la perlite expansée combinées à une faible conductivité thermique, une capacité d'insonorisation remarquable, et des propriétés chimiques neutres expliquent son utilisation répandue et sa valeur commerciale dans plusieurs grands secteurs, notamment la construction (agrégat léger pour béton), l'isolation (acoustique, thermique et anti-feu), la filtration (agent de filtration dans l'industrie pharmaceutique, alimentaire, produits chimiques, usine de filtration municipale et piscine), l'horticulture (mélange de terre, aération du sol et rétention d'humidité optimale, culture en réservoirs et bacs floraux, pesticides, herbicides, fertilisants) et autres applications industrielles (puits géothermiques, agent abrasif dans les savons, nettoyants et polissants, comme réfractaire dans les briques et tuiles, agent absorbant et de remplissage) [72-74].

V.3. La perlite comme charge pour polymères

L'utilisation de la perlite comme renfort pour polymère est très limitée. Dans ce contexte, un nombre restreint de travaux de recherche peut être reporté. Akin-Öktem et Tincer. [75] ont étudié les composites à base de quatre types de polyéthylène haute densité (PEHD) et de différents taux de perlite expansée traitée par l'aminopropyltriéthoxysilane à 2%. Il a été constaté que le traitement de surface a permis d'améliorer l'adhésion entre la matrice et la charge et de promouvoir la contrainte au seuil d'écoulement du PEHD. Par la suite, Akin-Öktem et Tincer [76] ont conclu que le module d'élasticité et la contrainte à la rupture augmentent avec le taux de perlite traitée par le silane, contrairement à la déformation à la rupture qui diminue. Les meilleures performances ont été constatées pour le PEHD présentant le taux de cristallinité le plus élevé. Dans le cas de perlite non traitée, il a été noté que plus la masse moléculaire du PEHD est élevée, plus les propriétés ultimes en traction sont meilleures. Akin-Öktem et Tincer [77] ont également étudié les propriétés thermiques des composites PEHD/perlite et ont trouvé que le taux de cristallinité du PEHD est fonction du taux de perlite. Aussi, le traitement de la perlite par le silane a permis d'augmenter la résilience des composites relativement à ceux dont la charge n'est pas modifiée [78].

Sahraeian et al. [79] ont étudié les composites à base de polyéthylène basse densité (PEBD) et de nanoparticules de perlite expansée (50-500 nm) brute et traitée par le poly(méthylhydrogène siloxane) (PMHS). Les nanocomposites ont été préparés dans une extrudeuse double vis. Les observations morphologiques ont révélé une bonne dispersion des particules de perlite modifiée dans la matrice PEBD. Aussi, une augmentation remarquable de la résistance à la traction et du module d'Young a été observée pour les composites à perlite modifiée. De même, les propriétés en flexion ont été augmentées d'une manière proportionnelle au taux de perlite traitée, contrairement à la résilience qui a diminué.

Akin-Öktem et al. [80] ont aussi étudié les composites à matrice polypropylène (PP) chargée de perlite expansée avec des concentrations de 15, 30, et 50 % en poids. Le PP a été utilisé à l'état vierge et oxydé après irradiation par les rayons gamma (γ) avec des intensités croissantes. Les sites actifs portant l'oxygène peuvent également constituer des sites d'interaction pour la promotion de l'adhésion interfaciale entre le PP et la perlite. Les composites à base de PP oxydé ont révélé une chute remarquable du couple de malaxage due à la scission des chaînes du PP. La contrainte et la déformation à la rupture ainsi que la résilience des composites à PP irradié ont diminué par suite à la dégradation de la matrice, malgré la promotion de l'adhésion entre le PP oxydé et la perlite, mise en évidence par la

Le filage des fibres induit une texture à faible orientation cristalline. Les opérations successives d'étirages orientent favorablement les microstructures et confèrent des propriétés mécaniques utiles. Le procédé implique le passage des fibres autour d'une série de bobines avec des vitesses de plus en plus élevées pour atteindre un certain degré de déformation (taux d'étirage). Usuellement, la température d'étirage se situe dans la gamme de 90 à 100°C. Celle-ci est déterminée précisément en utilisant soit un manchon chauffant entre les bobines, soit une bobine chauffée [85].

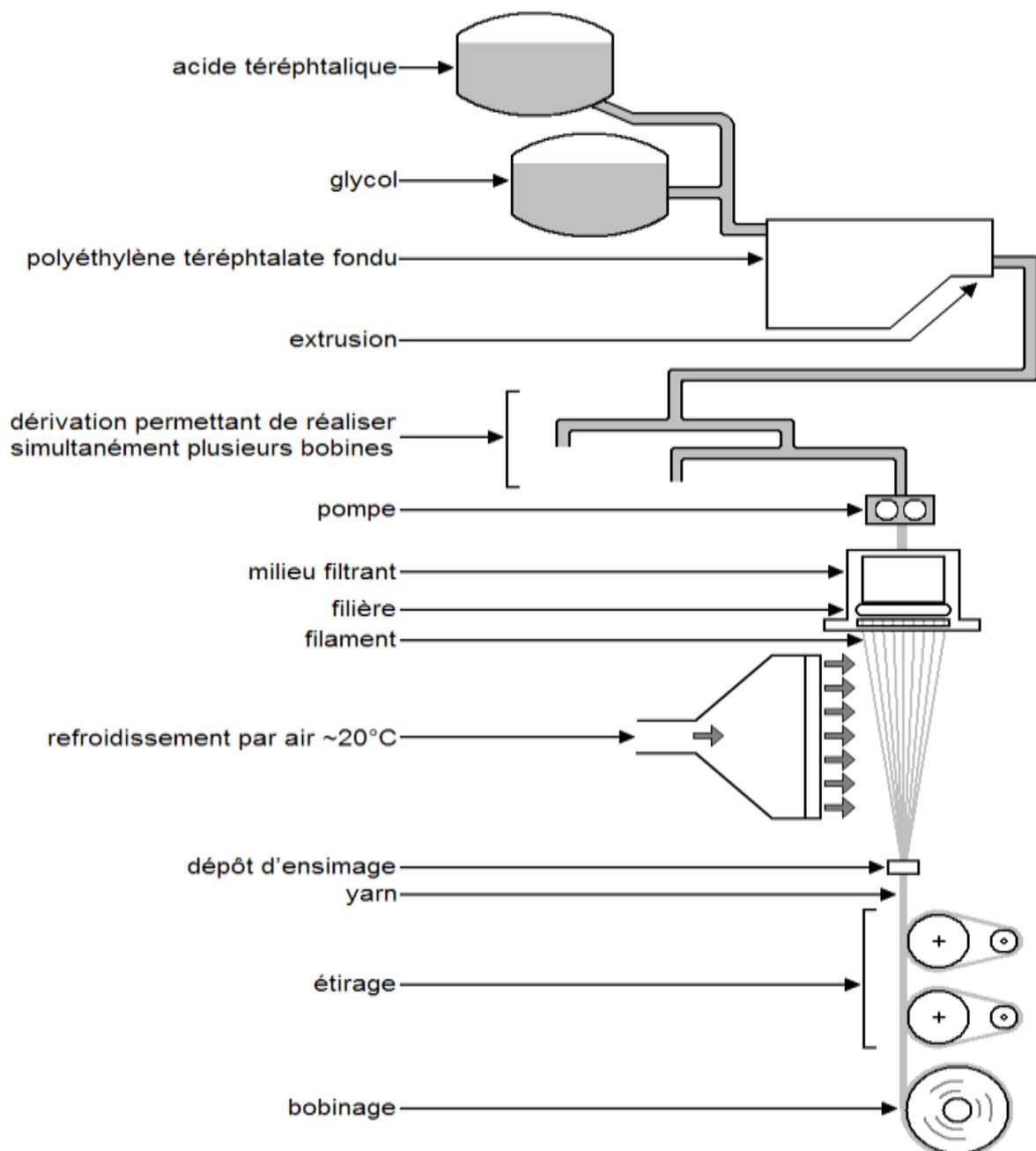


Figure I-14. Schéma du procédé de fabrication des fibres PET [84].

VI.3. Propriétés des fibres PET

La molécule de polyester contient des noyaux aromatiques la rendant moins flexible que la molécule de polyamide [86]. La conséquence de cette rigidité moléculaire accrue est une augmentation du module des fibres polyester, comparées à celles en polyamide. Le point de ramollissement des fibres PET est approximativement 260°C. À environ 180°C, la ténacité des fibres PET est d'environ la moitié de sa valeur à la température ambiante. Les fibres PET ont une excellente résistance à l'oxydation et à la réduction. Elles résistent mieux au blanchissement sévère que d'autres fibres textiles. Les fibres PET ont une haute résistance à la plupart des solvants organiques et hydrocarbures communs. La gamme de produits chimiques qui dissolvent les fibres PET aux températures normales ou modérées est limitée. Les fibres PET ont une résistance à l'humidité considérablement élevée, due à leur faible absorption d'eau (0.5 %). Elles présentent de bonnes propriétés à la chaleur associées à une bonne résistance thermique et à la lumière [87].

VI.4. Applications industrielles des fibres PET

Les fibres PET sont bien connues comme fibres textiles [87]. Dans la perspective d'une évolution croissante des techniques faisant sans cesse appel à de nouveaux matériaux, les matériaux textiles trouvent naturellement leur place dans la confection des matériaux composites. Au cours de ces dernières années, les fibres polyester de haute résistance se sont fortement développées et sont de plus en plus utilisées dans les applications industrielles. Ces fibres sont largement employées pour renforcer le caoutchouc, constituant de base de l'industrie pneumatique [86]. De même, on assiste, aujourd'hui, à une expansion sans précédent de l'utilisation des fibres synthétiques dans le domaine marin. Traditionnellement, ces matériaux sont employés dans les domaines de la plaisance, la pêche et des bateaux de course. Les haussières et lignes d'amarrage de gros diamètre sont bien connus dans la marine militaire et marchande et des câbles hautes performances sont utilisés pour l'océanographie dans la manutention d'engins jusqu'à des profondeurs de 6000 mètres [88].

VI.5. Utilisation des fibres PET comme renfort pour les polymères

Wagner et Lustiger [89] ont cherché à optimiser la résilience des composites à fibres courtes et ont conclu qu'il existait une longueur critique au-dessous de laquelle les fibres n'interviennent pas dans la rupture, et au-dessus de laquelle la fibre supporte, à son tour, une part de la charge à laquelle est soumis le composite. Ceci suppose l'existence d'une longueur dépendante du diamètre de la fibre et au-dessus de laquelle toute augmentation de ce dernier

entraîne un accroissement de l'énergie d'arrachement de la fibre et donc l'augmentation de la résilience du composite. Pour vérifier cette idée, ils ont préparé deux types de composites polypropylène (PP)/fibres PET en utilisant deux diamètres différents, 6 et 15 deniers. Ils ont remarqué que le composite dont la fibre présente le plus petit diamètre possède une résilience plus faible que celui à fibre plus large. Aussi, quand la longueur de la fibre augmente, la résistance en traction s'accroît jusqu'à une longueur maximale, puis diminue. Cet optimum est d'autant plus élevé que le diamètre augmente.

D'autre part, Saujanya et Radhakrishnan [90] se sont intéressés à l'étude des propriétés des composites PP/fibres PET avant et après modification du PP par l'anhydride maléique (PP-g-MA). Les fibres PET, présentant un diamètre moyen de 15 μ m, une résistance de l'ordre de 120 g/denier et une longueur de 4-5mm, ont été incorporées avec des taux variant de 2 à 16,6% en masse. L'analyse structurale par la diffraction des rayons X (DRX) a montré que le PP cristallise selon le réseau monoclinique α quel que soit le taux de fibres de PET incorporé. Cependant, les intensités des pics des diffractogrammes dépendent étroitement de la proportion du renfort dans le composite. En effet, dans le cas du PP seul, l'intensité du pic correspondant au plan réticulaire 110, qui apparaît à 14,2° est la plus élevée. Or, quand la concentration de fibres PET augmente, le pic du plan réticulaire 040 à 16,7° devient plus intense, et montre un maximum à 7% de fibre. La microscopie à lumière polarisée a montré une croissance extensive des sphérolites du PP autour de la surface des fibres, bien avant que les cristaux réels du PP n'apparaissent loin de l'interface, ce qui suggère que la fibre PET initie une nucléation hétérogène en favorisant en premier, une cristallisation intermédiaire à l'interface fibres PET/PP, suivie d'une cristallisation plus importante en masse. Les composites à matrice PP-g-MA/fibres PET ont montré d'excellentes propriétés en traction et à l'impact à cause de la bonne adhésion résultant de la réaction des groupes hydroxyles du PET et anhydrides. Aussi, les composites PP/fibres PET ont exhibé de très bonnes propriétés mécaniques à cause de la zone transcristalline et la bonne adhésion renfort/matrice.

De même, Manchado et Arroyo [91] ont étudié l'effet de l'élastomère éthylène octène (EOC) sur les propriétés du composite PP/fibres PET. Ils ont conclu que la fibre PET agit en tant qu'agent renforçant par suite à l'amélioration notable des comportements en traction et en flexion, surtout pour les composites renfermant des taux élevés en EOC. Aussi, l'analyse dynamique mécanique a révélé une augmentation du module de conservation des composites d'une manière proportionnelle au taux de fibre. D'autre part, l'observation par microscopie électronique des surfaces de fracture des composites PP/EOC (75/25) et (25/75) renforcés par

10 % de fibres PET a montré la rupture de la fibre et une faible contribution du processus d'arrachement ce qui est suggère l'excellente adhésion au sein du composite.

Ke et al. [92] ont étudié les propriétés du système ternaire PP/fibres PET renforcé de nanoparticules de carbonate de calcium (CaCO_3), ayant un diamètre moyen de 60 nm et dont la surface est traitée par de l'acide stéarique. Aussi, le système a été compatibilisé par le copolymère éthylène-butyl méthacrylate-glycidyl méthacrylate. Les résultats des essais mécaniques ont révélé que les propriétés optimales sont obtenues quand le taux de fibre est de 10-15%. En maintenant le taux de fibres à 10%, il a été noté que les propriétés sont meilleures lorsque la longueur moyenne des fibres est de 5mm. Aussi, il a été trouvé que le taux optimal de compatibilisant est de 10%. Relativement au PP seul et au nanocomposite PP/ CaCO_3 , les propriétés mécaniques ont été améliorées après l'ajout de la fibre. Ceci laisse supposer que la nanocharge CaCO_3 et la fibre PET présentent ensemble un effet synergétique. En effet, l'étude morphologique a révélé que les composites PP/fibres PET se rompent d'une manière fragile, à l'opposé du système ternaire PP/fibres de PET/ CaCO_3 qui a montré une certaine compatibilité, due à la formation de ponts hydrogène entre les groupements du PET et ceux de l'acide stéarique couvrant la nanocharge. Ceci a également été confirmé par l'apparition d'un pic supplémentaire à 2θ de 16° , relatif au plan de diffraction 300.

De même, Fu et al. [93] ont étudié les effets induits par les fibres PET courtes et les nanocristaux de wollastonite sur les propriétés de la résine poly(méthylvinyl siloxane). Les fibres PET, ayant une longueur et un diamètre moyens de l'ordre de 5mm et $15\mu\text{m}$, respectivement, ont été incorporées avec des taux de 5 et 12%, alors que les nanocristaux de wollastonite ont un diamètre moyen compris entre 3,5 et $10\mu\text{m}$ et ont été ajoutés avec des taux variant de 5,5 à 47%. L'étude des propriétés mécaniques du composite polysiloxane/wollastonite a montré que la contrainte à la rupture augmente avec le taux de wollastonite jusqu'à un taux de 37%, puis diminue à cause du manque de mouillabilité des nanocristaux par la résine. Le comportement du système ternaire est totalement différent. En effet, dans le cas du composite à 5% de fibres PET, l'ajout d'un faible taux de wollastonite diminue la résistance en traction, qui présente une valeur inférieure à celle obtenue dans le cas du système à fibre seulement. Après cela, la résistance en traction augmente avec le taux de nanocristaux et dépasse les performances des composites polysiloxane/fibres PET, et ce aussi pour le taux de fibres de 12%.

Teh et al. [94] ont accentué leurs travaux sur le comportement de rupture des composites à base de résine époxyde renforcée par la fibre PET. Les morphologies et les propriétés des composites avant et après le traitement chimique de la surface des fibres ont été étudiés.

L'adhésion fibre/matrice a été nettement améliorée après la modification de la fibre par du NaOH (mercerisation) et ce en fonction du temps de traitement. Comparée à la résine époxyde pure, la résistance à la rupture des composites a presque doublé à seulement 1 % en poids de fibres PET traitées.

Kondo et al. [95] ont tenté de renforcer le caoutchouc naturel chargé de silice par des fibres PET modifiées par deux agents de couplage l'acryloxypropyltriméthoxysilane (APTMS) et le bis-(3triéthoxysilylpropyl) tétrasulfane (TESPT). Le traitement de surface a été effectué par la mise en solution à base d'agent de couplage APTMS des fibres de PET, suivi par l'irradiation du mélange obtenu pendant un certain moment pour le greffage du silane à la surface de la fibre. Les courbes contrainte-déformation des composites à 5 et 20 pcr de silice et renforcés par les fibres de PET ont montré que le traitement de surface a permis d'accroître sensiblement les valeurs de la contrainte et de la déformation à la rupture du caoutchouc naturel. Cette amélioration du comportement mécanique, relativement aux composites ne contenant que de la silice, pourrait résulter des réactions de réticulation des chaînes greffées sur la fibre PET soit avec le caoutchouc naturel ou avec les particules de silice. Afin de mettre en évidence les interactions possibles entre les différents composants, les systèmes à fibres traitées et non traitées ont été comparés. Ainsi, dans le cas de fibre non traitée, le composite a montré une faible contrainte, même quand le taux de fibre augmente, et ce à cause de leur effet lubrifiant. Or, quand la fibre est greffée par le silane, la contrainte et le module d'élasticité augmentent à cause de la bonne adhésion fibre/matrice, engendrée par la réticulation des groupements liés à la fibre et les atomes de soufre portés par les chaînes du caoutchouc.

VI.6. De la bouteille-post consommation à la fibre polyester: Procédé RET-PLAST

L'entreprise RET PLAST est une unité appartenant au secteur privé. Elle est implantée dans la région de la commune de Mezloug, se trouvant à quelques kilomètres de la Wilaya de Sétif. RET PLAST est spécialisée dans la récupération des déchets plastiques en PET pour leur transformation en fibre polyester, destinée essentiellement à l'industrie textile comme fibre de tissage et de rembourrage. Le procédé mis en œuvre par cette unité comprend les étapes qui suivent :

- 1) Provenance des déchets sous forme de balles ;
- 2) Déballage et déchiquetage des bouteilles ;
- 3) Tri manuel des bouteilles ;

- 4) Prélavage des bouteilles ;
- 5) Broyage ;
- 6) Séparation des paillettes en PET des bouchons ;
- 7) Lavage des paillettes ;
- 8) Séparation des impuretés après la cuve de lavage ;
- 9) Rinçage des paillettes ;
- 10) Séchage et essorage des paillettes ;
- 11) Extrusion des paillettes en PET en fibres

VI.6.1. Mise en œuvre des fibres PET

Les produits issus des opérations précédentes utilisés comme matière première pour la fabrication de fibre polyester

VI.6.1.1. Déshumidification

Le PET est un polymère très sensible à l'humidité de l'air ce qui provoque des difficultés au cours de son procédé de mise en œuvre (dégradation hydrolytique). Pour cela, un système de séchage est important afin de chauffer et cristalliser les écailles en PET et atteindre un taux d'humidité inférieur à 0,005% en masse. Cette opération se fait au niveau de grands silos calorifugés appelés tanks de capacité de 1,5 tonnes tournant autour d'un axe fixe, et alimenté d'une vanne de vapeur pour le chauffage à une température de 120°C et une vanne de sous vide ($P=0,07\text{MPa}$). Le temps de séjour des paillettes de PET dans le tank est de 6 à 8 heures.

VI.6.1.2. Extrusion

La matière vidée des tanks est acheminée dans un chariot pour passer à l'aide d'une vis transporteuse vers l'extrudeuse réglée à une température de 270°C. L'extrudeuse mono-vis est un mode de mise en œuvre permettant de travailler sur le matériau à l'état fondu. L'appareil est constitué d'une vis sans fin qui tourne à l'intérieur d'un fourreau cylindrique réglé en température. Le polymère à l'état solide sous forme de paillettes séchées est introduit par l'intermédiaire d'une trémie. Le système de l'extrudeuse mono-vis se divise habituellement en trois zones : l'alimentation, la compression et le pompage. La zone d'alimentation permet la plastification du polymère. Ensuite, le matériau va être comprimé dans la deuxième zone. Cette étape assure un dégazage adéquat du fondu. Enfin, le polymère est homogénéisé dans la zone de pompage. La sortie de l'extrudeuse (filrière) donnera la forme finale à l'extrudé.

VI.6.1.3. Filage

Le PET fondu va préalablement passer à travers un filtre qui a pour rôle d'éliminer toutes les impuretés du polymère (granulés non fondu, métaux ...etc). Il est ensuite envoyé sous une pression de 3 MPa sur une plaque filière qui comporte de 360 à 1554 orifices calibrés (en fonction du filament voulu). Chacun d'entre eux est distant de ses voisins de quelques millimètres pour éviter le collage des fils lorsque le polymère n'est pas encore refroidi en surface, comme le montre la figure I-15.

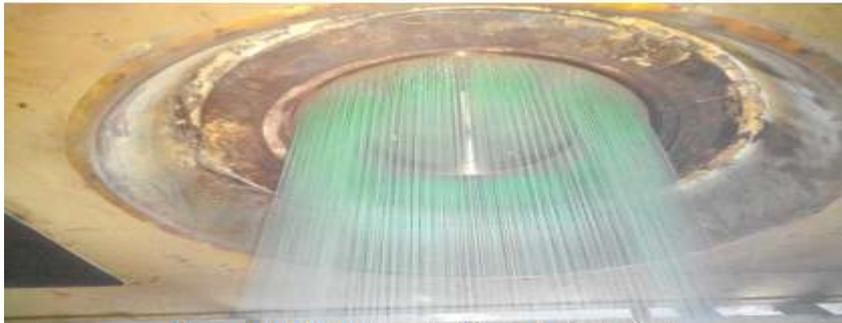


Figure I-15. Filaments à la sortie de la filière [96].

Le refroidissement des filaments se fait à l'aide de l'air conditionné (refroidisseur d'air) lors de la descente des fils dans des tubes en inox. Il doit assurer une chute rapide de la température de 270 °C (à la sortie de la filière) à T=25 °C (figure I-16) [96, 97].



Figure I-16. Refroidissement des filaments [97].

VI.7 Fibres PET issues de la matière vierge et recyclée

Tapia-Picazo et al. [98] ont conçu un équipement d'extrusion de fibres avec des dispositifs de filage pour produire des fibres polyester à partir du PET vierge et recyclé. Plusieurs paramètres, à savoir, la pression, la température, le débit d'alimentation, la vitesse d'extrusion et la conception de l'extrudeuse, ont été analysés pour identifier les meilleures

conditions opératoires. En particulier, cette étude a mis l'accent sur les facteurs qui permettent de minimiser l'impact du processus de recyclage sur les paramètres de qualité, tels que le diamètre des fibres et leurs caractéristiques mécaniques. Les résultats des propriétés mécaniques des fibres ont indiqué que la fibre avec le poids moléculaire moyen le plus élevé a une ténacité supérieure et un module inférieur. La contrainte à la rupture de la fibre PET vierge était supérieure à la valeur obtenue pour la fibre PET recyclé, tandis que le module était plus faible. Pour expliquer ces différences. Les poids moléculaires moyens des PET vierge et recyclé ont été calculés par viscosimétrie et trouvé aux environs de 19342 g/mol et 15813 g/mol, respectivement. Ceci est équivalent à la diminution de la cristallinité ce qui a une influence significative sur les propriétés mécaniques. Ainsi, les fibres ayant le plus faible poids moléculaire moyen ont les plus faibles contrainte et allongement à la rupture et le module d'élasticité le plus élevé. Il a été aussi constaté que le diamètre des fibres est fonction de la viscosité intrinsèque ou indice de fluidité à l'état fondu (MFI). La figure I-17 montre les microphotographies des fibres PET vierges et recyclés qui présentent des diamètres moyens différents. En effet, les fibres vierges présentent un diamètre inférieur à celui obtenu pour les fibres recyclées. Ceci est dû à la faible masse d'écoulement du PET, causée principalement par l'indice de fluidité plus faible de la matière première par rapport à la matière recyclée. En outre, la surface des fibres de PET vierge est plus brillante et présente moins de défauts que celles obtenues à partir du PET recyclé.

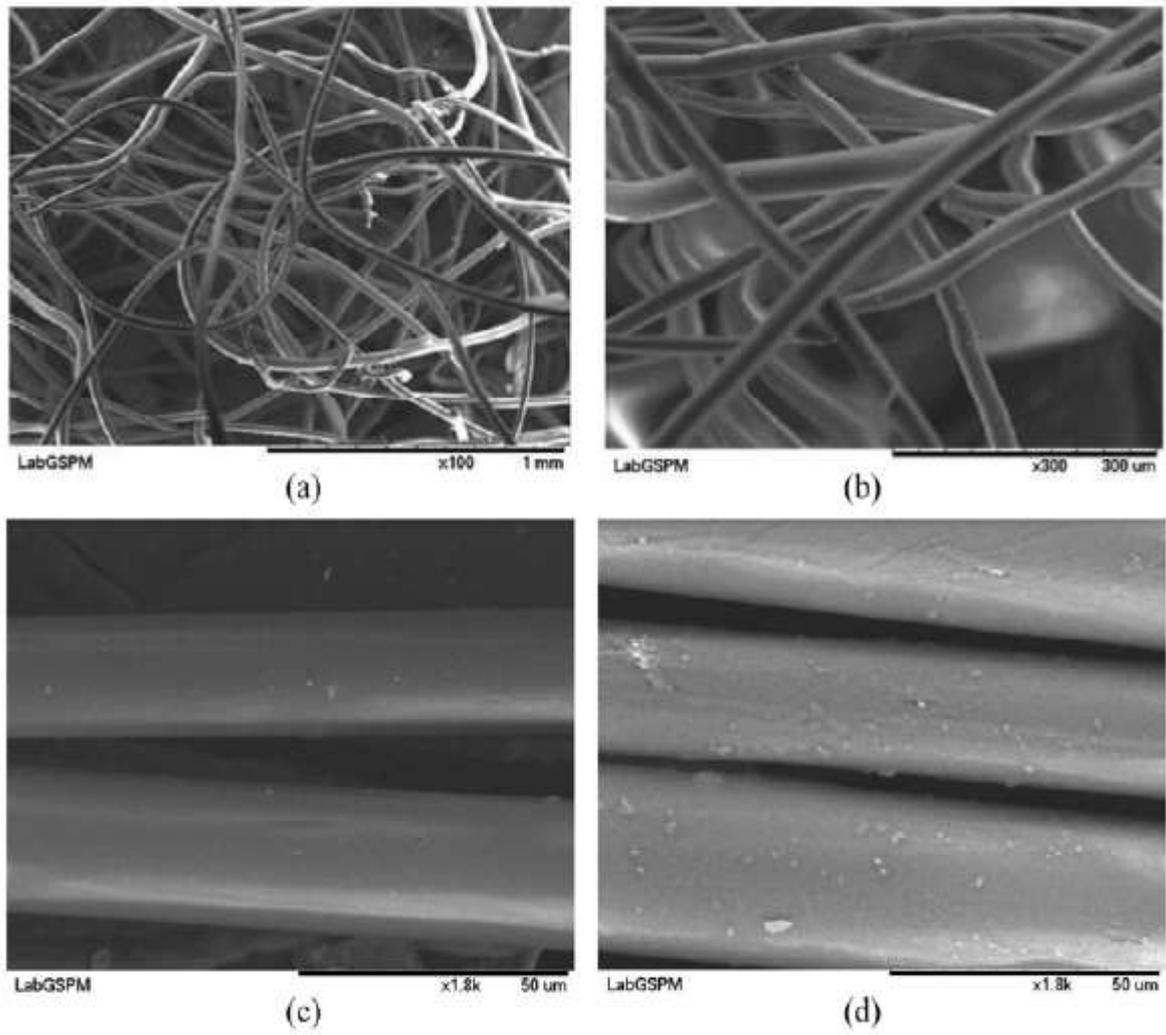


Figure I-17. Micrographies des fibres PET obtenues à partir de : (a), (c) PET vierge et (b), (d) PET recyclé [98].

VII. Références bibliographiques

- [1] J. Gay, "Matériaux composites", édition, Hermès, Paris(1987).
- [2] J.M. Berthelot, " Matériaux composites : Comportement mécaniques des structures", édition, Masson, Paris (1992).
- [3] J. Schultz et R. Simon, "Introduction aux matériaux composites - matrices organiques - relation renfort – matrice", édition, Presses du C.N.R.S.Paris (1983).
- [4] W.Kurz, J.P. Mercier et G.Zambelli, "Traité des matériaux : Introduction à la science des matériaux", édition, Presses Polytechniques Romanes, Lausanne (1987).
- [5] J.Z. Lu, Q. Wu, S. Harold and al. Chemical coupling in wood fiber and polymer composites: a review of coupling agents and treatments. **Wood and Fiber Science**,Vol.32, 88,(2000).
- [6] F. Zoukrami. "**Comportement rhéologique et propriétés thermophysiques, mécaniques et microscopiques des polymères chargés en relation avec l'interface et la taille des particules**". Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas. Sétif. (Algérie), (2009).
- [7] R.C.Constable "**Chemical coupling agents for filled and glass-reinforced polypropylene composites**". In: H.G. Karian. Handbook of polypropylene and polypropylene composites New Work Marcel Dekker (1999).
- [8] H. Hirano, J. Kadota, T. Yamashita and al. Treatment of inorganic filler surface by silane coupling agent: investigation of treatment condition and analysis of bonding state of reacted agent. **Science, Engineering & Technology**,Vol.61,177,(2012).
- [9] T. Materne, F. de Buyl and G. L. Witucki. Organosilane technology in coating applications: review and perspectives. Midland, Dow Corning Corporation, USA, (2012).
- [10] O.H. Lin, H.M. Akil and Z.A.M. Ishak. Surface-activated nanosilica treated with silane coupling agents/polypropylene composites: mechanical, morphological, and thermal studies. **Polymer Composite**, Vol.32,1568,(2011).
- [11] S. Senani. "**Interaction organosilane/silice de précipitation. Du milieu hydro-alcoolique au milieu aqueux**". Thèse de doctorat. Paris : Université de paris VI.2004,
<http://hal-enscp.archives-ouvertes.fr/docs/00/06/53/80/PDF/These_S_de_Monredon.pdf>.

