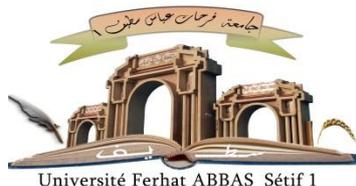


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF 1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THESE

Présentée au Département de Génie Des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie des Polymères

Par

ROUAG HICHEM

THÈME

Impact de la modification chimique de la diatomite sur les propriétés des composites diatomite-polypropylène

Soutenue le 27/01/2024 devant le Jury :

Doufnoune Rachida	Professeure	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Présidente
Bouhelal Said	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Directeur de thèse
Hellati Abdelhak	Professeur	Univ. Med Bachir El Ibrahimi BBA	Examineur
Dadache Derradji	M.C.A.	Univ. Med Bachir El Ibrahimi BBA	Examineur
Mahtali Azzeddine	Directeur général	Eurl RAISCOUR zone industriel Sétif	Invité

Remerciement

Mes remerciements vont tout premièrement

À **Dieu** le tout puissant pour la volonté, la santé
Et la patience qu'il m'a donnée pour
Terminer cette thèse.

Ensuite, je tiens à exprimer mes sincères remerciements à mes chers parents, à mes frères et à mes chères sœurs pour leur soutien.

Je souhaite également exprimer ma gratitude pour le travail qui a été réalisé à l'unité de Recherche Matériaux Emergents, au département de Génie des Procédés de la Faculté de Technologie, à l'Université de Sétif-1.

Un merci tout particulier au Professeur **Saïd Bouhelal** pour m'avoir accueilli et permis de travailler avec lui sur sa nouvelle méthode de réticulation, ainsi que pour avoir initié cette étude et pour son rôle d'encadrement.

Je viens à exprimer mes sincères remerciements à Madame la présidente du jury, Le Professeure **Rachida Doufnoune**, de m'avoir honoré en acceptant de présider mon jury de thèse pour examiner ce modeste travail.

Je tiens également à remercier Messieurs les membres du jury : Monsieur le Professeur **Hallati Abdelhak**, le Professeur **Dadache Derradji**, et Monsieur le Directeur Général de l'usine Raiscour, **Mahtali Azzeddine**, pour avoir accepté de consacrer une partie de leur précieux temps et pour avoir ainsi partagé leur savoir.

Dédicaces

A l'âme qui été pour mon corps mieux qu'un cœur :

Mes parents.

A tous ceux qui me sont chers.

A toute ma grande famille.

A mes collègues des études.

Mes fidèles amies.

Mes très chers amis.

A Tous ...

[LISTE DES FIGURES]

Figure	Titre	Page
Figure I.1	Matériaux composite	5
Figure I.2	Types de matrice	7
Figure I.3	Unité de répétition du polypropylène	13
Figure I.4	structure de polypropylène	14
Figure I.5	structure d'un polymère semi-cristallin	15
Figure I.6	illustration des différentes structures composant un cristal de polymère	16
Figure I.7	Diffractogrammes et schémas des différentes phases cristallines du PP Isotactique	18
Figure I.8	méthode de préparation du LCBPP et du (PP-t-NH ₂).	21
Figure I.9	Réactions des macroradicaux polypropylène avec l'agent	23
Figure I.10	Décomposition de disulfonylazides et réactions avec les hydrocarbures	24
Figure II. 1	Roche De La Diatomite	31
Figure II. 2	Schéma de l'aspect de la structure des pores	32
Figure II.3	Structure de la diatomite Photo d'un échantillon de diatomite de la mine de la région de SIG vu sous microscope électronique	35
Figure II. 4	Procédure générale pour la synthèse de nanocomposites polystyrène/diatomite par la méthode ATRP normale	39
Figure III. 1	Formule chimique de peroxyde de dicumyle	45
Figure III. 2	Structure Chimique du Disulfure de tétraméthyle thiurame	46
Figure III. 3	Schéma du protocole de fonctionnalisation chimique de diatomite	47
Figure III. 4	Organigramme de l'élaboration des différents composites	48
Figure III. 5	l'évolution de Torque en fonction du temps pour un PP réticulé	50
Figure III.6	Image du Spectrophotomètre Infrarouge Cary 650	51
Figure III. 7	Position de l'éprouvette au moment de l'impact avec le couteau du pendule	54
Figure III. 8	Gros plan sur le couteau et la porte éprouvette d'un mouton Charpy	54
Figure IV. 1	Distribution de la taille des particules de la diatomite brute	58
Figure IV. 2	Micrographie MEB montrant la structure poreuse de la diatomite	59
Figure IV. 3	Micrographie MEB montrant la structure de la diatomite modifiée	59
Figure IV. 4	Spectre (FTIR) de la diatomite brute et modifiée	60
Figure IV. 5	Structure de la surface de la Diatomite brut	61
Figure IV. 6	Diffraction de rayons X de la diatomite brute et modifiée	62
Figure IV. 7	Diffraction de rayons X de la diatomite brute et modifiée	63
Figure IV. 8	Thermogramme ATG-ATD de la diatomite brute et modifiée	63
Figure IV. 9	Variations du couple de malaxage de l'iPP et des composites iPP/diatomite brute	65
Figure IV. 10	Variations du couple de malaxage d'iPP et des composites iPP/diatomite modifiée	66
Figure IV.11	Mécanisme de décomposition des agents de réticulation	67
Figure IV.12	Mécanisme réactionnelle de l'iPP et les agents de réticulation avec la diatomite	68
Figure IV. 13	Variation de l'indice de fluidité des composites iPP/ diatomite	69
Figure IV. 14	Spectre FTIR du polypropylène pur	70
Figure IV. 15	Spectre FTIR du polypropylène diatomite brute	71
Figure IV. 16	Spectre FTIR du polypropylène diatomite brute entre 1200 à 1600 cm ⁻¹	71
Figure IV. 17	spectres FTIR du composite iPP/diatomite modifiée	72
Figure IV. 18	Diffraction de rayons l'iPP pur et des composites iPP/diatomite brute	73
Figure IV. 19	Diffraction de rayons l'iPP pur et des composites iPP/diatomite brute	74
Figure IV. 20	Thermogrammes DSC des composites iPP / Diatomite brute	75
Figure IV. 21	Thermogrammes DSC des composites iPP / Diatomite modifiée	76
Figure IV. 22	Thermogrammes ATG-ATD deiPP et des composites iPP/diatomite brute	77
Figure IV. 23	Différentes courbes de perte en poids en fonction de la température des différents composites	79

[LISTE DES FIGURES]

Figure IV. 24	Thermogrammes ATG-ATD de : iPPpur, iPP/diatomite modifiée	81
Figure IV. 25	Thermogrammes ATG-ATD des différents composites	82
Figure IV. 26	Courbe contrainte/déformation de composite iPP/diatomite	83
Figure IV. 27	Variation entre le module de Young et la fraction pondérale de la diatomite	84
Figure IV. 28	Représentation schématique des effets des particules de diatomite sur l'iPP	84
Figure IV. 29	Evolution de la résistance à l'impact Charpy pour les différents composites	85
Figure IV. 30	Images de microscopie électronique pour l'iPP ($\times 5000$)	86
Figure IV. 31	Images de microscopie électronique pour le composite ipp /10 % diatomite brute	87
Figure IV. 32	Images de microscopie électronique pour le composite ipp /05 % diatomite brute	88
Figure IV. 33	Images de microscopie électronique pour le composite ipp/diatomite modifiée :($\times 5000$) (a) 10%, (b) 15%.	89

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
Tableau II.1	Composition chimique de la diatomite de la région de SIG	33
Tableaux II.2	Caractéristiques de la diatomite pour différents pays	36
Tableaux III.1	Caractéristiques générales Polypropylène	45
Tableaux III.2	Composition chimique et principales caractéristiques de la diatomite	45
Tableau IV.1	Composition chimique de la diatomite brute déterminé par fluorescence RX	58
Tableau IV.2	Les caractéristiques de la diatomite	58
Tableau IV.3	Les Bandes importantes des composite iPP / Diatomite modifiée	72
Tableau IV.4	Données DRX (χ_c), $X\beta$ de la forme β et taille des cristallites Lc	74
Tableaux IV.5	Température de fusion (T_m), de cristallisation (T_c), la taille de cristallite (Lc) et enthalpies (ΔH_m) pour différents échantillons et degré de cristallinité (χ_c) obtenus par DSC	76
Tableaux IV.6	Données DRX (χ_c), $X\beta$ de la forme β et taille des cristallites Lc	80
Tableau IV.7	Propriétés mécaniques de la matrice iPP et des composites iPP/diatomite	83

LISTE DES ABREVIATIONS

ATG	Analyse thermogravimétrique
ATD	Analyse thermique différentielle
AR	Agent de réticulation
ATRP	Polymérisation radicalaire par transfert d'atome
An	Ankérite
BDSA	1,3-benzenesulfonyl azide
BTMAC	Chlorure de benzyltriméthylammonium
C	Calcite
CaO	Oxyde de calcium
D	Diatomite
DM	Diatomite modifiée
DTBPIB	Di(tert-butylperoxyisopropyle) benzene
DSC	Analyse calorimétrique différentielle
DRA	Analyse dynamique rhéologique
DRX	Diffraction des rayons X
DCP	Peroxyde de dicumyle
E	Module d'élasticité
FTIR	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
G	Graphène
iPP	Isotactique polypropylène
Lc	La taille de cristallite
MA	Anhydride maléique
MEB	Microscope électronique à balayage
MBTS	Disulfure de mercapto-2 benzothiazole
PDI	Indice de polydispersité
PE	Polyéthylène
PEBD	Polyéthylène basse densité
PEHD	Polyéthylène haute densité
Q	Quartz
PA	Polyamide
PC	Polycarbonate
PS	Polystyrène
S	Soufre
Si	Silicium
SiO ₂	siloxane
SiOH	Silanol
TMTD	Disulfure de tétraméthyle thiurame
TMTM	monosulfure de tétraméthyl thiurame
TMTDS	Disulfure de tétraméthylethiurame
TiO ₂	Dioxyde de titane
T _g	Température de transition vitreuse
T _f	Température de fusion

LISTE DES ABREVIATIONS

T_c	Température de cristallisation
ΔH_f	Enthalpies de fusion
ε_r	Déformation à la rupture
σ_{max}	Contrainte maximale
Φ_f	Fraction pondérale
X_c	Taux de cristallinité
X_β	Taux de cristallinité de phase β

Table des matières

Remerciements.....	i
Dédicace.....	ii
Liste des figures.....	iii
Liste des tableaux.....	v
Table des matières	viii
Introduction.....	1
Chapitre I : Etude bibliographique	
I Généralité sur les matériaux composite.....	5
I.1 Définition d'un matériau composite.....	5
I.2 Caractéristiques générales	5
I.3 Classification des matériaux composites.....	6
I.3.1 Classement suivant la nature des constituants.....	6
I.3.2 Classement suivant la morphologie.....	7
I.4 La matrice.....	7
I.4.1 Résines thermodurcissables.....	7
I.4.2 Résines thermoplastiques	8
I.4.3 Résines thermostables	8
I.5 Agents de renforts	9
I.6 Charges minérales	9
I.6.1 La Craie et carbonates de calcium.....	10
I.6.2 La silice SiO ₂	10
I.6.3 La wollastonite	10
I.6.4 la diatomite.....	10
I.7 Les Paramètres caractéristiques des charges	11
I.7.1 La structure.....	11
I.7.2 La surface spécifique.....	11
I.7.3 L'activité chimique de la surface.....	11
I.8 Le Polypropylène	13
I.8.1 Structure moléculaire et stéréorégularité du polypropylène.....	13
I.8.2 Cristallisation du polypropylène.....	14
I.8.3 Structure cristalline du polypropylène isotactique (polymorphisme).....	16
I.8.3.1 Forme α	17
I.8.3.2 Forme β	17
I.8.3.3 Forme γ	17
I.8.3.4 Forme Smectique.....	18
I.8.4 Propriétés du polypropylène isotactique.....	18
I.8.5 Applications du polypropylène isotactique	19
I.8.6 Modification du polypropylène	20
I.8.7 Techniques de modification du polypropylène	20
I.8.7.1 Modification par greffage.....	20

1.8.7.2	Modification par réticulation.....	22
1.8.7.3	Réticulation par les silanes (SiH ₄).....	22
1.8.7.4	Réticulation par les Acrylates.....	23
1.8.7.5	Autres méthodes de réticulation.....	24
Chapitre II : La diatomite		
II.1	Terres diatomées.....	31
II.2	Diatomées.....	31
II.3	Obtention.....	32
II.4	Diatomite naturelle.....	33
II.5	Diatomite calcinée.....	33
II.6	Diatomite frittée.....	34
II.7	Structure et propriétés de la diatomite de la région de SIG.....	34
II.8	Propriétés physico-chimiques et applications industrielles.....	35
II.8.1	Propriété mécanique.....	35
II.8.2	Propriété chimique.....	35
II.8.3	Propriétés optiques.....	36
II.8.4	Propriétés filtrantes.....	36
II.9	Domaine d'utilisation :.....	37
II.9.1	Industrie agroalimentaire :.....	37
II.9.2	Industries pharmaceutiques et cosmétique :.....	37
II.9.3	Industrie chimique.....	38
II.10	Modification de diatomite pour utilisation comme agent renforcement.....	38
II.10.1	Fonctionnalisation chimique.....	38
II.10.2	Traitement thermique :.....	42
Chapitre III : Partie Expérimentale		
III	Matériaux et Techniques utilisés.....	45
III.1	Le polypropylène.....	45
III.2	Les réactifs.....	45
III.2.1	Le peroxyde de dicumyle.....	45
III.2.2	Le disulfure de tétraméthylethiurame (TMTDS) et sa décomposition.....	45
III.2.3	Le soufre.....	46
III.2.4	La diatomite.....	46
III.3	Préparation des diatomites.....	47
III.3.1	Le malaxage réactif.....	48
III.4	Intérêt des techniques et méthodes d'analyses.....	49
III.4.1	Préparation des films.....	49
III.4.2	Etude rhéologique.....	49
III.4.2.1	L'Analyse Rhéologique Dynamique (DRA).....	49
III.4.2.2	L'indice de fluidité (MFI).....	50
III.4.3	Etude spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier.....	51
III.4.4	Evolution du Comportement mécanique des composites.....	52
III.4.4.1	Tests de traction.....	52
III.4.4.2	Essai de résistance au choc.....	53
III.4.5	Diffraction des rayons X (DRX).....	54
III.4.6	Analyse calorimétrique différentielle (DSC) :.....	55

III.4.7 Microscopie électronique à balayage (MEB) :	56
---	----

Chapitre IV : Résultats et discussions.

IV.1 Etudes de diatomite modifiée	58
IV.1.1 Caractérisation par fluorescence des rayons -X	58
IV.1.2 Caractérisation par microscope électronique à balayage	59
IV.1.3 Analyse par spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier	60
IV.1.4 Analyse par diffraction des rayons X	61
IV.1.5 Analyses thermogravimétriques	63
IV.2 Propriétés des composites de polypropylène /diatomite.....	64
IV.2.1 Étude rhéologique statique.....	64
IV.2.1.1 Matériaux des composites iPP/diatomite brute.....	64
IV.2.1.2 Matériaux des composites iPP/diatomite modifiée.....	65
IV.2.2 Indice de fluidité.....	68
IV.2.3 Analyse spectroscopie a transformée de Fourier	69
IV.2.3.1 Analyse infrarouge de la Polypropylène	69
IV.2.3.2 Composites Polypropylène /diatomite brute	70
IV.2.3.3 Composite Polypropylène /diatomite modifiée :	71
IV.2.4 La Diffraction des rayons X des composites iPP/diatomite brute et modifiée	72
IV.2.5 Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC).....	74
IV.2.5.1 Effet de l'addition de la diatomite brute.....	75
IV.2.6 Analyse thermogravimétrique (ATG)	76
IV.2.6.2 Composites iPP/diatomite brute	77
IV.2.6.1 Composites iPP/diatomite modifiée	80
IV.2.7 Propriétés mécaniques	82
IV.2.7.1 Variation de la résistance à la traction et la teneur en diatomite	83
IV.2.8 Essai de choc	85
IV.2.9 Microscopie électronique à balayage	86
IV.2.9.1 Composites iPP/diatomite brute	87
IV.2.9.2 Composites iPP/diatomite modifiée	88
V Conclusions et perspectives	93

INTRODUCTION

I INTRODUCTION

L'incorporation de charges dans les polymères est connue comme l'une des possibilités permettant de contribuer à résoudre des problèmes technologiques et améliorer quelques propriétés des produits finis tels que la stabilité dimensionnelle et d'élargir le domaine d'application des matières plastiques. De plus, elle est un moyen économique de développer de nouveaux matériaux pour répondre à des applications parfois bien spécifiques. Les charges que l'on rencontre les plus souvent sont les charges minérales, les fibres végétales et de verre, le noir de carbone ou les poudres métalliques[1]. De nos jours, les charges qui présentent un intérêt sont ceux qui ont un caractère d'efficacité, ont généralement l'effet de forme (1D, 2D ou 3D) et de la taille moyenne (l'ordre de micron) sont des critères cruciaux en plus de la nature du traitement chimique approprié. Les charges minérales permettent souvent d'améliorer les propriétés diélectriques, la résistance à la chaleur et la stabilité dimensionnelle liées aux retraits. Les fibres donnent lieu à une interaction importante entre leur surface et la matrice polymère et donc jouent un rôle important de renfort et de résistance à la rupture. À l'inverse, le noir de carbone et les poudres métalliques sont essentiellement utilisés pour rendre les polymères conducteurs de l'électricité ou de la chaleur, et parfois pour augmenter leur densité, ainsi les propriétés antibactériennes[2,3].

Ces dernières années, un intérêt particulier de la charge animale nommée la diatomite a été largement utilisée, en particulier avec la matrice du polypropylène dans l'industrie de la transformation des matières plastiques [4]. La diatomite ($\text{SiO}_2\text{-nH}_2\text{O}$) est une roche sédimentaire légère de couleur pâle composée principalement de microfossiles de silice d'algues unicellulaires aquatiques. La structure très poreuse de la diatomite, sa faible densité et sa surface élevée lui confèrent un certain nombre d'applications industrielles, telles que la filtration de divers produits chimiques inorganiques et organiques, les absorbants, les supports de

INTRODUCTION

catalyseurs, les charges, etc [5–8]. De plus, on observe une tendance croissante à utiliser la diatomite comme un agent de modification dans les matériaux d'absorption.

Afin d'élargir son champ d'application, de nombreux chercheurs étudient par des méthodes de modifications chimiques ou physiques tels que la copolymérisation, le greffage, les mélanges, la fonctionnalisation, etc. de la structure du polypropylène. Actuellement, les recherches se concentrent principalement sur la diatomite pour pallier ces restrictions des performances mécaniques du polypropylène modifié, mais les recherches sur le comportement de cristallisation sont moins nombreuses. En particulier, l'étude de la diatomite induisant la cristallisation du polypropylène est moins détaillée [9–11]. Des composites diatomite/polypropylène modifiés ont été préparés avec des conditions de cisaillements intenses à état fondu, et les effets de la diatomite et de son traitement de modification de surface sur le comportement de cristallisation du polypropylène et les propriétés mécaniques des composites ont été étudiés, tout en fournissant des structures et des données qui sont en bon accord avec des résultats comparables et prometteurs pour des applications des composites diatomite/polypropylène[12].

L'objectif de ce travail est donc d'étudier l'effet de l'incorporation de diatomite brute et la diatomite modifiée chimiquement par les agents de réticulation sur les propriétés mécaniques, physiques et thermiques d'un composite à base de polypropylène.

Ce mémoire est scindé en quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à l'étude de la structure et de la morphologie du polypropylène selon le niveau de la structure (primaire et secondaire), les phases constituantes (α , β et γ), le type, les différentes propriétés et finalement les applications.

Le deuxième chapitre expose quelques rappels importants de recherches bibliographiques concernant des études sur la diatomite avec l'iPP.

INTRODUCTION

Le troisième chapitre décrit le protocole expérimental de ce travail, les matériaux utilisés et les différentes techniques utilisées lors de la caractérisation.

Le quatrième chapitre est consacré à la présentation des différents résultats expérimentaux obtenus ainsi que leur discussion appropriée.

Enfin, pour clore notre travail, nous présentons une conclusion générale où nous soulignons.

Les points essentiels dégagés par notre étude et dressons quelques perspectives qui pourraient

Servir de point de départ à d'autres sujets de recherche sur ce thème

Références

- [1] Cécile AN, Claude C. Charges. Techniques de l'Ingénieur ,traité Plastiques et composites. A3220 V1:14.
- [2] PERRIN R, SCHARFF J-P. chimie industrielle. 2 éditions. Paris: MASSON; 1995.
- [3] Chatain M. Matériaux composites : présentation générale. Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites. 2001;AM5000-1:11.
- [4] Zhu YD, Jones PG, Adams JM, et al. Dispersion characterisation of CaCO₃ particles in PP/CaCO₃ composites. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2014;60:38–43.
- [5] Benkaci D. Caractérisation et valorisation de la diatomite de Sig (contribution à l'évaluation du potentiel industriel). [ALGERIE]: École Nationale Polytechnique; 2015.
- [6] Chen Y, Wang B. Effect of Diatomite on the Thermal Degradation Behavior of Polypropylene and Formation of Graphene Products. Polymers. 2022;14:3764.
- [7] Ouardi YE. Bentonite et diatomite modifiées versus polymères à empreintes ioniques: vers de nouveaux matériaux pour l'extraction du nickel et de l'argent d'effluents contaminés. [france]: Université de Toulon; 2021.
- [8] Kucuk F, Sismanoglu S, Kanbur Y, et al. Effect of silane-modification of diatomite on its composites with thermoplastic polyurethane. Materials Chemistry and Physics. 2020;256:123683.
- [9] Golebiewski J, Galeski A. Thermal stability of nanoclay polypropylene composites by simultaneous DSC and TGA. Composites Science and Technology. 2007;67:3442–3447.
- [10] Fazli Y, Khezri K. Mesoporous diatomite-filled PMMA by in situ reverse atom transfer radical polymerization. Colloid and Polymer Science. 2017;295:247–257.
- [11] Huang L, Zhan R, Lu Y. Mechanical Properties and Crystallization Behavior of Polypropylene/Nano-SiO₂ Composites. Journal of Reinforced Plastics and Composites. 2006;25:1001–1012.
- [12] Chen Y, Wang B. Effect of Diatomite on the Thermal Degradation Behavior of Polypropylene and Formation of Graphene Products. Polymers. 2022;14:3764.

CHAPITRE I
ETUDE
BIBLIOGRAPHIQUE

I Généralité sur les matériaux composite

I.1 Définition d'un matériau composite

Un matériau composite est défini comme étant un assemblage d'au moins deux constituants non miscibles, mais ayant une forte capacité d'adaptation[1]. En effet, un grand nombre de matériaux modernes sont des alliages. Ils sont constitués d'un mélange à l'échelle microscopique de plusieurs phases, de structure et de composition chimique distinctes, concourant de manière synergique aux propriétés physiques, chimiques ou mécaniques des matériaux. D'une manière stricte, certains alliages (ex. polystyrène choc) peuvent être classifiés comme matériaux composites. Les polymères chargés par des substances minérales divisées ($\text{TiO}_2\text{-CaCO}_3$) constituent également des matériaux composites ou des céramiques comme la porcelaine[2,3].

I.2 Caractéristiques générales

Un matériau composite est généralement constitué d'une ou de plusieurs phases discontinues réparties au sein d'une phase continue. Lorsqu'il comprend plusieurs phases discontinues de natures différentes, on qualifie le composite de "hybride". La phase continue est désignée sous le nom de "matrice", tandis que la phase discontinue est appelée "renfort" ou "matériau renforçant"[1].

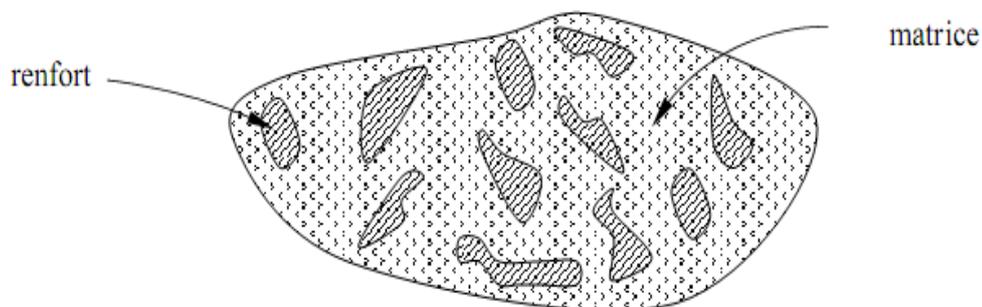


Figure I.1 : Matériau composite [1]

Les propriétés des matériaux composites résultent[1] :

- Des propriétés des matériaux constituants ;

- De leur distribution géométrique ;
- De leur interaction.
- Pour accéder à la description d'un matériau composite, il sera nécessaire de spécifier :
- La nature des constituants et leurs propriétés ;
- La géométrie du renfort, sa distribution ;
- La nature de l'interface matrice-renfort.

I.3 Classification des matériaux composites

Les composites peuvent être classés suivant la forme des composants ou suivant leurs natures.

I.3.1 Classement suivant la nature des constituants

Selon la nature de la matrice, les matériaux composites sont classés en composites à matrice organique, à matrice métallique ou à matrice minérale. Divers types de renforts peuvent être associés à ces matrices dans la composition de ces composites [1,3]

a) Composites à matrice organique (Résine, charges) avec :

- Des fibres minérales : verre, carbone, etc;
- Des fibres organiques : Kevlar, polyamides, etc;
- Des fibres métalliques : bore, aluminium, etc;

b) Composites à matrice métallique

- (Alliages légers et ultralégers d'aluminium, de magnésium, de titane), avec :
- Des fibres minérales : carbone, carbure de silicium (SiC);
- Des fibres métalliques : bore ;
- Des fibres métallo-minérales : fibres de bore revêtues de carbure de silicium (B SiC)

c) Composites à matrice minérale (céramique), avec :

- Des fibres métalliques : bore ;
- Des particules métalliques : cermets ;
- Des particules minérales : carbures, nitrures, oxydes réfractaires.

I.3.2 Classement suivant la morphologie

D'après la forme suivant laquelle se présente le renfort ou la matrice, on peut classer les Composites en [2].

- Composites à fibres courtes ;
- Composites à fibres longues, stratifiés ;
- Composites alvéolaires ou squelettes ;
- Lamifiés.