- [12] H.V. Boenig, Polyesters unsaturated, Encyclopedia of polymer science and technology, vol.11, pp.129-168
- [13] J.C.Jannel, ‘‘ **Matière Thermodurcissable**’’, monographie les sélections de techniques de l’ingénieur, France, (2004).
- [14] M .Chatain, ‘‘Propriétés de plastiques-comportement physique et thermomécanique en relation avec la structure’’, Techniques de l’ingénieur, AM1, A3110-A3112, (1993).
- [15] Jannel et Jean-Claude, ‘‘Polyesters insaturés- Propriétés’’, Techniques de l’ingénieur . Plastiques et composites, AM1, A3445, (1992).
- [16] P. Dubois, ‘‘Plastiques modernes: mise en oeuvre, propriétés, essais, applications des plastiques’’. Plasturgie, édition, Masson, Paris (1963).
- [17] J.Weiss et C.Bord. ‘‘Matériaux composites. I structure constituant fabrication’’. Edition. Nouvelle Usine. Paris (1984).
- [18] J.Renar, ‘‘ Elaboration, microstructure et comportement des matériaux composites’’, édition, Lavoisier, Paris (2005).
- [19] Y.S. Yang and L. Suspene, Curing of unsaturated polyester resins: viscosity studies and simulation in pre-gel state. **Polymer Engineering & Science** , Vol. 31, 321,(1991).
- [20] C. Chirayil, L. Mathewa, P. Hassanb, M. Mozeticc and S. Thomas. Rheological behavior of nanocellulose reinforced unsaturated polyester nanocomposites . **International Journal of Biological Macromolecules**, Vol.69, 274,(2014).
- [21] C.Bathias, Matériaux composites ,Dunod ,Paris(2005).
- [22] P.S.Bruins,Unsaturated polyesters technology, Gordon and Breach. **Science Publishers**, (1976).
- [23] C.Bradai, T. Bouraoui, N.Hammed et F. El Halouani. Réticulation et comportement mécanique d’une résine polyester insaturée pour différents taux de catalyseur. **Annales de Chimie Science des Matériaux** , Vol 33(4),293,(2008).
- [24] Y.S. Yang and L.J. Lee, Rheokinetic studies of unsaturated polyester resins.**Polymer Process Engineering**, Vol.5, 327,(1987-1988).

- [25] B. Heib « **Developpement de vernis d'isolation électrique présentant des propriétés thermo-mécaniques améliorées à 180°C** ». Thèse de Doctorat, Université de Grenoble Alpes, (2011).
- [26] S.B. LIU, J.L. LIU and T.L. YU. Microgelation in the curing reaction of unsaturated polyester resins. **Journal of Applied Polymer Science**, Vol.53, 1165,(1994).
- [27] S.B. LIU and T.L. YU, Study of the microgelation of unsaturated polyester by dynamic light scattering. **Macromolecular Chemistry & Physics**, Vol. 196, 1307, (1995).
- [28] D.Harran and A. Laudouard, Caractérisation de la gélification d'une résine thermodurcissable par méthode rhéologique. **Rheologica Acta** , Vol. 24,596, (1985).
- [29] X. Ramis and J.M. Salla. Effect of the initiator content and temperature on the curing of an unsaturated polyester resin. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, Vol. 35, 371,(1997).
- [30] X. Ramis, A. Cadenato, J.M. Morancho and J.M. Salla. Curing of a thermosetting powder coating by means of DMTA, TMA and DSC .**Polymer**, Vol. 44, 2067, (2003).
- [31] M.Carrega .''Matériaux polymères'' ,Dunod, Paris(2000).
- [32] P. Canard, ''Polyesters insaturés'', Techniques de l'Ingénieur, A 3445,(1985).
- [33] C.Varga , N. Miskolczi ,L. Bartha and G. Lipoczi . Improving the mechanical properties of glass-fibre-reinforced polyester composites by modification of fibre surface. **Materials and Design**, Vol.31,185,(2010).
- [34] G.-W. Lee, N.-J. Lee, J. Jang, K.-J. Lee and J.-D. Nam. Effects of surface modification on the resin-transfer moulding (RTM) of glass-fibre/unsaturated-polyester composites. **Composites Science and Technology** , Vol.62,9,(2002).
- [35] K. Rot, M. Huskic, M. Makarovic , T. Ljubic Mlakar and M.Z'igon . Interfacial effects in glass fibre composites as a function of unsaturated polyester resin composition. **Composites: Part A**, Vol. 32,511,(2001).
- [36] J. Ferreira, O. Errajhi and M. Richardson. Thermogravimetric analysis of aluminised E-glass fiber reinforced unsaturated polyester composites. **Polymer esting**,Vol.25,1091,(2006).
- [37] K. Laoubi, Z. Hamadi, A. Ahmed Benyahia, A. Serier and Z. Azari. Thermal behavior of E-glass fiber-reinforced unsaturated polyester composites. **Composites: Part B**,Vol.56, 520,(2014).

- [38] M. Isa, A. Ahmed, B. Aderemi , R. Taib and I. Mohammed. Effect of fiber type and combinations on the mechanical, physical and thermal stability properties of polyester hybrid composites. **Composites: Part B** ,Vol.52,217,(2013).
- [39] F. Segovia , C. Ferrer, M. Salvador and V. Amigo. Influence of processing variables on mechanical characteristics of sunlight aged polyester-glass fibre composites. **Polymer Degradation and Stability**, Vol.71,179,(2001).
- [40] E. Dionysis , Mouzakis . H and Zoga.C Galiotis. Accelerated environmental ageing study of polyester/glass fiber reinforced composites (GFRPCs).**Composites: Part B**, Vol.39, 467, (2008).
- [41] Y. Wang, J. Meng, Q. Zhao and Q .Shuhua . Accelerated ageing tests for evaluations of a durability performance of glass-fiber reinforcement polyester composites.**Materials Science and Technology** ,Vol.26, 572,(2010).
- [42] M.Monti , D. Puglia , M . Natali , L . Torre and J. Kenny. Effect of carbon nanofibers on the cure kinetics of unsaturated polyester resin: Thermal and chemorheological modelling. **Composites Science and Technology**, Vol.71, 1507,(2011).
- [43] E.K. Gamstedt , M. Skrifvars, T.K. Jacobsen and R. Pyrz . Synthesis of unsaturated polyesters for improved interfacial strength in carbon fibre composites . **Composites: Part A**, Vol.33,1239,(2002).
- [44] V. Vilay, M. Mariatti ,R. Mat Taib and M. Todo . Effect of fiber surface treatment and fiber loading on the properties of bagasse fiber–reinforced unsaturated polyester composites .**Composites Science and Technology**,Vol.68,631,(2008).
- [45] C. Baley, F. Busnel, Y. Grohens and O.Sire. Influence of chemical treatments on surface properties and adhesion of flax fibre–polyester resin. **Composites:PartA**, Vol.37,1626, (2006).
- [46] S. Alix, E. Philippe, A. Bessadok, L. Lebrun, C. Morvan and S. Marais. Effect of chemical treatments on water sorption and mechanical properties of flax fibres. **Bioresource Technology**, Vol.100,4742,(2009).

- [47] S.Sangthong, T. Pongprayoon and N. Yanumet . Mechanical property improvement of unsaturated polyester composite reinforced with admicellar-treated sisal fibers. **Composites: Part A** ,Vol.40,687,(2009).
- [48] P. Sreekumar, K. Joseph,G. Unnikrishnan and S. Thomas. A comparative study on mechanical properties of sisal-leaf fibre-reinforced polyester composites prepared by resin transfer and compression moulding techniques. **Composites Science and Technology**, Vol.67,453,(2007).
- [49] P. Sreekumar.P.Selvin, J. Saiter ,K. Joseph , G. Unnikrishnan and S. Thomas. Effect of fiber surface modification on the mechanical and water absorption characteristics of sisal/polyester composites fabricated by resin transfer molding. **Composites: Part A**, Vol.40,1777,(2009).
- [50] A. Ratna and K. Mohana. Mechanical properties of natural fibre reinforced polyester composites: Jowar, sisal and bamboo. **Materials and Design** ,Vol.32,4658,(2011).
- [51] M.A. de Fariasa, M.Z. Farina, A.P.T. Pezzin and D.A.K. Silva . Unsaturated polyester composites reinforced with fiber and powder of peach palm mechanical characterization and water absorption profile. **Materials Science and Engineering** , Vol.29,510,(2009).
- [52] C. Jose Chirayil ,J. Joy, L.Mathew ,J. Koetz and S.Thomas. Nanofibril reinforced unsaturated polyester nanocomposites morphology, mechanical and barrier properties, viscoelastic behavior and polymer chain confinement .**Industrial Crops and Products**, Vol.56,246,(2014).
- [53] H. Dhakal ,Z.Zhang and M. Richardson .Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites. **Composites Science and Technology**, Vol.67,1674,(2007).
- [54] M. Rokbi. H. Osmani, A. Imad and N. Benseddiq. Effect of chemical treatment on flexure properties of natural fiber-reinforced polyester composite . **Procedia Engineering**, Vol.10,2092,(2011).
- [55] A.Bessadok , S.Roudesli , S. Marais , N. Follain and L. Lebrun. Alfa fibres for unsaturated polyester composites reinforcement: Effects of chemical treatments on mechanical and permeation properties .**Composites: Part A**, Vol.40,184,(2009).

- [56] S. Rassmann, R.G. Reid and R. Paskaramoorthy. Effects of processing conditions on the mechanical and water absorption properties of resin transfer moulded kenaf fibre reinforced polyester composite laminates. **Composites: Part A**, Vol.41,1612,(2010).
- [57] S. H. A.Aziz ,P. Martin and J. Simon.R. Simon. Modified polyester resins for natural fibre composites. **Composites Science and Technology**,Vol.65,525,(2005).
- [58] L. A Pothan, Z. Ommen and S. Thomas. Dynamic mechanical analysis of banana fiber reinforced polyester composites . **Composites Science and Technology**,Vol.63,283,(2003).
- [59] M. Thiruchitrambalam ,A.Alavudeen ,A.Athijayamani, N.Venkateshwaran and A.Elaya Perumal. Improving mechanical properties of banana /kenaf polyester hybrid composites using sodium lauryl sulfate treatment. **Materials Physics and Mechanics**, Vol.18,165,(2009).
- [60] A. Atiqah, M.A. Maleque, M. Jawaid and M. Iqbal. Development of kenaf-glass reinforced unsaturated polyester hybrid composite for structural applications . **Composites: Part B**, Vol.56,68,(2014).
- [61] F. Bensadoun, N.Kchit, C. Billotte, F. Trochu, and E.Ruiz. A Comparative study of dispersion techniques for nanocomposite made with nanoclays and an unsaturated polyester resin. **Journal of Nanomaterials**, Vol.406087,(2011).
- [62] R. Ollier, E. Rodriguez and V.Alvarez. Unsaturated polyester/bentonite nanocomposites: Influence of clay modification on final performance .**Composites: Part A**,Vol.48, 137,(2013).
- [63] V.Morote-Martinez, R.Torregrosa-Coque and J.MiguelMartín-Martí'nez. Addition of unmodified nanoclay to improve the performance of unsaturated polyester resin coating on natural stone. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, Vol.31,154,(2011).
- [64] M. Chieruzzi, A. Miliozzi and J. Kenny. Effects of the nanoparticles on the thermal expansion and mechanical properties of unsaturated polyester/clay nanocomposites. **Composites: Part A**, Vol.45,44,(2013).
- [65] B.Wan Jo, S.Kook Park and D.Keun Kim. Mechanical properties of nano-MMT reinforced polymer composite and polymer concrete. **Construction and Building Materials**, Vol.22,14,(2008).

- [66] D.J. Suh, Y.T. Lim and O.O. Park. The property and formation mechanism of unsaturated polyester-layered silicate nanocomposite depending on the fabrication methods . **Polymer** ,Vol.41,8557,(2000).
- [67] J.A.Aguilar- Garib, V.Garcia-Onofre,U.Ortiz and Zarel Valdez-Nava . Microwave energy for expanding perlite ore. **Journal of Applied Research and Technology**,Vol.11,823,(2013)
- [68] Calciners and dryers in mineral industries - background information for proposed standards, EPA-450/3-85-025a, U. S. Environmental protection agency, research triangle park, NC, October (1985).
- [69] Perlite: US Minerals Yearbook, Volume I: Metals And Minerals, U. S. Department of the Interior, Bureau of Mines, Washington, DC, pp. 765 – 767,(1989).
- [70] Perlite industry source category survey, EPA-450/3-80-005, U. S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, February (1980).
- [71] M.B. Karakoç, R. Demirboğa and İ. Türkmen. Effect of expanded perlite aggregate on cyclic thermal loading of HSC and artificial neural network modeling İ. **Can Scientia Iranica** ,A(1)19,41, (2012).
- [72]Y. Maaloufa , S. Mounir , A. Khabbazi , J. Kettar and A. Khaldoun .Thermal characterization of materials based on clay and granular: Cork or expanded perlite .**Energy Procedia** .Vol.74,1150,(2015).
- [73] V. Khonsari, E. Eslami and Ah. Anvari .Effects of expanded perlite aggregate (EPA) on the mechanical behavior of lightweight concrete . **Proceedings of Fracture Mechanics of Concrete and Concrete Structures**,Vol.7,23,(2010).
- [74] A. Gurhan Celik , A. Mahmut Kilic, and G. Ozgur Cakal .Expanded perlite aggregate characterization for USE as a lightweight construction raw material. **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, Vol.49(2),689,(2013).
- [75] G.Akin Oktem and T.Tincer.A study on the yield stress of perlite-filled high-density polyethylenes. **Journal of Materials Science** .Vol.28 (23),6313, (1993).
- [76] G.Akin-öktem and T. Tincer. Preparation and characterization of perlite-filled high-density polyethylenes. I. Mechanical properties. **Applied polymer**,Vol. 54,1103,(1994).
- [77] G.Akin-öktem and T. Tincer. Preparation and characterization of perlite-filled high-density polyethylenes. II. **Thermal and flow properties** ,Vol. 54, Issue 8,1115,(1994).

- [78] G.Akin-öktem and T. Tincer Preparation and characterization of perlite-filled high-density polyethylenes. III. **Impact properties**, Vol. 55, Issue 7, 1093,(1995).
- [79] R.Sahraeian, S.A. Hashemi, Esfandeh and M.; Ghasemi, .Preparation of nanocomposites based on LDPE/perlite: Mechanical and morphological studies I. **Polymers & Polymer Composites**, Vol.20 Issue 7, 639 (2012).
- [80] G.Akin-öktem, S. Tanrisinibilir and T. Tincer .Study on mechanical properties of perlite-filled gamma-irradiated polypropylene. **Journal of Applied Polymer Science** , Vol.81, 2670,(2001).
- [81] T. Hongyan ,Tagaya and Hideyoki. Dynamic mechanical property and photochemical stability of perlite/PVA and OMMT/PVA nanocomposites. **Journal of Materials Science** , Vol.43 Issue 2, p766 ,(2008).
- [82] K. Verschueren, Handbook of environmental data on organic compounds, Van Nostrand Reinhold Co., New York, NY,(1983).
- [83] K. Meardon, "Revised costs for PET regulatory alternatives",Docket No. A-82-19, Item II-B-90. U. S. EPA, Air Docket Section, Waterside Mall, 401 M Street, SW, Washington, DC, August 20,(1984).
- [84] J.W.S .Hearle, Understanding and control of textile fiber structure. **Journal of Applied Polymer Science – Applied Polymer Symposium**, Vol.47,1,(1991).
- [85] R.W.Cahn, Structure and properties of polymers. **Materials Science and Technology**, Vol. 12,VCH,(1993).
- [86] A.R.Bunsell, Reinforcing fibers in: **Encyclopedia of Applied Physics**, VCH publishers, 343,(1996).
- [87] X.C.HU and H.H.YANG , Polyamide and polyester fibers. **Comprehensive Composite Materials**. Vol. 1, 327, (2000).
- [88] G.T.Davis and H.S.Taylor, Diffusion kinetics of orange II in nylon 66. **Textile Research Journal** , Vol.35,405,(1965).

- [89] H. D. Wagner and A. Lustiger. Optimized toughness of short fiber-based composites: The effect of fiber diameter. **Composites Science and Technology**, Vol. 69,1323, (2009) .
- [90] C. Saujanya and S. Radhakrishnan .Structure development and properties of PET fibre filled PP composites .**Polymer**,Vol.42,4537, (2001).
- [91] M-A .Lopez-Manchado and M. Arroyo .Thermoplastic elastomer based on PP/elastomer blends. **Polymer**,Vol. 42 ,6557,(2001).
- [92] F. Ke , X. Jiang, H. Xu, J. Ji b and Y. Su .Effect of the incorporation of PET fiber on the properties of Ternary nano-CaCO₃/poly(ethylene terephthalate) fiber/polypropylene composites: Increased impact strength and reinforcing mechanism. **Composites Science and Technology**, Vol. 72,574, (2012).
- [93] S.Fu,P.Wu and Z.Han,Tensile strength and rupture energy of hybrid poly(methylvinylsiloxane) composites reinforced with short PET fibers and wollastonite whiskers .**Composites Science and Technology**,Vol. 62,3, (2002).
- [94] F. Teh, T. Liu , L. Wang and C. He. Fracture behaviour of poly(ethylene terephthalate) fiber toughened epoxy composites. **Composites: Part A**, Vol.36,1167,(2005).
- [95] Y.Kondo, K.Miyazaki, K.Takayanagi and K.Sakurai. Surface treatment of PET fiber by EB-irradiation-induced graft polymerization and its effect on adhesion in natural rubber matrix. **European polymer journal**,Vol.44,1567,(2008).
- [96] F.Salhi , M.Salhi. ,« **Etude et optimisation de quelque paramètre, de calorisation des bouteilles en polyéthylène téréphtalate (PET) en fibres de polyester** », Mémoire de Master,Algerie : Université a-mira Béjaïa. 2012. 68p.
- [97] W .Achouri , D.Chibout , A. Khider , « **récupération et la transformation des déchets plastique en PET RET PLAST**», mémoire de fin d'étude, Algérie : institut national spécialisé de la formation professionnelle el hidab , 2011 ,60 p.
- [98] J. C. Tapia-Picazo, J. G. Luna-Bárceñas, A. García-Chávez¹, R. Gonzalez-Nuñez, A. Bonilla-Petriciol and A. Alvarez-Castillo. Polyester fiber production using virgin and recycled PET. **Fibers and Polymers**, Vol.15, No.3,547,(2014).

CHAPITRE DEUX

MATERIAUX UTILISES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Chapitre II Matériaux utilisés et techniques expérimentales

L'objectif de ce chapitre est, en premier lieu, de présenter les matériaux utilisés et d'expliquer la technique expérimentale d'élaboration des composites UPR/fibres PET et UPR/perlite.

Les composites UPR/fibres PET ont été réalisés à des taux variables de fibres (0, 5, 8, 13 et 18pcr (Partie pour Cent Partie de la Résine)) présentant une longueur moyenne de 2-3mm. L'effet de la longueur des fibres PET a été étudié en maintenant les taux à 5 et 8pcr et en faisant varier la longueur des fibres de 2-3mm à 20mm.

Les composites UPR/perlite ont été réalisés en incorporant des taux de de 1 à 5pcr de charge non traitée ayant des granulométries supérieure et inférieure à 50 μ m. Des composites à perlite traitée par l'agent de couplage silane ont aussi été préparés à base de perlite de granulométrie inférieure à 50 μ m. En second lieu, les techniques expérimentales et les conditions de caractérisation des matériaux préparés sont détaillées.

II.1. Matériaux utilisés

II.1.1. Résine polyester insaturé

La résine polyester insaturé utilisée dans cette étude est une résine isophtalique. C'est un produit commercialisé par la firme Exxon Mobil Chemical, vendue industriellement sous forme de mélange peu visqueux (environ 373 mPa.S à 25°C). La résine UPR nous a été fournie par l'entreprise **Maghreb Pipe** de M'sila, spécialisée dans la fabrication de stratifié de résine polyester et de fibre de verre. La résine a été livrée sous forme de prépolymère accéléré c'est-à-dire de formulation liquide contenant entre 30 et 50% massique de monomère insaturé qui est le styrène et de 0,25% en volume d'accélérateur. Le tableau II-1 regroupe l'ensemble des propriétés de la résine polyester insaturé.

Tableau II-1. Caractéristiques générales de la résine polyester insaturé [1].

Propriétés	Unité	Valeur	Méthode
Densité	g/ml	0,908	/
Viscosité Brookfield à 25 °C	mPa.S	373	ASTM D 2196
Couleur	Gardner	0,1	ISO 4630
Teneur en styrène	%	39,5	
Valeur acide	mg KOH/g	15,8	ISO 2114
Temps de gel à 25 °C (0,25 % Co-6% +1.5 % P MEC-50)	min, sec	9' 54''	DIN 16945
Relativité à 25 °C (0,25 % Co-6% +1)	T max °C	182,1	DIN 16945
	T gel - T max	11' 12''	

II.1.2. Système catalytique catalyseur/accélérateur

L'initiateur de la réaction de copolymérisation est le P MEC. La quantité d'initiateur introduite dépend de la température de travail et varie, conformément aux indications des fiches techniques des fournisseurs, de 1 à 1,5 %. L'accélérateur utilisé pour promouvoir la réaction de durcissement de la résine est l'octoate de cobalt.

II.1.3. Fibres PET

La fibre PET utilisée dans ce travail, nous a été fournie par l'entreprise **RET-PLAST**, située dans la région de Mezloug-Sétif- et qui est spécialisée dans le recyclage de bouteilles post-consommation en PET, sous forme de fibre polyester (figure II-1), selon le procédé décrit dans la partie théorique.



Figure II-1. Fibre PET produite par RET-PLAST.

La caractérisation de la fibre PET dans l'entreprise de la **Méditerranéenne des Fils (MediFil)** de Hammam Guergour (Bougaa- Sétif), nous a permis d'avoir les propriétés physiques et mécaniques résumées dans le tableau II-2.

Tableau II-2. Propriétés physiques et mécaniques de la fibre PET.

Propriétés	Valeurs
Densité à 20 °C	1,16
Longueur de coupe (mm)	70,00
Numéro Métrique (Nm)	557,00
Titre (D _{Tex})	18,00
Grosueur (Denier)	16,16
Indice Pressley (Livre/mg)	6,97
Pressley (Livre/ Pouc ²)	73,00
Longueur de rupture (gf/Tex)	37,39
Ténacité Relative (gf/ Denier)	4,00

II.1.4. La perlite

Le nom générique de perlite désigne une roche volcanique siliceuse naturelle. La caractéristique primordiale qui distingue la perlite des autres verres volcaniques, est que lorsqu'elle est chauffée à une température située dans l'intervalle de son intervalle de ramollissement, le produit se dilate de quatre à vingt fois son volume d'origine [2]. La perlite utilisée dans ce travail nous a été fournie sous cette forme expansée et provient de Maghnia (Tlemcen-Sétif). La composition chimique générale de ce minerai est comme suit: **SiO₂** : 71-75, **Al₂O₃** : 12,5-18, **K₂O** : 4-5, **Na₂O** : 2,9-4, **CaO** : 0,5-2, **Fe₂O₃** : 0,5-1,5, **MgO** : 0,1-0,5, en plus d'autres composés présents en faibles concentrations [3]. Les caractéristiques générales de la perlite sont regroupées dans le tableau II-3.

Tableau II-3. Caractéristiques générales de la perlite [3].

Propriétés	Valeur
Couleur	Blanche
Brillance (%)	80-85
Indice de réfraction	1,47
Gravité spécifique (g/cm ³)	2,34
Densité (Kg/m ³)	40-170

II.2. Elaboration de composites à matrice UPR

II.2.1. Composites UPR/fibres PET

Les fibres PET ont été tout d'abord coupées aux longueurs moyennes de 2-3mm puis à 5, 10, 15 et 20mm, afin de préparer des composites avec différents taux et longueurs de renfort fibrillaire. Par la suite, la quantité de résine accélérée est soigneusement pesée de façon à préparer des plaques de composites ayant une épaisseur de 4mm, en utilisant des moules en bois ayant les dimensions (250 x 250) mm².

La résine polyester insaturé accélérée est mélangée doucement dans un récipient métallique. Ensuite, la fibre est ajoutée avec les taux suivants : 5, 8, 13 et 18pcr, pour les dimensions de fibres 2-3 mm et est mélangée aléatoirement à la résine (tableau II-4). Afin de mettre en évidence l'effet de la longueur de la fibre sur les propriétés des composites UPR/fibre PET, des taux de renfort de 5 et 8pcr ont été maintenus constants et la longueur des fibres a été variée de 5, 10, 15 et 20mm (tableau II-5). Une concentration de 1,5pcr de P MEC est ajoutée, en dernier, pour assurer la réticulation de la matrice du composite. Enfin, la formulation, ainsi préparée, est versée dans le moule en bois posé sur une feuille de téflon. La bonne répartition de la formulation liquide sur toute la surface du moule est assurée au moyen d'un ébulleur qui permet à la fois de dégager les inclusions de bulles d'air pouvant être induites lors de l'opération de mélangeage, et d'améliorer l'état de surface de la plaque. Les plaques de résine non chargée et de composites, ainsi élaborées, sont laissées durcir pendant 24h à la température ambiante, puis mises en étuve pendant 16h à 40°C pour une post-cuisson.

Tableau II-4. Composition des formulations UPR/fibres PET à longueur de fibres de 2-3mm

Longueur des fibres	2-3mm				
Taux de fibres (pcr)	0	5	8	13	18

Tableau II-5. Formulations UPR/fibres PET à différentes longueurs de fibres

Taux de fibres (pcr)		Longueur des fibres (mm)			
5	2-3	5	10	15	20
8	2-3	5	10	15	20

II.2.2. Composites UPR/Perlite

II.2.2.1. Tamisage de la perlite

Avant de préparer les composites, on a procédé au tamisage de la perlite en employant des tamis avec différentes tailles de mailles, afin de séparer deux fractions de minerais avec les granulométries suivantes: entre 80 et 50 μm (Perlite $>50 \mu\text{m}$) et inférieure à 50 μm (Perlite $<50 \mu\text{m}$).

II.2.2.2. Traitement de la perlite par l'agent de couplage silane

Le traitement de surface de la perlite par l'agent de couplage silane a été réalisé comme suit. Une solution à 3% massique de vinyltriméthoxysilane (VTMS) est mise sous agitation pendant 15min. Le pH de la solution est ajusté à une valeur de 4 par ajout progressif de l'acide acétique. Après cela, la perlite de granulométrie inférieure à 50 μm est incorporée à la solution et est maintenue sous agitation pendant 24h à la température ambiante. Après filtration, la perlite ainsi traitée est rincée à l'eau distillée, puis mise à sécher à l'air libre pendant 48h.



Figure II-2. Montage du traitement de surface de la perlite.

La quantité de résine polyester insaturé accélérée est soigneusement pesée de façon à préparer des plaques de composites ayant une épaisseur moyenne de 4 mm, et ce en utilisant les mêmes moules en bois que précédemment.

La résine polyester insaturé accélérée est mélangée aléatoirement dans un récipient métallique. La perlite, des deux granulométries, non traitée et traitée en surface et étuvée à 50°C pendant 24 heures, est ajoutée selon les taux suivants 1, 2, 3, 4 et 5pcr (tableau II-6). Enfin, une concentration de 1,5pcr de P MEC est ajoutée pour assurer la réticulation de la matrice du composite. Les différentes formulations, ainsi préparées, sont versées sur une feuille de téflon sur laquelle est déposé le moule en bois. Un ébulleur est utilisé pour assurer la bonne répartition de la formulation liquide sur toute la surface du moule et dégager les éventuelles bulles d'airs formées lors de l'opération de mélangeage des composites. Les plaques des trois types de composites sont durcies pendant 24h à la température ambiante puis mises en étuve pendant 16h à 40°C pour subir une post-cuisson.

Tableau II-6. Compositions des formulations UPR/Perlite

UPR/Perlite	Taux de perlite (pcr)					
	0	1	2	3	4	5
Perlite >50µm	0	1	2	3	4	5
Perlite <50µm	0	1	2	3	4	5
Perlite <50µm traitée	0	1	2	3	4	5

II.3. Techniques expérimentales

II.3.1. Préparation des échantillons et essais de caractérisation

A partir des plaques obtenues de la résine pure et des composites UPR/fibres PET et UPR/Perlite, les éprouvettes rectangulaires destinées aux essais mécaniques sont usinées aux cotes désirées à l'aide d'une coupeuse diamantée. Afin de limiter l'échauffement lié à l'usinage, des vitesses d'avance et des profondeurs de passe modérées sont adoptées. Ce protocole permet d'obtenir des éprouvettes présentant un très bon aspect de surface, paramètre déterminant pour réaliser des essais mécaniques corrects. Les composites réalisés ont été soumis à différents essais de caractérisation, notamment :

1. L'analyse structurale par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF);
2. Les essais mécaniques de traction, de choc et de flexion (UPR/Perlite);
3. Les mesures de densité ;
4. La caractérisation viscoélastique par l'analyse mécanique dynamique (DMA);
5. Les caractérisations thermiques par les analyses calorimétrique différentielle à balayage (DSC) et thermogravimétrique (ATG);
6. Les observations morphologiques par la microscopie électronique à balayage (MEB);

II.3.2. Analyse structurale par la spectroscopie IRTF

L'étude structurale par spectrophotométrie infrarouge a pour but de mettre en évidence l'existence d'interactions entre la matrice et les renforts ajoutés. Le minerai de perlite et les fibres PET ont été analysés sous forme de pastilles préparées selon les compositions suivantes : 3% de perlite (ou de fibres PET) et 97% de bromure de potassium (KBr) (nombre de scan: 10). Les spectres IRTF de la résine polyester et des composites ont été obtenus sur des films très fins (nombre de scan: 5). Les spectres infrarouge ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre du type Perkin Elmer sur un domaine de nombre d'ondes s'étalant de 4000 à 500 cm^{-1} , en utilisant une résolution égale à 2 cm^{-1} .

II.3.3. Essais mécaniques

II.3.3.1. Essai de traction

L'essai de traction a été effectué sur des éprouvettes rectangulaires ayant les dimensions (115x10x4) mm^3 . Les éprouvettes ont été testées sur une machine du type dynamomètre DT-W -20KN à une vitesse de déplacement de 2mm/min et en considérant une longueur initiale entre les appuis L_0 de 50mm. Les caractéristiques en traction, notamment, la contrainte à la

rupture σ_r et la déformation à la rupture ε_r ont été évaluées à partir des courbes contraintes/allongement obtenues.

La contrainte à la rupture exprime la charge de traction par unité de surface supportée par l'éprouvette à l'instant de sa rupture. Elle est donnée par l'expression suivante:

$$\sigma_r = F/S \quad (\text{N/m}^2) \quad (\text{II-1})$$

F: Charge de traction supportée par l'éprouvette (N) ;

S: Section initiale (m^2).

La déformation à la rupture est calculée par l'équation suivante:

$$\varepsilon_r = \Delta L/L_0 \quad (\%) \quad (\text{II-2})$$

ΔL : Allongement;

L_0 : Longueur initiale de l'éprouvette ;

II.3.3.2. Essai de résistance au choc

L'essai de résistance au choc résulte de l'application d'une sollicitation mécanique à grande vitesse de percussion et avec une énergie élevée, engendrant la rupture d'une éprouvette en une fraction de seconde. Il permet de déduire dans des conditions expérimentales données, la fragilité ou la ductilité d'un matériau. L'essai a été réalisé sur un appareil du type Resil Impactor, sur des éprouvettes non entaillées, ayant les dimensions $(65 \times 15 \times 4) \text{mm}^3$. Le choc est donné au centre de l'éprouvette au moyen d'un marteau de 7,5 Kg. L'énergie de fracture ou résilience a_n est calculée, pour les barreaux lisses selon l'équation suivante :

$$a_n = \frac{A_n}{e.l} \quad (\text{II-3})$$

A_n est l'énergie cinétique en joule absorbée par l'éprouvette au moment de l'impact alors que l et e sont, respectivement, la largeur et l'épaisseur de l'éprouvette.

II.3.3.3. Essai de flexion

L'essai de flexion a été effectué sur des éprouvettes ayant les dimensions $(80 \times 15 \times 4) \text{mm}^3$ de la matrice UPR non chargée et des différents composites élaborés et ce selon la norme AFNOR NFT 57-105. L'écartement D entre les deux points d'appui de l'éprouvette est de 60mm alors que la vitesse de la traverse mobile est de 2mm/min.

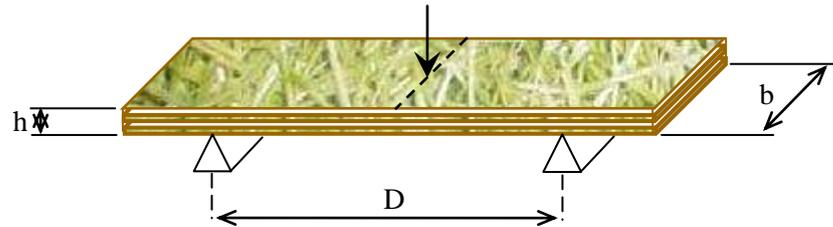


Figure II- 3. Eprouvette et essai de flexion.

II.3.4. Mesure de la densité des composites

Les mesures de la densité (d) ont été effectuées, sur des fragments de la résine et des composites, en utilisant un appareil balance du type Ohaus, selon la norme ISO 1183, méthode A, conçue pour les matériaux possédant une densité supérieure à 1. La réalisation de l'essai a consisté aux étapes suivantes :

- 1- Préparer le pycnomètre
- 2- Tarer la balance
- 3- Prendre un échantillon dont le poids varie de 1 à 5g
- 4- Mettre l'échantillon sur la corbeille, et enregistrer la masse w_a
- 5- Tarer la balance à nouveau puis immerger l'échantillon dans le liquide d'immersion
- 6- Enregistrer la masse volumique selon la formule suivante [4]:

$$d = \frac{w_a \cdot \rho(fl)}{w_a - wfl} + 0.0012 \text{ g/cm}^3 \quad (\text{II-4})$$

Où :

$\rho(fl)$: masse volumique du liquide d'immersion exprimée en g/cm^3 (dans notre cas c'est l'eau $\rho(fl)=1\text{g/cm}^3$)

w_a : poids de l'échantillon dans l'air, exprimé en g

wfl : valeur absolue de la poussée hydrostatique, exprimé en g

$0,0012 \text{ g/cm}^3$ = masse volumique de l'air dans les conditions normales

II.3.5. Analyse mécanique dynamique DMA

Les propriétés viscoélastiques de la résine UPR pure et des matériaux composites UPR/fibres PET et UPR/perlite ont été étudiées en utilisant un appareil analyzer DMA Q-800 TA du type TA instruments. Les essais ont été effectués à une fréquence de 1Hz, une

amplitude de 10 μ m, une vitesse de chauffe de 5°C/min et sur un domaine de températures allant de -50 à 180°C. Les échantillons analysés sont rectangulaires et ont les dimensions (35x10x4) mm³. Les essais ont été réalisés sous atmosphère d'azote (débit: 50 ml/ min).

II.3.6. Caractérisations thermiques

II.3.6.1. Analyse calorimétrique différentielle DSC

L'étude par DSC a été effectuée grâce à un appareil de type TA Q-100 (TA instruments). Des échantillons pesant entre 5 et 10mg ont été placés dans un creuset en aluminium, scellés puis placés dans le four où ils ont subi le programme en trois étapes qui suit : chauffage de 25 à 250°C à une vitesse de 10°C /min, maintien à cette dernière température pendant 2min, refroidissement jusqu'à 25°C et enfin chauffage jusqu'à 250°C. Les essais ont été réalisés dans un environnement d'azote.

II.3.6.2. Analyse thermogravimétrique ATG

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse thermique permettant de mesurer la quantité et la vitesse de variation de masse d'un échantillon en fonction de la température et du temps. Elle permet d'évaluer la perte de masse ou les variations de phase lorsque le matériau se décompose, se déshydrate ou s'oxyde. L'appareil utilisé est un analyseur thermogravimétrique de type TA Q-500 (TA instruments). Un balayage de gaz inerte est assuré dans le compartiment balance avec un débit de 100ml/min, afin de protéger le mécanisme effectuant les pesées de tout risque d'oxydation. Dans cette étude, les mesures ont été réalisées selon un balayage en température allant de l'ambiante jusqu'à 600°C et effectué à une vitesse de 10°C/min.

II.3.7. Microscopie électronique à balayage MEB

Les observations morphologiques des surfaces fracturées des échantillons des composites ont été faites par un microscope électronique à balayage de marque Hitachi S3000N. Les échantillons ont été placés dans de l'azote liquide, fracturés puis métallisés par une couche conductrice en or déposée au moyen d'un métalliseur de marque Balzers SCD 004. Lors de l'observation, des micrographies sont enregistrées à différentes magnitudes.

II.4. Références bibliographiques

- [1] Fiche technique de la résine (Résine polyester isophtalique) fournie par l'entreprise Maghreb Pipe, Msila-Algérie.
- [2] Calciners and dryers in Mineral industries - Background information for proposed standards, EPA-450/3-85-025a, U. S. Environmental protection agency, research triangle park, NC, October (1985).
- [3] Fiche technique de la perlite, Tlemcen, maghnia.
- [4] M.Chieruzzi,A.Miliozzi and J.Kenny, Effects of the nanoparticles on the thermal expansion and mechanical properties of unsaturated polyester/clay nanocomposites. **Composites: Part A**, Vol.45,44,(2013).

CHAPITRE TROIS

CARACTERISATIONS DES COMPOSITES UPR/FIBRES PET

Chapitre III Caractérisations des composites UPR/fibres PET

Les résultats obtenus à partir des différents tests effectués sur les composites UPR/fibres PET sont présentés et discutés dans ce chapitre. L'évolution des caractéristiques mécaniques, viscoélastiques, thermiques et morphologiques des composites est exprimée en fonction du taux et de la longueur des fibres PET.

III.1. Caractérisation des composites UPR/fibres PET par analyse IRTF

Le spectre IRTF de la fibre PET est représenté par la figure III-1. Il révèle les vibrations d'élongation des groupements hydroxyyles entre 3600 et 3200 cm^{-1} ainsi que celles des CH aromatiques entre 3080 et 3000 cm^{-1} et symétrique et asymétrique des C-H du groupement $-\text{CH}_2$ aliphatiques à 2970 et 2830 cm^{-1} . D'autre part, on observe aussi une forte bande vers 1720 cm^{-1} caractéristique du groupement carbonyle du PET et les bandes de vibration du cycle aromatique vers 1577, 1504 et 1470 cm^{-1} . La bande se trouvant à 1050 cm^{-1} est assignée à la vibration de déformation de la liaison C-O du polyester [1].

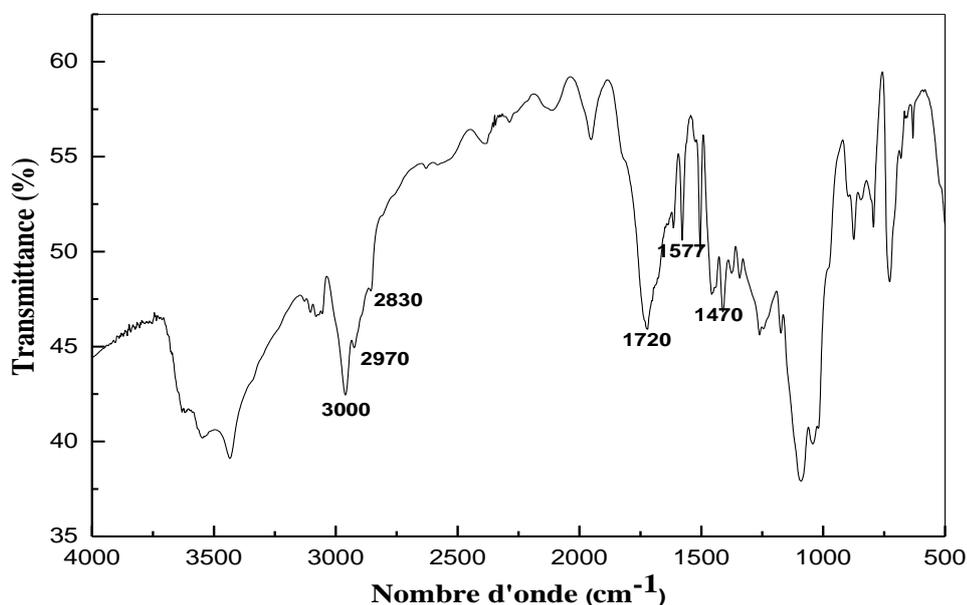


Figure III-1. Spectre IRTF de la fibre PET.

Le spectre IRTF de la résine polyester insaturé, représenté par la figure III-2, montre un large massif caractéristique des vibrations d'élongation des groupements hydroxyyles entre 3600 et 3200 cm^{-1} . Les vibrations d'élongation des CH aromatiques sont observées entre 3090 et 3000 cm^{-1} , alors que celles des CH aliphatiques sont détectées entre 2990 et 2850 cm^{-1} , approximativement. D'autre part, une forte bande est observée vers 1720 cm^{-1} et est caractéristique du groupement carbonyle du polyester alors que les bandes de vibrations du cycle aromatique sont repérées vers 1600, 1504 et 1470 cm^{-1} . La région comprise entre 1400 et 1000 cm^{-1} est particulièrement complexe car elle est riche en bandes et contient la vibration de déformation de la liaison C-O du polyester [1].

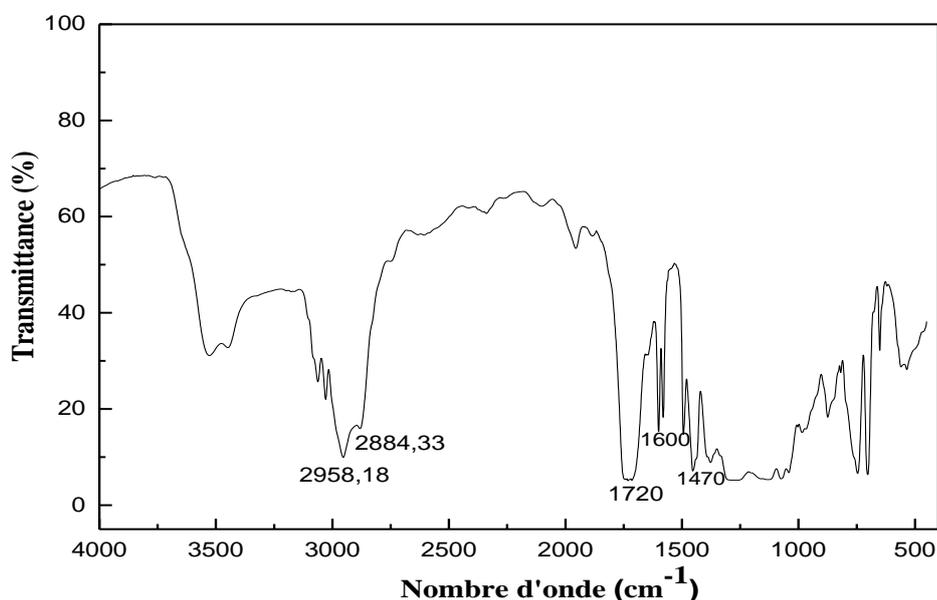


Figure III-2. Spectre IRTF de la résine polyester insaturé.

Le spectre IRTF du composite à 5pcr de fibres PET ayant une longueur moyenne entre 2 et 3mm est reporté sur la figure III-3. Il est parfaitement identique à ceux de la fibre PET et de la résine polyester insaturé car il s'agit de la même structure chimique. La similitude de structure de la matrice UPR et la fibre PET permet d'anticiper l'existence d'interactions favorables à une bonne adhésion entre les deux constituants du composite, sans qu'il y ait nécessité d'un quelconque traitement des fibres.

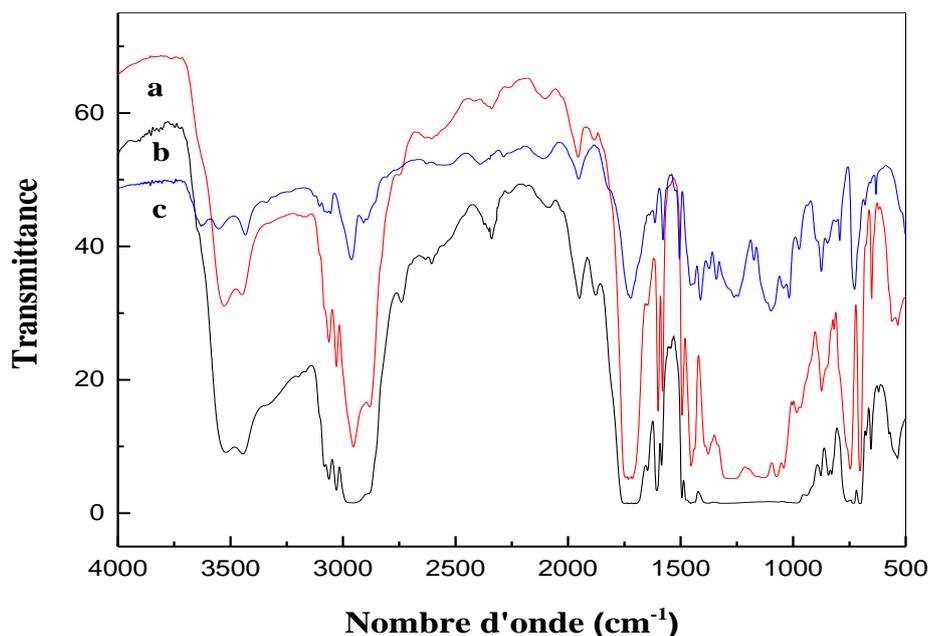


Figure III-3. Spectres IRTF de: a) UPR, b) composite UPR/fibres PET (5pcr de fibres PET de longueur comprise entre 2-3mm), c) fibre PET.

III.2. Propriétés mécaniques des composites UPR/fibres PET

Les propriétés mécaniques en traction et au choc des composites UPR/fibres PET ont été évaluées en fonction du taux et de la longueur des fibres.

III.2.1. Résultats de l'essai de traction

Les variations des caractéristiques en traction, notamment, la contrainte et la déformation à la rupture, en fonction du taux de fibres ayant une longueur de 2-3 mm puis en fonction de la longueur des fibres avec des taux fixés à 5 et à 8pcr sont représentées par les figures III-4 à III-7.

a) Effet du taux de fibres

D'après la figure III-4, donnant les variations de la contrainte à la rupture en fonction du taux de fibres, nous avons noté une augmentation notable de la contrainte à la rupture pour les composites renforcés avec 5 et 8pcr de fibres de PET, suivie d'une diminution pour les taux les plus élevés, notamment 13 et 18pcr. Lorsque les fibres sont présentes en faibles taux, elles sont bien dispersées dans la matrice UPR ce qui procure une plus grande surface de contact matrice/fibre et de plus fortes interactions, assurant ainsi un meilleur transfert de contraintes entre les deux phases du composite [2-5].

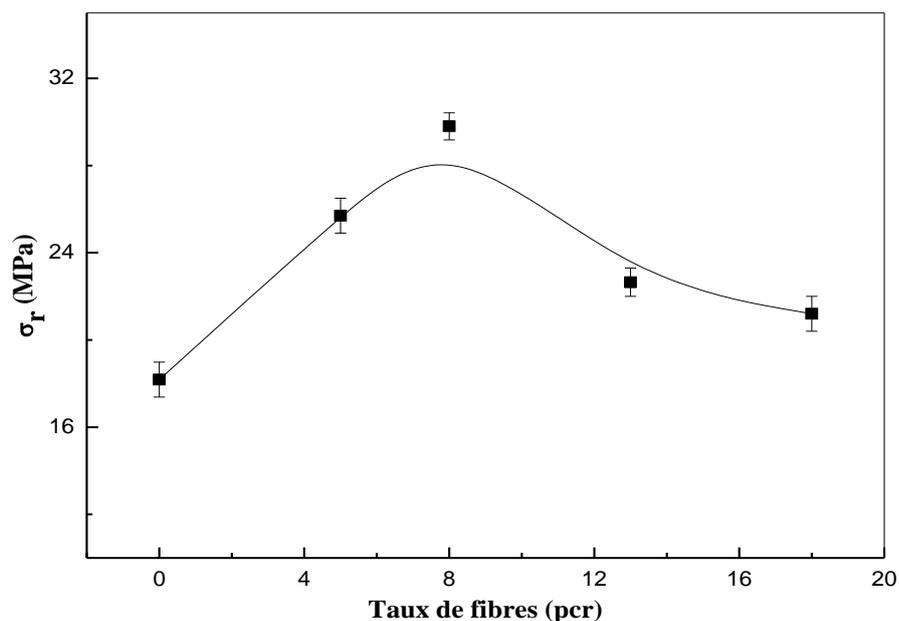


Figure III-4. Variations de la contrainte à la rupture des composites UPR/fibres PET (2-3mm) en fonction du taux de fibres.

Cependant, lorsque les fibres PET sont introduites à des concentrations plus élevées, elles ont tendance à s'agglomérer parce que les interactions fibre/fibre sont favorisées. En raison du manque de mouillabilité des fibres par la matrice, des défauts apparaissent dans le matériau et sont responsables d'un mauvais transfert de contrainte et de la rupture fragile des composites, comme le montre la figure III-5. En effet, nous avons constaté une augmentation significative de la déformation à la rupture d'une valeur de 0,94% pour la résine UPR non chargée, à 2,78%, 2,10% et 2,23% pour les composites renforcés par 5, 8 et 13pcr, respectivement. Ensuite, une diminution de la déformation à la rupture est notée pour le composite contenant 18pcr de fibres PET. Néanmoins, il semble utile de mentionner que, malgré que les propriétés en traction du composite renforcé par 18pcr de fibres PET ont diminué relativement à celles des composites aux taux inférieurs de renfort, elles restent supérieures à celles de la matrice non chargée. Ceci met en évidence la contribution significative des interactions entre les deux polyesters à augmenter la résistance mécanique des systèmes UPR/fibres PET. L'importante ténacité des composites est ainsi attribuée à la compatibilité entre la résine UPR et les fibres PET, provenant de l'existence de groupes ester polaires dans la structure chimique des deux polymères; cette compatibilité devrait favoriser l'adhésion interfaciale entre les surfaces des fibres PET et de la matrice UPR.

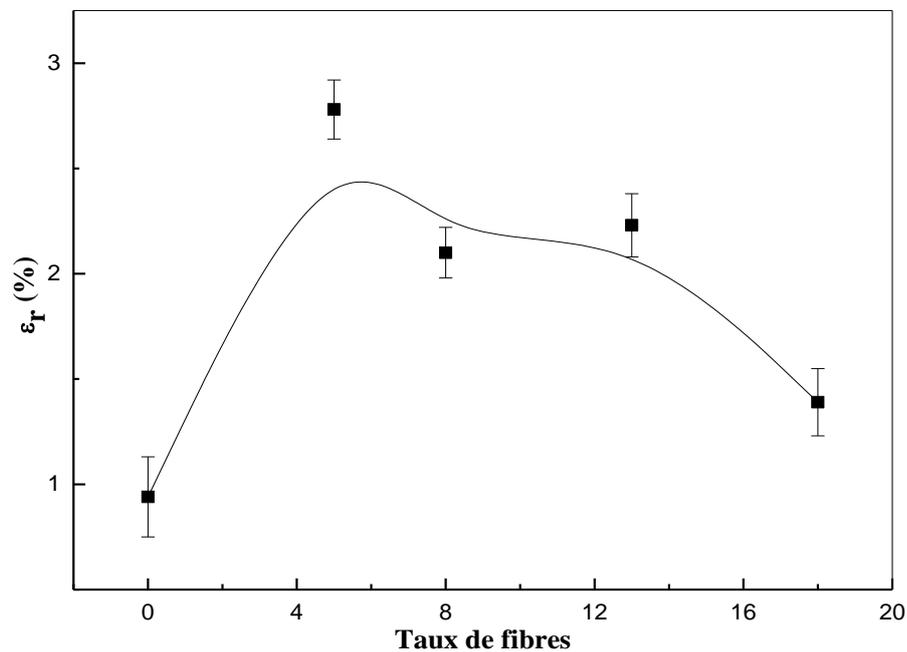


Figure III-5. Variations de la déformation à la rupture des composites UPR/fibres PET (2-3mm) en fonction du taux de fibres.

b) Effets de la longueur des fibres

Selon les figures III-6 et III-7 donnant les variations de la contrainte et de la déformation à la rupture en fonction de la longueur des fibres PET pour les taux de renfort fixés à 5 et 8pcr, nous avons noté une augmentation pour les composites ayant des longueurs de fibres de 2-3mm et 5mm par rapport à la matrice pure, suivie d'une diminution pour les composites renforcés par des fibres plus longues. Ceci est attribué au fait que les fibres sont d'autant mieux orientées dans la matrice liquide qu'elles sont plus courtes. Aussi, plus les fibres sont longues, plus elles deviennent flexibles et plus la probabilité qu'elles puissent se replier et s'enrouler sur elles-mêmes est grande. Ces faits sont responsables de l'apparition de microvides montrant une mauvaise imprégnation par la résine et formant de sites de concentration locale de contraintes. Tous ces défauts constituent des points faibles au sein des composites et sont à l'origine de la diminution de la contrainte et la déformation à la rupture. Cependant, la proportion de défauts dans le cas de composites à fibres courtes est plus faible, car une meilleure imprégnation de la fibre par la résine est assurée par suite à leur bonne dispersion dans la matrice. Pour cela, la contrainte et la déformation à la rupture des

composites à fibres PET ayant une longueur entre 2 et 3mm sont plus élevées que celles des composites à fibres plus longues. Par ailleurs, il a également été rapporté que les fibres longues peuvent conférer un comportement plastique aux composites, ce qui se traduit par une diminution de la résistance à la traction. Mais les défauts dus à un mauvais mouillage des fibres étaient responsables de la diminution de l'allongement à la rupture [6].

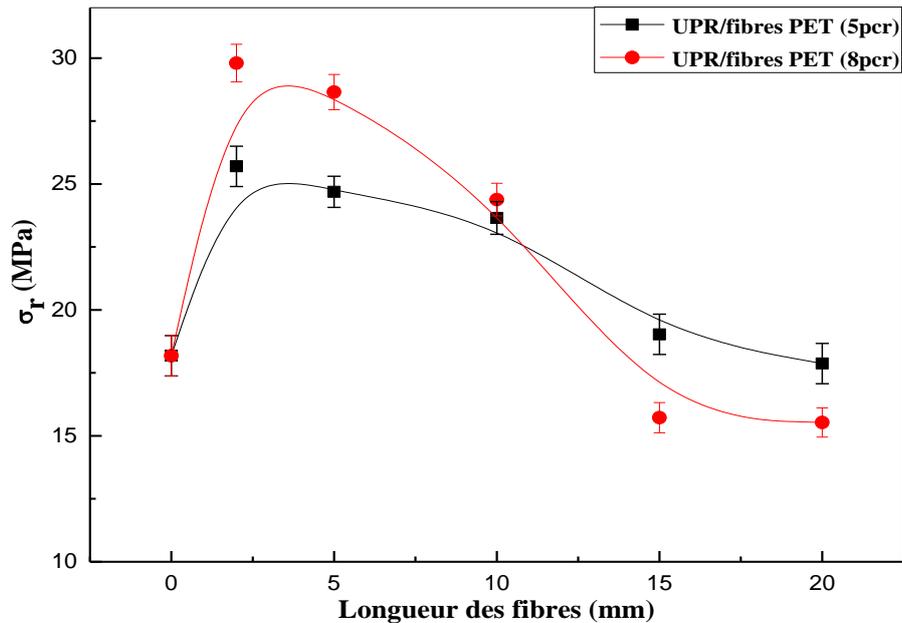


Figure III-6. Variations de la contrainte à la rupture des composites UPR/fibres PET en fonction de la longueur des fibres.

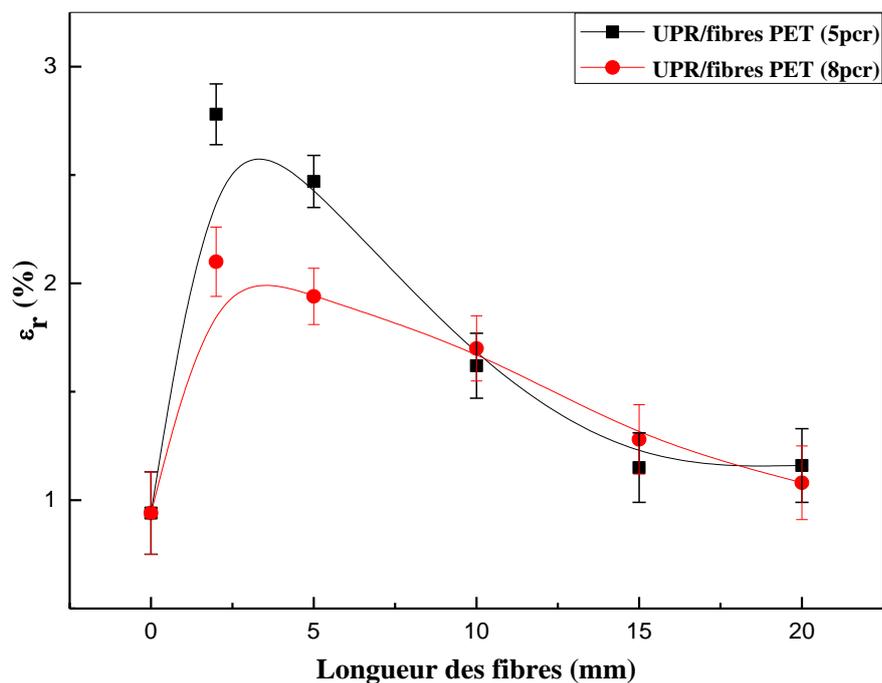


Figure III-7. Variations de la déformation à la rupture des composites UPR/fibres PET en fonction de la longueur des fibres.

III.2.2. Résultats de l'essai de choc

Les variations de la résistance au choc Izod sans entaille, des composites UPR/fibres PET en fonction du taux de fibres présentant une longueur de 2 à 3mm puis en fonction de la longueur des fibres pour les taux de 5 et 8pcr sont représentées par les figures III-8 et III-9.

a) Effets du taux de fibres

La figure III-8 donnant les variations de la résistance au choc des composites UPR/fibres PET en fonction du taux de fibres montre que la résilience varie peu avec l'ajout des fibres PET et met en évidence une faible augmentation pour le taux de 8pcr suivie d'une diminution lorsque la teneur en fibres augmente. Ceci semble suggérer que les composites présentent différentes dispersions dépendamment des taux de fibres incorporés et que lorsque celui-ci atteint 8pcr, la distribution du renfort au sein de la matrice devient optimale.

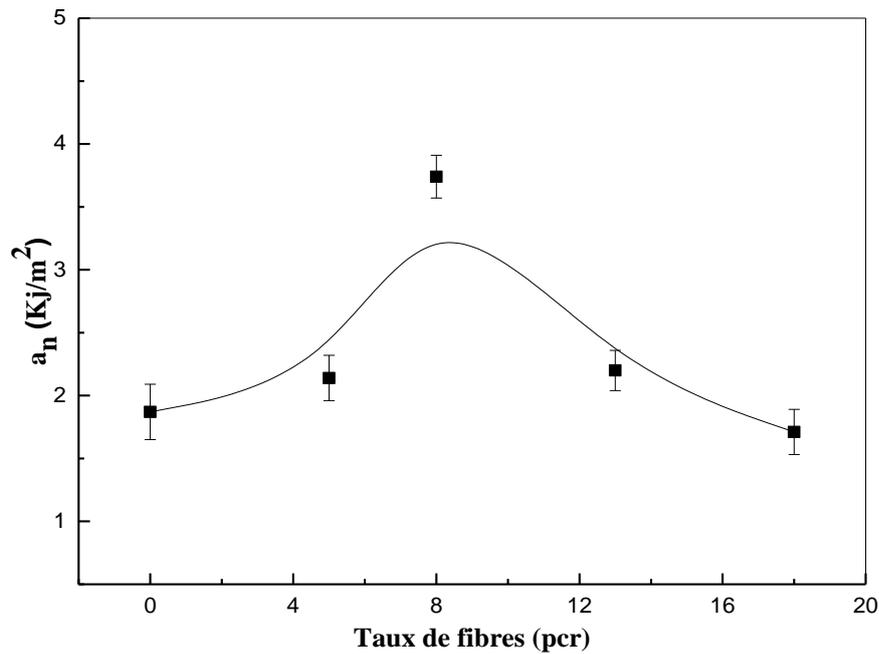


Figure III-8. Variations de la résilience des composites UPR/fibres PET (2-3mm) en fonction du taux de fibres.

b) Effets de la longueur des fibres sur la résilience des composites

L'effet de la longueur des fibres sur la résilience des composites est représenté par la figure III-9. De même que pour les variations de la résistance à la traction, les composites renforcés par des fibres PET ayant une longueur inférieure à 5 et 10mm montrent une meilleure résistance au choc. Les enchevêtrements des fibres et leur mauvaise dispersion quand leur longueur augmente, induit une mauvaise imprégnation par la résine ce qui résulte en la formation de microvides. En raison de ces inconvénients, le transfert de contraintes d'une phase à une autre n'est plus assuré, diminuant ainsi la résilience des composites. Par ailleurs, la faible résilience des composites à fibres plus longues peut être également due au fait que ces dernières leur confèrent une plus grande flexibilité relativement aux composites à fibres courtes.