I.4 La matrice

Dans de nombreux cas, la matrice constituant le matériau composite est une résine polymère. Il existe une grande variété de résines polymères, chacune ayant son domaine d'application particulier. Dans les applications où une résistance structurelle à des températures extrêmement élevées est nécessaire, on utilise des matériaux composites avec une matrice métallique, céramique ou en carbone. Dans le cas des matériaux en carbone, des températures allant jusqu'à 2 20°C peuvent être atteintes. La classification des types de matrices couramment rencontrées est présentée dans la figure I.2.[3]

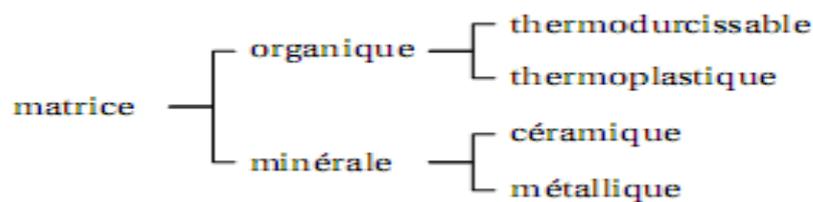


Figure I.2 : types de matrice[4]

I.4.1 Résines thermodurcissables

Les polymères thermodurcissables sont constitués d'un réseau tridimensionnel de macromolécules qui ne peuvent pas être déformées par chauffage, contrairement aux thermoplastiques. Leur mise en œuvre se fait par une réaction chimique. Les résines thermodurcissables présentent des propriétés mécaniques élevées, mais elles ne peuvent être

mises en forme qu'une seule fois. Elles sont généralement sous forme de polymère non réticulé en suspension dans des solvants. Les résines thermodurcissables comprennent les résines polyester insaturées, les résines de condensation (telles que les phénoliques, aminoplastes et furaniques) ainsi que les résines époxy. Les composants de base de ces résines peuvent se présenter sous forme liquide, en poudre (plus ou moins fine) ou en pâte [5].

Les principales résines thermodurcissables couramment utilisées dans la fabrication de matériaux composites sont les suivantes: [6]

- Les résines polyester insaturées, polyester condensés, vinylesters;
- Les résines de condensation : phénoliques, aminoplastes, furaniques;
- Les résines époxydes

I.4.2 Résines thermoplastiques

Les thermoplastiques sont constitués de macromolécules linéaires qui peuvent devenir mobiles entre elles lorsqu'on élève la température. La mise en œuvre se fait avec un apport d'énergie par chauffage ou par frottement, la matrice passe d'un état solide à un état plastique ou fondu [6]. Les résines thermoplastiques ont des propriétés mécaniques faibles. Les polychlorures de vinyle, les polyéthylènes, polypropylène, polystyrène, polycarbonate, polyamide sont quelques exemples de ces matières thermoplastiques. Les thermoplastiques classiquement rencontrés sont [7].

I.4.3 Résines thermostables

Les résines thermostables se distinguent essentiellement des autres résines par leurs performances thermiques, puisque dans ces résines nous retrouvons les deux grandes familles des résines thermoplastiques et thermodurcissables. Les résines thermostables sont développées surtout dans les domaines de l'aviation et de l'espace, où les laboratoires cherchent à mettre au point de nouvelles résines ,Parmi les résines thermostables, nous citonsles résines polyimides [8].

I.5 Agents de renforts

Les matériaux de renfort confèrent aux composites leurs caractéristiques mécaniques et permettent également d'améliorer certaines propriétés physiques [9]. Ils doivent également être compatibles avec la matrice du composite sur le plan chimique, c'est-à-dire assurer une adhérence inter faciale renfort-matrice suffisante et stable dans le temps. Les principaux types de renforts se distinguent par leur géométrie (particules, billes, fibres courtes, fibres longues), par leur disposition, notamment pour les fibres (aléatoire 3D, feutres, nappes de mat 2D, nappes unidirectionnelles, tissages 2D, tissages 3D) ou par leur nature[10].

Les renforts peuvent être d'origines diverses :

- Végétale : bois, coton, jute, lin, sisal ;
- Minérale : alumine, amiante, mica ;
- Synthétique : polyester, polyamide ;
- Artificielle : bore, carbone, SiC, acier, tungstène.

I.6 Charges minérales

Ce sont des poudres d'origine naturelle carbonates, talc, mica, bentonites dont la forme est plus ou moins sphérique ou présentant un facteur de forme plaquettes de mica, fibres d'amiante. D'autres sont synthétiques poudre de silice amorphe, dioxyde de titane, fibres courtes de verre et de carbone. Ces dernières résultent de la coupure de fibres continues industrielles. La taille et la régularité de forme des charges sont assurées par la préparation industrielle. Les charges reçoivent des traitements de surface qui ont deux objectifs :

- La facilité de la mise en œuvre, c'est-à-dire la possibilité de les disperser et de les manipuler (ensimage des fibres) ;
- La modification physico-chimique de la surface pour assurer une cohésion de l'interface entre la charge et le polymère [11].

I.6.1 La Craie et carbonates de calcium

Le carbonate de calcium, dont la formule chimique est CaCO_3 , possède une structure cristalline rhomboédrique et affiche une dureté de 3 sur l'échelle de Mohs. Sous forme sphérique, le carbonate de calcium ne provoque pas de texture particulière dans les chaînes macromoléculaires. En revanche, le talc, avec sa forme plaquettaire, a tendance à s'aligner dans la direction du flux lors de la mise en forme, ce qui induit une orientation des chaînes macromoléculaires. La taille moyenne des particules de CaCO_3 varie généralement de 1 à 3 μm . Le carbonate de calcium précipité, quant à lui, est un mélange quasiment pur composé à 99 % de calcite et d'aragonite, se présentant sous forme de particules extrêmement fines, généralement de 0,05 à 16 μm . Il est souvent traité avec des acides gras pour ses applications dans les plastiques [12].

I.6.2 La silice SiO_2

Son incorporation dans la résine améliore les propriétés diélectriques, la résistance à la chaleur et à l'humidité des objets moulés. La silice se trouve soit à l'état naturel : sables (farines) de silice, quartz, soit sous forme synthétisée.

I.6.3 La wollastonite

C'est un métasilicate de calcium (CaSiO_3), obtenu par granulation et raffinage de la wollastonite naturelle. Elle peut aussi être synthétisée suivant la réaction :



Elle est utilisée dans les résines époxydes pour assurer une bonne stabilité dimensionnelle ainsi que l'isolation thermique et électrique, et permet un contrôle du retrait au moulage. Cette charge se présente sous différentes formes : aiguilles, granulés et fibres[13].

I.6.4 La diatomite

La diatomite, également connue sous le nom de terre de diatomées, est une roche sédimentaire naturelle de couleur blanche ou blanc cassé. Elle possède certaines propriétés telles que la

stabilité et la propriété dispersante, la résistance aux acides et à la chaleur, la faible densité, la résistance à l'usure, une grande surface et une valeur élevée d'absorption d'huile. Elle constitue un nouveau type de charge ou de matériau renforcé largement utilisé dans la fabrication de composites polymères [14].

I.7 Les Paramètres caractéristiques des charges

I.7.1 La structure

La structure de la charge se définit selon différentes échelles de la taille. La structure primaire de la plupart des charges nanométriques découle du regroupement lors de la synthèse de particules élémentaires sous forme d'agrégat indivisible. Une attraction plus faible existe aussi entre les agrégats mène à la formation d'une structure secondaire sous forme d'agglomérats.

La structure secondaire est destructible sous l'effet d'une action mécanique comme par exemple lors du malaxage ou au cours de sollicitations [15].

I.7.2 La surface spécifique

C'est la surface développée de la charge par unité de masse. Elle détermine la surface de contact entre les deux phases et affecte remarquablement les propriétés mécaniques du composite, Plus la taille de la particule est petite, plus la surface spécifique est grande. Une large surface de la charge entraîne une grande surface de contact entre la matrice et la charge, et par conséquence une amélioration de la quasi-totalité des propriétés, elle varie de quelques m^2/g pour les charges minérales naturelles (sous forme cristalline) comme les silices naturelles, et de 10 à 40 m^2/g pour les kaolins, de quelques m^2/g à 150 m^2/g pour les noirs de carbone et elle peut atteindre 400 m^2/g pour certaines silices de synthèses (sous forme amorphe) par exemple la silice fumée [15]. Due à la surface spécifique très élevée, les nanoparticules de la silice sont utilisées pour Le renforcement des caoutchoucs synthétiques (les caoutchoucs silicones surtout), et peuvent ainsi améliorées la performance mécanique et la dureté du polypropylène [16].

I.7.3 L'activité chimique de la surface

Elle permet de contrôler la compatibilité (dispersion et formation des interactions) entre la charge et la matrice. L'énergie de surface détermine les interactions charge/charge et polymère/charge. Les noirs de carbone par exemple s'incorporent très facilement dans les élastomères hydrocarbonés du fait de leurs natures chimiques proches, comme la silice dans les silicones. La chimie de surface de la charge permet grâce à différents traitements de surface de moduler l'activité chimique de celle-ci. Ainsi, dans le cas de noirs de carbone, le traitement de la charge est possible par acide, par plasma, par l'ozone. Ces traitements modifient la charge dans sa totalité et ne permettent que de limiter les interactions charge/charge [15]. Dans le cas de la silice, son incorporation au sein d'élastomères hydrocarbonés nécessite généralement l'utilisation d'un traitement de surface afin d'améliorer leur compatibilité, une solution consiste alors à modifier la surface de la silice pour diminuer le nombre de groupements hydroxyles de la surface et donc l'intensité des interactions particules/particules. Une telle modification peut être réalisée par greffage des chaînes alkyles par estérification en milieu alcoolique. On utilise souvent le greffage de molécules silane qui peuvent jouer le rôle d'agent de couplage qui permet ainsi l'établissement des liaisons covalentes avec la silice [15,17].

Ces trois paramètres caractéristiques des charges à savoir la structure, la surface spécifique et l'activité chimique vont être déterminés lors de l'incorporation et la dispersion de la charge au sein de la matrice polymérique. Ainsi, dans le cas des charges renforçantes avec une grande surface spécifique, la mise en œuvre nécessite un cisaillement très fort afin de réduire la taille des agglomérats et de mouiller le maximum de surface des particules de la charge [18].

I.8 Le Polypropylène

I.8.1 Structure moléculaire et stéréorégularité du polypropylène

Le polypropylène est une polyoléfine saturée formée de chaînes linéaires constituées des motifs propylène ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$) répétés par la polymérisation dont la formule est Représentée sur la figure I.3.

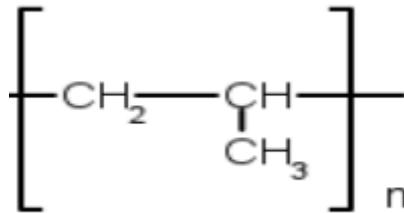
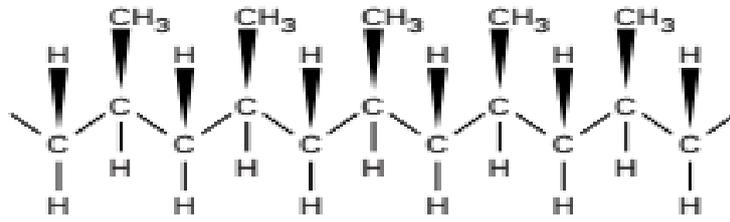


Figure I.3 : Unité de répétition du polypropylène

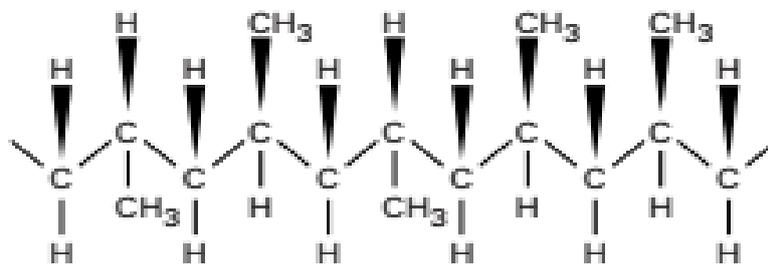
Le polypropylène est le plus récent des matières plastiques de masse. En quelques années, ce matériau a atteint un développement et une variété d'applications sans précédent. Il a été obtenu en 1954 par Giulio Natta[19]. Il existe trois conformations possibles pour le polypropylène, celles-ci étant déterminées par la position du groupement méthyle (CH_3) disposé d'une façon ordonnée ou pas le long de la chaîne principale du polymère. Avec une structure géométrique cristalline régulière. Natta emploie le terme « isotactique » pour décrire ce polymère (iPP). Les chaînes d'un polymère isotactique peuvent se rapprocher les unes des autres pour former un solide ordonné. En 1957 l'iPP est commercialisé tandis que le polypropène syndiotactique (sPP) est industrialisé à partir de 1992, ainsi que le polypropylène atactique (aPP). Les différentes configurations possibles sont présentées sur la figure I.4 [20].

La figure I.4 Représentation d'une chaîne d'un polypropylène, a) polypropylène Représentation d'une chaîne d'un polypropylène : Structure polypropylène isotactique, b) polypropylène Syndiotactique c) polypropylène atactique [6]. Du fait de leur stéréorégularité, les chaînes de polypropylène isotactique et syndiotactique ont la capacité de s'aligner les unes par rapport aux autres, formant ainsi des structures cristallines. La cristallinité, notamment la vitesse de

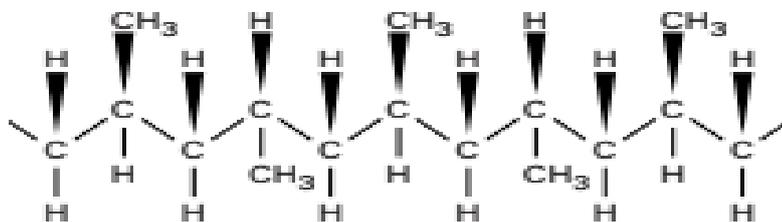
cristallisation, revêt une importance significative lors de la création et de l'analyse des propriétés mécaniques de filaments élastiques élaborés à partir de matériaux semi-cristallins[21].



(a) : Isotactique polypropylène



(b) : Syndiotactique polypropylène



(c) : Atactique polypropylène

Figure I.4 : Structure du polypropylène [22]

I.8.2 Cristallisation du polypropylène

Le polypropylène isotactique est un polymère semi-cristallin. Sa morphologie se présente localement comme un ensemble de lamelles cristallines, séparées entre elles par une phase amorphe, cela est montré sur la figure I-5. Les deux phases sont liées entre elles par des segments de chaînes macromoléculaires appelés molécules de lien, car ces dernières peuvent participer à la formation de plusieurs lamelles cristallines en même temps.

Les matériaux semi-cristallins ont la particularité de pouvoir cristalliser lorsqu'ils se trouvent à des températures entre leur température de transition vitreuse T_g et leur température de fusion T_m . Néanmoins, seule une partie des chaînes peut cristalliser et former ainsi les zones cristallines, le reste constitue la zone amorphe [19].

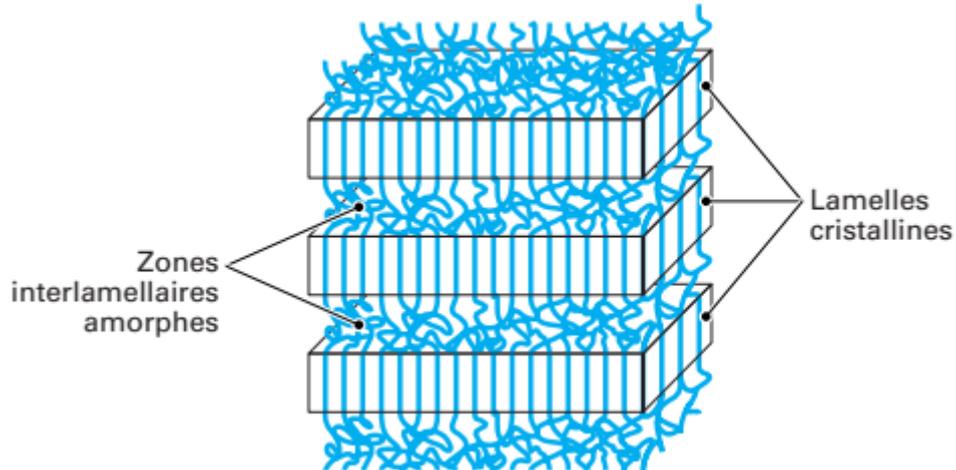


Figure I.5 : structure d'un polymère semi-cristallin[23]

Il existe trois manières différentes de faire cristalliser un polymère : semi-cristallin, cristallin, la cristallisation non-isotherme, la cristallisation isotherme, appelée recuit, et enfin la cristallisation induite [20,24].

La formation de structures cristallines fait intervenir deux mécanismes :

Dans un premier temps, une partie des chaînes s'arrangent entre elles pour former des structures très organisées sous forme de lamelles cristallines constituées de mailles cubiques, orthorhombiques et hexagonales. Ces premiers arrangements constituent des germes de cristallisation. Les lamelles formées au cours de l'étape précédente croissent à partir du germe de manière radiale pour former à l'échelle supérieure une structure tridimensionnelle : le sphérolite. Un échantillon de polymère semi-cristallin est constitué d'un nombre élevé de sphérolites. Au sein du sphérolite, la zone inter et intra-lamellaire est généralement constituée de phase amorphe. Dans un polymère semi-cristallin, les sphérolites sont contigus et leur

diamètre est déterminé par le nombre de germes formés qui dépend des conditions de cristallisation.

La figure I.6 présente un modèle de sphérolite avec une vision détaillée d'empilement de lamelles. Les taux de cristallinité et la structure cristalline, en particulier la forme des sphérolites ainsi que la structure et l'organisation des lamelles de la nature du polymère (nature des chaînes), l'histoire thermique et les conditions de cristallisation [25].

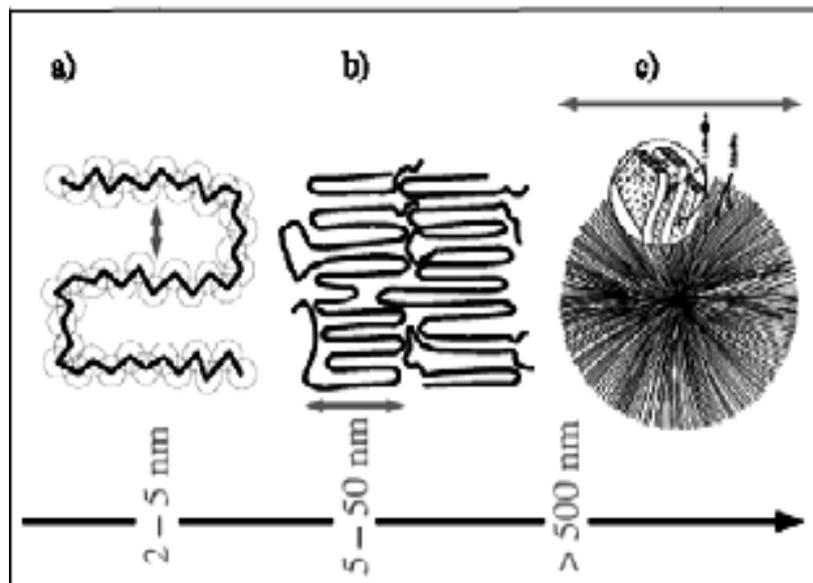


Figure I.6 : illustration des différentes structures composant un cristal de polymère.

Modèle faisceaux, b) modèle de lamelles et c) structure sphérolitique [25]

I.8.3 Structure cristalline du polypropylène isotactique (polymorphisme)

Le polymorphisme est un phénomène commun chez les polymères cristallins, également dans le polypropylène. De nombreux investigateurs ont observé que, le polypropylène isotactique peut se présenter sous quatre formes cristallines différentes selon les conditions de cristallisation[26], qui sont les formes α , β et γ , une structure cristalline mesomorphique (structure smectique). Il est important de noter que quel que soit la forme cristalline ; les chaînes trouvent toujours en conformation de type hélice 3_1 une hélice à trois plis, qui favorise l'arrangement régulier entre elles et la formation des structures cristallines. Elle indique qu'elle

prend trois unités de monomères pour faire un tour hélicoïdal. L'hélice peut être des deux côtés gauche ou droit, avec une période de 605Å, montrée sur l'hélice. En outre, l'orientation de la bande C-CH₃ en représentant l'axe de la chaîne, peut être en haut ou en bas. Les conformations du haut et du bas se chevauchent les uns sur les autres en tournant avec 180° autour de l'axe normal de la chaîne, qui a comme conséquences quatre configurations possible distinguées relative à leur axe de référence. Les quatre polymorphes de l'iPP sont présentés ci-dessous.

I.8.3.1 Forme α

de structure monoclinique, est la forme la plus stable et la plus compacte densité : 0,936 g/cm³ à 23°C, donc prédominante dans le PP cristallisé à partir de l'état fondu[27]. La compacité élevée de la phase α provient de l'arrangement de ses chaînes. Les deux autres phases (β et γ) sont dites métastables : elles sont susceptibles de se transformer, spontanée et irréversible, en la structure la plus stable (la phase α).

I.8.3.2 Forme β

La structure hexagonale, possède une densité de 0,92 g/cm³ à 23°C, sa maille s'organise par groupes de trois chaînes isomorphes, appelés triplets [22]. La forme β se forme de l'état fondu entre 110°C et 130 °C, à des teneurs finales ne dépassant généralement pas quelques pourcents[24]. Des teneurs plus élevées peuvent être obtenues sous certaines conditions :

- Par addition d'agents de nucléation : wollastonite, carbonate de calcium traité en surface[13,28].
- Par cisaillement en cours de solidification

I.8.3.3 Forme γ

Possède une structure triclinique relativement proche de la phase β et ne peut être obtenue que sous certaines conditions [29]:

- Faible poids moléculaire du PP,
- Cristallisation sous très fortes pressions ($p > 1000$ bars).

Les plans cristallographiques associés aux phases cristallines peuvent être indexés sur un diffractogramme de rayon X (figure I.7).

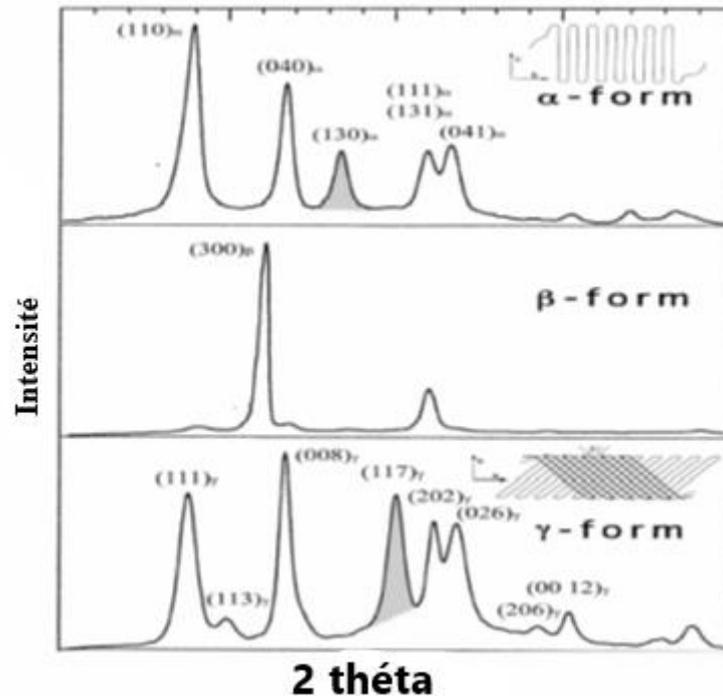


Figure I.7 : Diffractogrammes et schémas des différentes phases cristallines du PP

Isotactique.

I.8.3.4 Forme Smectique

La forme smectique est une forme métastable de l'iPP caractérisée par une structure à micchemin entre la forme amorphe et une structure cristalline. En effet, la forme smectique est une forme relativement ordonnée mais qui comprend néanmoins un grand nombre de défauts cristallographiques. Elle est généralement obtenue suite à une trempe du polypropylène isotactique fondu. Il est intéressant de noter que cette forme cristalline particulière est stable à la température ambiante mais qu'elle se transforme en forme α à partir de 60°C[30].

I.8.4 Propriétés du polypropylène isotactique

Le polypropylène isotactique est encore aujourd'hui la forme isomère la plus intéressante en particulier grâce à son taux de cristallinité relativement élevé comparé aux formes syndiotactiques et atactiques ainsi qu'à sa facilité de mise en œuvre. Il possède une gamme de

température de fusion comprises entre 140°C et 165°C et une température de transition vitreuse comprise entre -20°C et 10°C selon les grades, ce qui fait de l'iPP une polyoléfine de grande commodité. Sa température de fusion relativement basse ainsi que ses propriétés de viscosité intéressantes facilitent sa mise en œuvre. En effet, l'iPP possède une bonne aptitude à la cristallisation avec des taux de cristallinité compris entre 40 % et 50 % selon les conditions de cristallisation, la nature, l'histoire thermique de l'échantillon. Par ailleurs la vitesse de cristallisation élevée de l'iPP favorise sa mise en forme [31].

I.8.5 Applications du polypropylène isotactique

Tous les paramètres cités auparavant contribuent à faire de l'iPP un polymère de grande commodité et c'est pourquoi il est très utilisé pour des applications dans des secteurs extrêmement différent tel que l'agriculture, l'industrie automobile, le transport, dans l'alimentaire et le secteur médical, comme la fabrication de fibres synthétiques (tapis, moquettes, cordes, ficelles et de sacs tissés à haute résistance, de géotextiles et de géomembranes) [32], réalisation de films par extrusion, on trouve beaucoup de pièces moulées en polypropylène pour la construction automobile, notamment les pare-chocs, les tableaux de bord ainsi que les réservoirs d'essence et de liquide de frein.

Le polypropylène est aussi beaucoup utilisé pour les emballages alimentaires pour sa résistance à la graisse (exemple : emballages de beurre) et son aspect brillant. Il est également utilisé pour la fabrication de tissus d'ameublement, de vêtements professionnels jetables (combinaisons de peinture, masques chirurgicaux, etc.), des pailles à boire sont également fabriquées en polypropylène.

En longueur nominale de 6 à 18 mm, la fibre de polypropylène est l'adjuvant idéal dans les mélanges en béton pour diminuer le retrait plastique, les fissurations et les lézardes, et augmenter les propriétés de la surface du béton.

Il présente également d'autres avantages tel qu'il est bon marché, inodore, non toxique et en raison de son aspect brillant et de sa résistance (flacons, films, pots), très résistant à la fatigue et à la flexion (fabrication de charnières), très peu dense, chimiquement inerte, stérilisable et recyclable, C'est en plus un excellent isolant électrique, sa résistance à l'abrasion et à la chaleur est remarquable. Le polypropylène est par contre fragile (cassant) à basse température (car sa Tg est proche de la température ambiante), sensible aux UV, moins résistant à l'oxydation[26].

I.8.6 Modification du polypropylène

La modification chimique des polymères consiste en une modification de la nature des groupements réactifs portés par une chaîne polymère, elle peut avoir lieu sur les groupes, fonctionnels ou les insaturations en bout de chaîne, sur les chaînes latérales ou au niveau du squelette principal des polymères.

I.8.7 Techniques de modification du polypropylène

I.8.7.1 Modification par greffage.

Beaucoup de travaux de recherches ont été réalisés dans ces différents axes, mais présentent toujours des limites dans le changement structural et en particulier la formation des réseaux.

Bing Lu et T.C.Chung [33] ont suggéré une nouvelle méthode, afin de préparer un Polypropylène branché avec de longues chaînes et une structure moléculaire relativement bien définie. La chimie implique la réaction de greffage entre le PP greffé par l'anhydride maléique (PP-g-MA) et le PP avec des groupes amines au bout de chaîne (PP-t-NH₂) montré sur le schéma I de la figure I.8. Le polypropylène formé avec de longues chaînes branchées (LCBPP) a une liaison imide qui connecte avec le squelette du polypropylène de chaque chaîne latérale. Les deux structures moléculaires, le squelette et les chaînes latérales sont prédéterminées avant la réaction de greffage et le degré de la réaction est contrôlé par la concentration de MA dans le (PP-g-MA) et le rapport entre (PP-g-MA) et (PP-t-NH₂). Une réaction d'imidization effective produit un polypropylène branché avec de longues chaînes et une structure

moléculaire relativement bien définie. Le PP avec des bouts de chaîne aussi greffé avec l'anhydride maléique (PP-t-MA) et (PP-g-MA) respectivement, sont synthétisés des polymères correspondants contenant le borane en utilisant la méthode reportée précédemment. Les polymères PP avec l'amine au bout de chaîne (PP-t-NH₂) sont préparés selon deux méthodes, proposées sur le schéma II de la figure I.8.