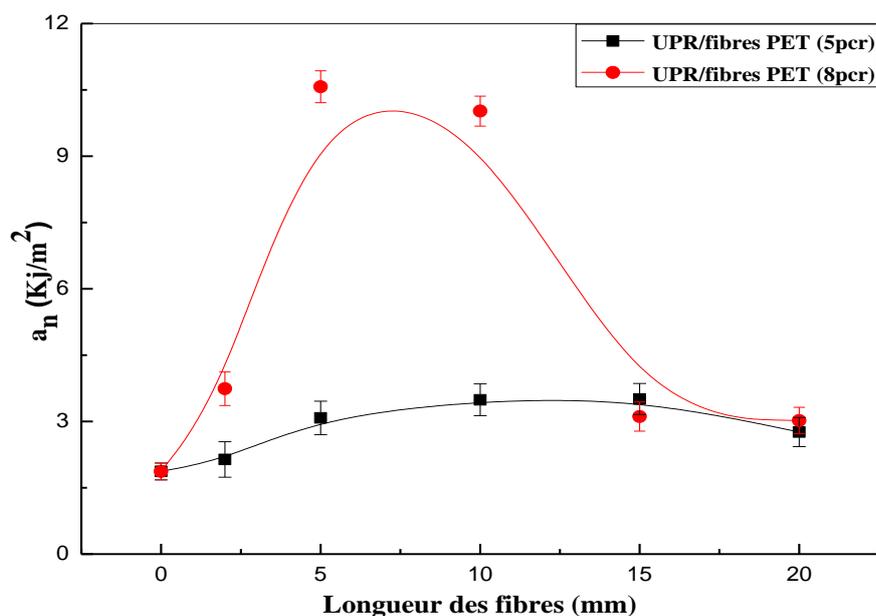


Figure III-9. Variations de la résilience des composites UPR/fibres PET en fonction de la longueur des fibres.

III.3. Mesure des densités des composites UPR/fibres PET

Les variations de la densité des composites UPR/fibres PET en fonction du taux de fibres de longueur moyenne comprise entre 2 et 3 mm sont reportées dans la figure III-10. La faible densité de la fibre PET (1,16) n'a pas induit de variations notables sur la densité de la résine (1,18) et a permis d'élaborer des composites ayant des densités très voisines de celle de la matrice. Ainsi, en augmentant le taux de fibres de 5, 8, 13 et 18pcr, les densités des composites ont été de 1,18, 1,17, 1,22 et 1,20, respectivement. Ceci constitue un avantage en faveur du composite UPR/fibres PET, étant donné que la légèreté est aussi un atout très recherché après la promotion des performances d'un matériau.

Les valeurs théoriques des densités des composites UPR/fibres PET ont été aussi évaluées en utilisant la règle d'additivité des mélanges (ROM) dont la formule est donnée par l'équation suivante [7]:

$$d = f_m \rho_m + f_f \rho_f \quad (\text{III.1})$$

où d , ρ_f et ρ_m sont, respectivement, les densités du composite, de la fibre et de la matrice et f_m et f_f représentent les fractions massiques de la matrice et de la fibre, respectivement, dans le composite.

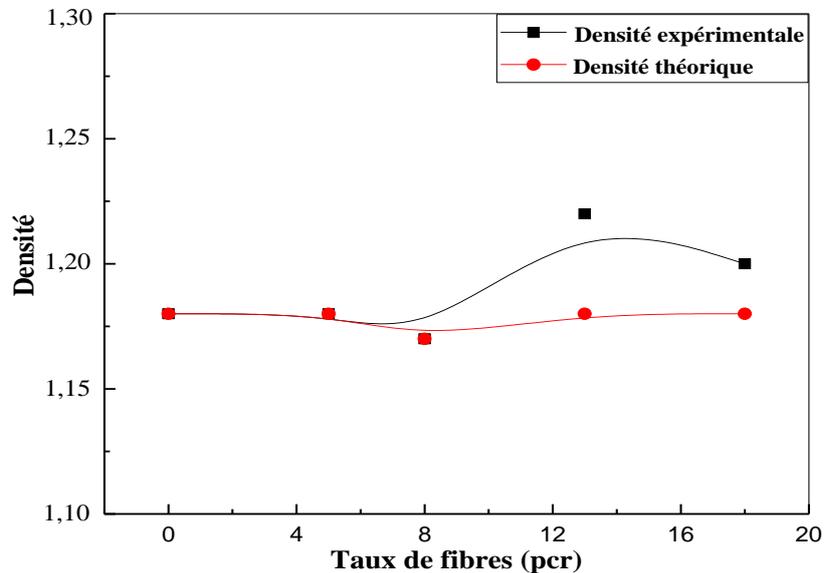


Figure III-10. Variations de la densité des composites UPR/fibres PET en fonction du taux de fibres.

D'une manière générale, les valeurs des densités obtenues expérimentalement sont en parfait accord avec celles évaluées par la loi d'additivité, malgré le fait que les composites à 13 et 18 pcr de fibres PET présentent des densités légèrement supérieures à celles prévues théoriquement.

Par ailleurs, la figure III-11, donnant les variations de la densité des composites à 5 et 8 pcr de fibres PET en fonction de la longueur des fibres, montre que l'effet de ce paramètre semble aussi important. Ainsi, pour des longueurs inférieures à 10 mm, la densité augmente légèrement puis diminue à nouveau pour les longueurs supérieures à cause de la difficulté de dispersion des fibres et de l'agitation qui a induit des bulles d'air dans les échantillons.

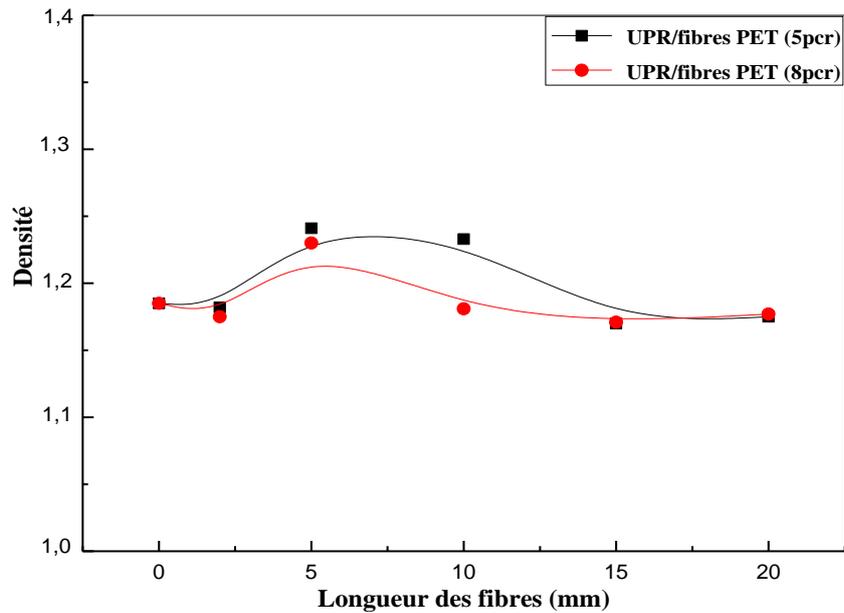


Figure III-11. Variations de la densité des composites UPR/fibres PET en fonction de la longueur des fibres.

Dans le but de rendre compte des faibles variations de la densité de la résine UPR après l'incorporation des fibres PET, nous avons observé celles-ci par microscopie électronique. La micrographie donnée par la figure III-12 montre que la fibre PET présente une surface lisse et une forme cylindrique creuse. Le diamètre moyen des fibres est compris entre 60-70 μm .

La structure creuse des fibres PET leur confère une faible densité ce qui permet la conception de matériaux composites légers pouvant trouver des nombreuses applications. Cette observation confirme les mesures de la densité qui ont montré que même à un taux élevé en fibres PET, la densité du composite reste constante et comparable à celle de résine UPR pure.

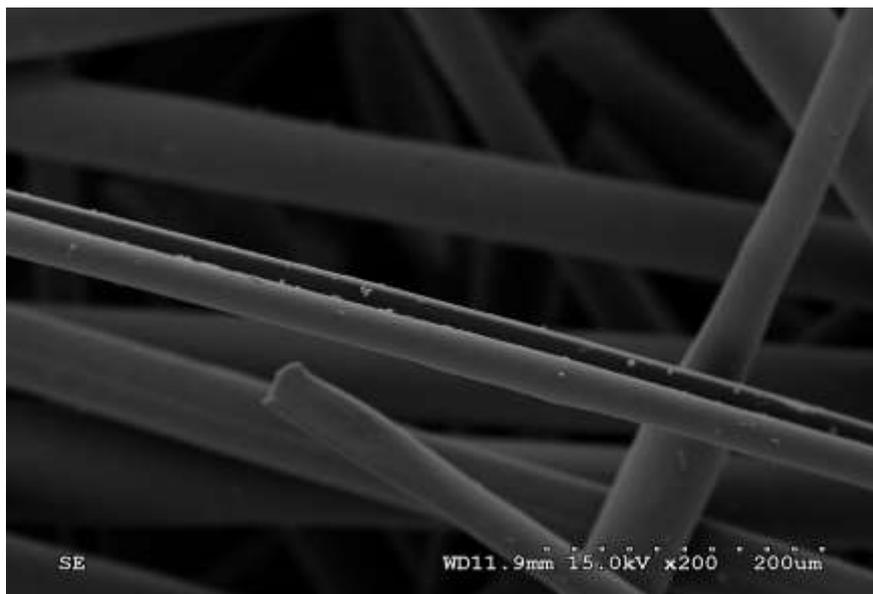


Figure III-12. Micrographie électronique des fibres PET

III.4. Propriétés viscoélastiques des composites UPR/fibres PET

La caractérisation des propriétés viscoélastiques de la résine non chargée et des composites UPR/fibres PET a permis d'évaluer le module de conservation E' et le module et le facteur de perte, respectivement E'' et $\tan \delta$. L'évaluation du module de conservation permet de quantifier la réponse élastique du matériau, alors que le facteur de perte $\tan \delta$ indique la pondération entre la phase élastique et la phase visqueuse dans un polymère [8].

III.4.1. Effets du taux de fibres

Les variations du module de conservation E' de la résine UPR et des composites UPR/fibres PET formulés à partir des fibres ayant une longueur moyenne comprise entre de 2 et 3mm sont représentées par la figure III-13. Les thermogrammes de la résine UPR et des composites montrent des allures similaires exhibant, pour les plus faibles températures, le domaine vitreux le long duquel le module E' ne varie pas en fonction de la température. Ensuite, la transition vitreuse de la résine UPR survient et est indiquée par la forte diminution du module de conservation. Enfin, les thermogrammes montrent la zone caractéristique du comportement caoutchoutique où les matériaux présentent des modules constants.

Après l'addition des fibres PET, on a constaté que le module de conservation augmente. Cette augmentation est principalement attribuée à la compatibilité entre les deux phases, ce qui assure une surface de contact favorable à un meilleur transfert de contraintes fibres/matrice. Aux basses températures, nous observons que plus le taux de fibres PET augmente, plus le module de conservation est plus élevé. Ainsi, le module du composite à

18pcr de fibres PET est supérieur à ceux des deux autres composites étudiés, du fait de l'augmentation de la rigidité avec le taux de fibres. Cependant, en approchant la transition vitreuse, plus la concentration en fibres augmente, plus le module de conservation diminue. Ce fait est probablement attribué à l'augmentation de la flexibilité des fibres PET, après avoir atteint leur température de transition vitreuse (T_g). Par conséquent, l'addition de 5-8pcr de fibres PET améliore les propriétés du composite en raison des interactions favorables et de la bonne dispersion des fibres au sein de la matrice. Or, dans la région caractéristique du comportement caoutchoutique, le module de conservation le plus élevé correspond au composite contenant le plus faible taux de fibres (5pcr).

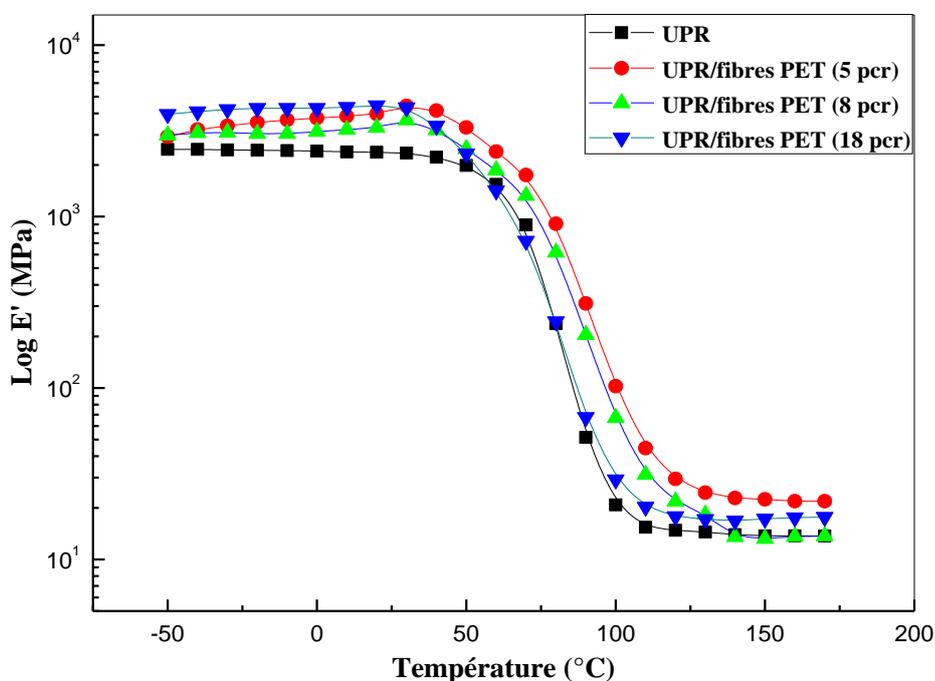


Figure III-13. Variations du module de conservation de la résine UPR et des composites UPR/fibres PET en fonction de la température et du taux de fibres (2-3mm).

La figure III-14 montre les variations du facteur de perte $\tan \delta$ en fonction de la température pour la résine UPR et les composites UPR/fibres PET (2 à 3mm). L'existence de maximum dans les courbes de $\tan \delta$ implique l'occurrence de relaxation structurale dans les composites. Dans notre cas, la principale relaxation structurale se rapporte à la transition vitreuse de la matrice et sa température T_g est prise soit lors de la chute du module de conservation soit, plus exactement, à la température au maximum du pic de $\tan \delta$. Selon les variations illustrées par la figure III-14, la valeur de T_g de la résine UPR pure est d'environ

91°C. Les courbes de $\tan \delta$ des composites révèlent une seule relaxation structurale due à la résine UPR. L'addition de 5 et 8 pcr de fibres PET augmente la valeur de T_g de la résine UPR dans les composites à 102 et 97°C, respectivement. Cela ne peut être attribué qu'aux fortes interactions liant la matrice aux fibres PET et qui limitent la mobilité des segments de chaînes de la résine UPR. Ces résultats s'accordent avec ceux trouvés par Chieruzzi et al. [9] en étudiant les nanocomposites UPR/montmorillonite (MMT). Ces auteurs ont attribué l'augmentation de la T_g de la résine UPR à la bonne adhésion de l'argile à la matrice. Par ailleurs, Roman et al. [10] ont également conclu une augmentation de la T_g lors de la caractérisation des nanocomposites époxy/MMT, mais ils l'ont expliqué comme étant dû à une densité de réticulation plus élevée de la matrice en présence de l'argile. Lorsque la teneur en fibres augmente jusqu'à 18 pcr, la T_g de la résine diminue et une valeur de l'ordre de 88°C est observée. Cette diminution pourrait être attribuée soit à une plus faible densité de réticulation soit à l'effet plastifiant provoqué par l'incorporation d'une forte teneur des fibres PET flexibles [11]. Les valeurs des T_g de la résine UPR pure et dans les composites UPR/fibres PET sont reportées dans le tableau III-1.

En outre, la figure III-14 montre qu'une seconde faible relaxation structurale apparaît dans tous les composites UPR/fibres PET à environ 50°C et qui s'intensifie avec l'augmentation de la teneur en fibres PET. Cette deuxième relaxation structurale peut être attribuée à la création de nouvelles interactions résine-fibres PET qui semble être responsable de l'effet plastifiant mentionné ci-dessus.

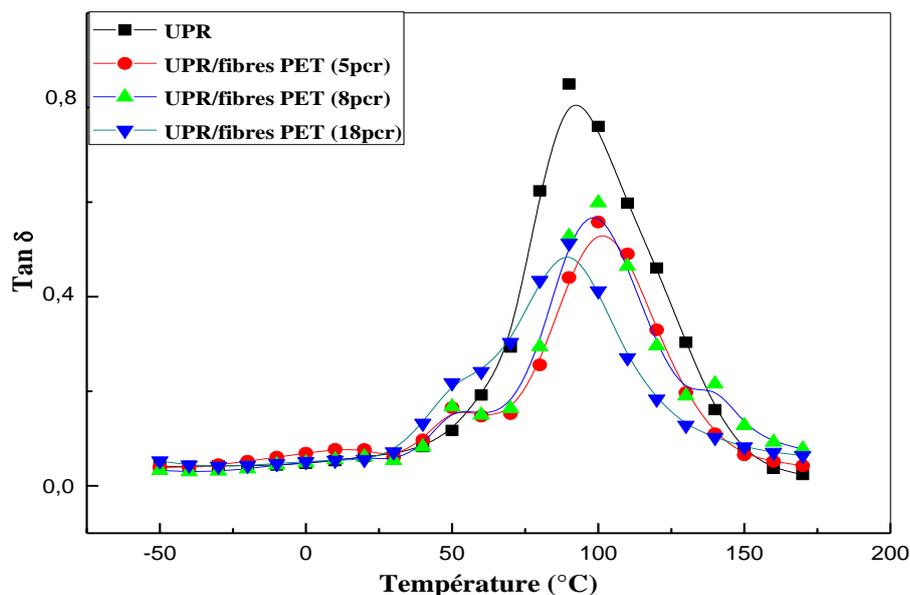


Figure III-14. Variations du facteur de perte $\tan \delta$ de la résine UPR et des composites UPR/fibres PET en fonction de la température et du taux de fibres (2-3mm)

Les valeurs de T_g des composites UPR/fibres PET ont également été estimées en faisant appel à l'équation de Fox [12], qui est habituellement utilisée pour prédire les températures de transition vitreuse pour les mélanges binaires [13]. Les valeurs théoriques de T_g données dans le tableau III-1 varient légèrement par rapport à celle de la résine UPR et sont inférieures aux valeurs expérimentales évaluées pour les composites à 5 et 8pcr de fibres PET. Cependant, les valeurs expérimentale et théorique du composite à 18pcr de fibres concordent parfaitement. Les différences entre les valeurs de T_g sont dues au fait que le phénomène de transition vitreuse de la résine UPR dans les composites est affecté par de nombreux paramètres, notamment la teneur en fibres, les interactions UPR/fibres PET et le degré de réticulation.

Tableau III-1. Valeurs de T_g de la résine UPR pure et dans les composites UPR/fibres PET (2-3 mm) évaluées à partir des variations de $\tan \delta$ et de l'équation de Fox.

Composites	T_g^a (°C)	T_g^b (°C)
UPR	91	91
UPR/fibres PET (5pcr)	102	90
UPR/fibres PET (8pcr)	97	90
UPR/fibres PET (18pcr)	88	88

a Valeurs expérimentales déterminées à partir des maximums des courbes de $\tan \delta$

b Valeurs théoriques déterminées à partir de l'équation de Fox

En outre, selon Pothan et al. [11], Morote-Martinez et al. [14] et Aziz et al. [15], l'intensité des interactions entre le renfort et la matrice peut être évaluée à partir de la hauteur au maximum du pic de $\tan \delta$. Aussi, il est connu que pour les matériaux composites, l'intensité du pic de $\tan \delta$ est inversement proportionnelle à la résistance à l'interface [16-17]. Par ailleurs, la largeur à mi-hauteur du pic de $\tan \delta$ indique le volume de l'interface [11]. Selon les valeurs indiquées dans le tableau III-2, donnant les valeurs de la hauteur au maximum et la largeur à mi-hauteur des pics de $\tan \delta$ des composites, nous avons constaté que par rapport à la résine UPR, la hauteur des pics de $\tan \delta$ diminue avec l'ajout des fibres PET, ce qui confirme l'existence de fortes interactions entre ces deux composantes et/ou l'augmentation du degré de réticulation de la résine UPR. En outre, le pic de $\tan \delta$ devient plus étroit lorsque des taux de 5 et 8pcr de fibres PET sont ajoutés à la résine UPR, mais il devient plus large pour le composite à 18pcr, indiquant qu'une plus grande interface est obtenue en ajoutant une concentration importante de fibres PET.

Tableau III-2. Valeurs de la hauteur au maximum et de la largeur à mi-hauteur des pics de $\tan \delta$ de la résine UPR et des composites UPR/fibres PET (2-3mm)

Composites	Hauteur au maximum	Largeur à mi-hauteur (cm)
UPR	0,86	1,4
UPR/fibres PET (5pcr)	0,56	1,2
UPR/fibres PET (8pcr)	0,60	1,3
UPR/fibres PET (18pcr)	0,51	1,5

III.4.2. Effets de la longueur des fibres

Pour mettre en évidence les effets de la longueur des fibres sur les propriétés viscoélastiques des composites UPR/fibres PET, le taux de renfort a été fixé à 8pcr et la longueur des fibres variée de 2-3mm, 5mm et 10mm. Les variations du module de conservation en fonction de la température et de la longueur des fibres sont représentées sur la figure III-15. Les résultats montrent que le composite renforcé par des fibres à 2-3mm possède un module de conservation supérieur à ceux des composites à fibres plus longues. Ceci est particulièrement plus apparent dans la région vitreuse où les fibres courtes confèrent à la résine un effet de renforcement important qui se traduit par un module plus grand que ceux des composites renforcés par des fibres de 5 et 10mm et dont les modules de conservation sont de l'ordre ou inférieur à celui de la résine non chargée. L'effet renforçant révélé par les fibres courtes est expliqué par leur bonne dispersion et meilleure adhésion à la

matrice, permettant un transfert efficace de contrainte. Au contraire, les fibres longues tendent à se plier et à s'enchevêtrer les unes avec les autres et leur grande flexibilité pourrait conférer une plus grande souplesse aux composites, diminuant ainsi leurs modules.

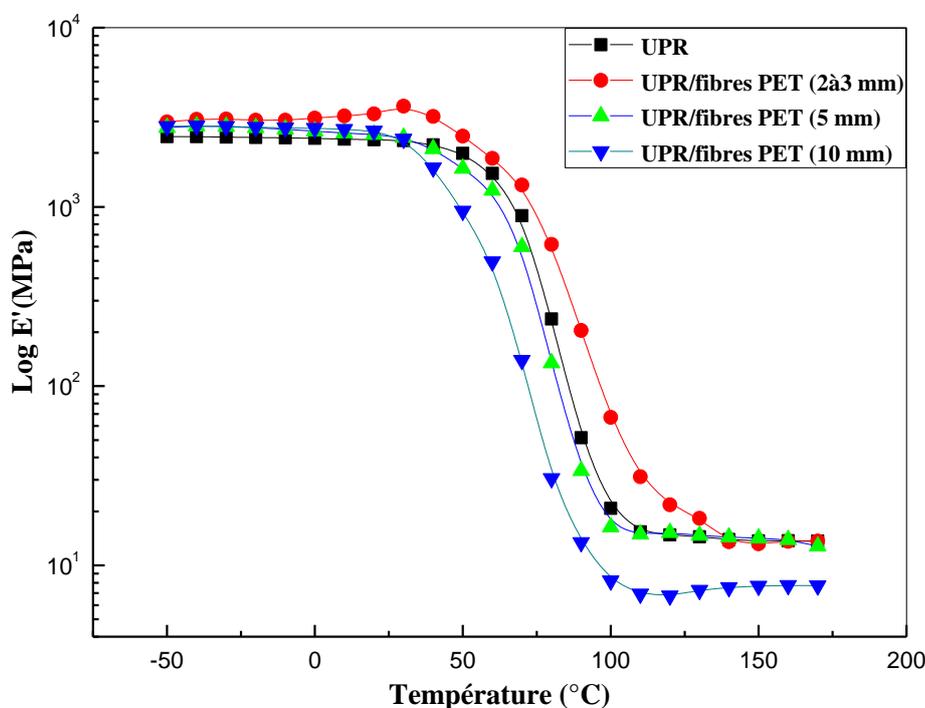


Figure III-15. Variations du module de conservation de la résine UPR et des composite UPR /fibres PET à 8pcr de fibres en fonction de la température et de la longueur des fibres.

La figure III-16 représente les variations de $\tan \delta$ de la résine et des composites UPR/fibres PET à 8pcr de fibres en fonction de la température et de la longueur des fibres. Les valeurs de T_g semblent également être affectées par la longueur des fibres. En effet, l'addition des fibres de 2-3mm de long augmente la T_g et réduit les valeurs de la hauteur au maximum et de la largeur à mi-hauteur du pic de $\tan \delta$ par rapport à la résine UPR (tableau III-3), indiquant l'existence des fortes interactions interfaciales UPR/fibres PET et/ou un degré de réticulation plus élevé. L'augmentation de la longueur des fibres PET à 5mm ne produit pas de changements significatifs sur les valeurs de T_g et de la hauteur au maximum du pic de $\tan \delta$ parce que les interactions interfaciales ne sont pas favorisées d'une manière notable. Cependant, l'addition de fibres PET de 10mm de long entraîne une diminution significative de la valeur de T_g du composite, due à un important effet de plastification, et réduit sensiblement la hauteur au maximum du pic de $\tan \delta$. De plus, la figure III-16 montre

aussi la seconde relaxation structurale, citée plus haut, et apparaissant dans les thermogrammes des composites aux environs de 55°C. Cette relaxation confirme l'existence, dans les composites, de deux structures ayant des caractéristiques viscoélastiques différentes, la plus importante relative à la résine UPR et la seconde due à l'interface où l'effet de plastification est mis en jeu. En résumé, l'addition des fibres de PET courtes rend les composites relativement plus rigides, suite à de fortes interactions interfaciales. Lorsque les fibres PET sont plus longues, la bonne affinité UPR/fibres PET favorise une bonne adhésion à l'interface, mais le composite résultant est moins rigide en raison de la flexibilité des fibres qui induit un effet de plastification.

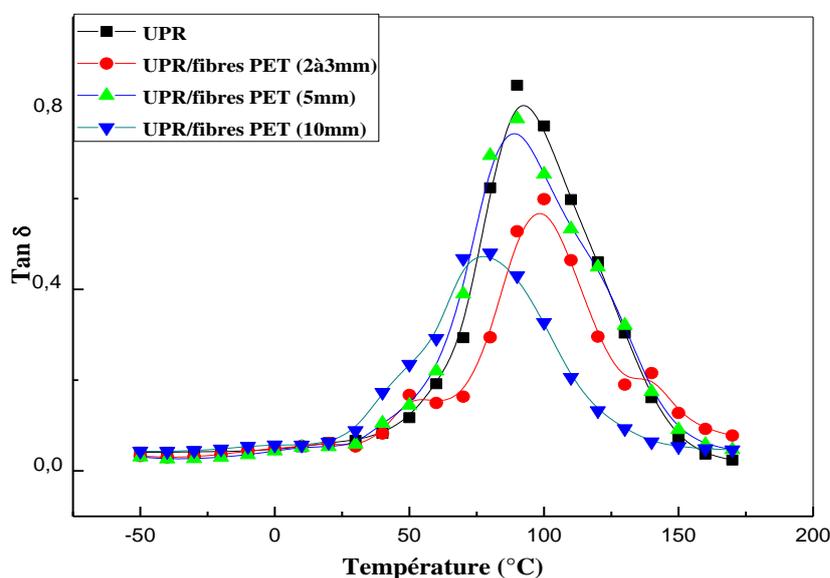


Figure III-16. Variations du facteur de perte $\tan \delta$ de la résine UPR et des composites UPR/fibres PET à 8 pcr de fibres en fonction de la température et de la longueur des fibres.

Tableau III-3. Valeurs de T_g , de la hauteur au maximum et de la largeur à mi-hauteur du pic de $\tan \delta$ de la résine UPR et des composites UPR/fibres PET (8 pcr) à différentes longueurs de fibres.

Composites	T_g (°C)	Hauteur au maximum	Largeur à mi-hauteur (cm)
UPR	91	0,86	1,4
UPR/fibres PET (2-3mm)	97	0,60	1,3
UPR/fibres PET (5mm)	87	0,78	1,6
UPR/fibres PET (10mm)	74	0,50	1,5

III.5. Propriétés thermiques des composites UPR/fibres PET

L'étude des propriétés thermiques des composites UPR/fibres PET a fait appel à deux techniques de caractérisation, notamment :

- l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) qui fournit des informations liées aux changements d'enthalpies associées aux transformations physico-chimiques durant le chauffage ;
- l'analyse thermogravimétrique (ATG) qui mesure la stabilité thermique des matériaux.

III.5.1. Résultats de l'analyse calorimétrique différentielle

La DSC a été réalisée pour étudier les caractéristiques thermiques des fibres PET, de la résine UPR et de leurs composites et de mettre en évidence l'influence de la concentration du renfort sur le processus de durcissement de la matrice.

La figure III-17 exhibe un thermogramme typique du PET, avec une température de transition vitreuse de l'ordre de 78°C, suivie par un pic exothermique caractérisant la fusion, entre 110 et 150°C et dont le maximum se situe à 126°C et enfin, un pic endothermique correspondant à la cristallisation, avec un maximum autour de 250°C.

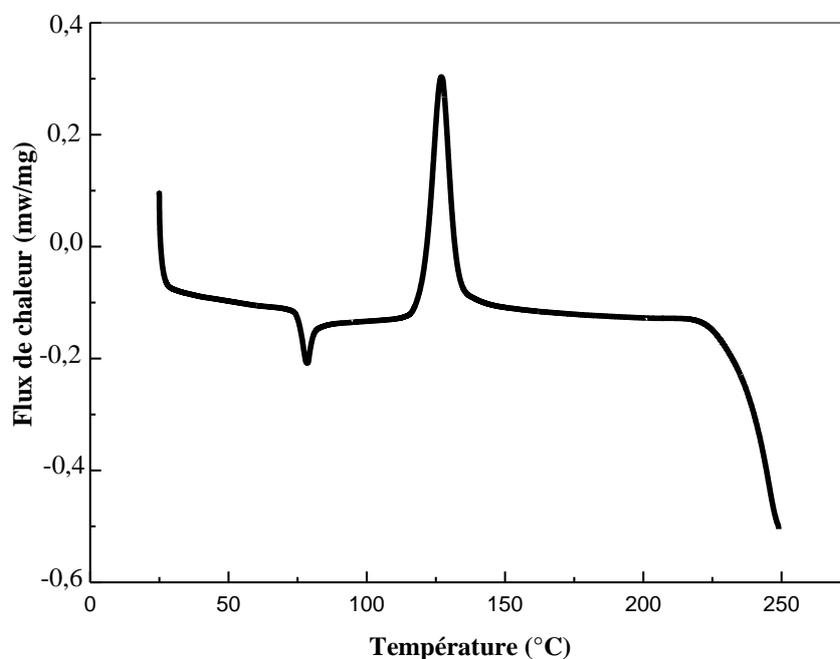


Figure III-17. Thermogramme de la fibre PET.