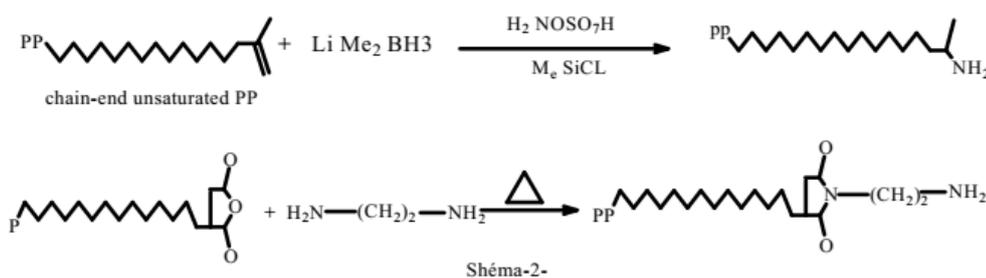
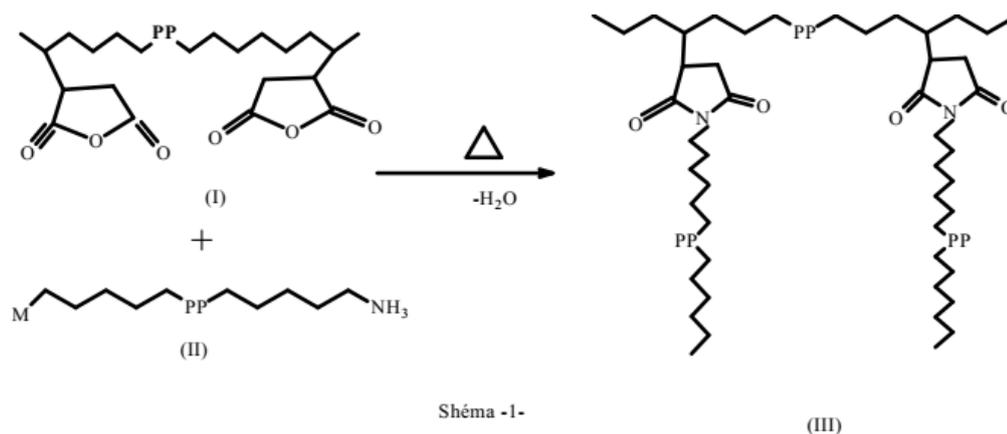


Figure I.8 : méthode de préparation du LCBPP et du (PP-t-NH₂)

Les polymères PP avec l'amine au bout de chaîne (PP-t-NH₂) sont préparés selon deux méthodes, proposées sur le schéma II de la figure I.8. La première méthode implique l'hydroboration de bout de chaîne insaturé du PP avec le diméthyleborane qui est préparé in situ avec le diméthyleboranoanhydride de lithium puis l'amination en utilisant l'acide hydroxylamine-o-sulfonique. La seconde méthode est la réaction du PP terminé par le MA avec l'éthylènediamine à 130 °C pendant 6 h.

La diamine insaturée est complètement écartée après la réaction d'imidization. La réaction de greffage est effectuée par un malaxage intensif entre les polypropylènes modifiés par le MA et

le NH₂ dans une solution de xylène à 130°C pendant 5 h. Le produit fini obtenu est précipité dans l'acétone, lavé, et séché à 50°C dans l'étuve pendant 24 h.

I.8.7.2 Modification par réticulation

La réticulation actuelle de l'iPP représente un défi significatif, car elle entraîne une modification substantielle des caractéristiques techniques d'origine du polymère. En outre, elle permet d'ajouter de nouvelles propriétés intéressantes à ses propriétés intrinsèques. Elle confère au polymère des propriétés telles que l'insolubilité, l'infusibilité, la ductilité, ainsi qu'une amélioration marquée de sa stabilité dimensionnelle à des températures élevées. Ces propriétés sont exploitées dans diverses applications spécifiques. Plusieurs techniques de réticulation sont actuellement disponibles, et certaines d'entre elles sont décrites dans des brevets et des publications, que nous pouvons citer.

I.8.7.3 Réticulation par les silanes (SiH₄)

Le principe de la réticulation des polymères par les silanes est qu'un organo-silane insaturé ayant la formule générale de RR'SiY₂, d'où R est le radical hydrocarbonoxy, chaque Y représente le radical organique hydrolysable et R' représente le radical R ou le radical Y, qui réagit avec les radicaux libres générés dans les polyoléfines, comme le vinyltriméthoxysilane et une petite quantité de peroxyde sont mélangés avec les polyoléfines. Sous l'influence des radicaux alkyls formés par le peroxyde le vinyle silane est fixé sur la chaîne polymérique, pour le cas du polypropylène isotactique le silane est fixé sur le carbone tertiaire suivie par la transformation et la fabrication du produit fini, et particulièrement la fabrication des pièces avec insertion des métaux (pièces techniques des voitures), ensuite ces pièces sont traitées avec de l'eau chaude ou de la vapeur, on aboutit à une réticulation contrôlée. Cette technique est aussi utilisée pour la fabrication des tuyaux et tubes en polyéthylène PE réticulé[34].

I.8.7.4 Réticulation par les Acrylates

F. Romani et al.[35] ont développé ces dernières années une nouvelle technique. Ils ont utilisé une autre méthode de réticulation chimique du polypropylène en utilisant le peroxyde et le furane ou le bis-maleimide comme agents de base promoteur de la réticulation. Vu que le polypropylène isotactique, se dégrade à travers le mécanisme de scission β . La réticulation est partiellement observée à des concentrations élevées de peroxyde en employant des peroxydes dérivés des peroxydes acyle aromatique. Ces initiateurs créent, à travers la décomposition des radicaux aromatiques, qui arrachent préférentiellement l'atome d'hydrogène du méthyle ou les groupes méthylène dans la chaîne du polypropylène, et ne conduit pas à la scission β à travers la recombinaison. En ajoutant un agent capable de donner une addition rapide au macroradical, il est possible de prévenir la dégradation de chaînes, spécialement si le nouveau macroradical n'est pas capable d'arracher l'hydrogène du carbone tertiaire présent dans les chaînes macromoléculaires du polypropylène (macroradical stabilisé). Le macroradical ainsi formé mène à des liaisons intermoléculaires à travers le couplage avec des radicaux stables également avec un macroradical non-terminé comme le montre la figure I.9.

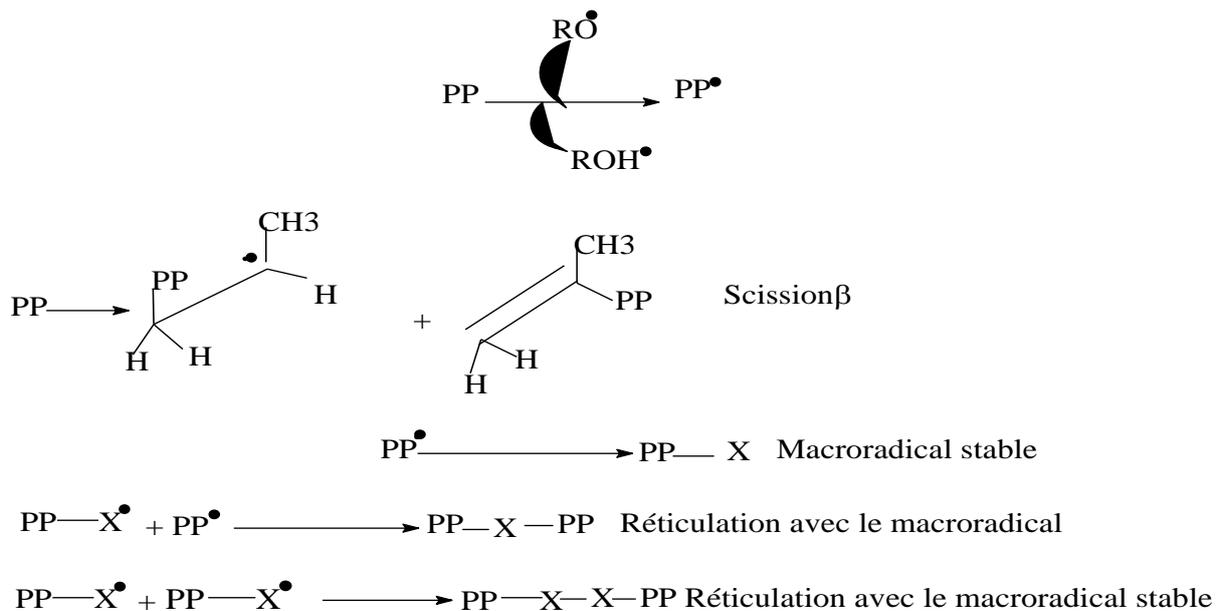


Figure I.9 : Réactions des macroradicaux polypropylène avec l'agent [35]

I.8.7.5 Autres méthodes de réticulation

D'autres méthodes ont été l'objet de travail de recherche dans le même axe de beaucoup de chercheurs tels que : J.K.Jorgensen et al.[36] qui ont étudié la décomposition thermique du 1,3-benzendisulfonyl azid (BDSA), et vérifiés que les sulfonyle nitrènes formés sont capables de réticuler les polyoléfines y compris le polypropylène avec l'atome du carbone tertiaire, et qui ne se dégradent pas, car les disulfonylazides sont considérés comme étant les agents de réticulation les plus efficaces pour plusieurs polymères.

Les deux décompositions sont étudiées le 1,3-BDSA pur et le 1,3-BDSA dissout dans la polyoléfine. La décomposition commence par la perte de l'azote donnant le sulfonyle qui un signe de la décomposition du polypropylène. La décomposition des polyoléfines est une réaction du premier ordre, avec une durée de vie de 25.7 s à 200 °C. La décomposition du 1,3-BDSA pur est très compliquée donnant des produits comme le SO₂ et le benzène. Ils ont trouvé que le BDSA se disperse facilement dans les polyoléfines dans des conditions de mélange standard, et que le polypropylène traité avec le BDSA ne se dégrade pas, et que la quantité de macroradicaux formés suite à l'abstraction du proton par les triples nitrènes sont minimales, et que les nitrènes formés doivent être essentiellement à l'état singulier et réagissent avec les polymères par insertion.

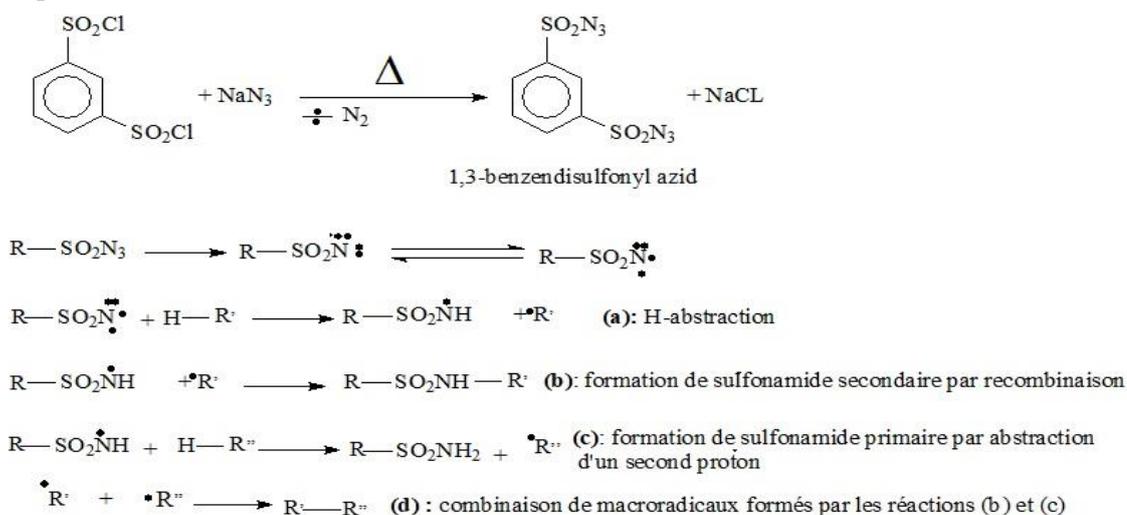


Figure I.10 :Décomposition de disulfonylazides et réactions avec les hydrocarbures [37]

V.E.Gul et al.[38] ont trouvé que durant le traitement du polypropylène avec le sulfate alcalin de la lignine à 180 °C, se produit une réaction, qui résulte de la formation d'un réseau tridimensionnelle. La réticulation observée est accompagnée par une augmentation de la déformation réversible, le passage de la solubilité au gonflement limité dans les solvants, une augmentation de la contrainte, et une augmentation de la résistance au froid, de -18°C pour le polypropylène non modifié à - 65°C pour celui modifié. Les propriétés obtenues sont nettement améliorées par l'ajout d'un plastifiant au polymère.

S. Bouhelal et al .[39] ont modifié la structure du polypropylène par voie chimique pour obtenir un polypropylène isotactique réticulé par extrusion réactive en utilisant le peroxyde de dicumyle, du soufre actif avec trois types d'accélérateurs, le disulfide de tétraméthyle Thiurame (TMTD), le monosulfide de tétraméthyle thiurame (TMTM) et le Disulfide de mercaptobenzothiazole (MBTS) qui augmentent sa vitesse d'activation, afin de montrer la réversibilité de la réaction de réticulation et confirmer la génération des chaînes éthyléniques, qui est la conséquence du processus de réticulation de l'iPP.



Tous les résultats confirment que le processus de réticulation développé pour la réticulation de l'iPP mène à la formation de nouvelles chaînes éthyléniques au dépend de l'iPP avec une proportion de 20-30. Le PE résultant est semi-cristallin et son degré de cristallinité est de 27-30 %, cette structure cristalline n'est pas tellement affectée par le type ou la concentration des agents de réticulation, tandis que la présence de la fraction éthylénique amorphe formée au cours du processus contribue à l'amélioration de la résistance au choc élevée.

S.Bouhelal et al.[39] ont également fait appel à la même technique de réticulation du polypropylène isotactique en utilisant différentes formulations, les auteurs ont étudié L'influence du processus de réticulation sur les propriétés dynamiques mécaniques en utilisant le plastographe et sur les propriétés structurales à partir des analyses DSC et de WAXS du

matériau obtenu. L'étude rhéologique menée montre que la réticulation a eu lieu avec génération d'une quantité de PE (25-29%). Ils sont arrivés à ce que la nouvelle méthode développée pour la réticulation réversible de l'iPP donne une solution promettant d'obtenir une amélioration de la résistance à l'impact du matériau, comparable à celle montrée par les élastomères conventionnels.

Aussi S. Bouhelal et al. [39] En étudiant la réticulation réversible des mélanges de polypropylène isotactique et du polyéthylène basse densité (iPP/PEBD) en présence de peroxyde de dicumyle (DCP), de soufre et de différents accélérateurs tels que le disulfide tetramethylthiuram (TMTD), le monosulfide tetramethylthiuram (TMTM) et le disulfide mercaptobenzothiazole (MBTS) avec plusieurs compositions, en utilisant l'extrusion réactive, ont aboutis aux conclusions suivantes :

1- Sachant que le PE est un polymère facile à réticuler et d'ailleurs le plus utilisé, contrairement au iPP qui est considéré comme un polymère non réticulable, car sous l'effet d'irradiation ou un traitement avec le peroxyde il subit une dégradation par scission β , ceci est dû à la faible stabilité de l'atome d'hydrogène des macroradicaux.

2-Le point de fusion T_f , la cristallinité α , l'épaisseur du cristal et les valeurs de micro dureté demeurent pratiquement les mêmes pour tous les échantillons de PEBD avant et après réticulation, la résistance au choc des échantillons réticulés est améliorée, et deviennent ductile.

3- Les échantillons réticulés montrent des valeurs α et H légèrement inférieur à celle du non modifié. Plus intéressant les processus provoquent l'apparition d'une petite quantité de PE et l'augmentation de la résistance au choc.

4- Pour les mélanges iPP/PEBD (50/50) et (70/30), les valeurs de cristallinité (à partir de WAXS et DSC) sont identiques à celles des matériaux non modifiés, tandis que la dureté est légèrement améliorée dans les mélanges réticulés.

5- Ils ont remarqué aussi que dans les mélanges réticulés le pic de fusion du iPP maintient plus ou moins sa forme par rapport aux non réticulés, par contre celui du PEBD augmente, probablement ces effets sont liés au processus de réticulation du composant de l'iPP, qui se produit en cas de réticulation des échantillons de l'iPP purs, qui donne la formation d'une quantité de PE qui s'ajoute au PEHD initialement présent. Ceci est expliqué par l'attaque des oxyradicaux du peroxyde, du carbone tertiaire de l'iPP, qui mène à la formation d'une double liaison et réagit en force avec l'atome d'hydrogène des groupes méthyle.

Le processus donne à la fin la formation des chaînes éthyléniques branchées.

Référence :

- [1] Berthelot J-M. Matériaux composites: comportement mécanique et analyse des structures. Éditions Tec & Doc; 2012.
- [2] Geier M. Guide pratique des matériaux composites. Technique et Documentation - Lavoisier; 1985.
- [3] Kurz W. Traité des matériaux. 1. Introduction à la science des matériaux. Presses Polytechniques Romandes; 1987.
- [4] Bourban P-E. Matériaux composites à matrice organique: constituants, procédés, propriétés. PPUR presses polytechniques; 2004.
- [5] Dupeux M. aide-mémoire science des matériaux. Paris: Dunod; 2005.
- [6] Chatain M. Matériaux composites : présentation générale. Plastiques et composites [Internet]. 2015 [cited 2022 Feb 22]; Available from: <https://www.techniques-ingenieur.fr/doi/10.51257/a/v1/am5000>.
- [7] Gornet L. Généralités sur les matériaux composites. École Centrale de Nantes. 2011;52.
- [8] Raman VI, Palmese GR. Influence of Tetrahydrofuran on Epoxy–Amine Polymerization. *Macromolecules*. 2005;38:6923–6930.
- [9] Berbain F, Chevalier A. Mise en œuvre des composites - Méthodes et matériels. Plastiques et composites [Internet]. 1997 [cited 2023 May 6]; Available from: <https://www.techniques-ingenieur.fr/doi/10.51257/a/v1/a3720>.
- [10] Pabiot J. Plastiques renforcés Propriétés mécaniques. Calcul. Plastiques et composites [Internet]. 1987 [cited 2023 Nov 3]; Available from: <https://www.techniques-ingenieur.fr/doi/10.51257/a/v1/a3245a>.
- [11] Makhlouf A. Étude Du Polypropylène Chargé Par Des Particules Minérales : Relation, Microstructure –Propriétés. [Algérie]: Université Du 8 Mai 1945 Guelma; 2016.
- [12] Clozza C. Documentation Fournisseurs de charges et caractéristiques des produits commerciaux. Plastiques et composites [Internet]. 1987 [cited 2023 Nov 3]; Available from: <https://www.techniques-ingenieur.fr/doi/10.51257/a/v1/a3221>.
- [13] Luyt AS, Dramićanin MD, Antić Ž, et al. Morphology, mechanical and thermal properties of composites of polypropylene and nanostructured wollastonite filler. *Polymer Testing*. 2009;28:348–356.
- [14] Liang J. Impact fracture toughness and morphology of diatomite-filled polypropylene composites. *Polym Eng Sci*. 2009;49:1603–1607.
- [15] Ramier J. Comportement mécanique d'élastomères chargés: influence de l'adhésion charge-polymère [Thèse doctorat]. [Lyon ; 1957-....., France]: Institut national des sciences appliquées de Lyon; 2004.

- [16] LATRECHE L. Contribution à l'optimisation des propriétés physico-chimiques des systèmes polymères semi-cristallin / amorphe par mélange de charges diverses. [ALGERIE]: UNIVERSITE FERHAT ABBAS- SETIF-1; 2017.
- [17] Nguyen DH. Étude des propriétés des élastomères silicones utilisés pour l'isolation thermique [Internet] [These de doctorat]. Université Joseph Fourier (Grenoble ; 1971-2015); 2005 [cited 2023 Aug 22]. Available from: <https://www.theses.fr/2005GRE10208>.
- [18] Jouault N. Nanocomposites silice-polymère : structure des charges, renforcement mécanique, conformation des chaînes, évolution sous déformation [Internet] [These de doctorat]. Lorient; 2009 [cited 2023 Aug 22]. Available from: <https://www.theses.fr/2009LORIS155>.
- [19] Natta G. Stereospezifische Katalysen und isotaktische Polymere. *Angew Chem.* 1956;68:393–403.
- [20] Bassett DC, Olley RH. On the lamellar morphology of isotactic polypropylene spherulites. *Polymer.* 1984;25:935–943.
- [21] De Rosa C, Auriemma F, Paolillo M, et al. Crystallization Behavior and Mechanical Properties of Regiodefective, Highly Stereoregular Isotactic Polypropylene: Effect of Regiodefects versus Stereodeflects and Influence of the Molecular Mass. *Macromolecules.* 2005;38:9143–9154.
- [22] Tripathi D. Practical guide to polypropylene. First published. Shawbury, UK: RAPRA Technology Ltd; 2002.
- [23] Duval C. Polypropylènes (PP). *Matériaux plastiques et composites.* 2004;Techniques de l'Ingénieur ,AM 3320-1.
- [24] Hoffman JD, Davis GT, Lauritzen JI. The Rate of Crystallization of Linear Polymers with Chain Folding. In: Hannay NB, editor. *Treatise on Solid State Chemistry* [Internet]. Boston, MA: Springer US; 1976 [cited 2022 Feb 22]. p. 497–614. Available from: http://link.springer.com/10.1007/978-1-4684-2664-9_7.
- [25] Vettorel T. Etude de la cristallisation des polymeres par simulation numerique. :209.
- [26] KHELLAF S. RETICULATION, MECANISME REACTIONNEL DU POLYPROPYLENE ISOTACTIQUE ET DU POLYPROPYLENE ISOTACTIQUE RETICULE. [algerie]: UNIVERSITE FERHAT ABBAS –SETIF; 2012.
- [27] Jones AT, Aizlewood JM, Beckett DR. Crystalline Forms of Isotactic Polypropylene. *Makromol Chem.* 1964;75:134–158.
- [28] Zhu YD, Jones PG, Adams JM, et al. Dispersion characterisation of CaCO₃ particles in PP/CaCO₃ composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.* 2014;60:38–43.
- [29] Lotz B, Graff S, Straup C. Single crystals of γ phase isotactic polypropylene: combined diffraction and morphological support for a structure with non-parallel chains.

-
- [30] McAllister PB, Carter TJ, Hinde RM. Structure of the quenched form of polypropylene. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*. 1978;16:49–57.
- [31] Toda A. A note on the kinetics of non-isothermal crystallization of polymers. *Thermochimica Acta*. 2022;713:179244.
- [32] Bost J. *Matières plastiques: Technologie, plasturgie*. II. Tec & Doc; 1993.
- [33] Lu B, Chung TC. Synthesis of Long Chain Branched Polypropylene with Relatively Well-Defined Molecular Structure. *Macromolecules*. 1999;32:8678–8680.
- [34] Morshedian J, Hoseinpour PM. polyethylene cross-linking by two-step silane method: a review. *Iranian Polymer Journal*. 2009;103–128.
- [35] Romani F, Corrieri R, Braga V, et al. Monitoring the chemical crosslinking of propylene polymers through rheology. *Polymer*. 2002;43:1115–1131.
- [36] Jørgensen JK, Ommundsen E, Stori A, et al. Synthesis, characterisation and decomposition of 1,3-benzene disulfonyl azide; a cross-linking agent for polyolefins. *Polymer*. 2005;46:12073–12080.
- [37] Lazar M, HRCKOVA L, Borsig E, et al. Course of degradation and build-up reactions in isotactic polypropylene during peroxide decomposition. *Journal of Applied Polymer Science*. 2000;78:886–893.
- [38] Gul VE, Lyubeshkina EG, Shargorodskii AM. Mechanical properties of polypropylene modified by decomposition products of alkali sulfate lignin. *Polymer Mechanics*. 1968;1:1–4.
- [39] Bouhelal S, Cagiao ME, Bartolotta A, et al. On polyethylene chain generation through chemical crosslinking of isotactic polypropylene. *J Appl Polym Sci*. 2009;NA-NA.

CHAPITRE. II

La diatomite

II.1 Terres diatomées.

Reconnues comme des roches sédimentaires, les terres à diatomées sont formées par l'accumulation en milieu aquatique de carapaces siliceuses finement structurées de microorganismes : les diatomées. D'autres termes comme « diatomite » ou « kieselguhr » désignent ces roches légères, peu consolidées et de couleur claire principalement constituées de fins débris de diatomées [1].



Figure II. 1: Roche De La Diatomite[1]

II.2 Diatomées

Les diatomées (figureII. 2) sont des algues microscopiques unicellulaires de la famille des algues brunes. La membrane cellulosique de leur cellule, la frustule, capte la silice dissoute dans l'eau et s'en imprègne. Une des conditions principales de formation est évidemment la présence d'eaux riches en silice solubilisée.

Après destruction de la substance organique, il reste une carapace de silice hydratée, striée par des alvéoles, et constituée de deux valves qui s'emboîtent l'une dans l'autre.

La forme de la frustule présente les aspects les plus divers. Ses dimensions peuvent varier de quelques micromètres à plusieurs centaines de micromètres. On dénombre encore actuellement plus de 10 000 espèces de diatomées dont 400 d'eau douce, leur classification est basée sur la structure de la boîte siliceuse. On distingue deux groupes, les diatomées centriques et les diatomées pennées.

Les « centrées » sont les plus anciennes et sont quelquefois en dépôt, associées à des fossiles de radiolaires (microalgues) et à des spicules de spongiaires. Les dépôts soit d'origine marine, soit d'origine lacustre, vieux de 100 à 60 millions d'années, sont largement répandus dans le monde. Cette accumulation a donné naissance à une roche tendre, friable, légère, gorgée d'eau, constituant de puissantes formations géologiques[2,3].