D'autre part, la figure III-18 montre les thermogrammes DSC enregistrés lors des premier et second cycles de chauffage de la résine UPR. Au cours du premier cycle de chauffage, la transition vitreuse de la résine UPR est initiée à 69°C. Celle-ci est étroitement suivie par la vitrification qui s'amorce avant la fin du processus de transition vitreuse, due au début des réactions de post-cuisson qui semble ne pas être achevées durant la mise en œuvre des composites.

La cuisson des résines thermodurcissables est un processus complexe due aux interactions entre les processus chimiques et les changements des propriétés physiques. La gélification et la vitrification sont les transformations les plus importantes subies par le matériau pendant le durcissement. La vitrification est une modification de l'état liquide ou caoutchouteux à l'état vitreux en raison d'une augmentation à la fois de la densité de réticulation et de la masse moléculaire du matériau au cours du processus de durcissement. Cette transformation se produit lorsque la Tg du matériau coïncide avec la température de durcissement. En ce moment, le durcissement au sein de l'état vitreux devient extrêmement lent et les processus réactifs ne sont plus contrôlés chimiquement mais dépendent des processus de diffusion [18].

L'augmentation de la température au cours du premier cycle de chauffage (figure III-18(a)) relance le durcissement de la résine UPR et un pic exothermique est observé entre 90 et 170°C, en raison du déroulement de la post-cuisson dont la température maximale est située à 112°C et dont l'enthalpie est de l'ordre de 21J/g. Le durcissement complet des composites est mis en évidence suite à l'absence de pics exothermiques dans le thermogramme du second cycle de chauffage (figure III-18(b)) qui montre que la Tg de la résine complètement durcie se révèle à 91°C.

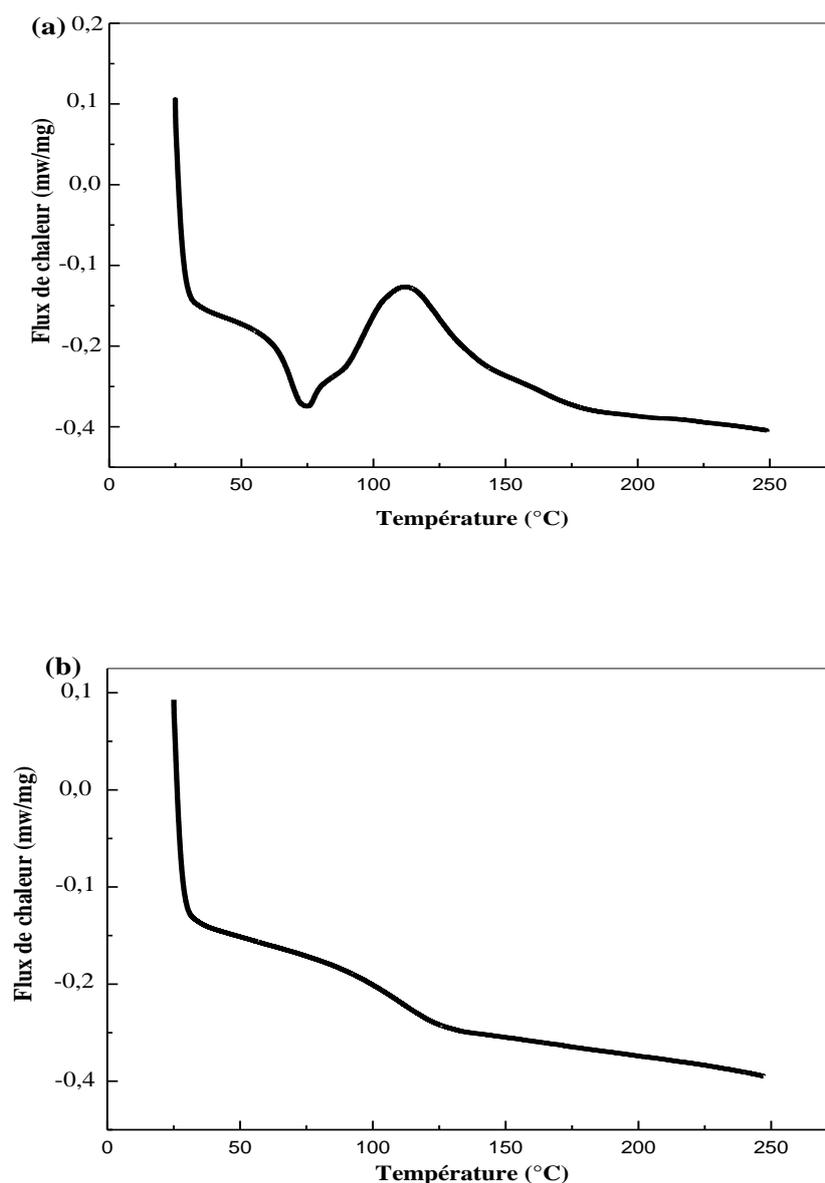


Figure III-18. Variations du flux de chaleur de la résine UPR en fonction de la température :
(a) premier et (b) deuxième cycles de chauffage.

La figure III-19 montre les thermogrammes DSC correspondant au premier cycle de chauffage des composites UPR/fibres PET. Les thermogrammes des composites montrent les processus de transition vitreuse, de vitrification et de post-cuisson représenté par le pic exothermique. Par rapport à la résine UPR, la température à laquelle la post-cuisson se produit dans les composites augmente indépendamment de la concentration en fibres PET, comme le montre les valeurs reportées dans le tableau III-4. L'enthalpie de post-cuisson est notablement

réduite dans les composites renforcés avec 5 et 8pcr de fibres PET, ce qui facilite le durcissement des composites, probablement à cause des interactions favorables à l'interface UPR/fibres PET. Cependant, l'addition d'un taux de fibres supérieur à 8pcr a un effet mineur et la post-cuisson exhibe une enthalpie identique à celle de la résine UPR pur, bien qu'elle se produise à une température plus élevée. Des résultats identiques ont été constatés par Monti et al. [19] qui ont étudié l'effet des nanofibres de carbone sur la cinétique de durcissement de la résine UPR. Les auteurs ont expliqué que le retard était dû au fait que les radicaux libres générés par les initiateurs ne peuvent pas réagir parce qu'ils se trouvent piégés entre les nanofibres. Chieruzzi et al. [9] ont également conclu que l'ajout de nanoparticules d'argile ralentissait le durcissement et affectait le taux de réticulation final de la résine.

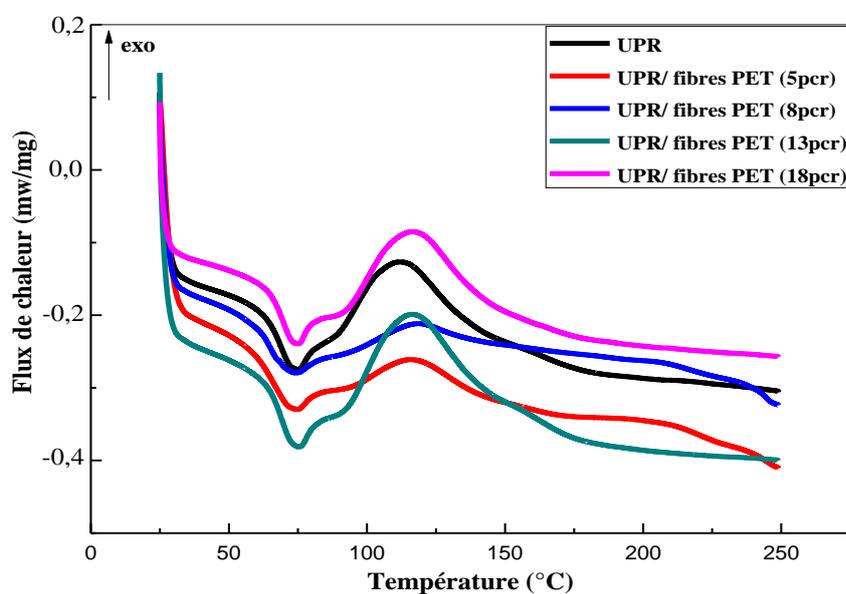


Figure III-19. Thermogrammes DSC de la résine UPR et des composites UPR/fibres PET (2-3mm) (premier cycle de chauffage).

Tableau III-4. Valeurs de la température et de l'enthalpie de post-cuisson de la résine UPR et des composites UPR/fibres PET, évaluées à partir des thermogrammes DSC relatifs au premier cycle de chauffage.

Composites	T _{post-cuisson} (°C)	ΔH _{post-cuisson} (J/g)
UPR	112	21
UPR /fibres PET (5pcr)	118	7
UPR/fibres PET (8pcr)	118	4
UPR/fibres PET (13pcr)	116	27
UPR/fibres PET (18pcr)	116	24

Les thermogrammes DSC correspondant au second cycle de chauffage des composites UPR/fibres PET sont représentés par la figure III-20. Ils ne montrent que la zone de transition vitreuse et ne présentent aucun pic exothermique, ce qui suggère le durcissement complet de la matrice. Dans le composite avec 5pcr de fibres PET, l'augmentation de la T_g des composites est due aux fortes interactions entre les fibres PET et la matrice UPR, ce qui provoque des restrictions à la mobilité des chaînes. L'addition d'une concentration plus élevée de fibres PET entraîne une perturbation importante dans le processus de réticulation et induit un effet de plastification qui diminue la T_g des composites à 13 et 18pcr, tel qu'il est reporté dans le tableau III-5.

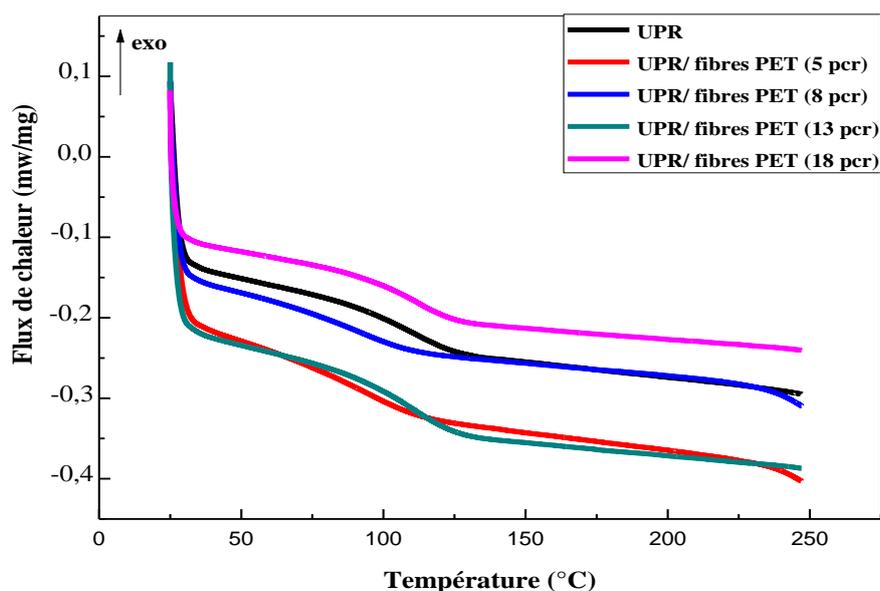


Figure III-20. Thermogrammes DSC de la résine UPR et des composites UPR/fibres PET (2-3mm) (deuxième cycle de chauffage).

Tableau III-5. Valeurs de Tg de la résine UPR pure et des composites UPR/fibres PET, évaluées à partir des thermogrammes DSC relatifs au second cycle de chauffage.

Composites	T _g (°C)
UPR	91
UPR /fibres PET (5pcr)	96
UPR/fibres PET (8pcr)	92
UPR/fibres PET (13pcr)	82
UPR/fibres PET (18pcr)	86

Les tendances dans les variations des valeurs de Tg obtenues à partir des mesures de DSC et de DMA sont similaires, mais les valeurs sont, en général, plus élevées lorsque l'analyse DMA est utilisée. En effet, la DMA est plus sensible aux relaxations structurales se produisant dans les polymères que la DSC et, par conséquent, les valeurs de Tg obtenues par cette technique sont plus admissibles [14].

III.5.2. Stabilité thermique des composites UPR/fibres PET

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée afin d'évaluer les effets de la concentration en fibres PET sur la stabilité thermique des composites à matrice UPR. Les résultats obtenus sont exprimés sous forme de courbes TG et DTG indiquant, respectivement, les variations de la perte de masse et de sa dérivée par rapport au temps, en fonction de la température. Aussi, nous avons évalué les paramètres de dégradation, notamment, les températures de début et de fin de décomposition notées, respectivement, T_{dd} et T_{fd}, la température maximale de décomposition T_{dmax}, la vitesse de décomposition V_d et enfin la masse résiduelle M_{res}. Les valeurs des paramètres de dégradation sont rapportées dans le tableau III-6. Les figures III-21 et III-22 représentant respectivement la superposition des courbes TG et DTG de la résine UPR et des composites UPR/fibres PET, montrent que la décomposition se produit en une seule étape.

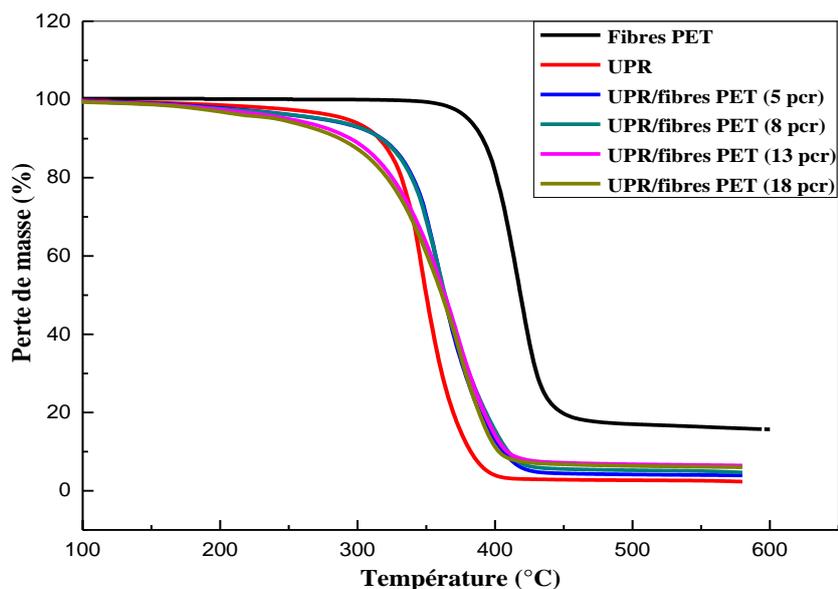


Figure III-21. Thermogrammes TG de la résine UPR, de la fibre PET et de leurs composites UPR/fibres PET (2-3mm).

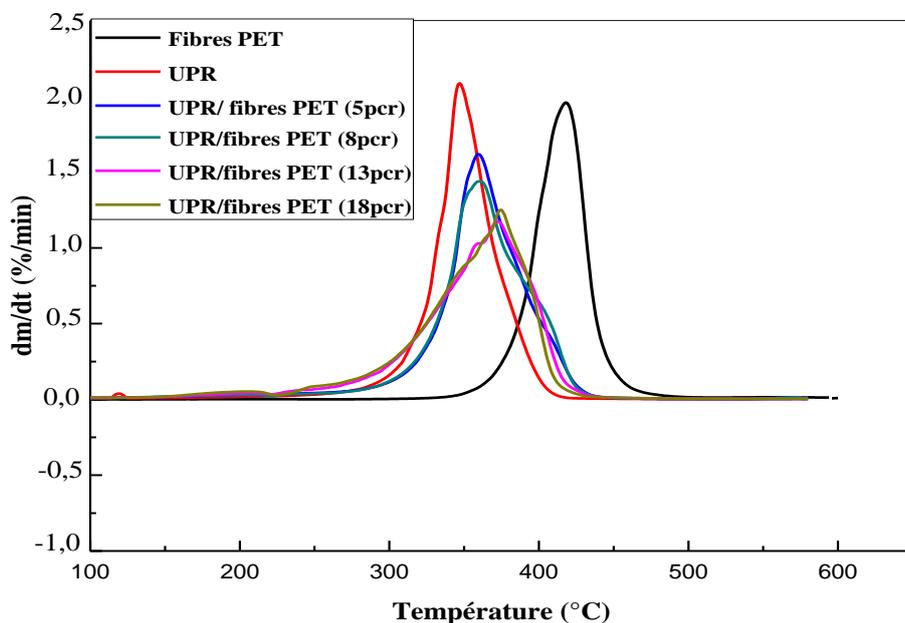


Figure III-22. Thermogrammes DTG de la résine UPR, de la fibre PET et de leurs composites UPR/fibres PET (2-3mm).

Les thermogrammes TG et DTG de la résine UPR montre que cette dernière est thermiquement stable aux températures inférieures à 236°C, qui marque le début de décomposition. La dégradation thermique se termine à 447°C avec une masse résiduelle de 3% et se produit à une vitesse maximum de 2,10%/min. La perte de masse à la température maximale de décomposition, se trouvant aux alentours de 367°C, est de 56 %.

Par ailleurs, la stabilité thermique des fibres PET est meilleure que celle de la résine, parce que sa décomposition ne commence qu'autour de 342°C et s'achève à 491°C avec une masse résiduelle de 15%. La perte de masse à la température maximale de décomposition qui est d'environ 418°C est égale à 58%. La vitesse maximale de perte de masse est de l'ordre de 1,96% /min.

Les composites UPR/fibres PET présentent une meilleure stabilité thermique que celle de la résine pure. L'addition de 5 et 8pcr de fibres PET induit une meilleure stabilité thermique à basse température, mais augmente la température de décomposition des composites. Cependant, l'ajout de plus de 8pcr de fibres PET diminue la stabilité thermique de la résine UPR. Bien que la température de début de décomposition soit peu affectée par l'incorporation des fibres PET (figure III-23), une amélioration significative est détectée sur les thermogrammes DTG qui révèlent que la température maximale de décomposition se trouve décalée vers des valeurs plus élevées, mais intermédiaires entre celles de la résine et la fibre. La température maximale de décomposition augmente avec l'augmentation du taux de fibres PET dans le composite. En même temps, la vitesse de décomposition diminue, ce qui suggère que la présence de la fibre PET provoque un ralentissement de la décomposition thermique des composites et une amélioration notable de la stabilité thermique est ainsi obtenue, particulièrement, quand 5 à 8pcr de fibres PET sont ajoutés (figure III-24).

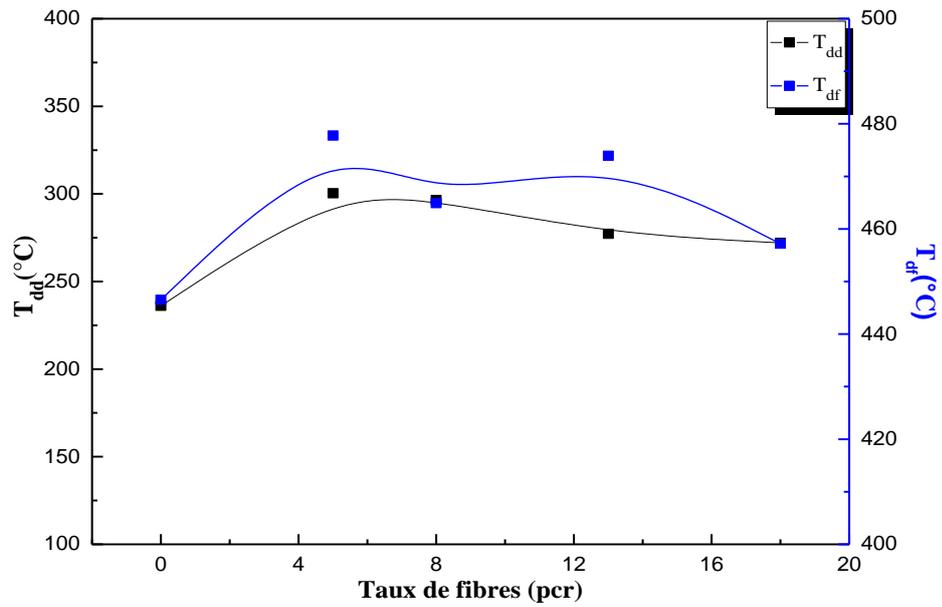


Figure III-23. Variations des températures de début et de fin de décomposition des composites UPR/fibres PET en fonction du taux de fibres (2-3mm).

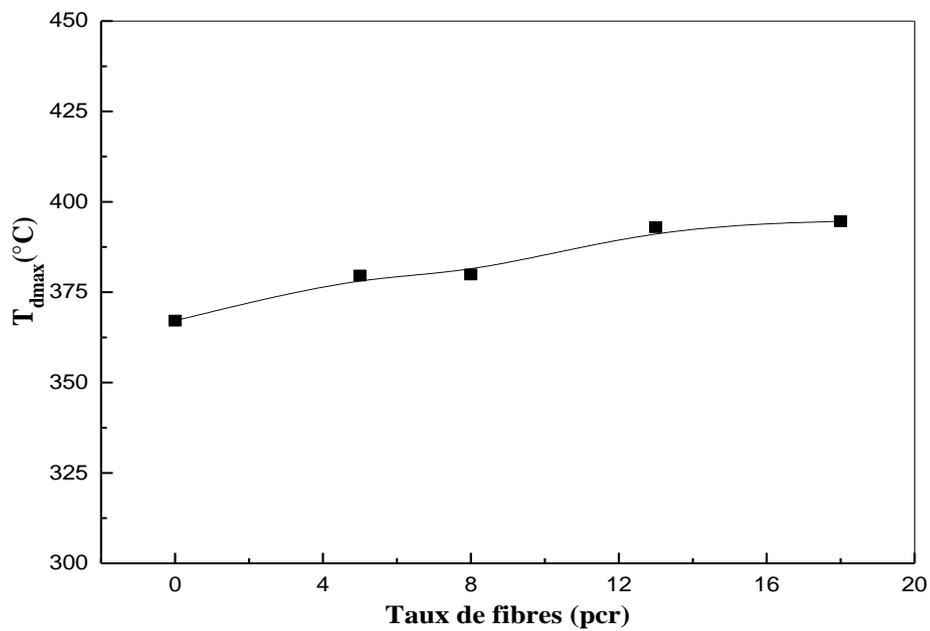


Figure III-24. Variations de la température maximale de décomposition des composites UPR/fibres PET en fonction du taux de fibres (2-3mm).

Tableau III-6. Valeurs des paramètres de décomposition thermique de la résine UPR et des composites UPR/fibres PET (2-3mm) :

UPR/fibres PET (pcr)	Fibre PET	UPR	5	8	13	18
Paramètres						
T_{dd} (°C)	342	236	300	297	277	272
T_{fd} (°C)	491	447	478	465	474	457
T_{dmax} (°C)	418	367	380	380	393	395
V_d (%/min)	2,0	2,1	1,6	1,4	1,2	1,3
Perte de masse à T_{max} (%)	58	56	57	55	39	36
m_{res} (%)	15	3	3	3	6	5

III.6. Morphologie des composites UPR/fibres PET

La figure III-25, représentant la morphologie des composites à 5, 8 et 18pcr de fibres PET, montre que les trois types de composites n'expriment presque aucune évidence d'arrachement de fibres et qu'après la rupture, les fragments des fibres rompues restent noyés dans la matrice, ce qui apporte la preuve indéniable sur la bonne adhésion des fibres PET à la matrice UPR. De plus, la rupture des fibres résulte, à la fois, de leur contribution dans le processus de fracture des composites lors de la sollicitation mécanique et de leur capacité à supporter la charge appliquée qui leur est transférée à partir de la matrice. Ceci ne serait possible si l'adhésion de la fibre à la matrice n'était pas suffisamment forte.

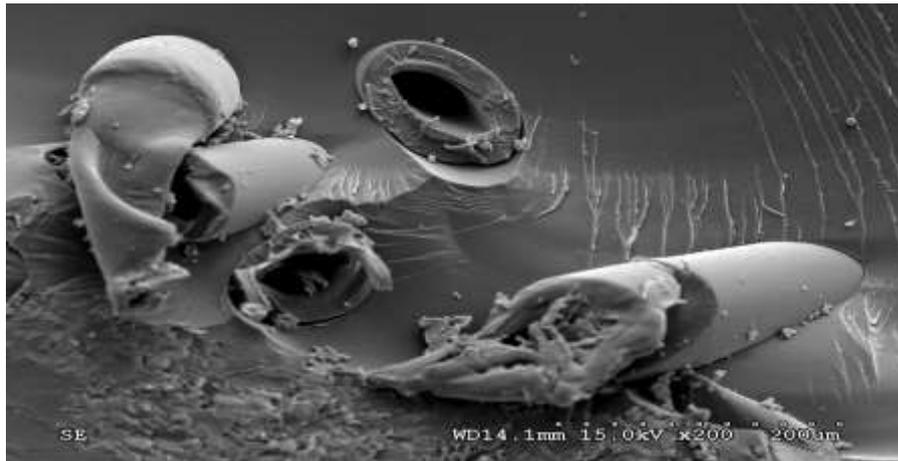
Selon les micrographies (a) et (b), l'addition de 5 et 8pcr de fibres PET permet d'avoir une bonne dispersion dans la matrice UPR, ce qui rend possible la bonne mouillabilité des fibres par la résine. Ceci est à l'origine de fortes interactions interfaciales qui assurent une grande surface de contact, nécessaire pour un meilleur transfert de contraintes entre les deux phases du composite [2-4]. En outre, les micrographies de ces composites présentent des évidences supplémentaires, à la fois, sur la grande résistance à la rupture de ces matériaux et sur la contribution effective des fibres PET dans leur ténacité globale, en raison de la déformation de la fibre et de la rugosité et de l'irrégularité de la surface de fracture, particulièrement dans le cas du composite à 8pcr de fibres. Cependant, la micrographie (c) du composite à 18pcr de fibres PET, montre des agglomérats qui révèlent une mauvaise imprégnation des fibres par la résine, raison pour laquelle un transfert efficace de contraintes ne peut être assuré. Les interactions fibre/fibre sont favorisées au détriment des interactions

matrice/fibre. Bien que les interactions UPR/fibres PET soient toujours favorables, les défauts induits par la proximité des fibres PET, et par conséquent leur mauvais mouillage par la matrice, peuvent agir comme initiateurs de la rupture fragile du composite.

(a)



(b)



(c)

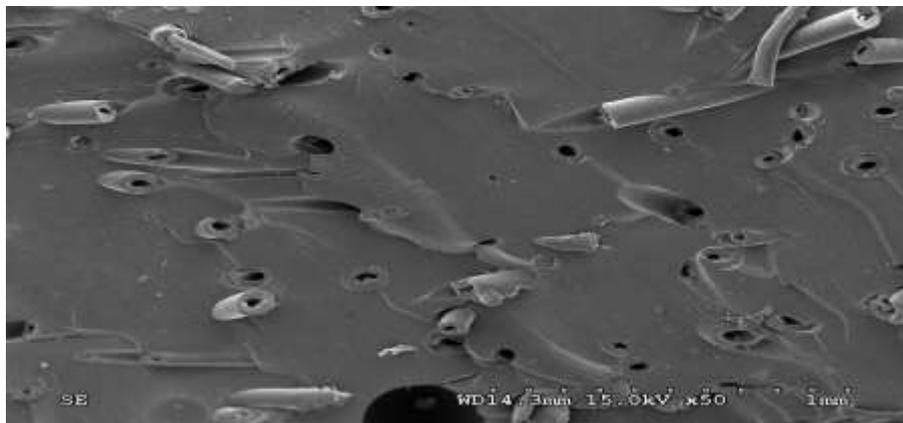


Figure III-25. Micrographies électroniques des composites UPR/fibres PET renforcés par :
(a) 5pcr, (b) 8pcr et (c) 18 pcr de fibres.

III.7. Conclusions

La caractérisation des composites UPR/fibres PET en fonction du taux et de la longueur des fibres a permis de formuler quelques conclusions. Malgré que la mise en évidence des interactions fibre/matrice ne soit pas possible par la spectrophotométrie infrarouge, et ce à cause de la similitude des structures chimiques des deux composants, l'étude du comportement mécanique (traction et choc) des composites UPR/fibres PET a révélé des améliorations importantes sur l'ensemble des caractéristiques étudiées. En effet, il a été trouvé que les propriétés mécaniques optimales sont révélées par les composites renforcés par 5-8pcr de fibres PET ayant une longueur moyenne de l'ordre de 5mm. En plus, ces composites offrent un avantage supplémentaire consistant en la faible variation de la densité relativement à la résine UPR non chargée.

Les résultats de l'analyse dynamique mécanique ont mis en évidence une augmentation de la Tg des composites à faibles teneurs en fibres, probablement à cause des fortes interactions fibre/matrice et la forte densité de réticulation de la résine. Par ailleurs, les composites à concentrations plus élevées en fibres ont montré une diminution de la Tg des composites par suite à la diminution de la densité de réticulation et à l'ajout de taux élevés de fibres PET qui rendent les composites plus flexibles.

Par ailleurs, les résultats de l'analyse calorimétrique différentielle à balayage ont permis de conclure que l'ajout des fibres PET affecte notablement le processus de durcissement de la résine en déplaçant le pic exothermique vers des températures plus élevées et en diminuant l'enthalpie de la réaction de post-cuisson dans le cas des composites à 5-8pcr de fibres courtes. Aussi, l'analyse thermogravimétrique a permis de constater que la stabilité thermique de la résine UPR est améliorée après l'incorporation des fibres PET. La stabilité des composites est intermédiaire entre celles de la résine UPR pure et de la fibre PET.

L'étude morphologique a montré que la forte adhésion résultant de l'affinité des fibres PET pour la matrice UPR a favorisé la contribution de la rupture des fibres dans le mécanisme de fracture des composites. La fracture ductile des matériaux renforcés avec 5 et 8 pcr est confirmée par la déformation de la fibre et la rugosité de la surface de fracture.