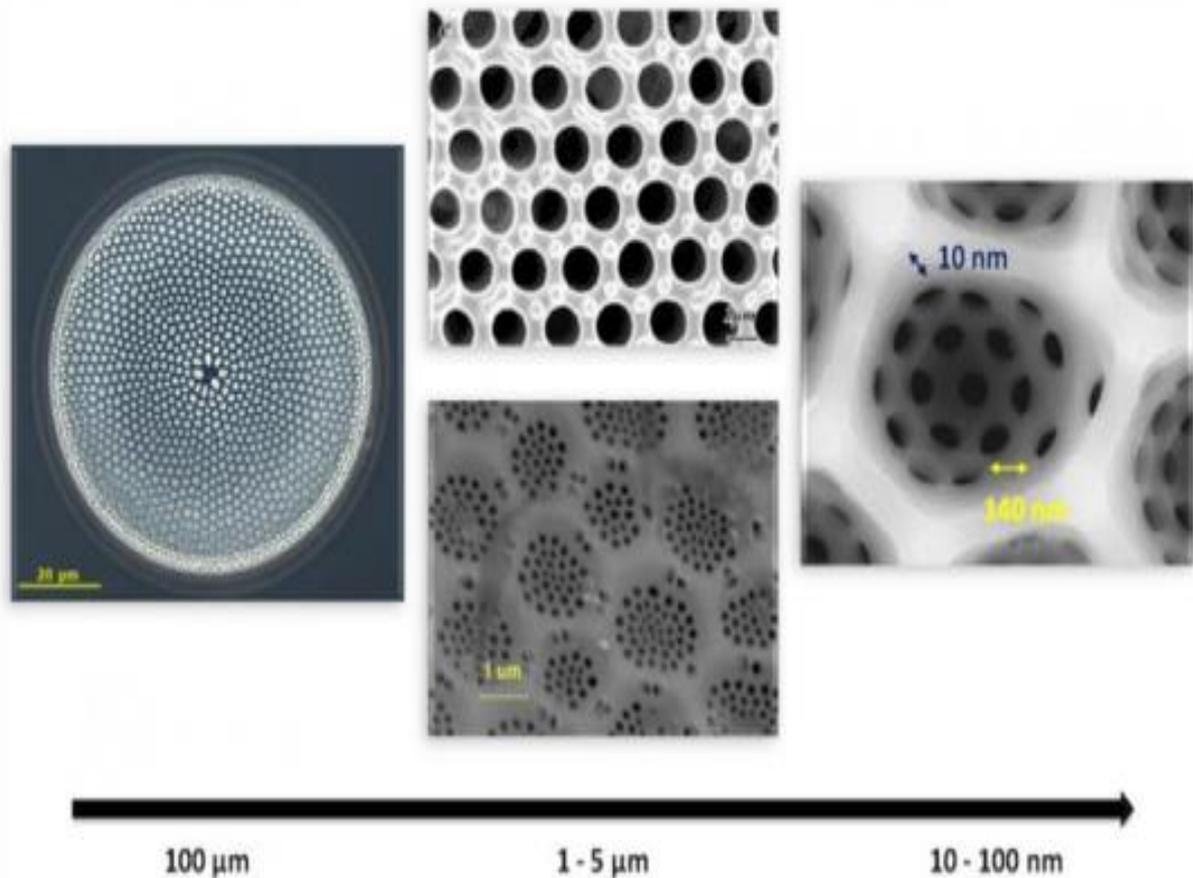


Figure II. 2: Schéma de l'aspect de la structure des pores.

II.3 Obtention

Après concassage, des pré sécheurs appropriés, travaillant à des températures ne dépassant pas 450 °C, enlèvent la majeure partie de cette humidité. Selon la nature des traitements ultérieurs auxquels le minerai est soumis, on obtient trois grandes catégories d'adjuvants de filtration : les Naturels, les calcinés, les frittés.

Tableau II.1 : Composition chimique de la diatomite de la région de SIG.

Composition massique (%)	Non calciné (%)	Calciné (%)	Calciné fritté (%)
SiO ₂	86,8	91	87,9
Al ₂ O ₃	4,1	4,6	5,9
Fe ₂ O ₃	1,6	11,9	1,1
P ₂ O ₅	0,2	0,2	0,2
CaO	1,7	1,4	1,1
MgO	0,4	0,4	0,3
Na ₂ O + K ₂ O	1,1	1,1	3,
Perte à la calcination	4,6	0,3	0,1
pH a 25°C	5 à 8	6 à 8	8 à 10

II.4 Diatomite naturelle

La roche est séchée et désagglomérée dans un broyeur-sécheur ventilé. L'opération de broyage doit être à la fois efficace, afin de parvenir à la séparation des diatomées en particules élémentaires, et suffisamment douce pour éviter de briser les diatomées. La diatomite désagglomérée est soumise à une épuration pneumatique visant à éliminer les impuretés lourdes et grossières qui, à l'origine, sont déposées avec les diatomées. Le passage dans des cyclones de triage permet d'effectuer une classification par voie aérienne des particules en fractions de granulométrie définie.

II.5 Diatomite calcinée

Les adjuvants calcinés subissent le même traitement préliminaire que les adjuvants "naturels". Ils sont chauffés dans un four rotatif à des températures de 850 °C à 950 °C, en fonction des types de diatomite souhaités. La vitesse de passage dans le four diffère selon les qualités à obtenir. Après leur sortie du four, les adjuvants sont soumis à un nouveau broyage contrôlé, à une épuration pneumatique, et à un fractionnement par cyclonage en différentes tailles de granulométrie.

La calcination a un double objectif : d'une part, éliminer complètement les matières organiques généralement colloïdales et gélatineuses qui sont toujours associées aux diatomées ; d'autre

part, modifier la structure des particules et les agglomérer par frittage. Ceci s'applique particulièrement aux très fines particules d'argile qui ont tendance à causer un colmatage. Cette opération permet de les éliminer sous forme d'agglomérats lors de la dernière étape d'épuration. De plus, la calcination diminue fortement la réactivité et la solubilité des éléments constituants de la diatomite. Les produits simplement calcinés affichent une couleur rose ou saumon clair, attribuée à la présence de fer ferrique. Ce sont des particules fines à très fines. En général, 60 à 80 % des diamètres des particules mesurent moins de 10 μm , et 40 à 60 % sont inférieurs à 5 μm . Bien qu'ils soient hautement efficaces, leur perméabilité est relativement faible[3].

II.6 Diatomite frittée

Les adjuvants frittés reçoivent également le même traitement préliminaire que les adjuvants "Naturels". Avant la calcination, on y incorpore un fondant, du carbonate de soude (2 à 8 %), puis ils sont calcinés à une température comprise entre 900 °C et 1 100 °C. La calcination est suivie d'un broyage en douceur, d'une épuration pneumatique et d'une sélection granulométrique.

II.7 Structure et propriétés de la diatomite de la région de SIG

La structure de la diatomite est tout à fait complexe et contient de nombreux pores microscopiques, fines cavités et des canaux dont les caractéristiques est la présence du dioxyde de silicium actif amorphe d'une part et d'une rigidité, faible densité apparente (légèreté) inertie chimique capacité d'absorption élevée et porosité d'où une faible ,conductivité thermique de l'autre part. Les pores et les murs des pores de diatomées sont souvent de nanopores , qui justifient leurs classifications comme nanomatériau [2,4] . Dans ce présent travail on s'intéresse à un matériau local appelé la diatomite qui se trouve en abondance dans la région SIG de l'ouest d'Algérie

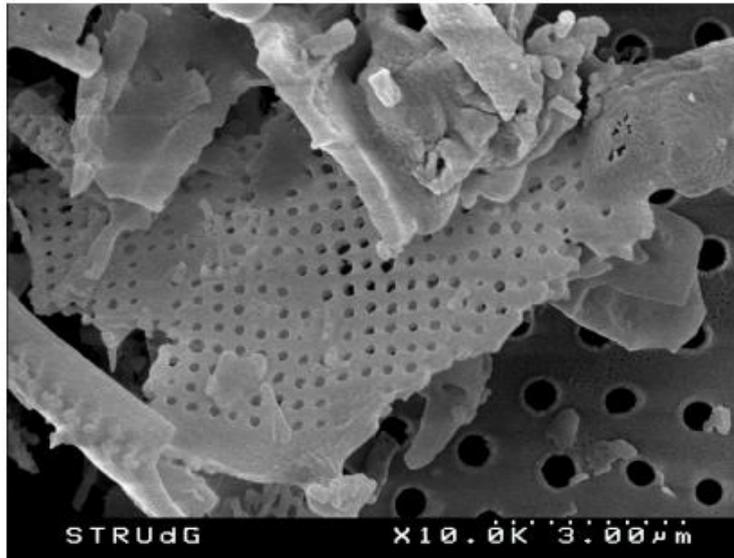


Figure II. 3 : Structure de la diatomite Photo d'un échantillon de diatomite de la mine de région de SIG vu sous microscope électronique[5]

II.8 Propriétés physico-chimiques et applications industrielles

II.8.1 Propriété mécanique

La terre de diatomée est inerte, A une granulométrie fine, la diatomite broyée allie une faible densité, Il est tendre et très léger en raison de sa forte porosité. Elle a une surface spécifique élevée. Elle a une propriété abrasive, une grande finesse et est résistante.

II.8.2 Propriété chimique

La terre de diatomée est une roche formée de silice amorphe qui peut contenir à l'état naturel entre 0,1 et 4 % de silice cristalline, généralement du quartz. Certains procédés industriels comme la calcination à haute température de la terre de diatomée transforment la silice d'une forme amorphe en une forme cristalline. La terre de diatomée calcinée peut contenir plus de 60 % de silice cristalline, mais contiennent aussi de petites quantités d' Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO et de la matière organique[6].

La diatomite possède une combinaison de propriétés physiques et chimiques (voire le tableauII.2) qui la rendent unique :

Tableau II.2 : Caractéristiques de la diatomite pour différents pays[7]

Propriétés	Diatomite Brute États-Unis	Diatomite Brute (SIG Algérie)	Diatomite Calcinée États-Unis	Diatomite Calcinée France	Diatomite Calcinée Allemagne
Couleur	Blanc/grise	Blanc	Rose	Jaune/brun	Brune
pH	7	9.7	7.5	6.9	7
Surface spécifique(m ² /g)	19.2	70.35	15.2	13	16.1
Diamètre moyen(μm)	14.2	15.1	15.9	14.1	13.9
Perméabilité (cm/s)	0.06	0.02	0.28	0.09	0.08
Taux de cristallinité (%)	2	8.5	7.6	9.2	9.8
Densité	288	243	271	255	209

II.8.3 Propriétés optiques

Les variétés pures sont blanches. Les impuretés lui confèrent des couleurs jaunâtres et brunes, verdâtres, grises à presque noires. Il a des propriétés de pénétration à la lumière. Après leur traitement, la terre diatomée forme une poudre blanche ou rose d'une extrême porosité[8].

II.8.4 Propriétés filtrantes

Propriétés filtrante La propriété filtrante des interstices de l'ordre de 0,1 micron environ permet de retenir la plupart des organismes uni et pluricellulaires pathogènes. Son pouvoir de coupure se situe entre 0.8 et 4 μm, entre les systèmes de filtration membranaires (0.1 à 1.5 μm) et les systèmes de filtration sur sable (15 à 35 μm)[3].

Dans l'ensemble, les diatomites sont d'un grand intérêt pour les procédés de filtration en raison de leur nature amorphe et de leur inertie sous des conditions de pH normales. Pour la diatomite calcinée, la plage de pH appropriée est de 6 à 8, tandis que pour la diatomite calcinée frittée, elle se situe entre 8 et 10.

Il n'agit donc pas chimiquement sur les liquides à filtrer, qu'ils soient de nature alimentaire ou non. La grande finesse des diatomites, et surtout les multiples pores micrométriques présents dans les frustules des diatomées, leur donnent d'importantes capacités de filtration et de décoloration.

II.9 Domaine d'utilisation :

La diatomite a été initialement utilisée comme un absorbant pour la nitroglycérine et également comme source de silice pour la fabrication des silicates. C'est vers la fin du XIXe siècle que son utilisation en tant qu'adjuvant de filtration a commencé, et vers 1920, le procédé de frittage a été développé, permettant d'obtenir des types à perméabilité élevée. Le minerai est généralement extrait des gisements à ciel ouvert à l'aide d'équipements spéciaux. Lors de son extraction, le minerai de diatomite a une teneur élevée en humidité, environ 60 %. Cette caractéristique du minerai d'origine rend économiquement nécessaire d'implanter l'usine de fabrication à proximité de la mine, puis d'expédier le produit fini vers les lieux de consommation[3].

II.9.1 Industrie agroalimentaire :

Elle est utilisée comme média filtrant ou adjuvant de filtration pour la filtration de liquides divers, notamment alimentaires (bière, vin, glucose, ...). En effet, la porosité des frustules peut être assimilée à un tamis moléculaire où la taille de pore est régie par la nature de l'espèce. La sélectivité envers les composés organiques à piéger est dépendante de la porosité de la terre de diatomée, et donc de la nature de la terre de diatomée considérée [9].

II.9.2 Industries pharmaceutiques et cosmétique :

La diatomite peut être une ressource potentielle pour l'obtention de silice amorphe en tant qu'auxiliaire pharmaceutique. Peuvent jouer le rôle de principes actifs ou d'excipients [10]. Les propriétés des nanoparticules de diatomite ont été exploitées pour l'administration de médicaments pour le traitement de cellules cancéreuses [11].

On l'emploie également dans la fabrication de résines dentaires [8]. La diatomite est ajoutée aux lotions de beauté, shampoings, huiles minérales ou extraites à partir du lin, et à des dérivés comme la vaseline et la paraffine. Elle est aussi utilisée comme produit de charge dans l'industrie des savons et des dentifrices.

II.9.3 Industrie chimique

Les propriétés absorbantes de la diatomite permettent également de l'utiliser en litière pour animaux pour réduire l'humidité et limiter le développement de parasites. Des substances gazeuses peuvent également être retenues au niveau des canaux structuraux, conférant à ces diatomites des propriétés purifiantes et désodorisantes. Elles sont utilisées comme adsorbants industriels dans la purification des solvants et dans la clarification de l'eau, grâce à leur pouvoir adsorbant. Elles peuvent intervenir dans le traitement des eaux usées afin de diminuer la teneur en métaux lourds[12]. En effet, ce matériau est non inflammable, non soluble dans l'eau et extrêmement stable à l'air. Il peut subir une forte calcination et ne se transforme pas par dessiccation. Poreux, il peut servir d'isolant thermique [13], mais plus couramment en tant que charge fonctionnelle dans l'industrie de la peinture, du papier ou bien encore du caoutchouc[14,15].

II.10 Modification de diatomite pour utilisation comme agent renforcement

Il existe plusieurs façons de modifier les propriétés de surface de la diatomite: modification oxyde [16], fonctionnalisation chimique [17], et traitement thermique [18].

II.10.1 Fonctionnalisation chimique

En fonctionnalisant chimiquement les parois des pores des frustules de diatomite, l'hydrophobicité/hydrophilie ou la polarité pourrait être modifiée, apportant par exemple une augmentation de la réactivité. Ces nouvelles structures pourraient élargir considérablement la gamme des applications industrielles de la diatomite[19].

M. Dobrosielska et al [20] ont étudié l'incorporation de diatomite en tant que charge pour les composites de polylactide. Le fractionnement de la terre de diatomées permet de distinguer les fractions de différentes tailles de grains, ce qui affecte les propriétés rhéologiques et mécaniques des composites. Lorsque la concentration de la charge augmente, le taux d'écoulement de la matière fondue augmente également, ce qui varie en fonction de la fraction de terre de

diatomées. Les tests de résistance à la traction ont montré que la quantité optimale d'additif est de 5 % de terre de diatomées, quelle que soit la taille des particules. La résistance à l'impact la plus élevée est obtenue pour les composites modifiés avec de la terre de diatomée dont la taille des particules est la plus petite. De plus, l'ajout de cire synthétique améliore les propriétés anti-vieillessement des composites de polylactide.

Khezrollah et al [21] étudié l'utilisation de la technique ATRP (Polymérisation radical par transfert d'atome) de styrène pour synthétiser du polystyrène et différents nanocomposites sur mesure en présence de nanoplaquettes de diatomite mésoporeuse. La diatomite mésoporeuse présente des caractéristiques inhérentes telles qu'une structure mésoporeuse, des particules de plaque avec des pores en forme de sphère, de la silice comme principal constituant et la présence de nombreuses rangées régulièrement espacées dans sa structure. L'utilisation de la technique ATRP de styrène en présence de diatomite mésoporeuse a conduit à une augmentation de la conversion de 72 % à 89 % de plus, la masse moléculaire et les valeurs de PDI (l'indice de polydispersité) augmentent de 11 326 g/mol à 14 134 g/mol et de 1,13 à 1,38, respectivement. Les nanocomposites présentent une amélioration de la stabilité thermique et une augmentation des valeurs de Tg de 81,9°C à 87,1°C.

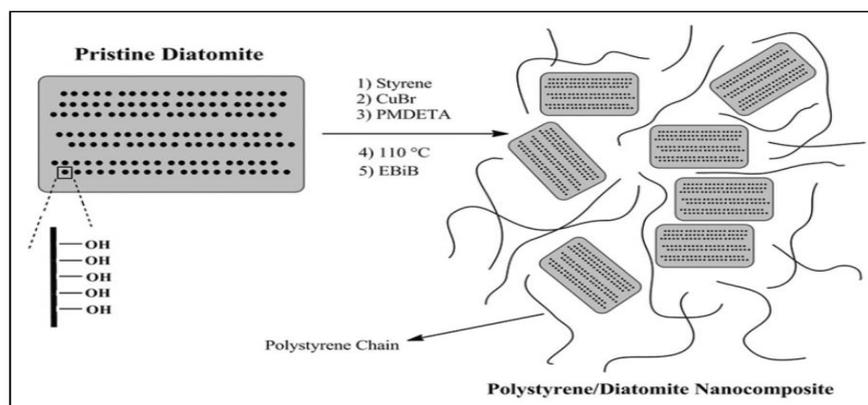


Figure II. 4 : Procédure générale pour la synthèse de nanocomposites polystyrène/diatomite par la méthode ATRP normale

Weili Wu et al. [22] ont étudié les composites en caoutchouc fluoré modifiés en utilisant des charges de silice et de diatomite traitées au moyen d'agents de couplage à base de silane. Les effets de ces agents de couplage sur les propriétés mécaniques des composites à base de diatomite, de silice et de caoutchouc fluoré ont été comparés. Les résultats indiquent que l'agent de couplage à base de silane le plus approprié est à une concentration de 2 phr. Les charges de silice et de diatomite modifiées avec cet agent et liées au caoutchouc ont démontré la meilleure compatibilité. Cette amélioration a ainsi renforcé les propriétés thermiques du composite et a élargi la gamme d'applications possibles pour le caoutchouc fluoré.

Demirbaş [23] a préparé un matériau composite à base de polypropylène (PP) et de diatomite modifiée avec du chlorure de benzyltriméthylammonium (BTMAC) à différents pourcentages de masse. Les résultats ont montré que la diatomite et les charges de diatomite modifiées avec BTMAC peuvent être utilisées comme renfort dans des matrices de polypropylène, et présentent des propriétés mécaniques et thermiques très intéressantes.

Yu Zhao et al [24]. Ont étudié les effets de différents agents de couplage sur la modification de la diatomite et leur influence sur le comportement de cristallisation du polypropylène ainsi que sur les propriétés mécaniques des composites. Les résultats de l'étude indiquent que l'agent de couplage à l'ester d'acide d'aluminium exerce un meilleur effet de modification sur la diatomite par rapport aux autres agents. La taille des pores des bulles devient uniforme, et la résistance à la compression atteint un maximum lorsque la teneur en ester d'acide d'aluminium est de 1 %. De plus, la teneur en diatomite influe sur la porosité du pore de la bulle, la cristallinité et la limite d'élasticité, avec les valeurs les plus élevées observées pour une teneur en diatomite de 30 %. Les composites diatomite/polypropylène présentent une meilleure résistance à la compression par rapport à d'autres composites.

Liang et al.[25] Démontrent que les particules de diatomite peuvent renforcer le polypropylène, en particulier à de faibles concentrations de charges. La résistance à la rupture par impact

entaillé des composites PP/diatomite augmente rapidement avec une augmentation de la fraction volumique de charge jusqu'à 5, puis change légèrement avec une nouvelle augmentation de la fraction volumique de charge. Cependant, le système composite individuel a montré une légère diminution. Le diamètre optimal des particules de diatomite pour améliorer la résistance à la rupture par impact des composites de polypropylène chargés s'est avéré être de 7 μm lorsque la fraction volumique de charge était égale à 10. Les principaux mécanismes de durcissement des particules de diatomite dans la résine de polypropylène étaient la génération d'une déformation plastique par cisaillement et la formation de matière, tels que des rubans, qui absorbent l'énergie de déformation par impact ou l'énergie de fracture, conduisant à une amélioration de la résistance à la rupture par impact des systèmes composites. La dispersion des particules de diatomite dans la matrice de polypropylène était généralement uniforme, et la surface de fracture était inégale. La matrice autour des inclusions a cédé en premier sous la charge d'impact en raison de la concentration des contraintes, générant une déformation plastique et formant une matière semblable à des rubans. Ces rubans ont absorbé l'énergie de déformation par impact ou l'énergie de rupture, améliorant ainsi la résistance à la rupture par impact des systèmes composites.

Sheng-Fei et al.[26] ont étudié les effets de la diatomite sur la cinétique de cristallisation et les propriétés moussantes des composites de polypropylène (PP). Les particules de diatomite agissent comme agents de nucléation, facilitant la nucléation lors du processus de cristallisation non isotherme, ce qui entraîne une augmentation de la température de cristallisation et du taux de cristallisation global. L'ajout de diatomite entraîne une augmentation significative de la température de cristallisation et une réduction de la taille des cristallites dans les composites PP. Ces changements sont attribués à l'effet de nucléation des particules de diatomite et aux propriétés complexes de l'interface entre les chaînes PP et les particules de diatomite. Les composites PP expansés, remplis de 10 % en poids de diatomite, présentent une meilleure morphologie cellulaire en raison d'une cristallisation facilitée et d'une résistance accrue à la fusion du polymère par rapport au PP pur expansé.

II.10.2 Traitement thermique :

Le traitement thermique de la diatomite, également appelé calcination, est une méthode utilisée pour améliorer certaines de ses propriétés physico-chimiques. La calcination implique de chauffer la diatomite à des températures élevées, généralement entre 800 et 1000°C, pendant une durée déterminée. Le traitement thermique de la diatomite peut entraîner une perte de poids significative due à la libération de l'eau et des composés organiques volatils [27]. Cela peut améliorer la porosité, la surface spécifique et la capacité d'adsorption de la diatomite, ce qui peut la rendre plus utile dans de nombreuses applications, telles que la filtration, la catalyse et la production de matériaux composites [5].

En particulier, le traitement thermique est réalisé avec de la diatomite par Chen Yankun et al. [28] ils ont synthétisé du multi-graphène (G) en utilisant du polypropylène (PP) comme source de carbone et de la diatomite comme catalyseur par pyrolyse en un seul point. Ils ont obtenu un graphène ayant 4-6 couches avec un degré élevé de graphitisation, indiqué par des rapports d'intensité D/G. Le rendement en graphène dépendait de la teneur en diatomite et de la température de pyrolyse. Le rendement le plus élevé a été obtenu en utilisant 30 % de diatomite avec du PP pyrolysé à une température de 1000 °C. Les chercheurs ont proposé un effet catalytique de la diatomite et la formation d'une structure de réticulation infusible comme mécanisme possible de croissance du graphène pendant la pyrolyse des composites diatomite/PP.

D'après ses recherches et d'autres travaux sur les matériaux composites à base de diatomite, Les matériaux polymères diatomite sont des composites qui contiennent de la diatomite, une silice d'origine biologique, en tant que charge dans une matrice polymère. Ces composites présentent plusieurs avantages, tels que des propriétés mécaniques améliorées, une résistance chimique accrue et une meilleure stabilité thermique.

Références

- [1] Benkaci D. Caractérisation et valorisation de la diatomite de Sig (contribution à l'évaluation du potentiel industriel). [ALGERIE]: École Nationale Polytechnique; 2015.
- [2] Khadidja K. Elimination De Polluants En Milieu Aqueux Par Matériaux Aluminosilicates D'origine Algérienne : Diatomite Et Diatomite Activée. [Algérie]: Université des Sciences et de la Technologie Oran Mohamed-Boudiaf.; 2019.
- [3] Lallier D. Filtration frontale avec adjuvants. Tech L'Ingénieur Agroaliment. 2005;F 2940-1:14.
- [4] Vasconcelos PV, Labrincha JA, Ferreira JMF. Permeability of diatomite layers processed by different colloidal techniques. Journal of the European Ceramic Society. 2000;20:201–207.
- [5] Benayache S. Elaboration et caractérisation d'un composite à base de diatomite. [algerie]: Université Badji Mokhtar- Annaba; 2020.
- [6] Benzemat LA, Cherraka R, Hadjel M, et al. Characterization between crude diatomite and diatomite Treated chemically. Algerian Journal of Environmental Science and Technology. 2019;5:6.
- [7] Meradi H, Atoui L, Bahloul L, et al. Characterization by Thermal Analysis of Natural Kieselguhr and Sand for Industrial Application. Energy Procedia. 2015; 74:1282–1288.
- [8] Miao X, Zhu M, Li Y, et al. Synthesis of dental resins using diatomite and nano-sized SiO₂ and TiO₂. Progress in Natural Science: Materials International. 2012; 22:94–99.
- [9] Parkinson J, Gordon R. Beyond micromachining: the potential of diatoms. Trends in Biotechnology. 1999;17:190–196.
- [10] Wang H, Zhu M, Li Y, et al. Mechanical properties of dental resin composites by co-filling diatomite and nanosized silica particles. Materials Science and Engineering. 2011;31:600–605.
- [11] Terracciano M, De Stefano L, Santos HA, et al. Diatomite nanoparticles as potential drug delivery systems. 2015 International Conference on BioPhotonics. 2015. p. 1–3.
- [12] Tassadit B. Préparation et caractérisation de composites minéraux a base de diatomite :application a la dépollution de l'eau. [algérie]: Université de blida; 2017.
- [13] Shih YF, Tsai WL, Kotharangannagari VK. Development of Eco-Friendly Flame-Retarded High Density Polyethylene Composites. Key Engineering Materials . 2020;847:55–60.
- [14] Li X, Bian C, Chen W, et al. Spectral Studies of a Polyaniline/Diatomite Composite. Spectroscopy Letters. 2003;36:25–33.

- [15] Liang T, Isayev AI. Effect of ultrasonically aided extrusion of NR/BR blends on structure and properties of silica-filled compounds and vulcanizates. *Polymer Engineering & Science*. 2019;59:E261–E270.
- [16] Liu N, Wu Y, Sha H. Magnesium oxide modified diatomite waste as an efficient adsorbent for organic dye removal: adsorption performance and mechanism studies. *Separation Science and Technology*. 2020;55:234–246.
- [17] Wu W, Cong S. Silica and diatomite fillers modified fluorine rubber composites treated by silane-coupling agents. *Journal of Vinyl and Additive Technology*. 2020;26:55–61.
- [18] Sarıdemir M, Çelikten S, Yıldırım A. Mechanical and microstructural properties of calcined diatomite powder modified high strength mortars at ambient and high temperatures. *Advanced Powder Technology*. 2020;31:3004–3017.
- [19] Ouardi YE. Bentonite et diatomite modifiées versus polymères à empreintes ioniques: vers de nouveaux matériaux pour l'extraction du nickel et de l'argent d'effluents contaminés. [france]: Université de Toulon; 2021.
- [20] Dobrosielska M, Dobrucka R, Brząkalski D, et al. Influence of Diatomaceous Earth Particle Size on Mechanical Properties of PLA/Diatomaceous Earth Composites. *Materials*. 2022;15:3607.
- [21] Khezri K, Fazli Y. A study on the kinetics and thermal properties of polystyrene/diatomite nanocomposites prepared via in situ ATRP. *J Journal of Thermoplastic Composite Materials*. 2020;33:180–197.
- [22] Wu W, Cong S. Silica- and diatomite-modified fluorine rubber nanocomposites. *Bulletin of Materials Science*. 2019;42:176.
- [23] Demirbaş Ö. Synthesis and Characterization of Polymeric Composite Films by Designed Extruders. *International Journal of Engineering and Applied Sciences*. 2016;3:11.
- [24] Zhao Y, Du M, Zhang KX, et al. Effect of Modified Diatomite on Crystallinity and Mechanical Properties of Polypropylene. *Materials Science Forum*. 2018; 913:551–557.
- [25] Liang J. Impact fracture toughness and morphology of diatomite-filled polypropylene composites. *Polymer Engineering & Science*. 2009; 49:1603–1607.
- [26] Hu S-F, Zhu X-B, Hu W, et al. Crystallization behaviors and foaming properties of diatomite-filled polypropylene composites. *Polymer Bulletin*. 2013;70:517–533.
- [27] Cherrak R, Hadjel M, Benderdouche N. L'influence du traitement thermique et chimique sur les propriétés physico- chimique de la diatomite algérienne. *Communication Science & technology*. 2016;16.
- [28] Chen Y, Wang B. Multigraphene Prepared by One-Pot Pyrolysis of Diatomite/Polypropylene Composites. *Applied Sciences*. 2022;12:2687.

CHAPITRE. III
PARTIE
EXPRIMENTALE

III Matériaux et Techniques utilisés

III.1 Le polypropylène

Le polypropylène utilisé dans cette étude est le Polypropylène (iPP) MARLEX HGX -030 SP homopolymère ; fournis par SABIC se présentant sous forme de granulés.

Tableaux III.1 : Caractéristiques générales Polypropylène[1].

Propriété	Valeur (unité)
Densité	0.906 g/cm ³
Indice de fluidité (230°C/2.16Kg)	3 g/10min
Résistance à la traction (50.8mm/min)	37 MPa
Résistance au choc IZOD à 23°C	31 J/m ²

III.2 Les réactifs

III.2.1 Le peroxyde de dicumyle

Le peroxyde utilisé dans l'étude pour la réticulation du polypropylène et des composites à base de matrice de polypropylène était le peroxyde de dicumyle (DCP), activité de 96 % en poids, fourni par Sigma Aldrich -France. Son mécanisme de décomposition est donné par le schéma figure III.1 [2].

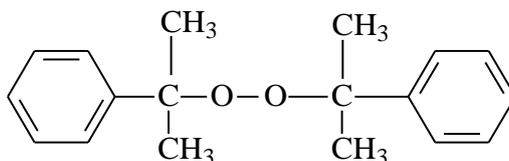


Figure III. 1 : Formule chimique de peroxyde de dicumyle [2]

III.2.2 Le disulfure de tétraméthylethiurame (TMTDS) et sa décomposition

Le disulfure de tétraméthylethiurame (TMTDS) est une poudre blanche ou jaune clair, sa formule moléculaire : C₆H₁₂N₂S₄ fait partie de la famille des sulfures S de thiurame qui sont des accélérateurs rapides. Il est soluble dans le benzène, l'acétone, le chloroforme, et l'alcool, insoluble dans l'eau, son point de fusion initial est de 142°C. Il est employé comme accélérateur

de vulcanisation dans l'industrie du caoutchouc naturel et synthétique et du latex, il peut également être employé en tant qu'agent de vulcanisation. Principalement utilisé dans la fabrication des pneus, des chaussures en caoutchouc, des câbles etc... Sa structure est représentée sur la figure III.2 [3].

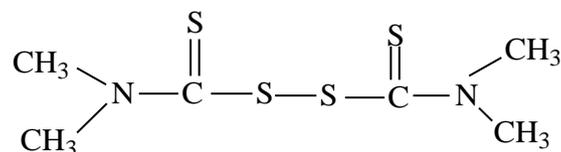


Figure III. 2:Structure chimique du disulfure de tétraméthyle thiurame[3]

III.2.3 Le soufre

Le soufre est connu depuis l'antiquité. Son nom lui vient du latin "Sulphur" qui signifie "Soufre", de symbole S et de numéro atomique 16. Le soufre est un minéral non métal de couleur jaune très répandu dans la nature, particulièrement dans les régions volcaniques, soit sous forme de Sulfates ou de sulfures [4]. La forme la plus stable à l'état solide, dans les conditions normales de température est le soufre alpha, S_α de formule : S₈, appelé cyclo-octasoufre est la plus stable. Les liaisons S-S apparaissent d'une grande souplesse. De plus, des angles S-S-S existent entre 90 °C et 180 °C. Enfin, l'énergie des liaisons S-S, s'étale entre 265 et 430 KJ/mol. Le soufre est utilisé aussi dans la vulcanisation des caoutchoucs. Le soufre utilisé pour notre étude est fourni par Wuxi Huasbeng Chemical Additives Factory, Chine. Le peroxyde, le soufre et l'accélérateur constituent les agents réactifs (A.R).

III.2.4 La diatomite

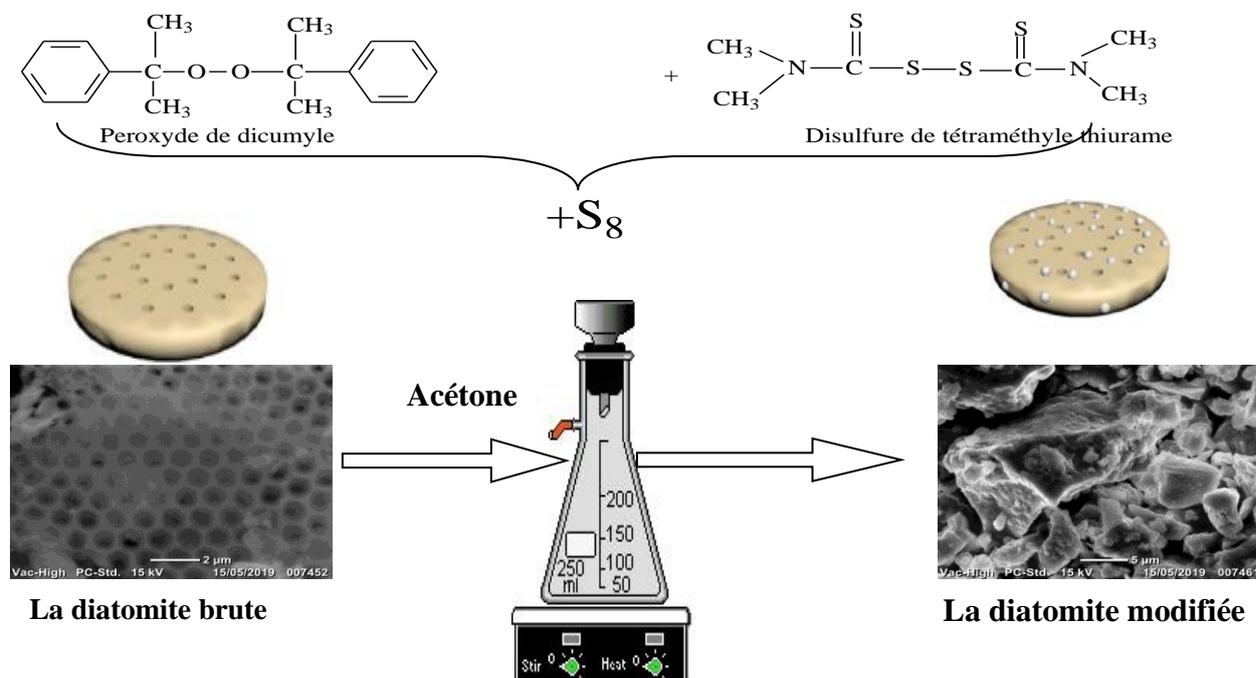
La diatomite utilisée dans cette étude provient du gisement de Sig, Wilaya de Mascara en Algérie. Elle est pure est légère, pulvérulente, finement laminée et d'une blancheur éclatante. Elle est constituée d'une forte teneur en silice (Tableau III.2).

Table III.2 : Composition chimique et principales caractéristiques de la diatomite de SIG[5].

SiO ₂	65 à 75%
Al ₂ O ₃	1.8 à 5%
Fe ₂ O ₃	0.5 à 1.7%
CaO	8.3 à 19%
MgO	0.3 à 1.6%
Na ₂ O	0.6 à 1.2%
pH à 25°C	7.9
Densité	0.300 g/cm ³
Conductivité thermique	0.05-0.10W/m°C
Diamètre des pores(A°)	200-2000
Porosité total	72-80

III.3 Préparation des diatomites

La diatomite a subi un processus de séchage dans une étuve à une température de 105 °C pendant plusieurs heures afin d'éliminer toute trace d'humidité. Par la suite, elle a été ajoutée à l'agent de réticulation. Pour assurer un excès de cétone par rapport à la partie solide, une proportion d'un quart d'agent de réticulation et de trois quarts de diatomite a été utilisée. Après un mélange intensif, une observation au repos révèle la présence de deux phases distinctes, bien qu'il soit préférable de laisser le mélange reposer pendant une journée complète.

**Figure III. 3:**Schéma du protocole de fonctionnalisation chimique de diatomite

III.3.1 Le malaxage réactif

Dans notre travail les mélanges ont été mis en œuvre par voie fondue en utilisant un malaxeur interne de marque Plasticorder de Brabender, qui se compose d'une unité dynamométrique qui permet d'entraîner les deux rotors et des faire tourner en sens inverse, ainsi que d'un boîtier de régulation de la température, qui permet de fixer la température selon les conditions de travail, qui est de 170 °C, pour notre étude. La chambre du plastographe a une capacité de 30 cm³, et une vitesse de rotation égale 60 tr/min, le temps maximum de réticulation est égal à 3 minutes avec un torque supérieur à 1600 Kgf. m.

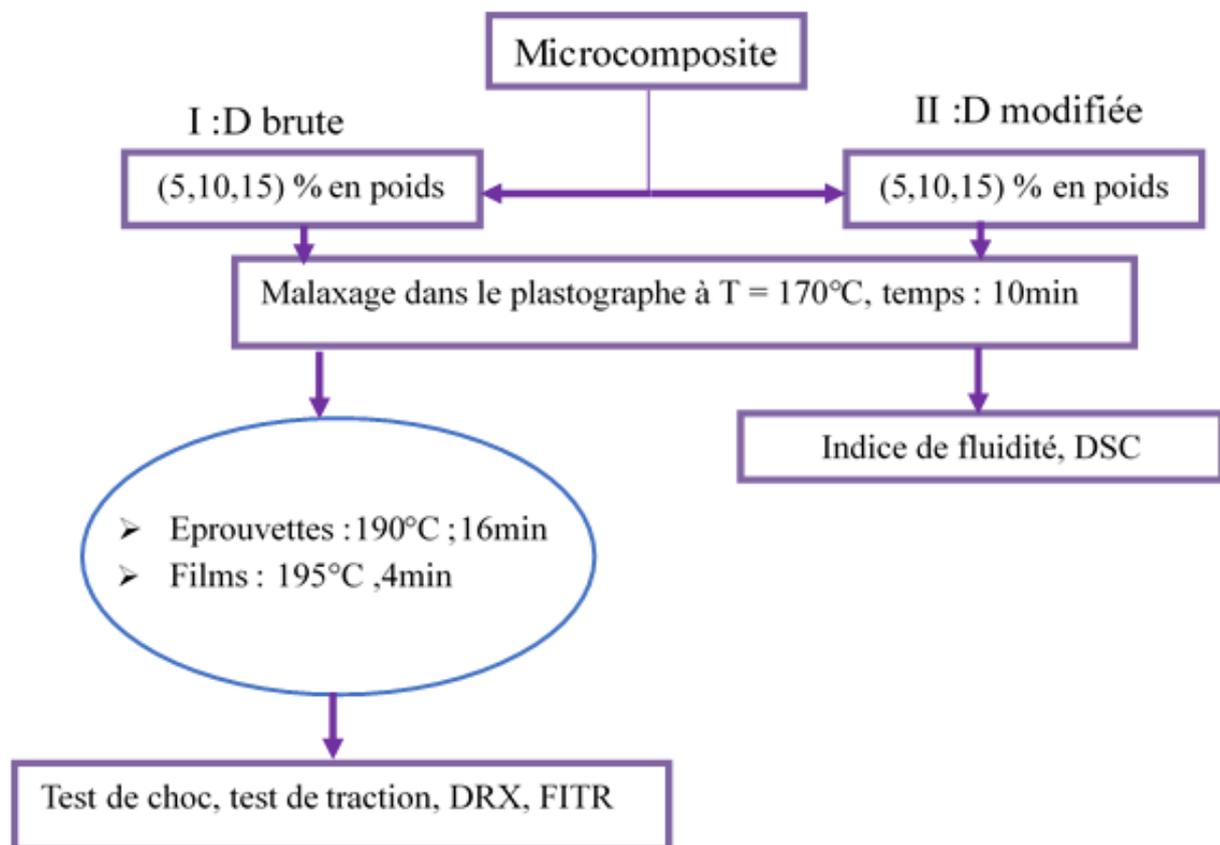


Figure III. 4: Organigramme de l'élaboration des différents composites

III.4 Intérêt des techniques et méthodes d'analyses

L'analyse par IRTF a été effectuée afin de déterminer les fonctions et les groupements formés. Les répercussions des différentes modifications sur la structure, la rhéologie (DRA) ont été effectuées afin de suivre la réaction de réticulation en temps réel et de confirmer le changement de comportement rhéologique dû à la modification de la structure.

III.4.1 Préparation des films

Pour la préparation des films destinés à la spectroscopie infrarouge et la diffraction des rayons X, on a utilisé une presse manuelle, sous les conditions suivantes :

- ✓ Température des plateaux : 230° ;
- ✓ Temps de préchauffage : ~5 min ;
- ✓ Nombre de dégazage : 1 à 2 fois ;
- ✓ Temps de compression : ~2 min.

III.4.2 Etude rhéologique

III.4.2.1 L'Analyse Rhéologique Dynamique (DRA)

L'étude du comportement rhéologique dynamique (DRA) des matériaux, et l'évaluation de la réaction de réticulation, est une méthode développée par Harpell et Walrod [6] utilisée pour déterminer la cinétique de la réaction de réticulation.

Le plastographe de type Brabender est le plus approprié pour cette étude, il est composé essentiellement d'une chambre de malaxage thermo-régulière dans laquelle il y a deux rotors d'une forme bien spécifique, reliés à un moteur, ce dernier peut osciller sur son propre axe, en cas d'application d'un effort (résistance) mécanique résultant en moment (torque) qui est enregistré en fonction du temps (figure III.5).

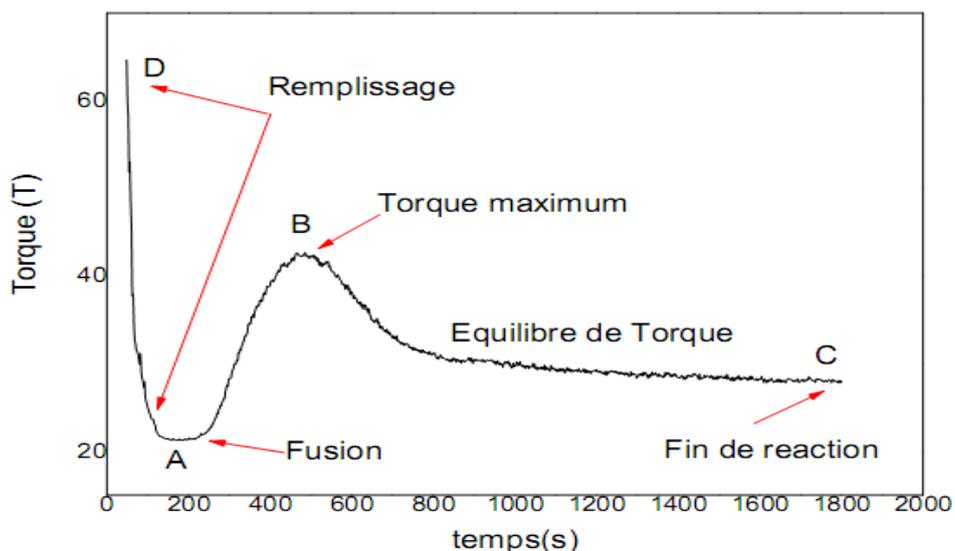


Figure III. 5: l'évolution de Torque en fonction du temps pour un PP réticulé

Au départ, on fait remplir la chambre du plastographe en remarquant un torque en diminution du point D au point A qui est expliqué le passage de l'état solide à l'état fondu de polymère, et la fusion totale au point TA. Quand la réaction de la réticulation commence le torque augmente jusqu'à la valeur maximale TB. Ensuite, une petite diminution du torque est observée jusqu'à la fin, un palier droit se stabilise au point C, généralement supérieur au point A.

Dans notre travaille on a utilisé le plastographe de type Brabender GmbH&Co.KG, Kulturstr 51-55 D-47055 Duisburg, Germany. Laboratoire des matériaux polymériques multiphasiques LMPMP. Université Sétif-1

III.4.2.2 L'indice de fluidité (MFI)

L'indice de fluidité, également connu sous le nom de Melt Flow Index (MFI), fournit des informations sur la capacité d'un polymère à s'écouler. Ce paramètre est inversement proportionnel à la viscosité et à la masse moléculaire du polymère. Il est déterminé en mesurant le débit à une température spécifique. Dans des contextes pratiques, on se réfère généralement à l'indice de fluidité à chaud (IF), qui est mesuré à 230°C avec une charge de 2,16 kg pendant une période de 10 minutes à travers un capillaire aux dimensions spécifiées, conformément à la norme ISO 1133 :2015[7].

III.4.3 Etude spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge permet, à partir de la détection des modes de vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'analyser qualitativement et quantitativement les fonctions chimiques présentes au sein du polymère. La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau étudié. Cette technique est largement utilisée pour la caractérisation des polymères. Deux modes principaux permettent de réaliser des spectres infrarouges : en transmission (le faisceau traverse l'échantillon) (le faisceau traverse un cristal avant d'être réfléchi par l'échantillon).

La plupart des spectromètres actuels opérant dans l'IR détectent et analysent le signal de l'échantillon à l'aide de la transformée de Fourier. A la sortie de l'échantillon, un interféromètre de Michelson transforme le rayonnement en une série de signaux dont les longueurs d'ondes et les intensités sont différentes. Le signal total est détecté par un ordinateur relié au spectromètre. Les spectres fournis dans notre étude proviennent d'un IR modèle Cary 650 où la technique en ATR a été appliquée pour les tubes industriels du fait de leur opacité (figure III.6)

Tous les spectres, enregistrés en transmutante, ont été obtenus dans un domaine de nombre d'onde s'étendant de 4000 à 400 cm^{-1} , avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} et en moyennant 3 essais.



Figure III. 6 : Image du Spectrophotomètre Infrarouge Cary 650

III.4.4 Evolution du Comportement mécanique des composites

III.4.4.1 Tests de traction

Les tests de traction ont été réalisés en utilisant des échantillons dont les dimensions sont de 14×3×150 mm, et ils ont été effectués sur une machine d'essais mécaniques de type WDT-

20KN, qui est assistée par un micro-ordinateur. Les échantillons ont été soumis à des conditions normales de température et de pression, avec une vitesse d'élongation de 10 mm/min, conformément à la norme ISO 6259[8] .

À partir des courbes contrainte-déformation obtenues, nous avons déterminé le module de Young (E) ainsi que la déformation (ϵ).

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (III. 1)$$

Avec σ est la contrainte de traction. Elle est égale à la force se rapportant à une section donnée à un moment quelconque de l'essai :

$$E = \frac{F}{\epsilon} \quad (III. 2)$$

$$\sigma = \frac{F}{\epsilon} \quad (III. 3)$$

$$\epsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (III. 4)$$

ϵ : est la déformation du matériau dans la partie élastique.

ΔL : allongement à un instant donné.

L_0 : est la longueur initiale, entre les deux mâchoires de l'éprouvette par ailleurs σ_y est la contrainte au seuil d'écoulement, elle est déterminée par la fin de la partie élastique et le démarrage de la partie plastique des courbes contrainte-déformation.

III.4.4.2 Essai de résistance au choc

Les essais ont été réalisés à l'aide d'un appareil type Instron modèle CEAST, et qui consiste fondamentalement en un pendule lourd portant à son extrémité libre un marteau avec capteur, un emplacement pour éprouvette, ainsi qu'un cadran indicateur de l'énergie absorbée au cours du choc et la force de rupture ainsi que le temps de rupture. L'éprouvette préparée selon les

spécifications de la norme ASTM D-256-73 et encastrée à l'une de ses extrémités entre deux mâchoires et percutée à l'autre extrémité [9].

L'entaille que l'on introduit comme amorce de rupture pour concentrer les contraintes et fragiliser l'éprouvette est de 1 mm de profondeur et avec une entaille en V avec un angle de 45°. Le choc est donné au centre de l'éprouvette par un marteau de 4 kg.

➤ **La résilience a_n sur barreau lisse a pour valeur**

$$a_n = \frac{A_N}{b \cdot h} \quad (\text{III. 4})$$

A_N : l'énergie cinétique absorbée par l'éprouvette sans entaille au moment de l'impact, en joule. B et h sont respectivement la largeur et l'épaisseur de l'éprouvette, mesurées au centre de celle-ci, en cm.

➤ **La résilience a_k sur barreau entaillé a pour valeur**

$$a_k = \frac{A_k}{b \cdot h_k} \quad (\text{III. 5})$$

A_k : l'énergie cinétique absorbée par l'éprouvette entaillée au moment de l'impact, en joule. B et h_k sont respectivement la largeur et l'épaisseur de l'éprouvette, mesurées suivant l'axe de l'entaille, en cm.

III.4.4.2.1 Test de résistance aux chocs type Charpy

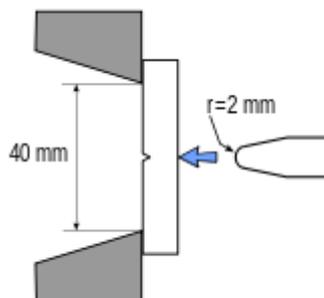


Figure III. 7: position de l'éprouvette au moment de l'impact avec le couteau du pendule.



Figure III. 8 : Gros plan sur le couteau et la porte éprouvette d'un mouton Charpy
 Cet essai est destiné à mesurer l'énergie nécessaire pour rompre en une seule fois une éprouvette préalablement entaillée. On utilise un mouton-pendule muni à son extrémité d'un couteau qui permet de développer une énergie donnée au moment du choc.

III.4.5 Diffraction des rayons X (DRX)

C'est l'une des techniques les plus importantes pour la détermination des structures cristallines. Dans le cas des argiles, elle est utilisée essentiellement pour identifier les distances inter lamellaires par mesure des angles de diffraction dans les plans cristallins.

Les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées sur un appareil Bruker D8, en utilisant la raie Cu-K α de longueur d'onde $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$. La source de rayons X est un tube en céramique muni d'une anode de cuivre et alimenté par un courant de 30 kV et une intensité de 25 mA. Chaque balayage est effectué avec un pas de $0,05^\circ$ et un temps de mesure de 0,08 secondes/pas. Tous les essais ont été exécutés jusqu'à $2\theta = 70^\circ$.

Les échantillons ont été préparés sous la forme de films de 1 mm d'épaisseur environ, par compression dans une presse manuelle à 190°C .

Cette technique est utilisée, essentiellement, pour identifier les distances inter lamellaires notée d , et ce grâce à la formule de Bragg donnée comme suit [10] :

$$K\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{III. 6})$$

Où :

K : l'ordre de la diffraction (nombre entier positif).

Comme on peut déterminer la taille des cristaux à partir de la loi de Bravais[11].

$$L = K\lambda/\beta \cos \theta \quad (\text{III. 7})$$

β : Représente la largeur à demi-hauteur du pic principal de diffraction.

III.4.6 Analyse calorimétrique différentielle (DSC) :

Cet essai a été mené au sein du laboratoire de l'Unité de Matériaux de Recherche Émergente à Sétif, en utilisant un équipement de la marque Netzsch, le DSC 200. L'analyse thermique a été réalisée en chauffant l'échantillon progressivement de 25 °C à 200 °C, avec une vitesse de montée de 10 °C/min, en conditions inertes. À partir des thermogrammes représentant les variations de flux de chaleur en fonction de la température, nous avons pu déterminer la température de fusion T_f des composites, évaluer leur taux de cristallinité χ_c selon l'équation (III.8) [10], ainsi que calculer la taille des cristallites L_c grâce à l'équation (III.9)[11].

$$X(\%) = \frac{\Delta H_f}{(1 - \Phi)\Delta H_f^0} \quad (\text{III. 8})$$

$$L_c = \frac{2\sigma_e}{\Delta H_{f0}} \left(1 - \frac{T_f}{T_{f0}}\right)^{-1} \quad (\text{III. 9}).$$

Avec :

ΔH_f : l'enthalpie de fusion spécifique du polymère considéré,

ΔH_f^0 : l'enthalpie de fusion du polypropylène 100% cristallin à la température d'équilibre thermodynamique.

La température de fusion T_{f0} est de 187,5°C, et la valeur standard d'enthalpie de fusion ΔH_f^0 est d'environ 209 J/g pour le PP.

III.4.7 Microscopie électronique à balayage (MEB) :

Nous avons employé le microscope électronique à balayage de type JEOL JCM-5000 Neoscope pour examiner la dispersion microscopique de la diatomite au sein de nos composites. Le

protocole de préparation et de caractérisation a été élaboré au sein de l'Unité de Recherche en Fabrication Additive du Centre de Recherche en Technologie. Afin de détecter les agrégats de charge, nous avons mis en place une procédure de traitement des échantillons. Les échantillons ont été fracturés de manière cryogénique en utilisant de l'azote liquide pour éviter toute déformation plastique, puis ils ont été examinés en utilisant l'imagerie par électrons rétrodiffusés, avec des grossissements de 200 et 1000. Ces conditions nous ont permis de repérer les agrégats de diatomite à l'échelle micrométrique.

Références

- [1] Fiche technique du PP fournie par. Marlex® HGX-030SP.sabic arabie saoudite. 2013.
- [2] Fiche technique De peroxyde de dicumyle fournit par sigma Aldrich. france, 2008.
- [3] Gordon M. Kinetics and mechanism of accelerated sulfur vulcanization. *Journal of Polymer Science*. 1951;7:485–498.
- [4] Tsobkallo K, Tikhomirov A, Bozdogan A, et al. Rigidity of heat-treated oriented isotactic polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*. 2006;102:6074–6080.
- [5] Entreprise nationale des produits miniers non –ferreux et des substances utiles groupes ENOF SIG. octobre2008.
- [6] Dragaun H, Hubeny H, Muschik H. Shear-induced β -form crystallization in isotactic polypropylene. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*. 1977;15:1779–1789.
- [7] ISO 1133-1 NA 357 “Détermination de l’indice de fluidité à chaud des thermoplastiques, en masse (MFR) et en volume (MVR).” Genève, Suisse; 2018.
- [8] ISO 6259-3 NA 7711 “Tubes en matières thermoplastiques Détermination des caractéristiques en traction Tubes en polyoléfines.” Genève, Suisse; 2018.
- [9] Chatain M. Comportements physique et thermomécanique des plastiques. *Plastiques et composites* [Internet]. 1993 [cited 2023 Aug 26]; Available from: <https://www.techniques-ingenieur.fr/doi/10.51257/a/v1/a3110>.
- [10] Pierre-Etienne B. Matériaux composites à matrice organique : constituants, procédés, propriétés [Internet]. Presses polytechniques et universitaires romandes ; 2004. Available from: <https://books.google.dz/books?id=YKyZ-wCRsH4C>.
- [11] Miyake A. The infrared spectrum of polyethylene terephthalate. I The effect of crystallization. *Journal of Polymer Science*. 1959 ;38:479–495.