III.8. Références bibliographiques

- [1] R.M.Silverstein, F.X.Webster et D.J.Kiemle, « Identification spectrométrique de composés organiques », 7ème édition, édition De Boeck, Université Bruxelles (2007).
- [2] M. Alexandre and P. Dubois. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and use of a new class of material. **Materials Science and Engineering C**, Vol. 28, 1, (2000).
- [3] L. Xu and J. Lee . Effect of nanoclay on shrinkage control of low profile unsaturated polyester (UP) resin cured at room temperature. **Polymer**, Vol. 45,7325,(2004).
- [4] B. Mortaigne , S.Bourbigot , M. Le Bras , G.Cordellier , A.Baudry and J. Dufay . Fire behaviour related to the thermal degradation of unsaturated polyesters. **Polymer Degradation and Stability**, Vol. 64,443,(1999).
- [5] K. Johnson and L. Yang. In: J.Scheirs , TE.Long , editors. Modern polyesters: chemistry and technology of polyesters and copolyesters. **John Wiley & Sons, Chichester** , 699,(2003).
- [6] P. Herrera-Franco and A.Valadez-Gonzalez. A study of mechanical properties of short natural-fiber reinforced composites. **Composites: Part B**, Vol. 36,597,(2005).
- [7] K.K. Chawla . Experimental investigation of densification and mechanical behavior on Aluminium reinforced with WC metal WC matrix composite prepared by powder metallurgy. **Revista Brasileira de Física** ,Vol.4, 411,(1974).
- [8] H.Ellie, F.F. smith Buabeng, T. Abu-Lebdeh and F. Awadallah. Effect of introduction of furfural on asphalt binder ageing characteristics. **Road Material and Pavement Design**, Vol.17,638, (2015) .
- [9] M. Chieruzzi, A. Miliozzi and J. Kenny, Effects of the nanoparticles on the thermal expansion and mechanical properties of unsaturated polyester/clay nanocomposites. **Composites: Part A**, Vol.45,44,(2013).
- [10] F.Román,Y. Calventus, P. Colomer and J.M. Hutchinson, Identification of nanostructural development in epoxy polymer layered silicate nanocomposites from the interpretation of differential scanning calorimetry and dielectric spectroscopy. **Thermochemica Acta**, Vol. 541,76,(2012).

- [11] L. A. Pothan, Z. Oommen and S. Thomas, Dynamic mechanical analysis of banana fiber reinforced polyester composites. **Composites Science and Technology**, Vol.63, 283,(2003).
- [12] T.G.Fox and Bull. Prediction of glass transition temperatures: Binary blends and copolymers . **American Physical Society** ,Vol.1, 123 (1956).
- [13] W. Brostow, R. Chiu, I. M. Kalogeras, and A.Vassilikou-Dova, Glass transitions in binary drug+polymer systems. **Materials Letters**, Vol. 62, 3152 (2008).
- [14] V. Morote-Martínez, R. Torregrosa-Coque and J. M. Martín-Martínez, Addition of unmodified nanoclay to improve the performance of unsaturated polyester Resin coating on natural stone. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, Vol.31,154,(2011).
- [15] H. Sharifah, Aziz, P. Martin Ansell, J. Simon Clarke, and R. Simon Panteny, Modified polyester resins for natural fibre composites.**Composites Science and Technology**, Vol. 65, 525,(2005).
- [16] A.L. Martinez-Hernandez , C. Velasco-Santos, M. de-Icaza and V. M. Castano. Composites from chicken feathers quill and recycled polypropylene. **Composites. Part B**,Vol. 38,405, (2007) .
- [17] S. Keusch and R. Haessler. High modulus carbon fibre composites: Correlation between transverse tensile and mode I interlam inar fracture properties. **Composites. Part A**,Vol. 30,997, (1999).
- [18] X. Ramis and J.M. Salla, Time-Temperature transformation (TTT) cure diagram of an unsaturated polyester resin. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, Vol. 35, 37, (1997).
- [19] M. Monti, D. Puglia, M. Natali, L. Torre and Jose M. Kenny, Effect of carbon nanofibers on the cure kinetics of unsaturated polyester resin: Thermal and chemorheological modeling. **Composites Science and Technology**, Vol. 71, 1507,(2011).

CHAPITRE QUATRE

CARACTERISATIONS DES COMPOSITES UPR/PERLITE

Chapitre IV Caractérisations des composites UPR/perlite

IV.1. Caractérisation de la perlite et des composites UPR/perlite par IRTF

Les spectres IRTF donnés par la figure IV-1 caractérisent la perlite non traitée et traitée par le silane. Le spectre de la perlite brute montre une large bande d'absorption, située entre 3600 et 3000 cm^{-1} et attribuée aux vibrations de valence des groupements hydroxyles. Par ailleurs, la bande observée à 1637 cm^{-1} est caractéristique de la vibration de la liaison H-O-H de l'eau adsorbée à la surface du minéral. La bande intense détectée entre 1400 et 800 cm^{-1} et centrée vers 1046 cm^{-1} est attribuée à la vibration de la liaison Si-O du groupement Si-O-Si, alors que celle située à 797 cm^{-1} correspond aux vibrations de déformation de la liaison Si-O du groupe Si-O-Al [1-3].

Après le traitement, nous remarquons que le spectre de la perlite traitée par l'agent de couplage silane est identique à celui du minéral non traité. En effet, le traitement de surface devait aboutir à l'apparition d'une nouvelle liaison liant les atomes de silicium de l'agent traitant aux hydroxyles de la charge ce qui résulte en la formation d'un pont Si-O entre les deux composants. Mais, du moment que la fréquence de vibration de cette dernière liaison coïncide avec celle de la liaison Si-O existant déjà dans la structure de la perlite, il devient difficile de se prononcer sur le résultat du traitement.

Par ailleurs, le spectre IRTF du composite UPR/perlite $>50\mu\text{m}$ à 3pcr, donné dans la figure IV-2, est parfaitement similaire à celui de UPR. On remarque, toutefois, une intensification assez remarquable de la bande caractéristique des vibrations de valence des groupements hydroxyles, qui apparaît dans ce spectre sous forme d'un massif assez large, dénotant une plus grande concentration des groupements OH dans le composite, par suite à l'incorporation de la charge.

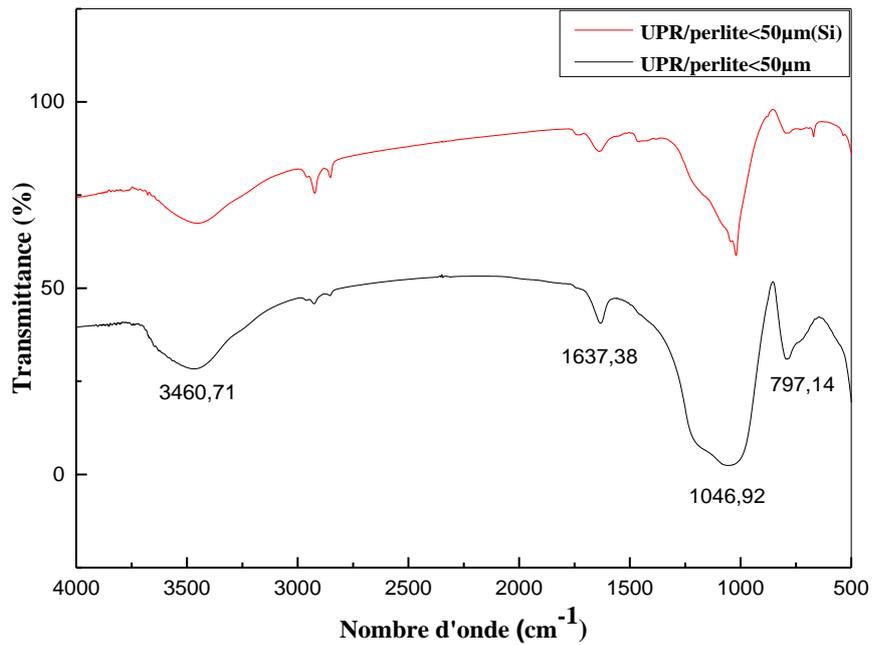


Figure IV-1. Spectres IRTF des perlites brute et traitée par le silane.

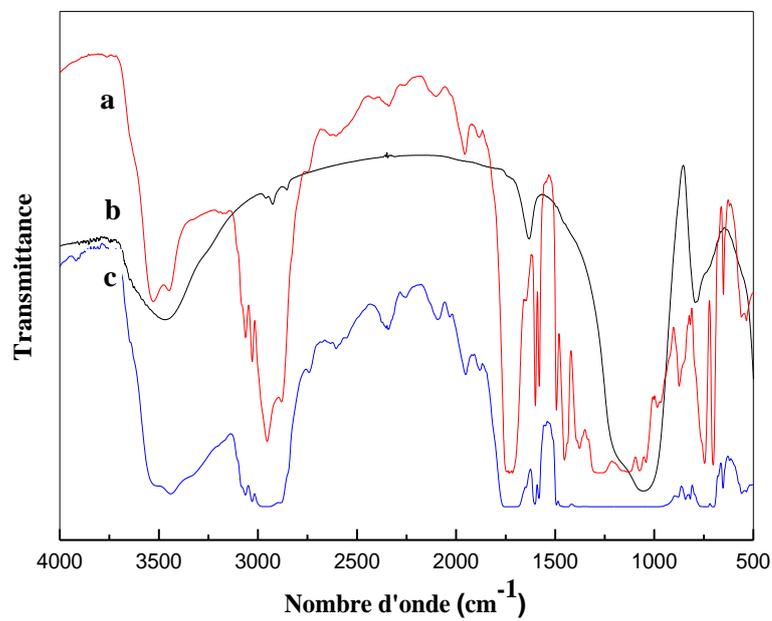


Figure IV-2. Spectres IRTF de : (a) UPR, (b) perlite non traitée et (c) composite UPR/perlite >50µm à 3pcr.

IV.2. Propriétés mécaniques des composites UPR/perlite

Les propriétés mécaniques (traction, choc et flexion -3points) des composites UPR/perlite ont été déterminées en fonction de la taille des particules, du taux et du traitement de surface de la charge.

IV.2.1. Propriétés en traction

Les variations des propriétés en traction, notamment la contrainte et la déformation à la rupture des composites UPR/perlite $>50\mu\text{m}$, UPR/perlite $<50\mu\text{m}$ et UPR/perlite $<50\mu\text{m}$ traitée par le silane (Si) en fonction du taux, de la taille des particules et du traitement de la perlite, sont représentées par les figures IV-3 à IV-6.

D'après les figures IV-3 et IV-4, donnant les variations de la contrainte à la rupture en fonction du taux de perlite, nous avons noté une augmentation par rapport à la matrice pure jusqu'à des taux de 3 et 4pcr, suivie d'une diminution pour les composites UPR/perlite ayant les dimensions $>50\mu\text{m}$ et $<50\mu\text{m}$, respectivement. Cette augmentation est d'autant plus importante que la granulométrie de la charge diminue et que la perlite soit traitée par le silane. L'augmentation de la contrainte à la rupture est attribuée à la rigidification du matériau après l'incorporation de la perlite. Par ailleurs, quand le taux de charge s'accroît, la possibilité de formation d'agrégats augmente, nuisant ainsi à la continuité au sein du composite et formant des sites favorables à sa rupture fragile. Ces résultats sont en accord avec ceux de Seki et al. [4], Chirayil et al. [5], et Lin et al. [6] en étudiant les composites UPR/huntite, UPR/nanocellulose et UPR/nanoargile respectivement.

De même, les valeurs de la déformation à la rupture ont été également affectées par le taux de perlite, la dimension de ses particules et le traitement de surface. En effet, les variations illustrées par les figures IV-5 et IV-6 montrent une amélioration de la déformation à la rupture d'une valeur de 0,94 % pour la résine polyester non chargée à des valeurs de 0,98, 1,97 et 1,90 % pour les composites UPR/perlite $>50\mu\text{m}$, UPR/perlite $<50\mu\text{m}$ et UPR/perlite $<50\mu\text{m}$ (Si) pour un taux de perlite de 4pcr, respectivement. D'une manière générale, les propriétés mécaniques en traction des composites UPR/perlite sont proportionnelles à la dimension de la charge; plus celle-ci diminue, plus les propriétés augmentent. Au-delà de 4pcr, la déformation à la rupture décroît pour l'ensemble des composites. Ces résultats sont expliqués par le fait que la surface de contact charge/matrice est d'autant plus petite que la taille de la particule est plus grande, car la surface spécifique augmente avec la diminution de

la taille de la charge. L'amélioration des propriétés peut aussi être attribuée à la distribution plus uniforme de la charge dans la matrice. Dans ce contexte, Madugu et al. [7] ont proposé que la répartition uniforme des charges dans la microstructure des composites est un facteur clé pour la promotion des propriétés mécaniques. Cependant, la diminution de la résistance mécanique en traction et de la déformation à la rupture indique soit une mauvaise dispersion de la charge, soit la présence d'agglomérats ou encore l'existence de défauts tels que les micro-vides [8]. Les figures citées plus haut montrent aussi que les composites à charge traitée présentent de meilleures valeurs de la contrainte et la déformation à la rupture que ceux à charge non traitée. Il semblerait que le traitement chimique de la surface de la perlite permet sa meilleure dispersion dans la matrice et garantit une bonne adhésion interfaciale entre les deux phases puisqu'il permet d'établir des liaisons chimiques entre la perlite et la résine UPR [9].

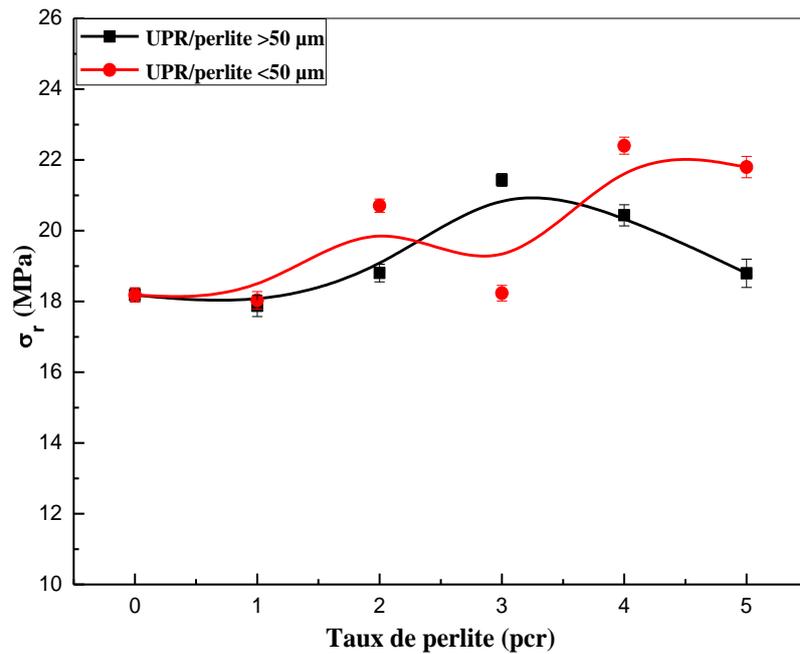


Figure IV-3. Variations de la contrainte à la rupture des composites UPR/perlite en fonction du taux de charge et de la taille des particules.

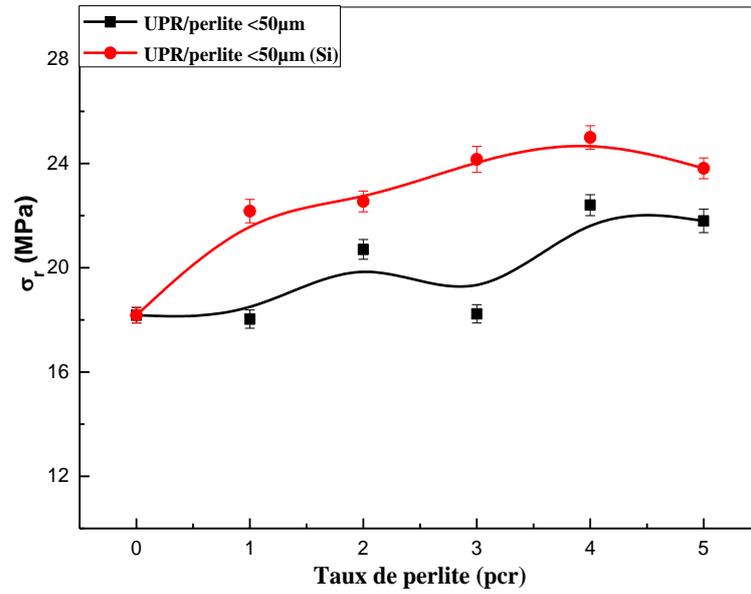


Figure IV-4. Variations de la contrainte à la rupture des composites UPR/perlite <50 μ m en fonction du taux de charge et du traitement de surface.

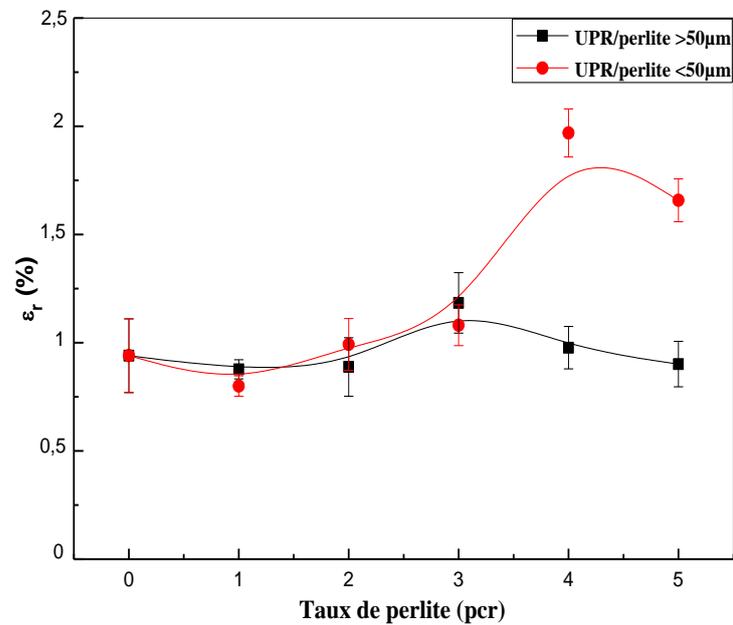


Figure IV-5. Variations de la déformation à la rupture des composites UPR/perlite en fonction du taux de charge et de la taille des particules.

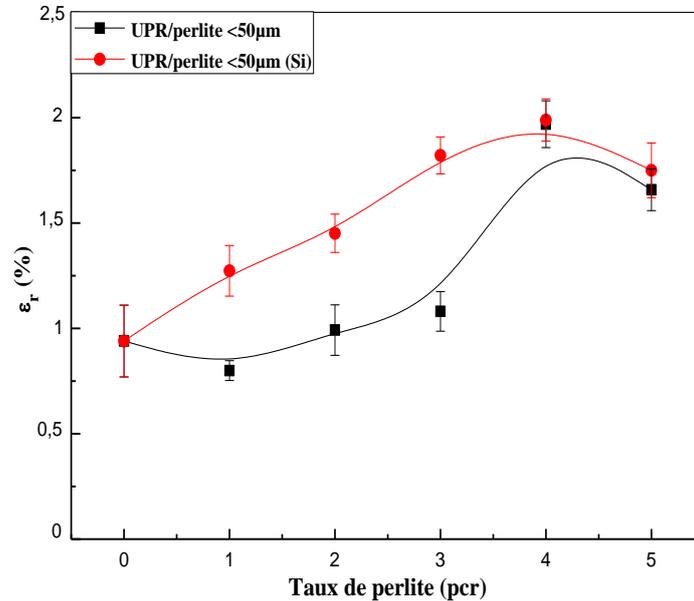


Figure IV-6. Variations de la déformation à la rupture des composites UPR/perlite <50 μ m en fonction du taux de charge et du traitement de surface.

IV.2.2. Résilience des composites UPR/perlite

Les variations de la résistance au choc Izod sans entaille des composites UPR/perlite en fonction du taux de charge, de la taille des particules et du traitement de surface sont représentées par les figures IV-7 et IV-8. Les courbes montrent clairement que la résilience des composites augmente avec le taux de perlite jusqu'à 3-4 pcr, puis diminue. Nous pouvons aussi discerner l'effet de la taille des particules et du traitement de la surface de la charge. Ainsi, les composites comportant les particules les plus fines avec et sans traitement de surface présentent la résistance à l'impact la plus élevée. En effet, plus la dimension des particules est faible, plus leurs effets comme initiateurs de la rupture fragile s'atténuent, provoquant la promotion de la résilience des composites relativement à celle des composites à particules de plus grandes tailles. Par ailleurs, l'adhésion renfort/matrice est légèrement améliorée grâce au traitement de surface qui permet de promouvoir, pour certain pourcentage, le contact à l'interface entre les deux composants du matériau [10].

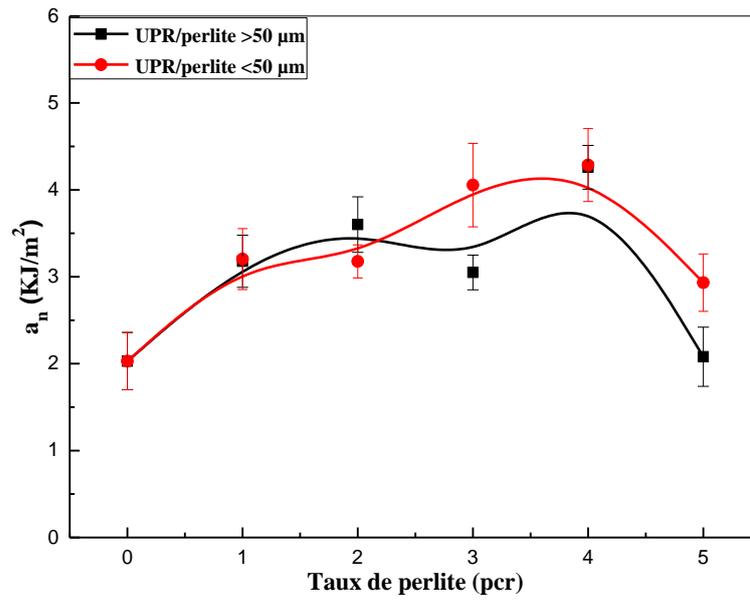


Figure IV-7. Variations de la résilience des composites UPR/ perlite en fonction du taux de charge et de la taille des particules.

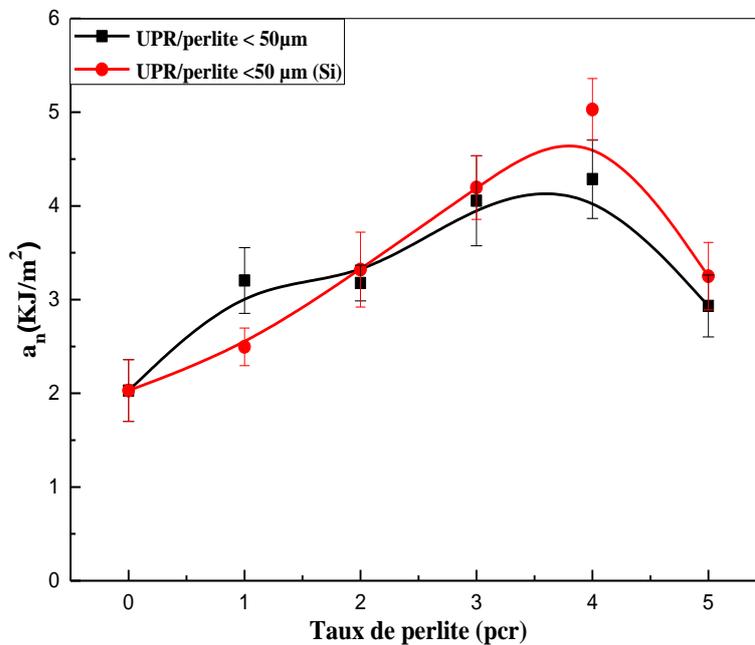


Figure IV-8. Variations de la résilience des composites UPR/ perlite <50µm en fonction du taux de charge et du traitement de surface.

L'augmentation de la résilience de l'ensemble des composites relativement à la matrice UPR peut être due à la capacité de la résine à diffuser à l'intérieur des certaines particules sphériques et poreuses de la perlite, ce qui assure la continuité du matériau et compense les effets à l'interface, résultant du manque d'affinité de la matrice pour la charge. A partir de taux élevés de perlite, l'inverse se produit car les effets des phénomènes à l'interface (formation d'agrégats et manque d'adhésion) dominant à cause de la grande concentration de la charge minérale et de la faible contribution de la résine susceptible de mouiller parfaitement le minerai (il ne reste pas suffisamment de résine quand le taux de renfort atteint 5pcr). Ainsi, les problèmes dus au manque de mouillage des particules minérales par la matrice surgissent, provoquant la diminution de la résistance à l'impact [5].

IV.2.3. Propriétés en flexion des composites UPR/perlite

Les propriétés en flexion des composites UPR/perlite sont étudiées en suivant les variations de la résistance à la rupture en fonction du taux de charge minérale, de la taille des particules et de leur traitement de surface, comme le montre les figures IV-9 et IV-10. D'une manière générale, les courbes montrent une amélioration de la résistance à la rupture des composites avec l'augmentation du taux de perlite jusqu'à 4pcr, puis une diminution est notée pour le taux de 5pcr. Aussi, pour un même taux de perlite, nous observons que plus la taille des particules diminue, plus la résistance à la rupture est meilleure.

L'augmentation de la résistance à la rupture est essentiellement due à la rigidification des composites par suite à l'ajout de la perlite. Par ailleurs, la diminution notée pour le taux de 5pcr de minerai peut être interprétée par le fait que lorsque le taux de charge augmente, la proximité des particules et leur affinité les unes pour les autres favorisent la formation d'agrégats, dont le mauvais mouillage par la résine engendre des sites défaillants au sein du matériau. En d'autres termes, à de taux de charge élevée, la quantité de résine devient insuffisante et ne peut assurer le parfait mouillage des particules de perlite ce qui crée des vides initiateurs de la rupture fragile du composite [8, 10-11]. De même que pour les essais de choc et de traction, l'effet de la taille des particules est crucial car il est noté que la résistance à la flexion est d'autant plus meilleure que la taille des particules de perlite est plus faible. En effet, pour un même taux de charge, le nombre de sites d'accrochage des écailles de la perlite augmente avec la diminution de la taille des particules. Enfin, la figure IV-10 montre que le traitement de surface de la charge par le silane améliore légèrement la résistance à la flexion. qui augmente, particulièrement pour les taux les plus élevés de perlite.

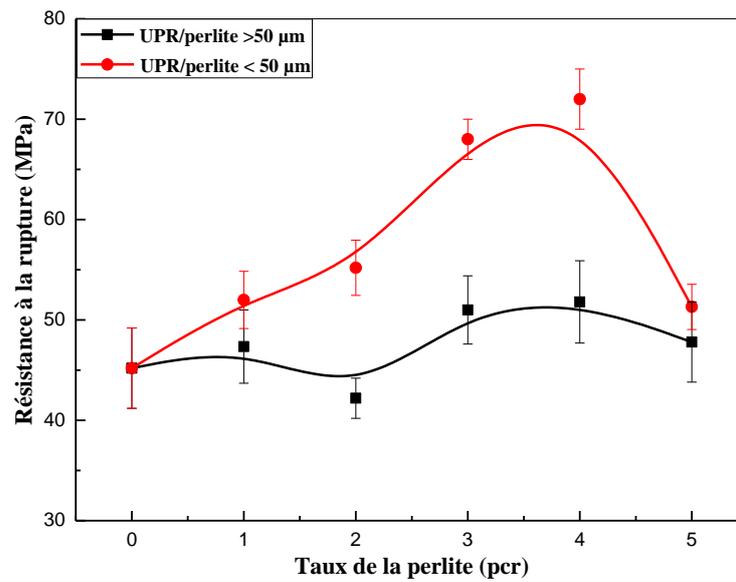


Figure IV-9. Variations de la résistance à la rupture des composites UPR/perlite en fonction du taux de charge et de la taille des particules.

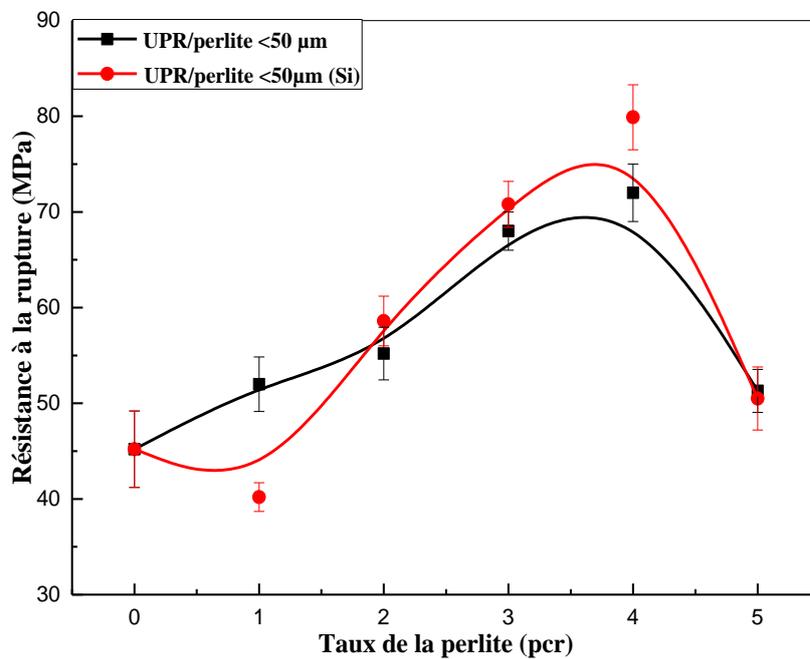


Figure IV-10. Variations de la résistance à la rupture des composites UPR/perlite <50 μm en fonction du taux de charge et du traitement de surface.

En conclusion aux résultats des essais mécaniques de traction, de choc et de flexion, il apparaît que les composites comportant de 3 à 4pcr de perlite <50µm et traitée en surface semblent présenter les performances mécaniques optimales. Ceci est sans doute possible du fait qu'il réalise le meilleur compromis entre les trois paramètres influents suivants :

- Le taux de charge optimal pour lequel un bon mouillage est obtenu,
- Un nombre suffisant de sites d'ancrage des écailles de la perlite,
- Une contribution non négligeable de l'agent surfactant silane dans l'amélioration de la dispersion et de l'adhésion à l'interface résine/perlite [4, 13].

IV.3. Densités des composites UPR/perlite

Les figures IV-11 et IV-12 représentent les variations de la densité des composites en fonction du taux de perlite, de la dimension de ses particules et du traitement de surface. L'incorporation de la perlite, dont la densité est relativement très faible, n'affecte pas celle des composites, ce qui permet d'obtenir des matériaux dont la densité est comparable à celle de la matrice. Ceci est dû à la contribution de la densité du minerai dans celle du composite et son indépendance de la taille des particules et du traitement de surface. Ainsi, l'ajout de la perlite permet l'élaboration de composites dotés de bonnes performances mécaniques sans porter préjudice à la densité, ce qui est considéré comme un atout en faveur des constituants de ce composite.