Chapitre IV

Résultats et discussion

IV.1 Etudes de diatomite modifiée

IV.1.1 Caractérisation par fluorescence des rayons -X

La caractérisation des éléments subsistants dans la diatomite par spectrométrie de fluorescence X (voir tableau IV.1) offre la possibilité d'analyser l'évolution de la structure de la diatomite. On constate que sa composition est abondante en silice amorphe hydratée (SiO₂, nH₂O). À l'état naturel, les diatomites contiennent généralement de la calcite, de l'argile et parfois du sable, en plus de quantités réduites d'oxydes [1].

Tableau IV.1 : Composition chimique de la diatomite brute déterminé par fluorescence RX

Composition chimique	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂
Diatomite brute	63	26.9	3.58	1.87	1.91	1.04	0.59	0.28

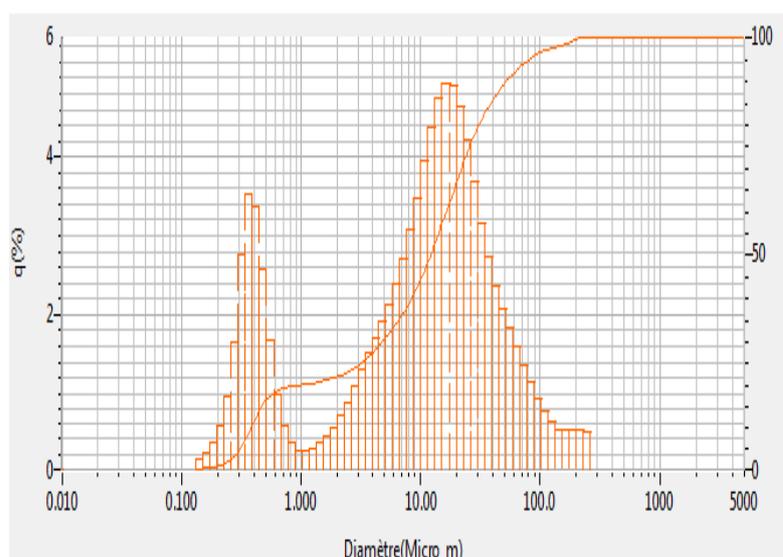


Figure IV. 1: Distribution de la taille des particules de la diatomite brute

Tableau IV. 2 : Les caractéristiques de la diatomite

pH à 25 °C	7.9
Diamètre des pores	1-1.50 μ m
Porosité totale	72%

IV.1.2 Caractérisation par microscope électronique à balayage

L'observation au microscope électronique à balayage de la diatomite brute et de la diatomite modifiée est présentée dans les figures IV.2 et IV.2. Il est important de noter que les propriétés significatives des diatomites sont intrinsèquement liées à leur structure physique [2]. En raison de leur porosité élevée (environ 80 à 90 % de pores) à une échelle de l'ordre de 1 à 150 micromètres, comme illustré dans la figure IV.1, les images MEB de la diatomite avant (représentées dans la Figure IV.2) et après la modification chimique (représentées dans la Figure IV.3) révèlent une évolution de la structure des pores. La plupart des membranes poreuses ont été vidées, un aspect particulièrement discernable dans la figure IV.2. Ces photographies obtenues au microscope électronique à balayage confirment la présence d'une porosité substantielle dans la diatomite, ce qui en fait un support adéquat pour les agents de réticulation.

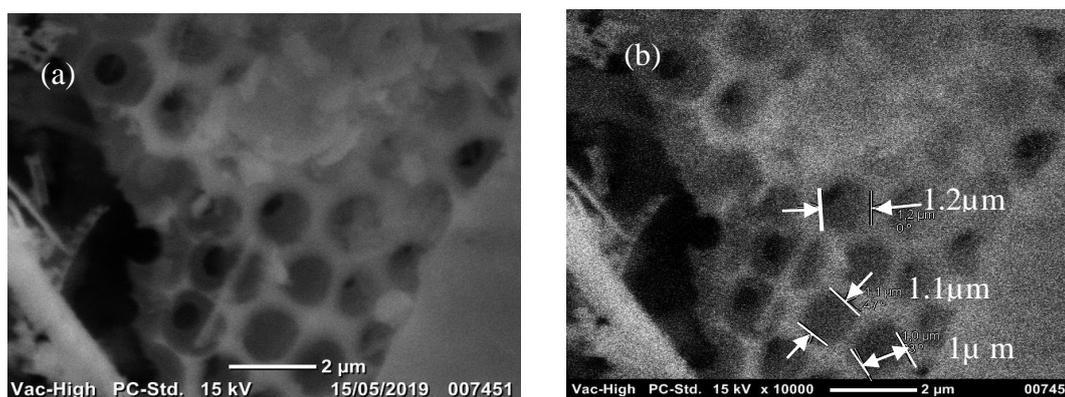


Figure IV. 2: Micrographie MEB montrant la structure poreuse de la diatomite
(a) : $\times 5000$, (b) : $\times 10000$

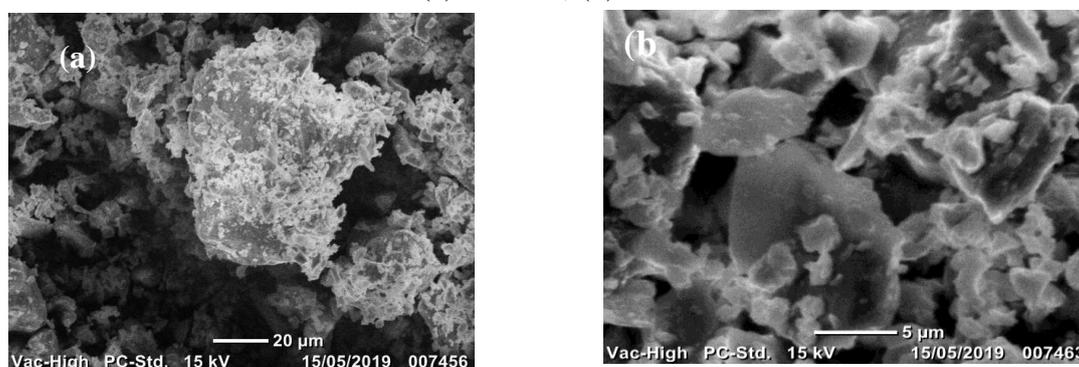


Figure IV. 3: Micrographie MEB montrant la structure de la diatomite modifiée
(a) : $\times 5000$, (b) : $\times 10000$

IV.1.3 Analyse par spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier

La figure IV.4 présente le spectre IR de la diatomite brute et de la diatomite modifiée. Une analyse approfondie du spectre nous a permis d'effectuer une identification en la comparant à d'autres études menées sur ce même type de diatomite[1,3-5]. Une large bande d'absorption est observée entre 3000 cm^{-1} et 3800 cm^{-1} , correspondant à la présence d'hydroxyles liés à l'eau et de silanols dans la diatomite. Les vibrations de déformation de H_2O se manifestent sous la forme d'une bande autour de 1652 cm^{-1} . Les bandes à 1429 cm^{-1} sont associées aux carbonates (vibrations du groupe CO_3^{-2}). De plus, on peut discerner la vibration d'élongation de la silice amorphe Si-O à 466 cm^{-1} , ainsi que la bande à 799 cm^{-1} , caractéristique de la silice libre et/ou du quartz. La bande située à 1097 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison Si-O-Si [6].

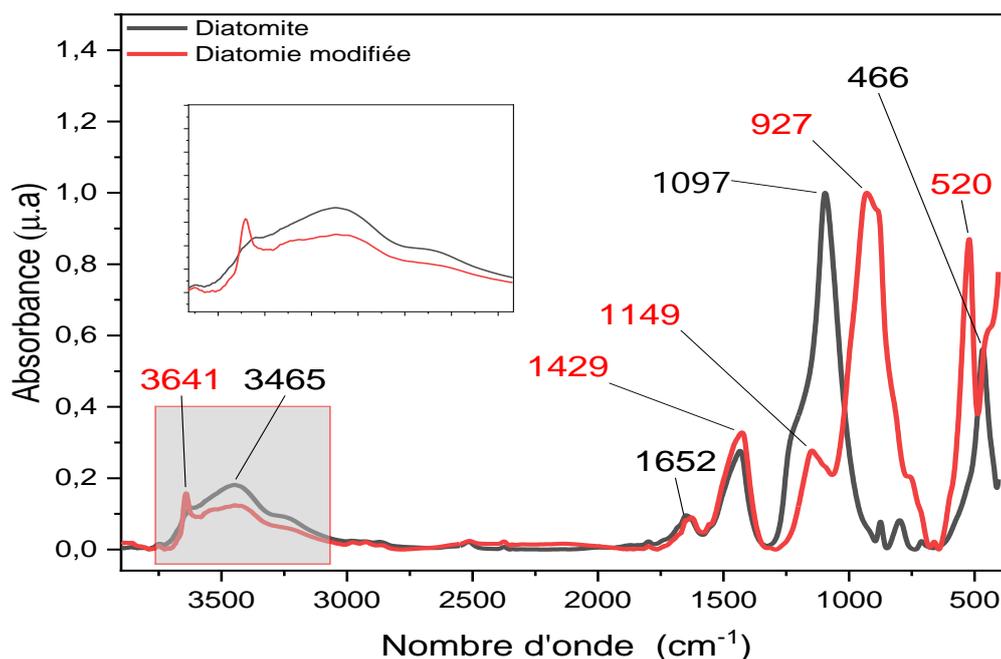


Figure IV. 4: Spectre FTIR de la diatomite brute et modifiée

La diminution de l'intensité de la bande à 3465 cm^{-1} , correspondant au groupement O-H, est constatée après la fonctionnalisation chimique de la diatomite. Cette modification réactive est attribuée aux sites réactifs présents à la surface de la diatomite. En effet, la surface de la diatomite est composée de liaisons siloxanes (Si-O-Si) ainsi que de divers groupes hydroxyles

appelés silanols (Si-OH) (voir figure IV.5). Les silanols peuvent coexister de manière isolée, interne ou associée, et ils sont reliés entre eux par des liaisons de type hydrogène. Ces silanols confèrent à la diatomite ses propriétés hydrophiles ainsi que son potentiel réactif [7].

À température ambiante, les molécules d'eau forment des liaisons hydrogène, ce qui entraîne la formation de nouvelles espèces, notamment les silanols hydratés. Cette transformation pourrait être due à la déshydratation de la diatomite et à la libération d'éléments organiques volatils. Les proportions de silice (SiO_2), d'oxyde de calcium (CaO) et d'alumine dans la diatomite brute sont également à prendre en compte.

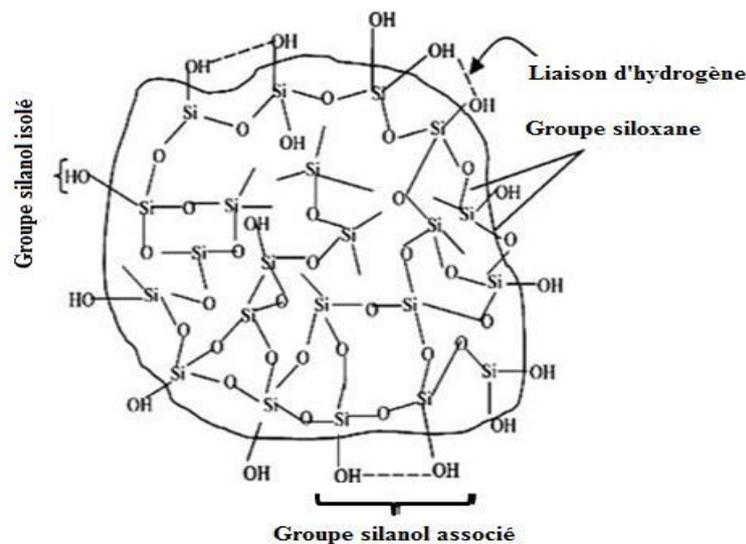


Figure IV. 5: Structure de la surface de la diatomite brut [7]

IV.1.4 Analyse par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a été réalisée sur deux échantillons : la diatomite brute et la diatomite modifiée. La comparaison de ces diffractogrammes distincts a permis d'obtenir les informations suivantes concernant la composition de la phase cristalline de nos deux types d'argiles. À partir des diffractogrammes de DRX de la diatomite brute (voir Figure IV.6), les pics dominants correspondent au type α -quartz, avec des angles 2θ de (19° , 21° , 24° , 27° , 31°), qui sont les pics caractéristiques de la diatomite amorphe, se référant aux travaux de référence de [8,9].

Les graphiques présentés dans les figures IV.6 et IV.7 révèlent une réduction ou un affaiblissement des intensités des pics associés à la diatomite amorphe, ainsi que l'émergence des plans liés à la silice qui étaient auparavant occultés par ces impuretés. De plus, la diffraction des rayons X met en évidence la présence de calcite, d'illite et d'une faible quantité d'ankérite dans nos échantillons de diatomite, éléments qui ont été éliminés après l'incorporation de l'acétone et des agents de réticulation. Il est important de noter que la diminution de l'intensité du pic caractéristique de la calcite (mentionnant la valeur de l'angle 2θ du pic) suite au traitement chimique et chimique-thermique a déjà été observée par plusieurs chercheurs [8,10,11].

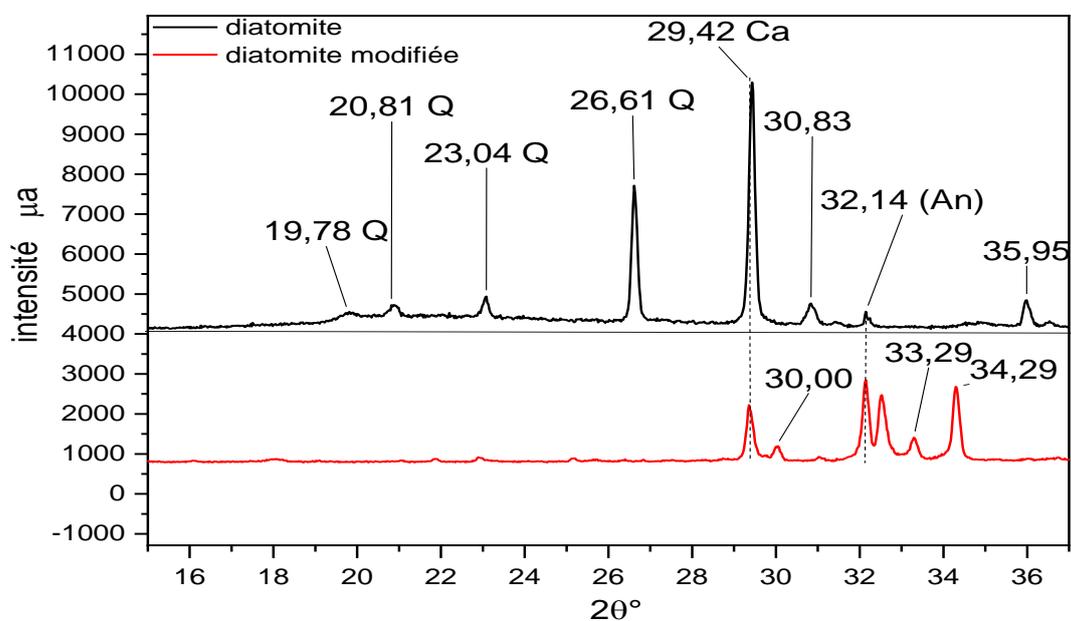


Figure IV. 6: Diffractogramme de rayons X de la diatomite brute et modifiée (Q= quartz, C= calcite, An=ankérite)

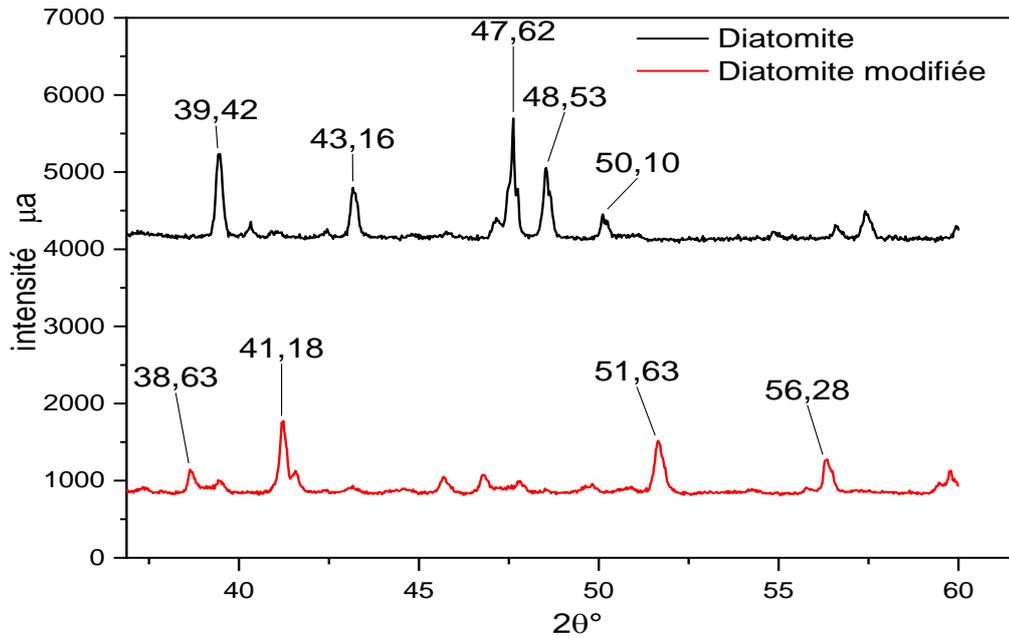


Figure IV. 7: Diffractogramme de rayons X de la diatomite brute et modifiée

IV.1.5 Analyses thermogravimétriques

L'analyse thermique des poudres permet de fournir des informations sur leurs comportements lors de traitement chimique. L'analyse par ATG-ATD une perte en masse. Dans le cas de diatomite brute, une seule perte masse produit dans les intervalles suivants : 93-320 °C.

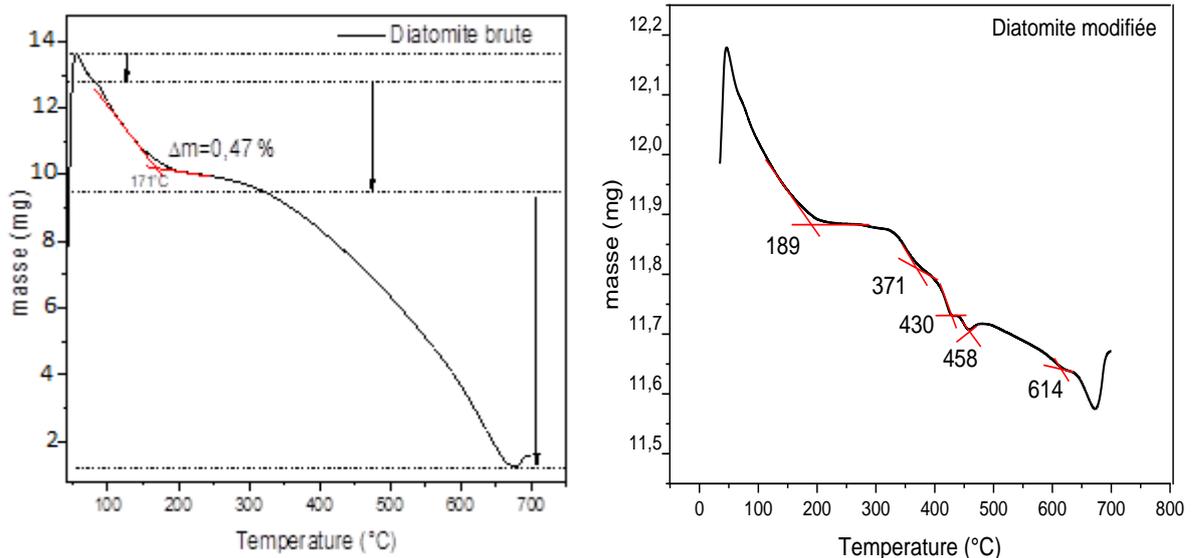


Figure IV. 8: Thermogramme ATG-ATD de la diatomite brute et modifiée

La poudre de diatomite brute démontre une remarquable stabilité à des températures élevées, même lorsque la température de chauffe atteint 600 °C. La perte de poids reste minimale,

avec une évaluation de perte en masse de seulement 0,47 % (voir figure IV.8). L'exposition à la chaleur intense a permis d'éliminer efficacement de petites quantités d'impuretés présentes. En revanche, dans le cas de la diatomite modifiée, on observe cinq plages distinctes de perte de masse. Cette variabilité est principalement due à la décomposition thermique de l'agent de réticulation greffé sur la diatomite, ainsi qu'à une faible quantité d'impuretés qui n'ont pas été éliminées par le traitement chimique[12,13]. Par conséquent, le pourcentage d'agent de réticulation résiduel dans la composition de la diatomite modifiée est estimé à 0,63 %.

IV.2 Propriétés des composites de polypropylène /diatomite

IV.2.1 Étude rhéologique statique

La rhéologie est importante pour comprendre la fluidité et le comportement de mélange des composites. Comment la diatomite affecte-t-elle la viscosité et d'autres caractéristiques rhéologiques du matériau composite ?

En abordant ces problématiques, l'étude vise à fournir des informations précieuses sur l'amélioration des propriétés des composites iPP/diatomite, tout en assurant une meilleure compréhension de leur comportement dans diverses conditions et applications potentielles.

IV.2.1.1 Matériaux des composites iPP/diatomite brute

D'après la figure IV.9, qui présente l'évolution des courbes torque-temps pour les différents composites, la forme des courbes est typique du comportement rhéologique des thermoplastiques. Des valeurs de couple élevées sont observées dès le début de la fusion, correspondant au passage de l'état solide à l'état de fusion. Ensuite, une décroissance progressive se produit seulement après que la courbe atteint un plateau de stabilité aux alentours de 3 minutes. Ce plateau de stabilité, appelé "plateau d'équilibre", correspond parfaitement au comportement de la viscosité et est reproduit pour toutes les compositions préparées. Cependant, on observe que les valeurs de couple au plateau d'équilibre sont étroitement reliées à la teneur en diatomite, ce qui suggère qu'il s'agit d'un effet de masse.

En effet, cela nous permet d'avancer l'explication la plus fondée, à savoir une bonne dispersion de la microcharge de diatomite qui a été assurée et favorisée sous des contraintes de cisaillement intenses et à des temps de mélange assez long. Ce résultat peut être considéré comme un atout majeur en ce qui concerne les conditions de traitement par extrusion ou même par moulage par injection à l'échelle industrielle. Pour illustrer et distinguer le comportement des trois composites (avec différentes teneurs en diatomite), la portion entre le début et la fin du plateau est amplifiée et montrée séparément.

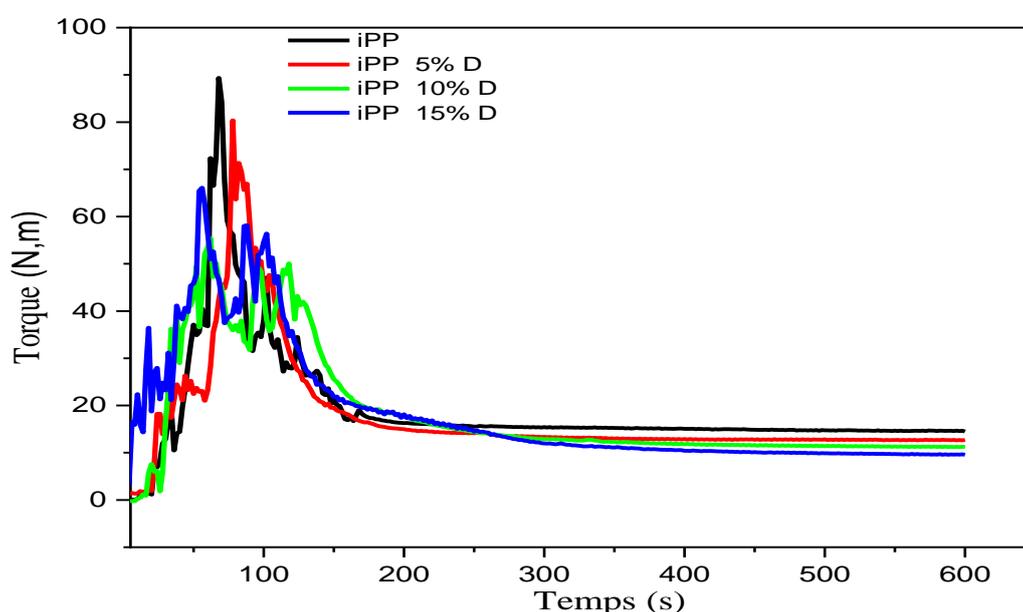


Figure IV. 9: Variations du couple de malaxage de l'iPP vierge et des composites iPP/diatomite brute

IV.2.1.2 Matériaux des composites iPP/diatomite modifiée

La figure IV. 10 présente le diagramme couple-temps des composites à base de diatomite modifiées. On observe que l'incorporation de la diatomite modifiée à couches superposer s'accompagne d'une diminution des valeurs du temps de couple au niveau du plateau d'équilibre. Les diminutions observées des valeurs de couple avec le temps de mélange indiquent que l'ajout de la diatomite modifiée a réduit la viscosité de l'iPP, Cette diminution peut s'expliquer par une réaction chimique entre les agents de réticulation, la diatomite avec la

matrice l'iPP, en particulier en ce qui concerne le radical du peroxyde, qui se traduit par une diminution de la viscosité par scission de la chaîne, est plus prononcée dans les composites contenant de la diatomite modifiée. La diatomite modifiée à 5 % en poids a présenté la valeur de couple la plus élevée à l'équilibre, tandis que le composant composite modifié a présenté la valeur de couple la plus faible. Le mécanisme de réticulation implique la combinaison de la scission et du couplage (figure IV.12 et IV.12)

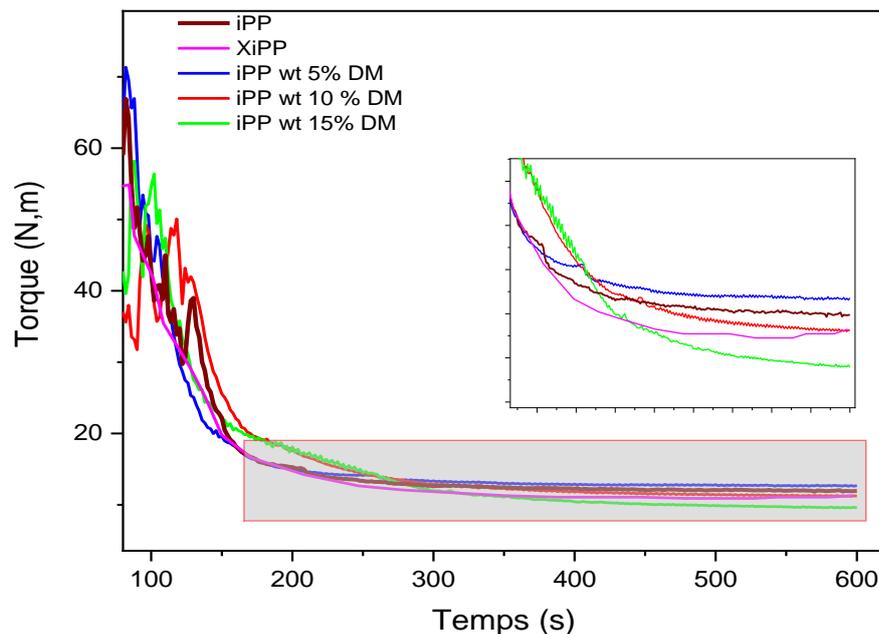
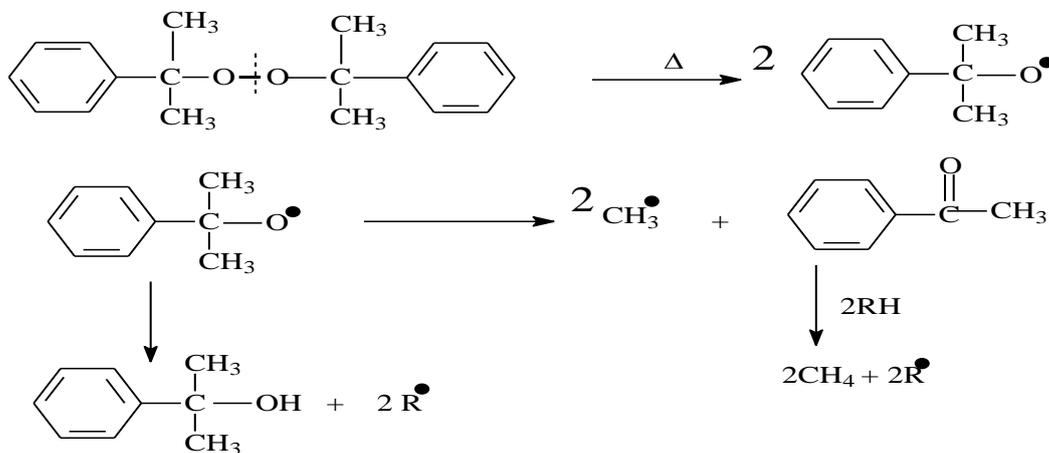


Figure IV. 10: Variations du couple de malaxage d'iPP vierge et des composites iPP/diatomite modifiée

Ce mécanisme implique la création d'un site actif résultant de la décomposition du peroxyde, qui est ensuite converti en un site moins actif par le soufre actif également appelé "site en attente" ou ("pendant site"). La réaction du radical avec les chaînes iPP conduit à une réaction de réticulation plutôt qu'à une scission des chaînes. De plus, les chaînes iPP pénètrent à l'intérieur des mailles de la Diatomite sous l'intense tension de cisaillement. En conjonction avec la réaction chimique, les chaînes pénétrées deviennent tropicales à l'intérieur des mailles de la diatomite. Le composite contenant 5 % en poids de diatomite modifiée illustre parfaitement ce phénomène, où il n'est pas nécessaire d'ajouter une teneur en charge plus

élevée pour contrôler la viscosité du matériau. Un compromis doit être trouvé entre les propriétés rhéologiques et mécaniques de chaque composant, c'est l'idée principale de cette recherche. L'approche repose sur l'exploitation de la géométrie particulière des mailles de la diatomite en combinant des agents réticulant. La première étape consiste à piéger les chaînes en construisant des réseaux en utilisant la forme géométrique des mailles, de manière similaire à ce qui a été réalisé dans diverses études jusqu'à présent [14,15]. Dans la deuxième étape, les chaînes iPP sont pénétrées, et un réseau est construit en établissant des ponts via des réactions chimiques selon la méthode novatrice présentée [16].