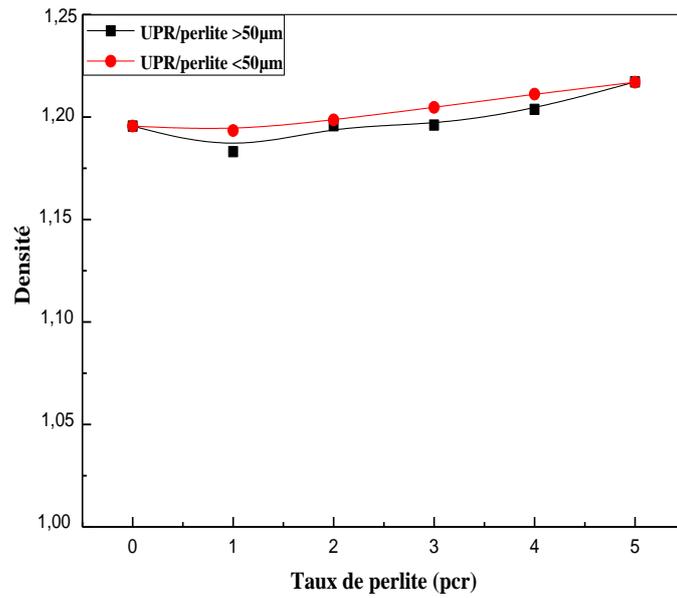


Figure IV-11. Variations de la densité des composites UPR/perlite en fonction du taux de charge et de la taille des particules.

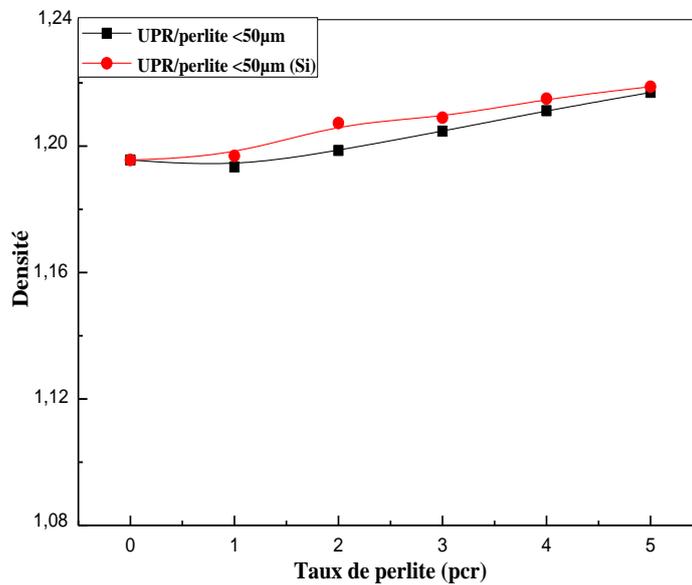


Figure IV-12. Variations de la densité des composites UPR/perlite <50µm en fonction du taux de charge et du traitement de surface.

IV.4. Propriétés viscoélastiques des composites UPR/perlite

IV.4. 1. Effet du taux de charge

Les variations du module de conservation E' de la résine UPR et des composites UPR/perlite $<50\mu\text{m}$ formulés à partir de la charge non traitée sont données par la figure IV-13. Les thermogrammes montrent une allure similaire comprenant, en premier lieu, le domaine vitreux s'étendant jusqu'à l'occurrence de la transition vitreuse, repérée grâce à la forte diminution du module, puis la région caractéristique du comportement caoutchoutique où les matériaux présentent des modules constants. Dans le domaine vitreux où le module de conservation ne varie pas avec l'augmentation de la température, nous avons constaté qu'après l'addition de la perlite, le module augmente avec le taux de charge. Cette augmentation est très évidente pour les taux de charge de 3 et 4pcr qui, apparemment, contribuent à un accroissement notable de la rigidité des composites. Ainsi, plus le taux de charge augmente, plus le module est plus élevé. A l'approche de la transition vitreuse, le module de conservation des composites chute brusquement à cause de l'augmentation de la flexibilité des composites.

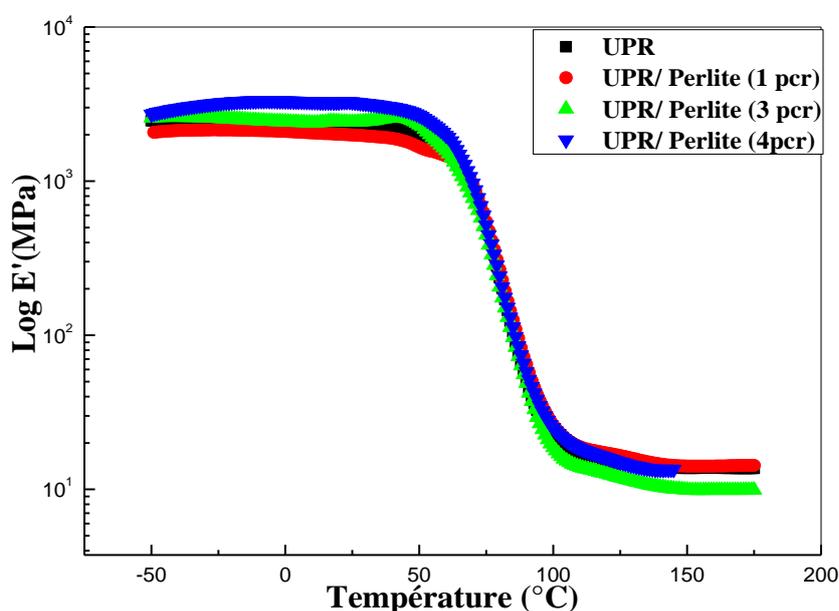


Figure IV-13. Variations du module de conservation E' de la résine UPR et des composites UPR/perlite $<50\mu\text{m}$ en fonction de la température et du taux de perlite non traitée.

Au-delà de la zone de transition vitreuse, le module E' des composites atteint des valeurs très faibles à cause de leur comportement caoutchoutique et ne varie pas avec l'augmentation de la température et du taux de perlite. Le résultat conclues à partir de cette

étude supporte le fait que l'addition de 3-4 pcr de perlite améliore les propriétés de la résine UPR.

L'étude des variations de la température de transition vitreuse de la résine après l'incorporation de la perlite est réalisée par le suivi des variations du facteur de perte $\tan \delta$ en fonction de la température et du taux de charge comme l'exprime la figure IV-14. Les variations de $\tan \delta$ montrent, essentiellement, une relaxation structurale principale due à la résine UPR dont la T_g , se trouvant aux environs de 91°C , ne semble pas affectée par l'ajout de perlite. Un résultat analogue a été signalé par Ngo et al. [13] qui ont montré que l'incorporation d'une argile commerciale n'a pas significativement affecté la T_g de la matrice époxy. Une relaxation structurale mineure est également détectée vers 60°C , et est aussi observée lors des variations du module de conservation E' , pour les taux de perlite de 3 et 4 pcr. Par analogie avec les composites UPR/fibres PET, la mise en évidence d'une telle transition suggère la formation d'une interface résultant des interactions favorables entre la perlite et la résine UPR. Or, du fait du manque d'affinité entre la perlite de nature minérale et la résine organique, il est fort possible que les interactions soient de nature mécanique, résultant de la forme en plaquette ou en écaille de la perlite, ce qui lui permet de s'ancrer dans la matrice.

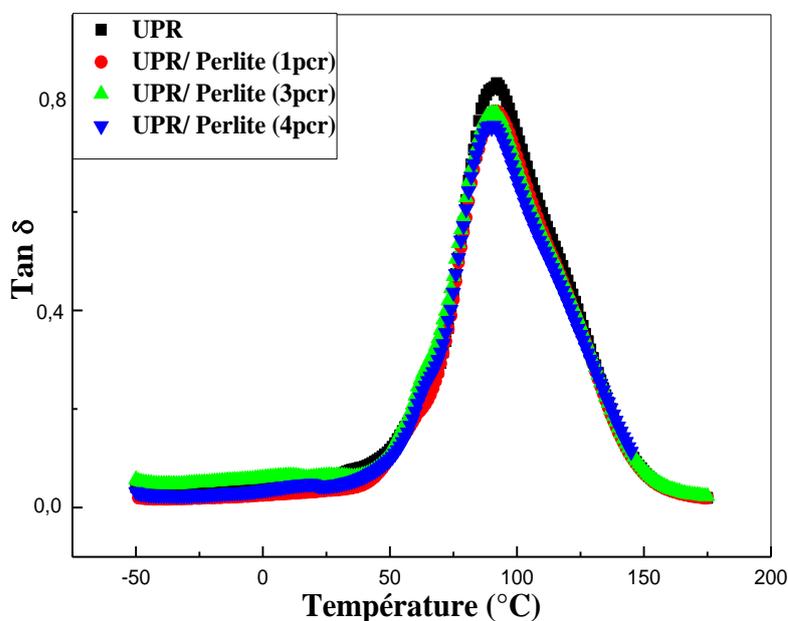


Figure IV-14. Variations du facteur de perte $\tan \delta$ de la résine UPR et des composites UPR/perlite $<50\mu\text{m}$ en fonction de la température et du taux de perlite non traitée.

Morote-Martinez et al. [14], Pothan et al. [15] et Aziz et al. [16], ont proposé que les interactions entre un renfort et une matrice peuvent être évaluées à partir des valeurs du maximum de $\tan \delta$. De même, Martinez-Hernandez et al. [17] et Keusch et al. [18] ont affirmé que l'intensité du pic de $\tan \delta$ est inversement proportionnelle à la résistance à l'interface. Par ailleurs, la largeur à mi-hauteur du pic de $\tan \delta$ indique le volume de l'interface [15]. Selon les valeurs indiquées dans le tableau IV-1, nous avons constaté que par rapport à la résine UPR, les valeurs des maximums des pics de $\tan \delta$ des composites diminuent légèrement avec l'ajout de la perlite. Ceci soutient l'existence d'interactions entre ces deux composantes et/ou l'augmentation du degré de réticulation de la résine UPR en présence de perlite. Par ailleurs, l'augmentation de la valeur de la largeur à mi-hauteur du pic de $\tan \delta$ lorsque la concentration de la charge est de 4pcr est synonyme du développement d'une plus large interface entre la perlite et la résine UPR. Ceci suggère qu'à ce taux, une dispersion optimale de la charge est atteinte et conforte ainsi les résultats des essais mécaniques.

Tableau IV-1. Valeurs de Tg, de la hauteur au maximum et de la largeur à mi-hauteur du pic de $\tan \delta$ de UPR et des composites UPR/perlite <50 μ m non traitée.

Composites	Tg (°C)	Hauteur au maximum	Largeur à mi-hauteur (cm)
UPR	91	0,86	1,4
UPR/ Perlite (1pcr)	90	0,80	1,4
UPR/Perlite (3pcr)	90	0,80	1,4
UPR/Perlite (4pcr)	91	0,77	1,6

IV.4. 2. Effet du traitement de surface de la perlite

L'effet du traitement de surface de la perlite par le silane sur les variations du module de conservation E' des composites UPR/perlite<50 μ m est représenté sur la figure IV-15. Dans le domaine vitreux, le module E' des composites avec les taux de charge de 1 et 3pcr n'est pas du tout affecté par le traitement par le silane, mais montre une amélioration, relativement aux composites à charge non traitée après la Tg de la résine UPR. Par ailleurs, le module E' diminue notablement pour le composite à 4pcr de perlite, et ce le long des domaines vitreux et caoutchoutique. Ceci semble suggérer que la meilleure dispersion est obtenue pour les faibles concentrations de perlite dont les composites montrent un module plus élevé dans le domaine vitreux. La diminution du module dans le cas du composite à 4pcr pourrait probablement être due à l'agglomération de la charge qui estompe l'effet du traitement de surface. De même que

pour les composites à perlite non traitée, les variations de E' montrent une seconde relaxation structurale mineure se manifestant vers 55°C et qui témoigne de la formation d'une structure intermédiaire qui possède ses propres caractéristiques viscoélastiques, différentes de celles de la matrice.

Les résultats de E' sont supportés par la figure IV-16 donnant les variations de $\tan \delta$ en fonction de la température et du taux de perlite traitée et les valeurs des paramètres reportées dans le tableau IV-2. En effet, nous remarquons que la T_g de la résine UPR n'est pas affectée par le traitement et que la hauteur au maximum du pic de $\tan \delta$ diminue légèrement avec l'augmentation du taux de charge ce qui confirme l'existence d'interactions entre la résine UPR et la perlite. Par ailleurs, le volume de l'interface décroît avec l'augmentation du taux de perlite traitée jusqu'à 4pcr, ce qui confirme la formation d'agrégats de charge quand le taux de perlite atteint cette concentration.

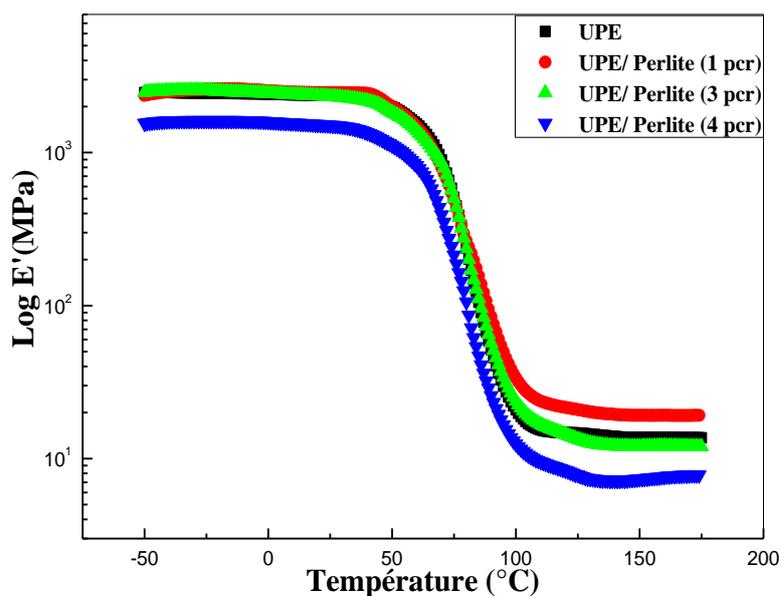


Figure IV-15. Variations du module de conservation E' de la résine UPR et des composites UPR/perlite $<50\mu\text{m}$ traitée par le silane en fonction de la température

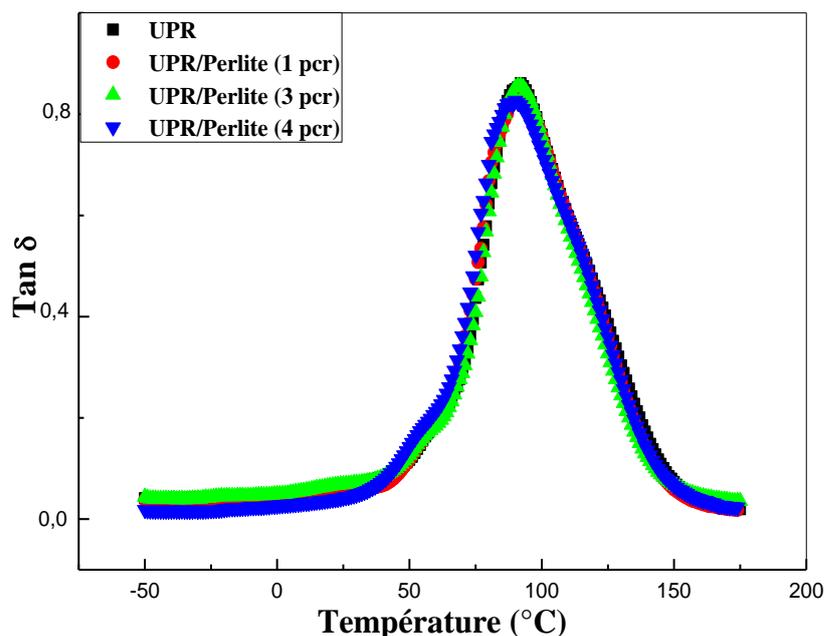


Figure IV-16. Variations du facteur de perte $\tan \delta$ de la résine et des composites UPR/perlite <50 μm traitée par le silane en fonction de la température.

Tableau IV-2. Valeurs de T_g , de la hauteur au maximum et de la largeur à mi-hauteur du pic de $\tan \delta$ de UPR et des composites UPR/perlite <50 μm traitée par le silane.

Composites	T_g (°C)	Hauteur au maximum	Largeur à mi-hauteur (cm)
UPR	91	0,86	1,4
UPR/Perlite (1pcr)	91	0,83	1,4
UPR/Perlite (3pcr)	91	0,85	1,4
UPR/Perlite (4pcr)	91	0,82	1,3

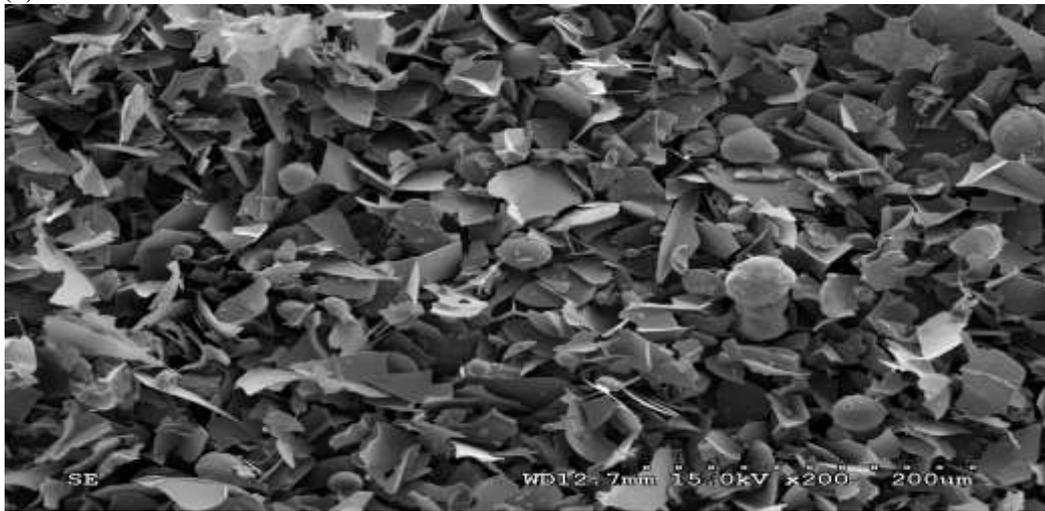
IV.5. Etude morphologique de la perlite et des composites UPR/perlite

La figure IV-17 représente les micrographies électroniques de la perlite non traitée dont les dimensions des particules sont <50 μm , et ce selon trois différentes échelles d'agrandissement (a) : 200, (b) : 100 et (c) : 50 μm . A première vue, la perlite utilisée se présente sous forme de plaquettes et de particules irrégulières et sphériques de différentes dimensions. Les particules sous forme de plaquettes et de formes irrégulières semblent être les débris résultant de l'expansion puis l'éclatement des particules sphériques. Ces débris comprennent à la fois :

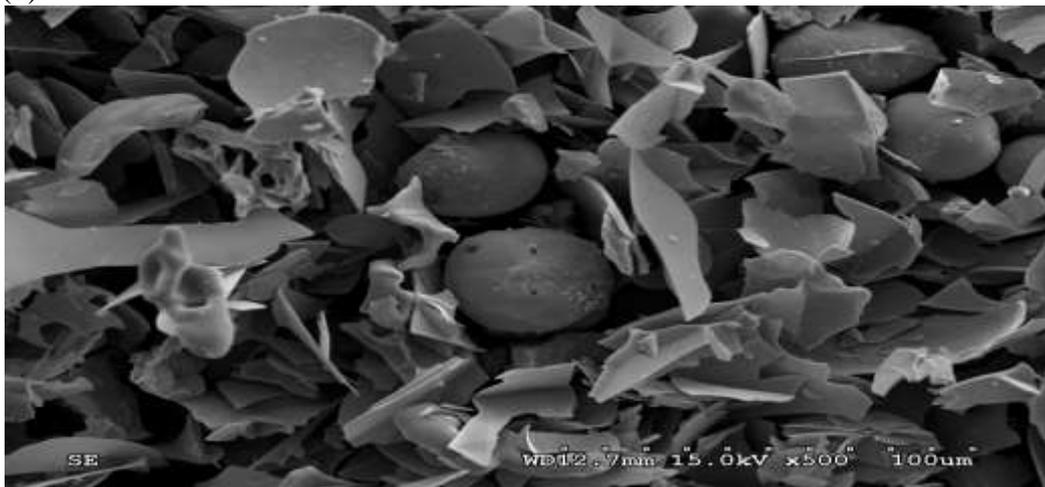
- des écailles assez minces, résultant de la rupture de la paroi externe, et dont l'épaisseur est variable car elle est fonction du degré d'expansion de la particule sphérique avant l'éclatement (micrographie (a)) ;
- des particules irrégulières provenant de la subdivision de la masse interne des granules expansés (micrographie (b)). Elles montrent une structure tubulaire et poreuse.

Les particules sphériques présentent différents degrés d'expansion et donc aussi divers diamètres (10-45 μm). Les formes montrées par les particules irrégulières témoignent de la porosité de la structure interne des particules sphériques de perlite. Ceci est d'autant plus évident que les particules sont plus expansées.

(a)



(b)



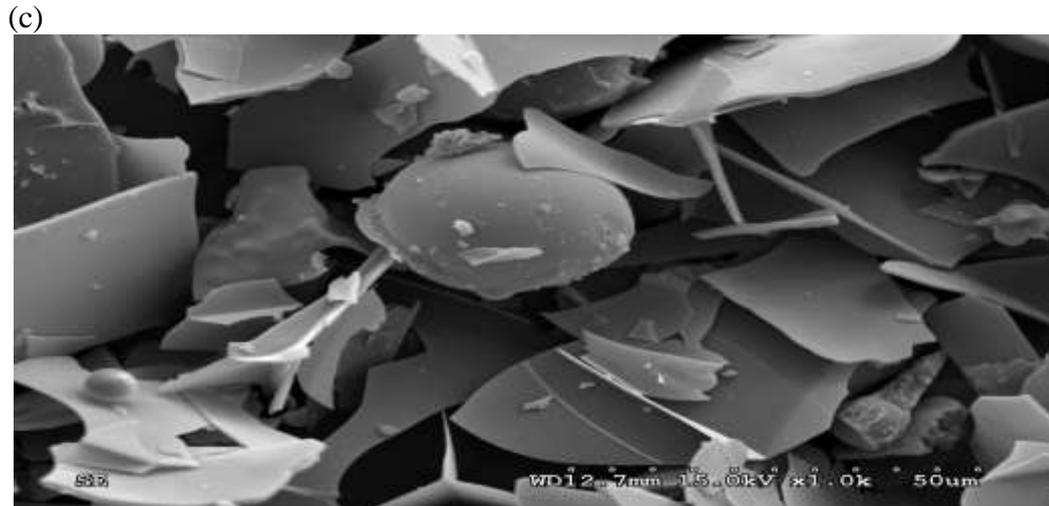


Figure IV-17. Observations au microscope électronique à balayage de la perlite selon trois différentes échelles d'agrandissement (a) : x200, (b) : x500 et (c) : x1.

L'observation au MEB de composites UPR/perlite à 4 et 5 pcr de perlite < 50 µm non traitée a donné les micrographies électroniques représentées dans la figure IV-18. Les problèmes liés au manque d'affinité des particules de perlite pour la résine UPR sont révélés par la mauvaise adhésion et la présence d'agrégats de charge au sein de la matrice, particulièrement pour le taux de 5 pcr. Malgré ceci, les particules plaquettaires semblent bien incrustées dans la résine, ce qui a apparemment contribué à la promotion des propriétés mécaniques pour les taux de 3 et 4 pcr. En effet, les micrographies (a) et (b) montrent une bonne distribution des particules plaquettaires et sphériques. Les plaquettes de perlite sont bien insérées dans la matrice et leur rupture lors de l'impact suggère qu'elles contribuent efficacement dans la résistance mécanique du matériau. A l'opposé, les particules sphériques sont arrachées durant la sollicitation du fait de leur mauvaise adhérence à la matrice.

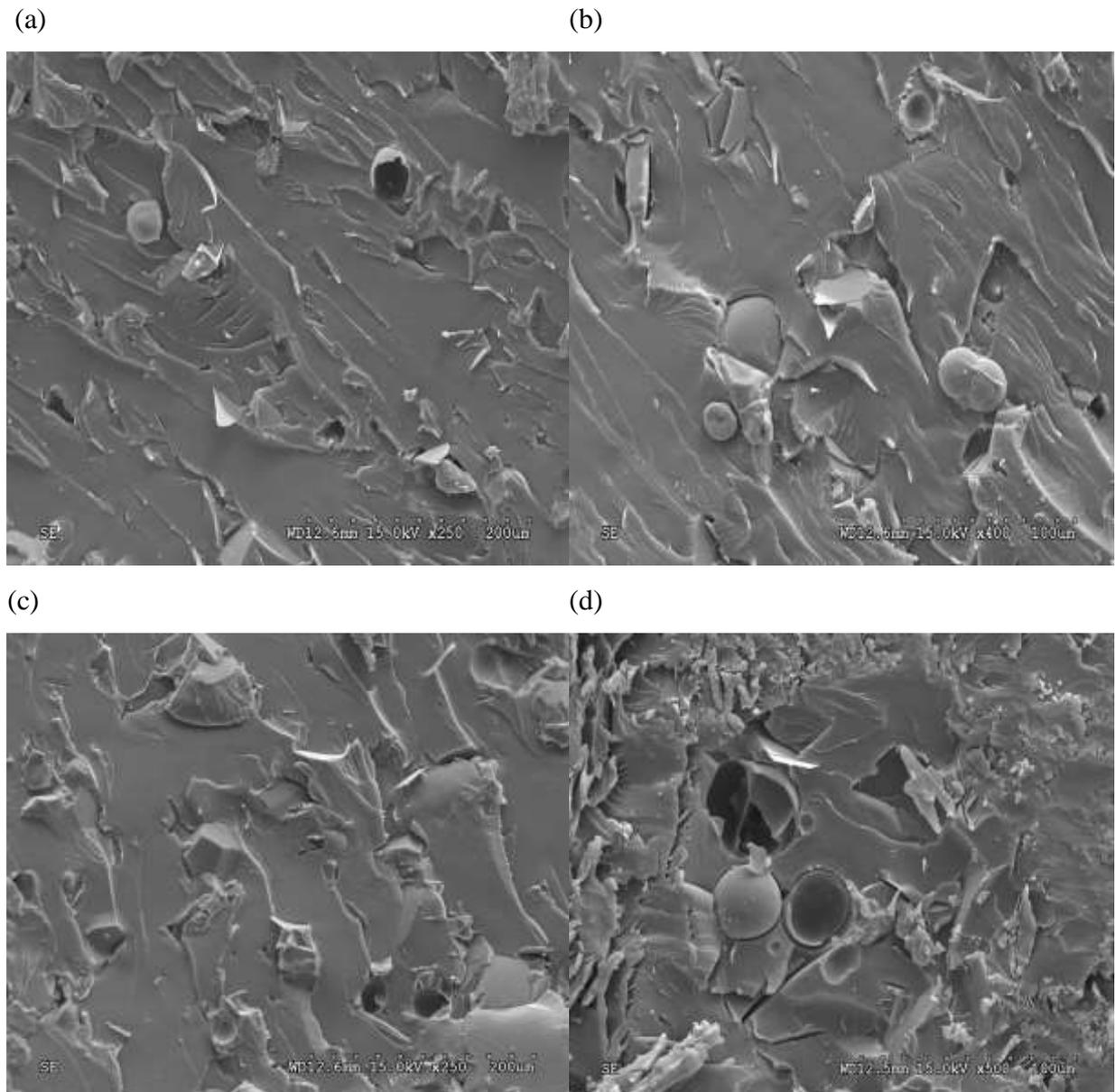


Figure IV-18. Microphotographies électroniques des composites UPR/perlite <math>< 50\mu\text{m}</math> non traitée : (a) et (b) 4ppc et (c) et (d) 5 ppc de perlite.

D'autre part, les micrographies (c) et (d) du composite à 5ppc de charge montrent des agrégats résultant du taux élevé de perlite. Le mauvais mouillage des particules produit des vides initiateurs de la rupture fragile du composite. La faible résistance de ce matériau apparaît aussi suite à une importante contribution du processus d'arrachement des particules sphériques lors de la sollicitation.

IV.6. Propriétés thermiques des composites UPR/perlite

IV.6.1. Etude des processus de post-cuisson et de transition vitreuse

L'analyse DSC a été réalisée afin de mettre en évidence l'influence des particules du minéral de perlite sur le comportement de durcissement de la résine polyester, et d'évaluer l'évolution des caractéristiques thermiques des composites UPR/perlite en fonction du taux de charge et du traitement de surface.

Les thermogrammes représentant les premiers cycles de chauffage des composites UPR/perlite sont donnés dans la figure IV-19. Ils présentent, en premier, la température de transition vitreuse de la matrice UPR, puis un pic exothermique correspondant au processus de post-cuisson dont la température maximale et l'aire dépendent étroitement du taux de perlite contenue dans le composite. Par ailleurs, les thermogrammes du deuxième cycle de chauffage révèlent uniquement la Tg de la résine UPR, sans aucun pic exothermique, ce qui suggère le durcissement total de la matrice, comme il est illustré par la figure IV-20.

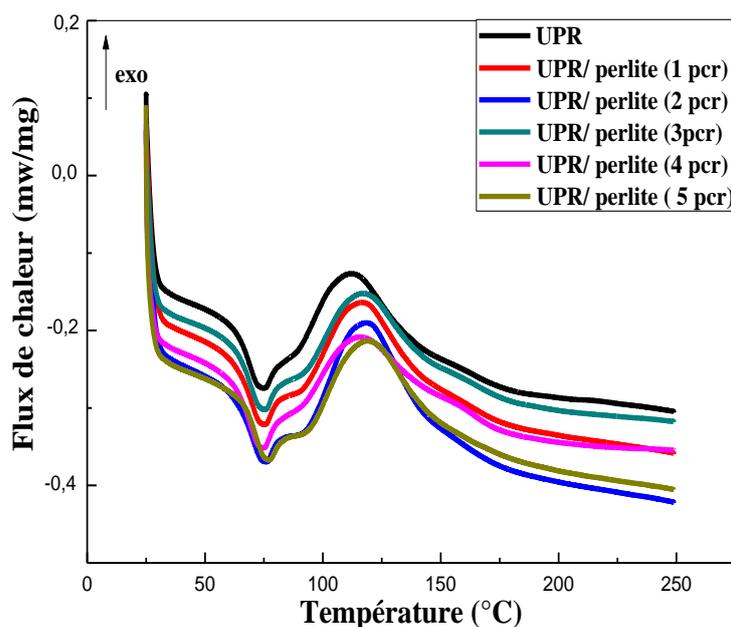


Figure IV-19. Thermogrammes DSC de la résine UPR et des composites UPR/perlite <50 μ m traitée par le silane (premiers cycles de chauffage).