Décomposition du dicumylperoxyde (DCP)



Décomposition TMTDS

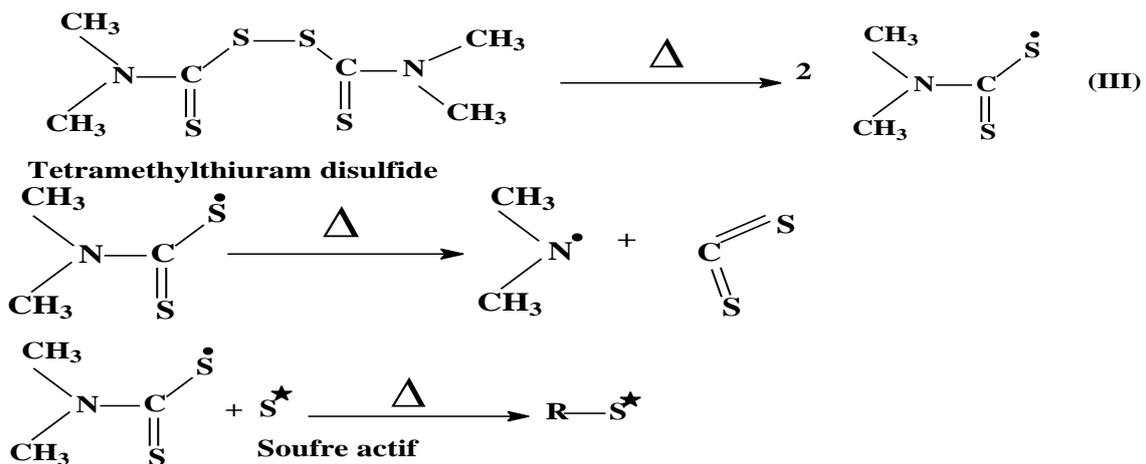


Figure IV.11 : Mécanisme de décomposition des agents de réticulation

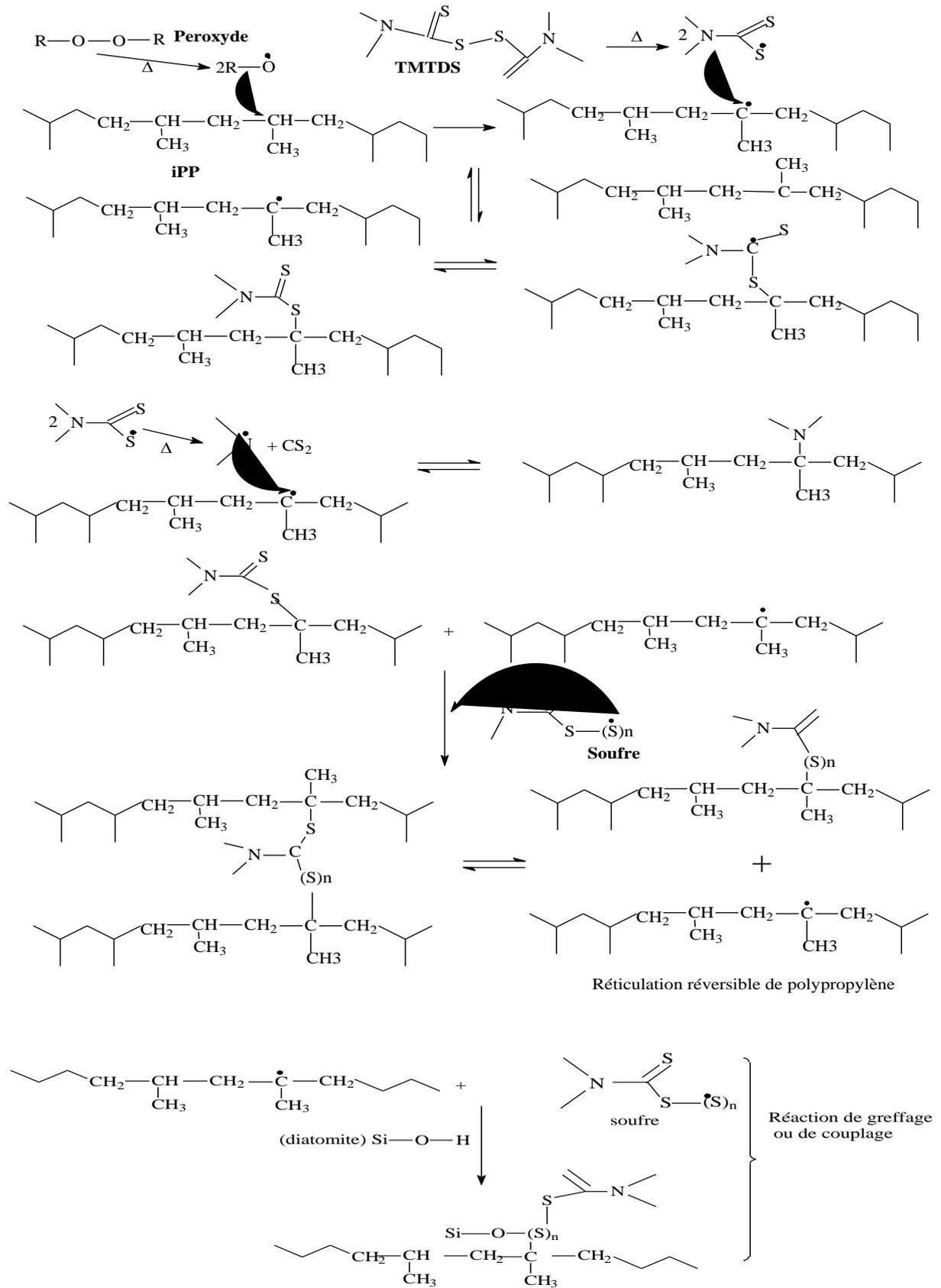


Figure IV.12 : Mécanisme réactionnelle de l'iPP et les agents de réticulation avec diatomite

IV.2.2 Indice de fluidité

Selon la figure IV.13, qui illustre l'évolution de l'indice de fluidité en fonction de la teneur en diatomite brute et modifiée, en utilisant un poids de 2,16 kg, il a été constaté une diminution de l'indice de fluidité en fonction de la diatomite brute. Cela indique que l'indice de fluidité peut varier de manière notable dans le cas d'un iPP chargé de diatomite. Cette dernière est une sorte de charge à structure poreuse possédant d'excellentes propriétés d'adsorption. Elle peut s'associer avec les chaînes peu ramifiées et/ou les segments de chaîne pour entraver le mouvement et le glissement des macromolécules, entraînant une augmentation de la résistance à l'écoulement [15].

Cependant, dans le cas des composites à charge modifiée l'utilisation de diatomite modifiée dans un composite iPP, les résultats montrent que la valeur de l'indice de fluidité augmente à mesure que la concentration de diatomite modifiée augmente. Cette dernière accroît le volume libre des chaînes, réduisant ainsi la viscosité de cisaillement et augmentant la fluidité. Cette réduction de la viscosité de cisaillement contribue à la structure souple et ductile des chaînes polymères[17]. Il est crucial de noter ces deux comportements contradictoires, qui indiquent les deux possibilités de contrôler le comportement rhéologique avec ou sans modification chimique. On peut ainsi opter pour des composites standards ou des composites obtenus par voie d'extrusion réactive.

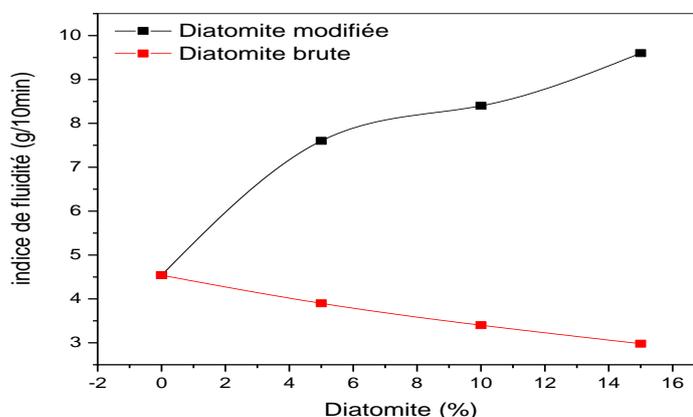


Figure IV. 13 : Variation de l'indice de fluidité des composites iPP/ Diatomite

IV.2.3 Analyse spectroscopie a transformée de Fourier

IV.2.3.1 Analyse infrarouge de la Polypropylène

La figure IV.14, représente le spectre FTIR du iPP montre principalement les vibrations d'élongation symétrique et asymétrique des liaisons C-H du groupement $-CH_2$ aliphatique dans l'intervalle compris entre 2970 et 2830 cm^{-1} asymétrique et vers 2850 cm^{-1} pour l'allongement symétrique, de même que deux autres absorptions vers 1460 cm^{-1} pour la vibration de déformation asymétrique et 1380 cm^{-1} pour la déformation symétrique. On observe deux pics à 1150 cm^{-1} et 970 cm^{-1} qui représente la liaison C-C de mode rotation (roking) qui représente la chaine polymérique d'iPP[18–20].

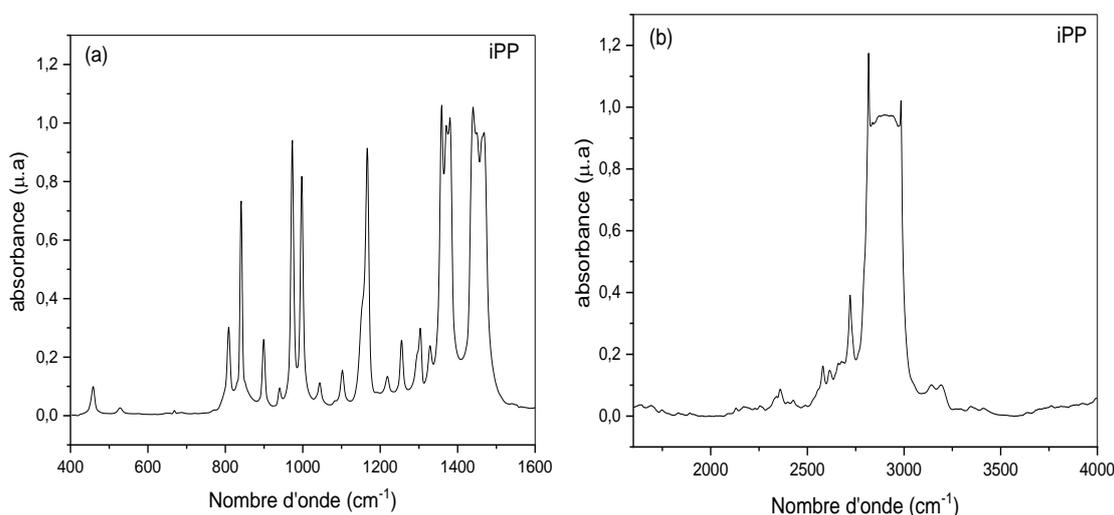


Figure IV. 14 : Spectre IRTF du polypropylène vierge

IV.2.3.2 Composites Polypropylène /diatomite brute

Les pics des spectres FTIR des composites iPP/Diatomite brute préparés de 5% à 15% en poids (m/m) sont des flexions $-CH_2$ et $-CH_3$ à environ 1455 et 1375 cm^{-1} , respectivement, les vibrations Si-O-Si de la diatomite ont été observées à 1030 cm^{-1} . Lorsque la quantité de Diatomite dans les composites augmente, les pics des vibrations Si-O-Si (dans la plage de $1018-1045\text{ cm}^{-1}$) figure IV.15 deviennent naturellement plus apparents dans les spectres, ce qui indique que la diatomite brute n'ont pas formé de liaison chimique avec l'iPP [21].

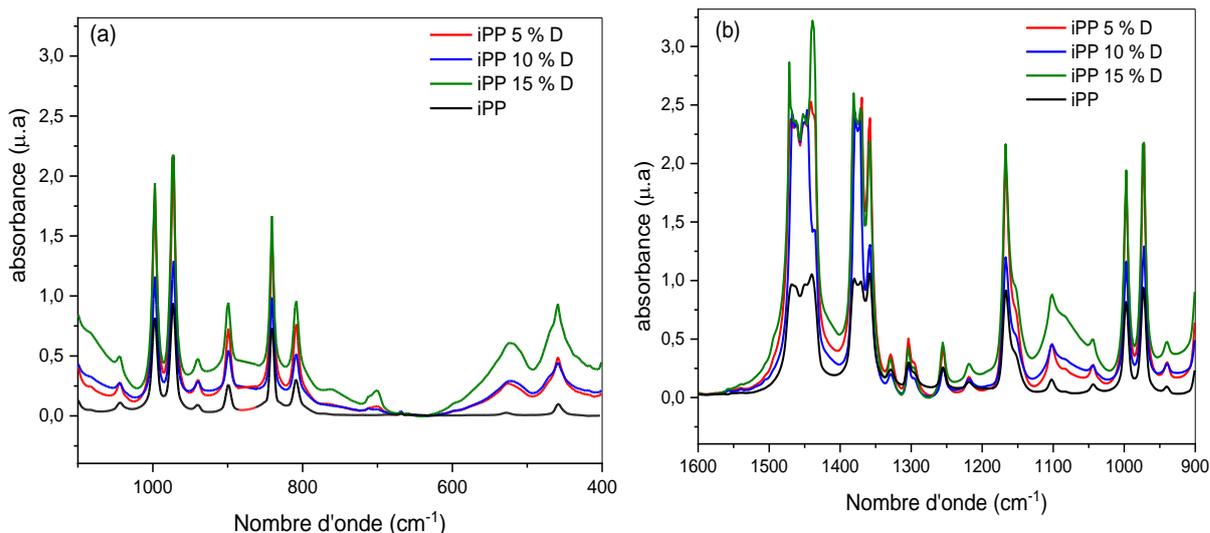


Figure IV. 15 : Spectre FTIR du polypropylène diatomite brute (a): dans la plage de 350 - 1050 cm^{-1} , (b) : dans la plage de 900 - 1600 cm^{-1}

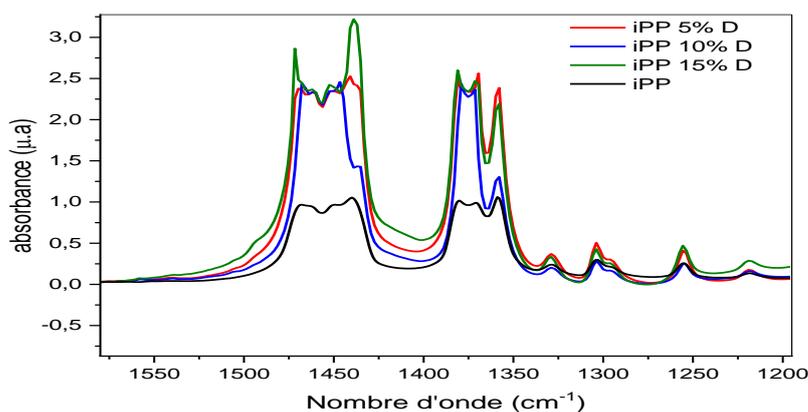


Figure IV. 16 : Spectre FTIR du polypropylène diatomite brute entre 1600 - 1200 cm^{-1}

IV.2.3.3 Composite Polypropylène /diatomite modifiée :

Selon les différents travaux de Bouhelal et al.[21,22], la technique de réticulation par extrusion réactive a donné lieu à une exfoliation partielle ou totale avec l'absence de formation de structure intercalée dans le cas des argiles de montmorillonite (MMT). Les différentes bandes faibles observées à $\lambda = 874 \text{ cm}^{-1}$ et $\lambda = 521 \text{ cm}^{-1}$, comme le montre la figure IV.17, sont liées à l'iPP réticulé, et les pics des composites iPP/DM sont répertoriés dans le Tableau IV.3. De plus, la nouvelle bande à $\lambda = 875 \text{ cm}^{-1}$ est attribuée au balancement de N-H provenant de la réaction de décomposition de l'accélérateur. En même temps, l'autre bande qui apparaît à $\lambda = 524 \text{ cm}^{-1}$ est attribuée à l'étirement C-S lié à la réaction de liaison du

soufre/carbone [23]. Ces deux réactions de liaison essentielles ont été détectées et rapportées dans différents systèmes de réticulation.

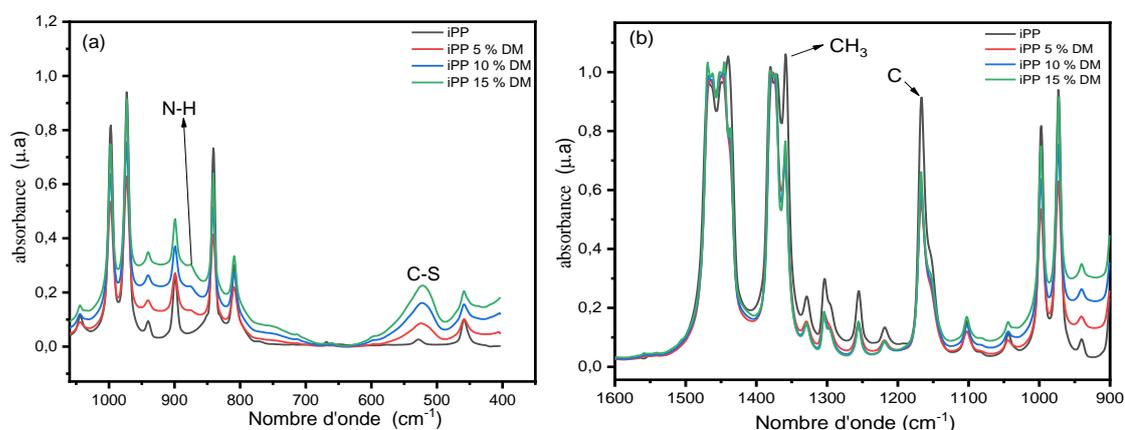


Figure IV. 17 : Spectres FTIR du composite iPP/diatomite modifiée
(a) : dans la plage de 350 -1050 cm^{-1} , (b) : dans la plage de 900 - 1600 cm^{-1}

Il est possible de le voir à partir des résultats de tableau IV.3 que, pour le composite iPP diatomite modifiée, l'intensité de pic à 1166 cm^{-1} correspondant la Vibrations de flexion liaison CH_3 diminuer, et disparition de pic d'absorption de $-\text{OH}$ 3430 cm^{-1} , qui indique que les agents de réticulation forment une liaison chimique avec $-\text{OH}$ à la surface de la diatomite.

Tableaux IV.3 : Les Bandes importantes des composite iPP / Diatomite modifiée

Bandes	λ Position in iPP (cm^{-1})	iPP+5 % DM	iPP+10 % DM	iPP+15 % DM
$-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$ - Vibrations d'étirement	3000-2800	Diminution	Diminution	Diminution
$-\text{CH}_2$ - Vibrations de flexion	1460	Rester	Rester	Rester
$-\text{CH}_3$ Vibrations de flexion	1358	Diminuer	Diminuer	Diminuer
$-\text{CH}_3$ vibration oscillante	1166	Rester	Rester	Diminuer
$-\text{CH}_3$ vibration de basculement	973	Rester	Rester	Rester
$\text{C}=\text{O}$	1600	Diminuer	Diminuer	Diminuer
$\text{C}-\text{S}$ (524)	-	apparition	apparition	apparition
$\text{N}-\text{H}$ (875)	-	Apparition	Apparition	Apparition
$\text{O}-\text{H}$ (diatomite)	-	Disparition	Disparition	Disparition

IV.2.4 La Diffraction des rayons X des composites iPP/diatomite brute et modifiée

Les différentes compositions analysées par DRX montrent des changements dans les formes cristallines en raison de l'ajout de la diatomite. L'effet de la modification chimique est plus notable que celui de la concentration de la diatomite. La figure IV.17 présente les spectres

DRX, où le plan (110) est observé à 2θ : 14.2, le plan (040) à 2θ : 17, et le plan (130) à 2θ : 19. Les réflexions principales pour les pics cristallins de la forme d'iPP sont répertoriées dans le tableau IV.4. De plus, le pic autour de 2θ : 16.18 correspond à la réflexion des pics cristallins du plan (300) et a également été observé dans le spectre de la diatomite [24]. Le pic à 2θ : 16.16° apparaît dans les composites iPP/diatomite modifiée, indiquant un effet sur le mécanisme de cristallisation. Cela suggère que cette cristallisation est induite.

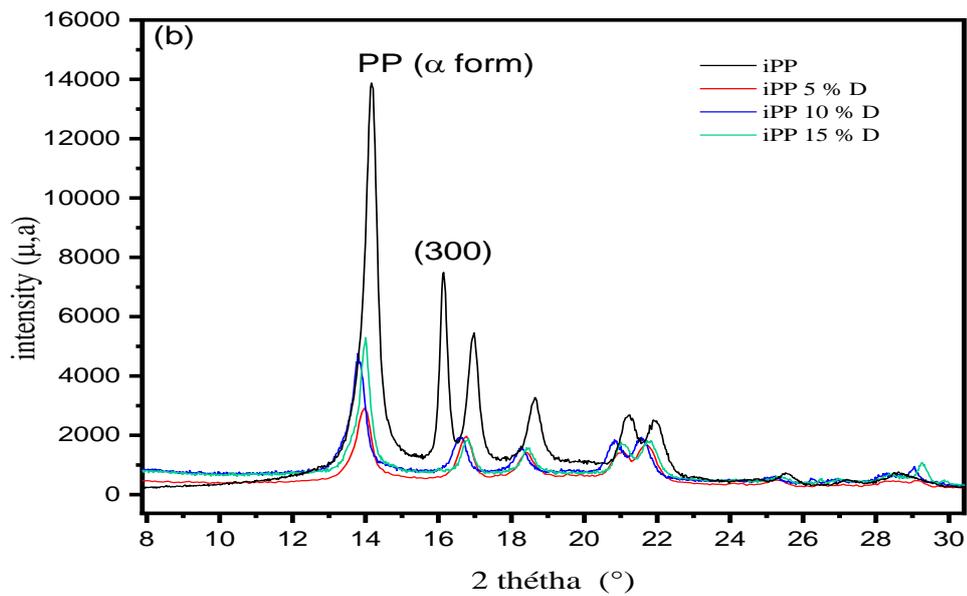


Figure IV.18: Diffractogramme de rayons X de l'iPP pur et des composites iPP/diatomite brute

Les données de l'analyse DRX des différents échantillons sont présentées dans le tableau IV.4 pour le degré de cristallinité des échantillons. On observe une réduction du degré de cristallinité des composites par rapport à celui de l'iPP dans le cas de la diatomite brute. Cette diminution est attribuée à la pénétration des chaînes macromoléculaires dans les pores de la diatomite, qui agit comme un isolant et empêche l'organisation régulière des segments pour permettre un mécanisme de cristallisation correct [16].

De plus, la taille des cristallites L_c de la résine iPP a été altérée, indiquant que l'arrangement de la chaîne polymère a été perturbé lors des processus de modification. Cet effet met en

évidence l'impact significatif de la diatomite sur l'iPP [25], et ces observations concordent avec les résultats de l'analyse DSC.

Des observations similaires ont également été rapportées pour d'autres composites à base de PP [26,27]. Dans le cas du composite iPP/diatomite modifiée, l'apparition de la phase bêta (figure IV.19) entraîne une diminution du taux de cristallinité de la phase alpha. Cette observation est attribuée à la réaction de réticulation qui facilite la formation des nœuds entre l'iPP et la diatomite fonctionnalisée [28].