Le tableau IV-3 rassemble les valeurs de la température au maximum des pics exothermique et de l'enthalpie de la réaction de post-cuisson pour la résine pure et les composites UPR/perlite. Relativement à la résine vierge, l'addition de perlite a donné lieu à un léger retard dans la réaction de durcissement de la matrice, en déplaçant le pic exothermique à

des températures plus élevées (3 et 4pcr plus particulièrement), comme c'est indiqué sur la figure IV-19. En outre, l'enthalpie de la réaction a diminué pour des concentrations en charge de 3, 4 et 5pcr, mais a augmenté pour les taux de 1, 2pcr de perlite. Des résultats identiques ont été remarqués par Chieruzzi et al [19] qui ont noté que l'ajout de nanoparticules d'argile cause un retard dans le processus de durcissement et affecte le taux de réticulation final de la résine. Pour les composites à 1 et 2pcr, l'augmentation de la température et de l'enthalpie de post-cuisson traduit un durcissement lent dû à une faible réactivité de la résine UPR par suite à l'ajout de la perlite. Par ailleurs, les composites renforcés par 3 et 4pcr de perlite, exhibent une diminution de l'enthalpie de la réaction et une augmentation de la température au maximum du pic exothermique ce qui exprime une grande aptitude de la résine au durcissement à cause de la bonne dispersion de la perlite au sein de la matrice [20]. Pour le composite contenant une concentration de 5pcr de perlite, l'augmentation de l'enthalpie de réaction et la légère diminution de la température du pic exothermique, par rapport aux composites précédents, reflètent une faible aptitude de la résine UPR au durcissement.

Tableau IV-3. Valeurs de la température et de l'enthalpie de post-cuisson évaluées à partir des thermogrammes du premier cycle de chauffage de la résine UPR et des composites UPR/perlite <50µm traitée par le silane.

Composites	T _{post-cuisson} (°C)	ΔH _{post-cuisson} (J/g)
UPR	112	21
UPR/Perlite (1pcr)	118	26
UPR/Perlite (2pcr)	118	25
UPR/Perlite (3pcr)	120	14
UPR/Perlite (4pcr)	119	11
UPR/Perlite (5pcr)	117	19

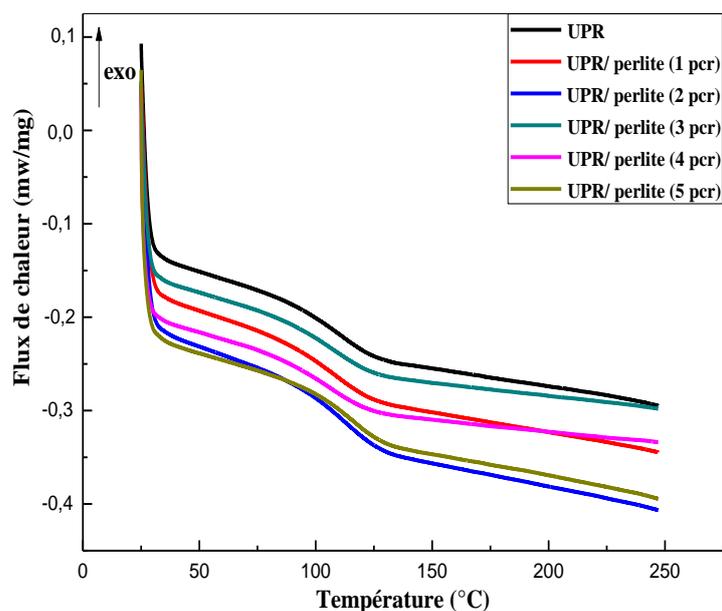


Figure IV-20. Thermogrammes DSC de la résine UPR et des composites UPR/perlite <50µm traitée par le silane (deuxièmes cycles de chauffage).

Les valeurs de T_g de la résine UPR dans les composites chargés de perlite sont déterminées à partir des thermogrammes du second cycle de chauffage et reportées dans le tableau IV-4. Du fait du manque d'affinité entre la perlite et UPR, de faibles variations sont observées sur la T_g de la matrice UPR. Ceci signifie qu'en présence de perlite, la cinétique de la réaction de réticulation de la matrice UPR est considérablement perturbée, comme il a été conclu à partir des thermogrammes des premiers cycles de chauffage, cependant le taux total de la réaction ou encore le degré de réticulation n'est que faiblement influencé par la présence de la charge et par sa concentration. Ainsi, les variations notées sur les valeurs de T_g ne peuvent être attribuées qu'à des fluctuations des degrés de réticulation de la résine UPR en présence de la perlite.

Tableau IV-4. Valeurs de T_g de la résine UPR pure et des composites UPR/perlite <50µm traitée par le silane, évaluées à partir des thermogrammes du second cycle de chauffage.

Composites	T _g (°C)
UPR	91
UPR/Perlite (1pcr)	91
UPR/Perlite (2pcr)	92
UPR/Perlite (3pcr)	91
UPR/Perlite (4pcr)	91
UPR/Perlite (5pcr)	92

IV.6.2. Etude de la stabilité thermique des composites UPR/perlite

Les figures IV-21 et IV-22 représentent, respectivement, les courbes TG et DTG de la matrice et des composites UPR/perlite. De même que pour la résine UPR, les composites montrent une décomposition en une seule étape.

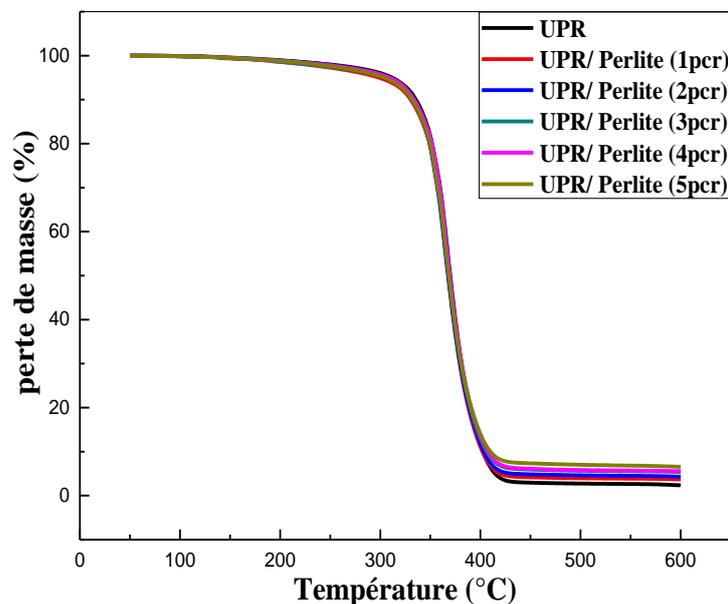


Figure IV-21. Thermogrammes TG de la résine UPR et des composites UPR/perlite <50 µm traitée par le silane.

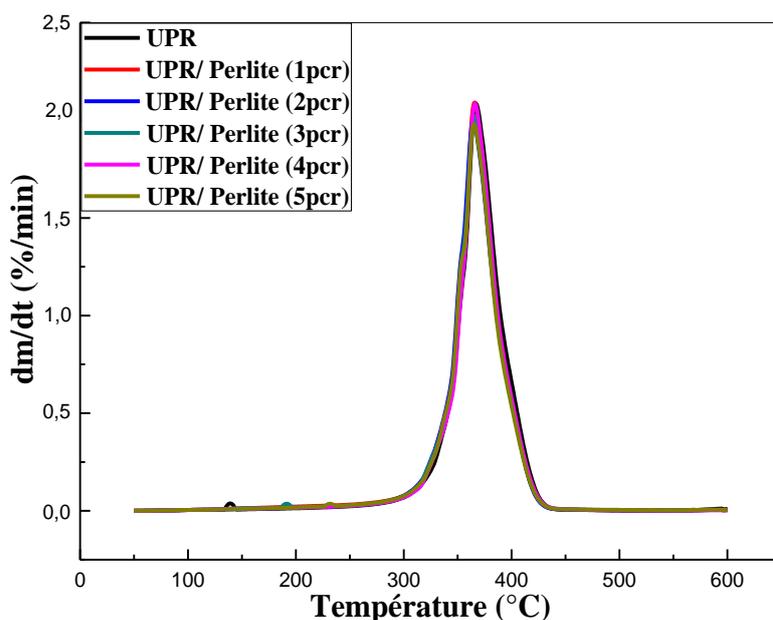


Figure IV-22. Thermogrammes DTG de la résine UPR et des composites UPR/perlite <50 μm traitée par le silane.

Les composites UPR/perlite présentent une stabilité thermique proche de celle de la résine pure. Les valeurs des paramètres de dégradation, estimées à partir des courbes TG et DTG, sont rassemblées dans le tableau IV-5. La température de début de décomposition augmente notablement après l'ajout de perlite, contrairement aux températures maximale et de fin de décomposition qui varient faiblement, comme c'est représenté sur les figures IV-23 et IV-24.

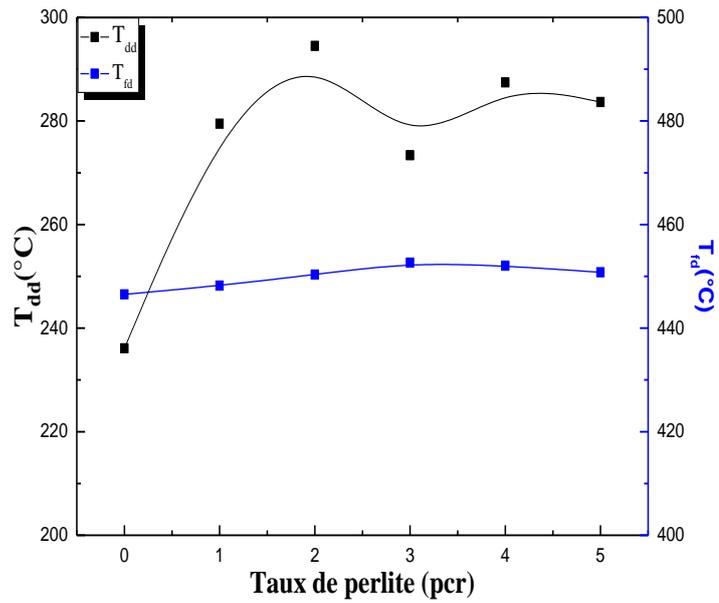


Figure IV-23. Variations des températures de début et de fin de décomposition de la résine UPR dans les composites UPR/perlite <50 μm traitée par le silane en fonction du taux de charge.

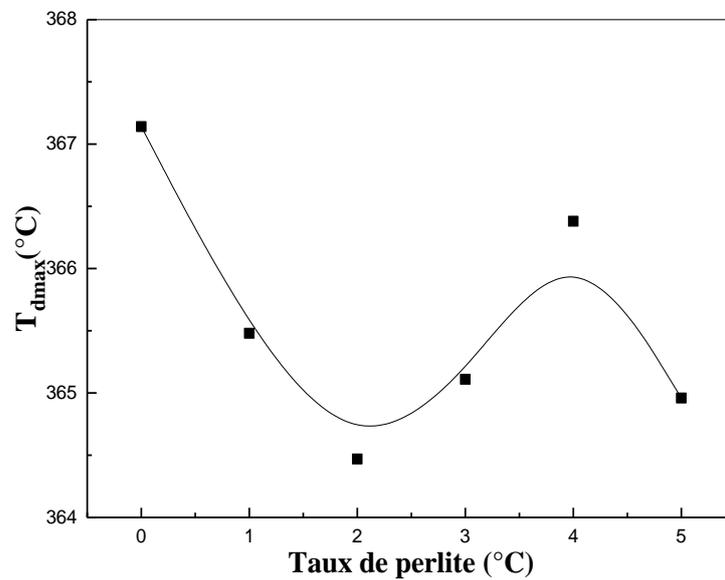


Figure IV-24. Variations de la température maximale de décomposition de la résine UPR dans les composites UPR/perlite <50 μm traitée par le silane en fonction du taux de charge.

Tableau IV-5. Valeurs des paramètres de décomposition de la résine UPR dans les composites UPR/perlite <50 µm traitée par le silane.

Taux de charge (pcr)	Paramètre						
		0	1	2	3	4	5
	T _{dd} (°C)	236	279	295	273	287	284
	T _{fd} (°C)	447	448	450	453	452	451
	T _{dmax} (°C)	367	365	364	365	366	365
	V _d (% min)	2,10	2,09	1,99	2,02	2,08	1,98
	Perte de masse à T _{dmax} (%)	56	54	55	53	57	60
	m _{res} (%)	3	3	4	6	6	7

IV.7. Conclusions

La caractérisation des composites UPR/perlite en fonction du taux de charge, de la taille des particules et de leur traitement de surface par l'agent de couplage silane a permis de dégager certaines conclusions. Ainsi, l'analyse infrarouge n'a pas permis de mettre en évidence des interactions entre la charge et la résine, même après le traitement de surface par le silane, mais une intensification assez remarquable de la bande caractéristique des vibrations des groupements hydroxyles a été observée.

Par ailleurs, la caractérisation mécanique (traction, choc et flexion) des composites a permis de constater :

- ✓ L'augmentation de la contrainte à la rupture avec l'augmentation du taux de perlite, la diminution de la taille des particules et leur traitement de surface,
- ✓ L'augmentation de la résistance à l'impact jusqu'à un taux de charge de 4pcr, pour les composites à charge traitée et non traitée
- ✓ La promotion de la résistance à la rupture avec le taux de charge et le traitement de surface.

Les mesures de DMA ont montré que les composites UPR/perlite à charge non traitée ont présenté des modules de conservation supérieurs à celui de la résine pour les taux de 3 et 4pcr, alors que pour les composites à charge traitée, celui à 3pcr de perlite a révélé le plus haut module le long de la zone vitreuse. Aussi, la température de transition vitreuse de la résine UPR n'a pas été affectée par l'ajout de perlite. La diminution de l'intensité à mi-

hauteur des pics de $\tan \delta$ a permis de déduire l'existence d'une assez forte interface UPR/perlite. Dans ce contexte, les observations morphologiques ont montré que les plaquettes de la charge sont bien insérées dans la matrice et contribuent à la résistance mécanique des composites, alors que les particules sphériques exhibent une mauvaise adhérence et sont arrachées lors de la sollicitation.

Les thermogrammes de DSC ont montré que le pic exothermique est déplacé vers des températures plus élevées, dû à un retard dans la réaction de durcissement provoqué par la présence des particules de perlite. L'analyse thermogravimétrique a confirmé que l'incorporation de ce minéral n'affecte pas la stabilité thermique de la résine polyester.

IV.8. Références bibliographiques

- [1] R.M.Silverstein, F.X.Webster et D.J. Kiemle, 'Identification spectrométrique de composés organiques', 7ème édition, édition De Boeck, Université Bruxelles ,(2007).
- [2] M. Guessoum, S. Nekkaa, F. Fenouillot-Rimlinger and N. Haddaoui, Effects of kaolin surface treatments on the thermomechanical properties and on the degradation of polypropylene . **International Journal of Polymer Science**, Article ID549154, 9(2012).
- [3] A. Majouli , S. Alami Younssi , S. Tahiri , A. Albizane , H. Loukili and M. Belhaj , Characterization of flat membrane support elaborated from local Moroccan perlite. **Desalination** ,Vol.277,61 (2011) .
- [4] Y.Seki, K. Sever, M.Sarikanat, A.Sakarya and E. Elik. Effect of huntite mineral on mechanical, thermal and morphological properties of polyester matrix. **Composites: Part B**, Vol. 45,1534,(2013).
- [5] C. Chirayil, L.Mathewa, P. Hassanb, M. Mozeticc and S. Thomas.Rheological behaviour of nanocellulose reinforced unsaturated polyester nanocomposites .**International Journal of Biological Macromolecules**, Vol. 69,274,(2014).
- [6] M.lin Chana, K-tak Lau, T-tat Wong, M-po Ho and D. Hui. Mechanism of reinforcement in a nanoclay/polymer composite. **Composites: Part B**, Vol.42,1708,(2011).
- [7] IA. Madugu , M. Abdulwahab and VS.Aigbodion . Effect of iron fillings on the properties and microstructure of cast fiber–polyester/iron filings particulate composite. **Journal of Alloys and Compounds**, Vol.47,807,(2009).
- [8] M.Tait , A.Pegoretti , A.Dorigato A and Kalaitzidou K. The effect of filler type and content and the manufacturing process on the performance of multifunctional carbon/poly-lactide composites. **Carbon**, Vol.49,4280,(2011).

- [9] S.Jin Park and J.Seong Jin. Effect of silane coupling agent on interphase and performance of glass fibers/unsaturated polyester composites. **Journal of Colloid and Interface Science**, Vol.242,174,(2001).
- [10] M. Hosain Beheshty, M. Vafayan and M.Poorabdollah. Low profile unsaturated polyester resin–clay nanocomposite properties. **Polymer composite**, 629,(2009).
- [11] Byung-Wan Jo, Seung-Kook Park, Do-Keun Kim, Mechanical properties of nano-MMT reinforced polymer composite and polymer concrete. **Construction and Building Materials**, Vol.22,14,(2008).
- [12] P. Schubel, M. Johnson, N. Warrior and C. Rudd. Characterisation of thermoset laminates for cosmetic automotive applications: Part III – Shrinkage control via nanoscale reinforcement.**Composites: Part A**, Vol.37,1757,(2006).
- [13] T.-D. Ngo, M.-T. Ton-That, S.V. Hoa, K.C. Cole. Preparation and properties of epoxy nanocomposites. Part 2: the effect of dispersion and intercalation/exfoliation of organoclay on mechanical propertie. **Polymer Science Engineering**, Vol.52,607,(2012).
- [14] V.Morote-Martínez, R.Torregrosa-Coque and J. M. Martín-Martínez, Addition of unmodified nanoclay to improve the performance of unsaturated polyester Resin coating on natural stone. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, Vol.31,154,(2011).
- [15] L. A. Pothan, Z. Oommen and S. Thomas, Dynamic mechanical analysis of banana fiber reinforced polyester composites. **Composites Science and Technology**, Vol.63,283,(2003).
- [16] H. Sharifah, Aziz, P. Martin Ansell, J. Simon Clarke, and R. Simon Panteny, Modified polyester resins for natural fibre composites. **Composites Science and Technology**, Vol.65,525, (2005).
- [17] A.L. Martinez-Hernandez , C. Velasco-Santos, M. de-Icaza and V. M. Castano, Composites from chicken feathers quill and recycled polypropylene. **Composites. Part B**, Vol.38,405, (2007).
- [18] S. Keusch and R. Haessler. Determination of mechanical properties of Al₂O₃, Mg (OH)₂ and sic filled E-glass/ epoxy composites. **Composites. Part A**,Vol.30,997, (1999).
- [19] M. Chieruzzi, A. Miliozzi and J. Kenny, Effects of the nanoparticles on the thermal expansion and mechanical properties of unsaturated polyester/clay nanocomposites. **Composites: Part A**, Vol.45,44,(2013).

[20] D.R. Paul and L.M. Robeson, Polymer nanotechnology: nanocomposites. **Polymer**, Vol. 49,3187, (2008).

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

L'étude présentée dans cette thèse entre dans le cadre de la préparation et caractérisation de nouveaux matériaux composites à base d'une matrice thermodurcissable, la résine polyester insaturé (UPR), renforcée avec une fibre synthétique provenant de la régénération des déchets de PET et une charge minérale qui est la perlite. L'intérêt de cette étude réside dans la mise en évidence du potentiel de ces deux types de charges à agir en tant que renforts effectifs, susceptibles d'induire suffisamment de changements positifs pouvant promouvoir les performances de la résine UPR et peut-être élargir son éventail d'applications.

Les résultats obtenus à partir de la caractérisation des composites UPR/fibres PET soutiennent l'efficacité des fibres PET, provenant des filières de recyclage des bouteilles post-consommation, comme un renfort potentiel et économique pour la résine UPR. En outre, il semble que le résultat le plus intéressant consiste en l'utilisation de la fibre PET sans avoir recours à un quelconque traitement de surface. La similitude entre les structures chimiques des fibres PET et de la résine UPR permet l'établissement de fortes interactions à l'interface des deux matériaux, ce qui assure un effet de renforcement remarquable pour les taux modérés en renfort.

D'autres avantages en faveur de l'utilisation des fibres PET comme agents de renfort pour les composites à matrice UPR consistent, en premier, en leur forme cylindrique creuse qui permet d'obtenir des matériaux légers et intéressants et en second, leur pouvoir à améliorer la stabilité thermique de la résine UPR.

Par ailleurs, l'emploi du minerai de perlite comme charge pour la résine UPR a offert l'opportunité d'élaborer des composites performants pour le taux de charge de 3pcr, sans toutefois affecter la densité de la matrice. La promotion des propriétés mécaniques a été rendue possible grâce à la forme en plaquettes de la perlite qui a permis son ancrage dans la matrice, et ce malgré le manque d'affinité de cette charge pour la résine UPR. Par ailleurs, le traitement de surface par l'agent de couplage silane n'a pas efficacement contribué à l'amélioration des propriétés mécaniques des composites.

PERSPECTIVES

La substitution des renforts traditionnels tels que les fibres de verre, de carbone...etc. par les fibres organiques de PET et le minéral de perlite est intéressante des points de vue économique et environnemental. Pour une poursuite potentielle de ce travail, plusieurs aspects méritent d'être développés. Pour cela, plusieurs perspectives peuvent être formulées et ce comme suit :

- Explorer plus judicieusement les concentrations optimales en fibres PET et en perlite pour déterminer, avec exactitude, les compositions les plus performantes ;
- Réaliser des composites hybrides à matrice UPR renforcée, à la fois, de perlite et de fibres PET;
- Elaborer des composites renforcés avec des mats de fibres PET ;
- Incorporer la perlite et les fibres PET à d'autres matrices thermoplastiques et thermodurcissables ;
- Renforcer la résine UPR par une perlite dont les particules ont de plus faibles dimensions.

ANNEX

ANNEXES

Tableau 1 : Variations de la contrainte et de la déformation à la rupture des composites UPR/fibres PET en fonction du taux de fibres (2 à 3 mm).

Fibres PET (pcr)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)
0	18,20	0,90
5	25,70	2,80
8	29,80	2,10
13	22,70	2,20
18	21,20	1,40

Tableau 2 : Variations de la contrainte et de la déformation à la rupture des composites UPR/fibres PET en fonction de la longueur des fibres (5pcr).

L (mm)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)
0	18,20	0,90
2	25,70	2,80
5	24,70	2,50
10	23,60	1,60
15	19,0	1,10
20	17,90	1,20

Tableau 3 : Variations de la contrainte et de la déformation à la rupture des composites UPR/fibres PET en fonction de la longueur des fibres (8pcr).

L (mm)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)
0	18,20	0,90
2	29,80	2,10
5	28,60	1,90
10	24,40	1,70
15	15,70	1,30
20	15,50	1,10

Tableau 4 : Variations de la résilience des composites UPR/fibres PET en fonction du taux de fibres (2 à 3 mm).

Fibres PET (pcr)	0	5	8	13	18
a_n (Kj/m ²)	1,90	2,10	3,70	2,20	1,70

Tableau 5 : Variations de la résilience des composites UPR/fibres PET en fonction de la longueur des fibres (5 et 8pcr).

L (mm)	a_n (Kj/m ²)	
	5pcr	8pcr
0	1,90	1,90
2	2,20	3,70
5	3,10	10,60
10	3,50	10,0
15	3,50	3,10
20	2,80	3,0

Tableau 6 : Variations de la densité des composites UPR/fibres PET en fonction du taux de fibres (2 à 3 mm)

Taux de fibre (pcr)	0	5	8	13	18
d	1,18	1,18	1,17	1,22	1,20

Tableau 7 : Variations de la densité des composites UPR/fibres PET en fonction de longueur des fibres (5 et 8pcr)

L (mm)	Densité	
	5pcr	8pcr
0	1,18	1,18
2	1,18	1,17
5	1,24	1,23
10	1,23	1,18
15	1,17	1,17
20	1,17	1,17

Tableau 8 : Variations des caractéristiques en traction des composites UPR /perlite en fonction du taux et de la taille des particules.

Taux de charge (pcr)	0	1	2	3	4	5
σ_r (MPa) >50 μm	18,20	17,87	18,80	21,40	20,40	18,80
σ_r (MPa) <50 μm	18,20	18,03	20,70	18,20	22,40	21,80
σ_r (MPa) <50 μm (Si)	18,20	22,18	22,54	24,20	25,0	23,80
ε_r (%) >50 μm	0,90	0,80	0,90	1,20	1,0	0,90
ε_r (%) <50 μm	0,94	0,80	1,0	1,10	2,0	1,70
ε_r (%) <50 μm (Si)	0,94	1,27	1,45	1,80	2,0	1,75

Tableau 9 : Variations de la résilience Izod des échantillons non entaillés des composites UPR/perlite en fonction du taux et de la taille des particules de perlite.

Taux de charge (pcr)	0	1	2	3	4	5
a_n (KJ/m ²) >50 μm	2,0	3,18	3,60	3,0	4,30	2,0
a_n (KJ/m ²) <50 μm	2,0	3,20	3,18	4,0	4,30	2,90
a_n (KJ/m ²) <50 μm (Si)	2,0	2,50	3,30	4,20	5,0	3,25

Tableau 10 : Variations de la résistance à la rupture des composites UPR/perlite en fonction du taux et de la taille des particules de perlite.

Taux de charge (pcr)	0	1	2	3	4	5
La résistance à la rupture (MPa)>50μm	45,20	47,30	42,20	51,0	51,80	47,80
La résistance à la rupture (MPa)<50μm	45,20	52,0	55,20	68,0	72,0	51,30
La résistance à la répture (MPa)<50μm (Si)	45,20	40,20	58,60	70,80	79,90	50,50

Tableau 11 : Variations de la densité des composites UPR/perlite en fonction du taux et de la taille des particules de la perlite.

Taux de perlite (pcr)	0	1	2	3	4	5
d >50μm	1,20	1,18	1,20	1,20	1,20	1,22
d <50μm	1,20	1,19	1,20	1,20	1,21	1,22
d <50μm (Si)	1,20	1,20	1,20	1,20	1,21	1,22

Résumé : La fibre de polyéthylène téréphtalate (PET) provenant du recyclage des bouteilles post-consommation et le minerai de perlite ont été utilisés comme de nouvelles charges pour la résine polyester insaturé (UPR). Les composites UPR/fibres PET ont été élaborés en incorporant des taux de 5, 8, 13 et 18pcr de fibres ayant des longueurs de 2-3mm. La longueur des fibres a aussi été variée de 5, 10, 15 et 20mm pour les taux de charge de 5 et 8pcr. Par ailleurs, les composites UPR/perlite ont été préparés en ajoutant à la matrice UPR de 1 à 5pcr de perlite de dimension $> 50 \mu\text{m}$ et $< 50 \mu\text{m}$ avant après traitement de surface par un agent de couplage de type silane. La caractérisation mécanique a montré que les composites à 5-8pcr de fibres PET avec une longueur de l'ordre de 5 mm, et ceux à 3pcr de perlite $< 50 \mu\text{m}$ présentent les propriétés mécaniques optimales. L'étude des propriétés thermiques a montré que l'ajout de fibres PET et de perlite provoque un retard dans le processus de durcissement et affecte de taux de réticulation final de la résine. A l'opposé de la perlite, l'incorporation de fibres PET permet d'obtenir des composites ayant une stabilité thermique meilleure que celle de la résine pure.

Mots-clés: Résine polyester insaturé, Fibre PET, Perlite, Adhésion, Composites, Analyse thermique, Module de conservation, Facteur de perte.

Abstract: Polyethylene terephthalate (PET) fiber deriving from the recycling of post-consumer bottles and perlite mineral were used as new fillers for the unsaturated polyester resin (UPR). UPR/PET fibers composites were prepared by incorporating 5, 8, 13 and 18pcr of PET fibers having lengths comprised between 2 and 3mm. The length of the fibers was also varied from 5, 10, 15 and 20mm for the loading rates of 5 and 8pcr. Furthermore, UPR/perlite composites were prepared by adding to the UPR matrix from 1 to 5pcr of perlite having the dimensions $> 50\mu\text{m}$ and $< 50\mu\text{m}$ before and after a surface treatment by a silane coupling agent. The mechanical characterization has shown that the composites loaded with 5-8pcr of PET fibers having a length of about 5mm, and those containing 3pcr of perlite $< 50\mu\text{m}$ present the optimal mechanical properties. The study of the thermal properties revealed that the addition of PET fibers and perlite causes a delay in the curing process and affects the final degree of crosslinking of the resin. In contrast to perlite, the incorporation of PET fibers provides composites with a better thermal stability than that of the pure resin.

Keywords: Unsaturated polyester resin (UPR), PET fiber, Perlite, Adhesion, Composites, Thermal Analysis, Storage modulus, Damping Factor.

ملخص: تم استخدام ألياف البولي إيثيلين تريفثالات (PET) المتحصل عليها من إعادة تدوير القارورات بعد الاستهلاك وخام البيرلايت كإنتاج جديدة من الحشو للراتنج البوليستر غير المشبعة (UPR). تم تحضير المواد المركبة ألياف PET/UPR من خلال دمج بمعدل 5، 8، 13 و 18 pcr من الألياف ذات أطوال 2-3ملم. تم أيضا تغيير طول الألياف من 5، 10، 15 و 20ملم بمعدل التحميل من 5 و 8pcr. وعلاوة على ذلك، المواد المركبة البيرلايت/UPR قد حضرت عن طريق إضافة إلى مصفوفة UPR من 1 إلى 5 pcr من البيرلايت ذات الأبعاد < 50 ميكرون إلى > 50 ميكرون قبل وبعد المعالجة السطحية باستعمال وكيل اقتران سيلاني. دراسة الخواص الميكانيكية أثبتت ان المواد المركبة بمعدل 5-8pcr من الألياف PET بطول حوالي 5 ملم، وتلك بمعدل 3pcr من البيرلايت > 50 ميكرون لديها الخواص الميكانيكية الأمثل. أظهرت دراسة الخواص الحرارية أن إضافة ألياف PET والبيرلايت يؤدي إلى تأخير في عملية التشديد ويؤثر على الدرجة النهائية لتشابك الراتنج البوليستر. وعلى النقيض من البيرلايت، إضافة ألياف PET يؤدي إلى الحصول على مواد مركبة ذات استقرار حراري أفضل من الراتنج الخالص.

الكلمات المفتاحية: راتنج البوليستر غير المشبعة، ألياف PET، البيرلايت، التصاق، مركبات، التحليل الحراري، معامل التخزين، عامل الخسارة.