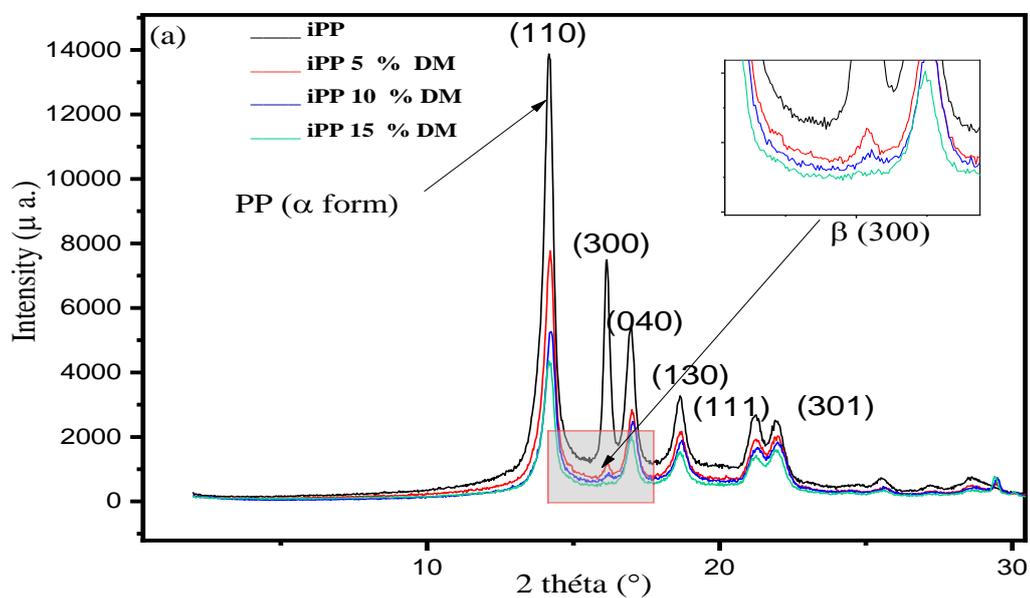


Figure IV. 19 : Diffractogramme de rayons X de l'iPP pur et des composites iPP/diatomite brute

Tableau IV.4 : Données DRX (χ_c), X_β de la forme β et taille des cristallites L_c

Composite	X_β (%)	χ_c (%)	L_c (nm)(nm)
iPP	-	42	34
5 % D	-	36	19
10 % D	-	26	39
15 % D	-	23	42
05 % DM	8	40	35
10 % DM	7	37	41
15 % DM	4	35	43

IV.2.5 Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

En général, les propriétés des matériaux semi-cristallins sont étroitement liées à leur microstructure et à leur degré de cristallinité, ainsi qu'aux différentes formes cristallines

présentes. Cela s'applique particulièrement aux propriétés mécaniques et à la stabilité thermique. Les courbes DSC du PP, du mélange iPP/diatomite brute et du mélange iPP/diatomite modifiée sont présentées dans les figures IV.20 et 21.

IV.2.5.1 Effet de l'addition de la diatomite brute

Les figures IV.20 et 21 ainsi que le tableau IV.4 mettent en évidence que les températures de fusion des divers composites iPP/diatomite modifiée se situent aux alentours de 163 °C, ce qui est légèrement inférieur à la température de fusion de l'iPP brut à 167 °C. L'augmentation de la teneur en diatomite modifiée de 5 à 15 % en poids a eu un léger effet sur la température de fusion (nous nous rapprochons d'environ 3 °C de plus). De plus, en présence de diatomite, le début de la cristallisation survient à une température plus élevée. Concernant les échantillons iPP/diatomite brute et iPP/diatomite modifiée, une augmentation de la température de cristallisation (T_c) de l'iPP est observée[29].

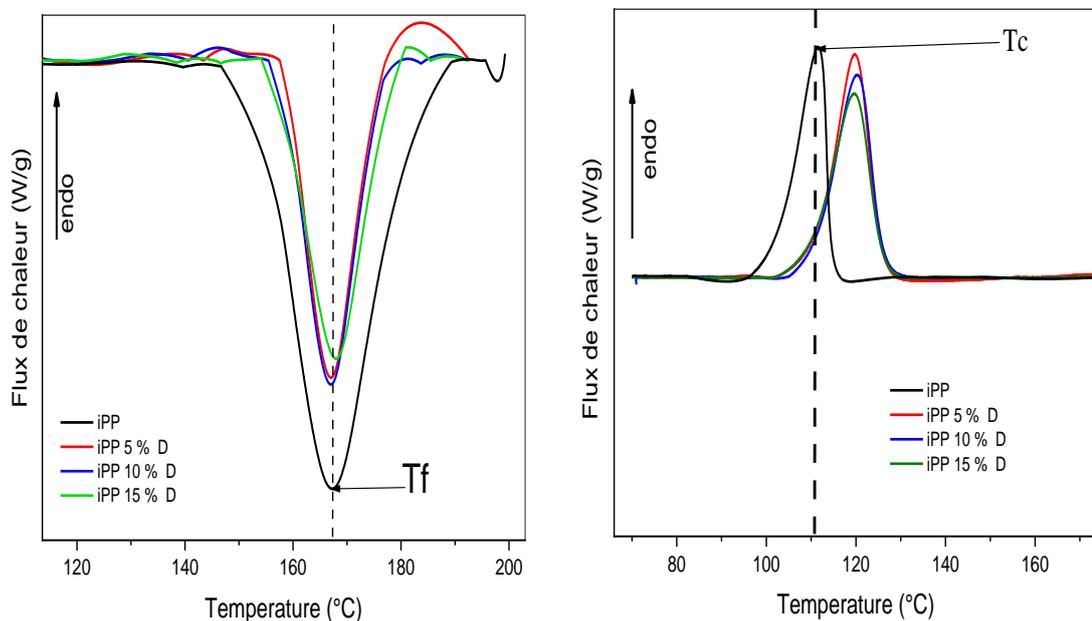


Figure IV. 20 : Thermogrammes DSC de composite iPP / Diatomite brute

Ce comportement est lié à la distribution de ces charges dans la matrice polymère, ce qui a entraîné une plus grande mobilité des chaînes polymères dans un espace confiné délimité par les particules de charge. Cela a provoqué une cristallisation rapide et une diminution de la T_c .

Des études ont montré que l'ajout de diatomite modifiée à l'iPP réduisait la cristallinité, ce qui est en accord avec d'autres résultats [25,30]. De plus, le degré de cristallinité de l'iPP dans la présente étude a diminué de moitié, passant de 36 % à 18 % avec l'augmentation de la teneur en charge. Cette réduction du degré de cristallinité est due à la dispersion des particules de minerai dans les espaces inter-lamellaires, ce qui réduit les opportunités de cristallisation ultérieure.

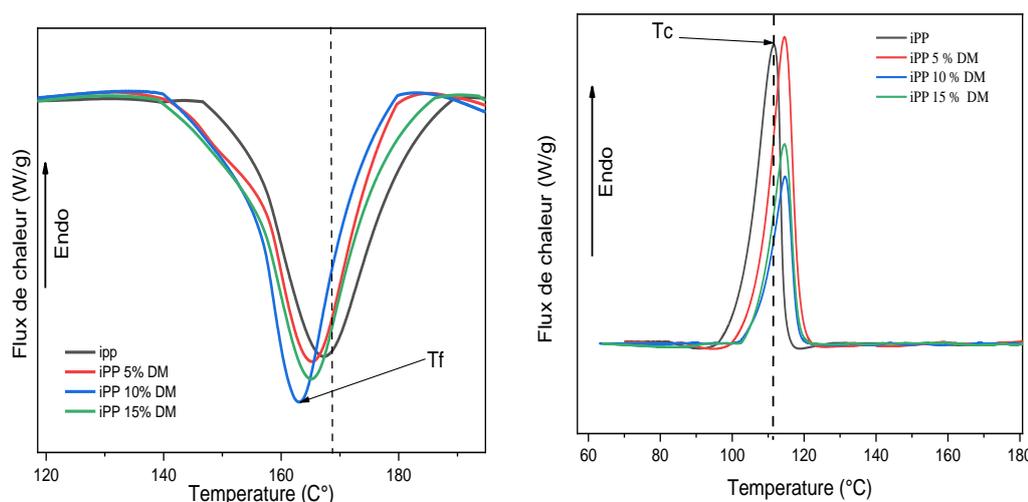


Figure IV. 21 : Thermogrammes DSC de composite iPP / Diatomite modifiée

Tableau IV.5 : Températures de fusion (T_f), de cristallisation (T_c), la taille de cristallite (L_c) et enthalpies (ΔH_f) pour différents échantillons et degré de cristallinité (χ_c) obtenus par DSC.

Composite	ΔH_f (j/g)	T_f (°C)	T_c (°C)	χ_c (%)	L_c (DSC) (nm)
iPP	62	167	111	36.5	27
5 % D	47	168	119	22	25
10 % D	42	168	119	21	26
15 % D	38	169	119	18	27
05 % DM	63	165	114	37	27
10 % DM	63	164	114.5	37	27
15 % DM	61	163	114.8	36	28

IV.2.6 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Pour un composite, on cherche généralement à améliorer les propriétés thermiques ou encore la tenue à haute température (de la fusion jusqu'à dégradation thermique).

En ce qui concerne l'étude thermique réalisée dans ce travail, elle concerne l'analyse comparative ATG-ATD de quatre échantillons à savoir le polypropylène pur, composite iPP/diatomite modifiée et brute.

IV.6.2.2 Composites iPP/diatomite brute

La présence de diatomite influence la stabilité thermique de nos matériaux (figure IV.22). Pour le iPP de référence, le polypropylène montre principalement deux pics endothermiques situés à la température de fusion (T_f) 168 °C et 356 °C (T_{donset}) avec un (T_{doffset}) de 471 °C, correspondant à la température de décomposition du polypropylène. La température de transition vitreuse (T_g) du PP n'a pas été observée dans le thermogramme ATD car elle était inférieure aux températures de début de mesure.

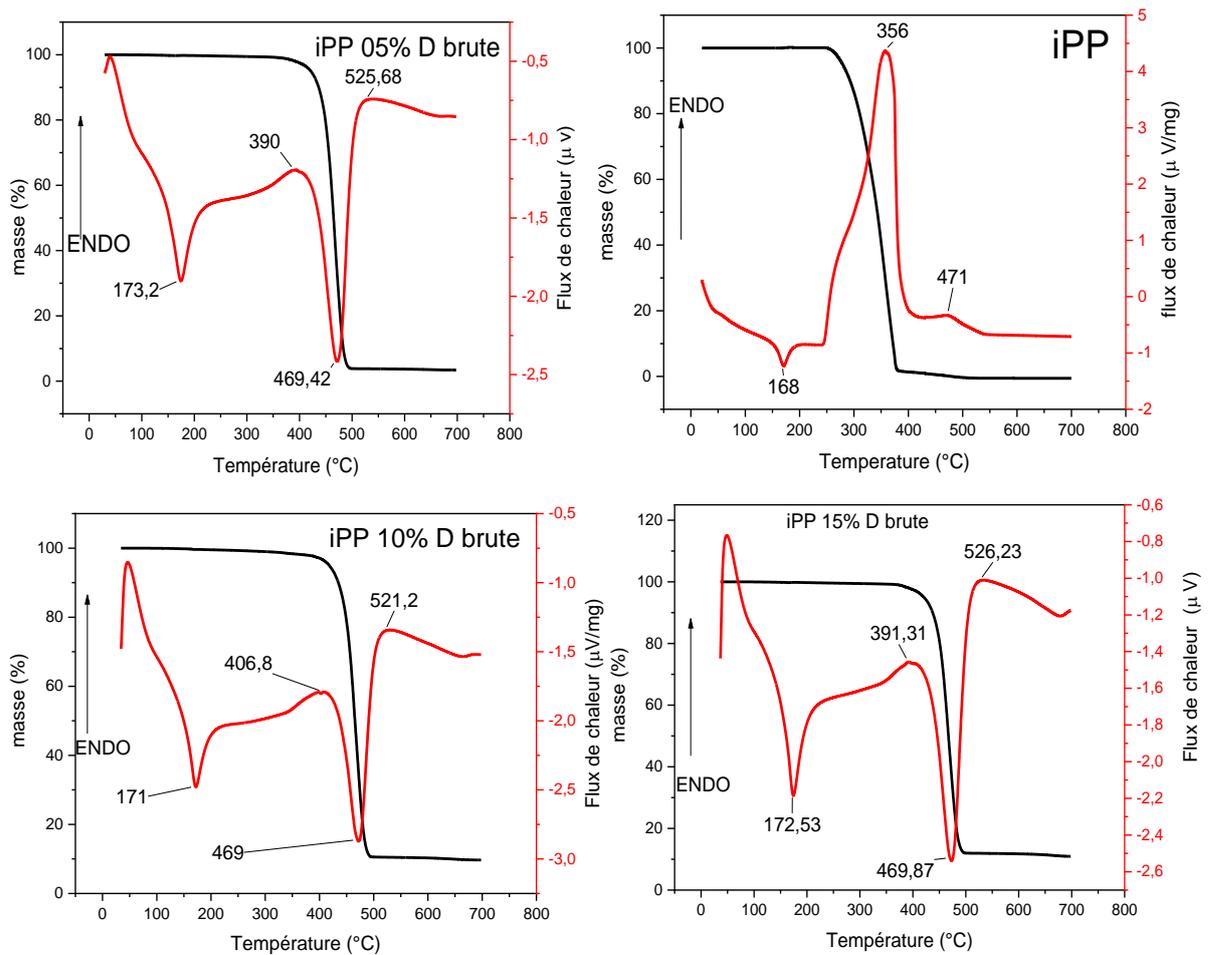


Figure IV. 22 : Thermogrammes ATG-ATD de l'iPP et des composites iPP/diatomite brute

D'après la Figure IV.22, il est observable que la stabilité thermique du polypropylène pur est inférieure à celle de tous les composites. De plus, l'incorporation de la diatomite améliore la stabilité thermique du polypropylène pur, et l'on remarque une augmentation de la température de début de dégradation à mesure que la teneur en diatomite augmente. Les composites à base d'iPP diatomite on peut montrer que lors d'une analyse thermogravimétrique, trois étapes distinctes peuvent être identifiées : (i) l'évaporation des molécules d'eau, entraînant une légère perte de poids entre 100 et 180 °C ; (ii) la dégradation des composés volatils tels que les monomères résiduels et les oligomères de faible poids moléculaire, qui se produit dans la plage de température d'environ 180 à 350 °C ; (iii) la dégradation du polymère et des composites, constituant l'étape principale de dégradation et se produisant à des températures supérieures à 380 °C.

Les valeurs de résidus à 650 °C sont également répertoriées dans le tableau IV.6. Comme prévu, les valeurs de résidus augmentent avec l'accroissement de la teneur en diatomite brute. L'augmentation de la température de dégradation des composites par l'ajout de diatomite brute est attribuée à la grande stabilité thermique des particules de diatomite et à l'interaction entre la diatomite et le polypropylène. L'interaction physique entre les chaînes de polypropylène et la surface de la diatomite brute est un facteur crucial pour l'amélioration de la stabilité thermique des composites. De plus, la structure poreuse de la diatomite, capable d'absorber les gaz générés (dans une atmosphère oxygénée), est un autre paramètre important à prendre en compte [31]. L'effet de la géométrie des couches de diatomite, qui influence le mouvement des chaînes et restreint la diffusion de l'oxygène, est donc une autre raison majeure de l'amélioration de la stabilité thermique des composites.

Les thermogrammes de la figure IV.23, obtenus lors de l'analyse thermogravimétrique (ATG), révèlent l'existence d'un seul type de processus cinétique de dégradation à haute température,

correspondant à la dégradation thermique du composant organique, c'est-à-dire du polypropylène isotactique (iPP).

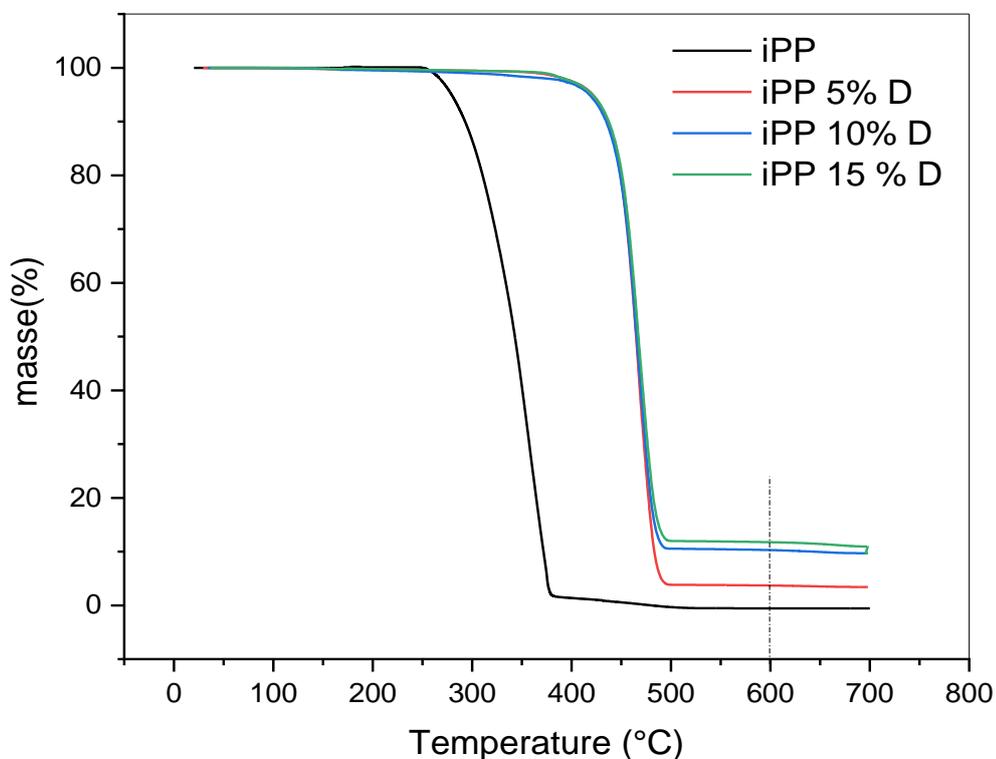


Figure IV. 23 : Thermogrammes des différents composites iPP/diatomite brute

Cette dégradation s'achève aux alentours de 600°C, et le résidu restant peut-être attribué à la charge de diatomite, qui est le principal ajout au iPP. Par conséquent, il est possible de calculer les pourcentages massiques réels des renforts en se basant sur ces résultats. Les valeurs moyennes des échantillons sont exposées dans le tableau IV.6.

Concernant le taux réel de diatomite mesuré par ATG, il se rapproche considérablement de la valeur prévue de la masse de diatomite incorporer dans la matrice iPP. La température de dégradation des composites est proportionnelle à l'incorporation de diatomite, ce qui signifie que plus la diatomite est ajoutée, plus le pic de dégradation se décale vers des températures supérieures. Ainsi, le premier effet de l'ajout de diatomite brute se manifeste par un déplacement de cette température caractéristique.

Tableau IV.6 : Paramètres de décomposition des composites à matrice iPP/ diatomite

Composite	T _{ao} (°C)	T _{df} (°C)	Résidu (%) à T = 600 °C
iPP	248	377	0.47
iPP 5 % D	442	482	3.76
iPP 10 % D	441	482	10
iPP 15 % D	444	483	12
iPP 05 % DM	234	361	4
iPP 10 % DM	232	347	7
iPP 15 % DM	231	369	10

IV.2.6.1 Composites iPP/diatomite modifiée

La figure IV.24 illustre les courbes ATG-ATD enregistrées dans une plage de températures allant de 20 à 600 °C pour le composite iPP/diatomite modifiée. Plusieurs pics sont observés à 167, 290, 335, 368 et 490°C. Les trois premières températures correspondent au processus de dégradation thermique de l'agent de réticulation. Le pic intense à 368°C correspond à la température de décomposition du polypropylène, laquelle est réduite par rapport à celle de la matrice pure d'iPP et du composite iPP/diatomite brute.

La température de décomposition (Td) du polypropylène (PP) est affectée par la modification chimique de la diatomite, comme indiqué par la figure IV.25 et le tableau IV.6. Ceci est attribuable aux réactions impliquant le soufre et le peroxyde, qui déclenchent la scission des chaînes macromoléculaires de l'iPP, entraînant ainsi une réduction de la température de dégradation. Ces résultats concordent avec les conclusions mentionnées dans la littérature [32,33].

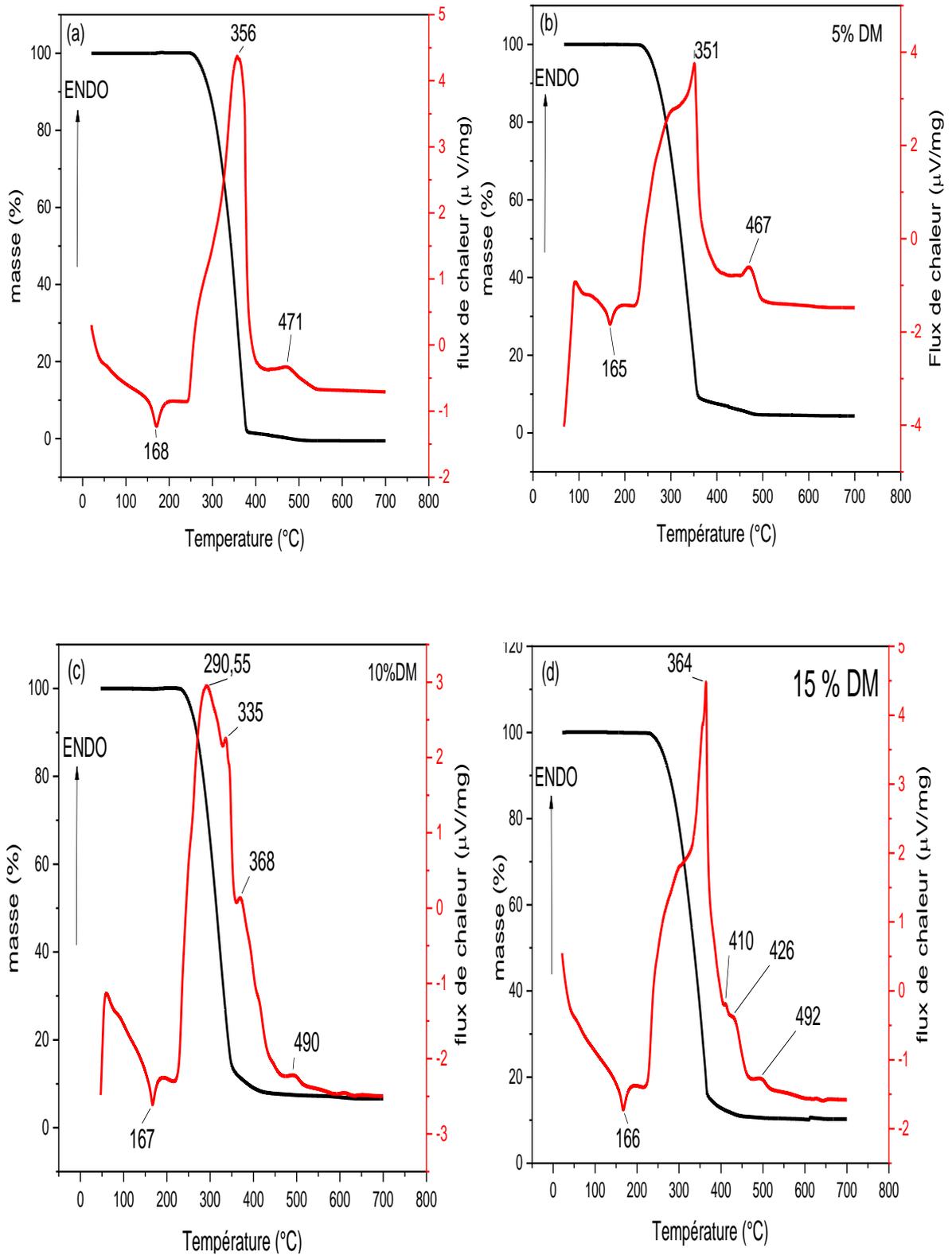


Figure IV. 24 : Thermogrammes ATG-ATD des composites iPP/diatomite modifiée
 (a): iPP, (b) :5% DM,(c) :10% DM,(d):15% DM

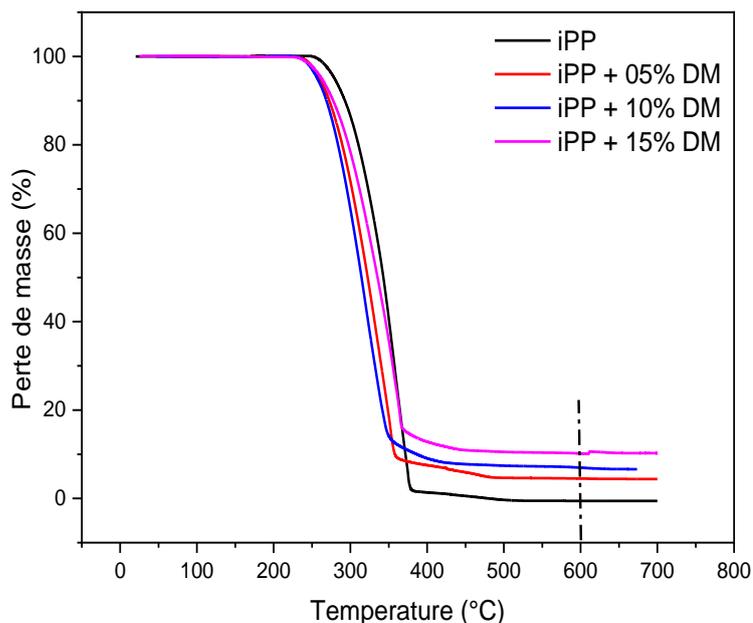


Figure IV. 25 : Thermogrammes ATG des composites iPP/diatomite modifiées

IV.2.7 Propriétés mécaniques

Les résultats des propriétés mécaniques des composites obtenus par l'incorporation de diatomite modifiée et brute à l'état fondu dans la matrice d'iPP sont présentés respectivement dans les figures IV.26 Il est notable que la résistance à l'impact des échantillons entaillés, la résistance à la traction et le module d'élasticité ont été positivement modifiés. Plusieurs études démontrent que l'ajout de diatomite modifiée et brute dans la matrice polymère améliore des propriétés mécaniques telles que le module de Young et la contrainte à la rupture.

Cependant, dans le cadre de cette étude, on observe une augmentation modérée du module élastique pour les composites. Ce résultat peut être principalement attribué à la formation de plaquettes de charge. La résistance aux chocs est également influencée par les interactions qui se produisent entre la matrice et la nature de l'argile (diatomite), notamment l'affinité, la taille de la charge, les interactions chimiques, la géométrie, la teneur et, plus important encore, sa dispersion dans le composite. L'amélioration globale des propriétés mécaniques observée pour ces composites pourrait être liée à la quantité et à la modification chimique de la charge utilisée, où les propriétés sont meilleures que celles sans modification [16,24]. Les deux facteurs, à savoir la quantité de charge de renforcement et la modification chimique, ont

manifesté un effet synergique. Cet effet synergique a également été décrit dans les études antérieures [25–27].

Tableau IV.7 : Propriétés mécaniques de la matrice iPP et des composites iPP/diatomite

Composite	E (MPa)	ϵ_r (%)	$\bar{\sigma}_{max}$ (MPa)
iPP	2156	250	35
iPP 5 % DM	2343	6.57	38
iPP 10 % DM	2382	4.67	36
iPP 15 % DM	2335	5.60	32
iPP 05 % D	2290	4.42	27
iPP 05 % D	2338	3.62	30
iPP 05 % D	2412	3.73	28

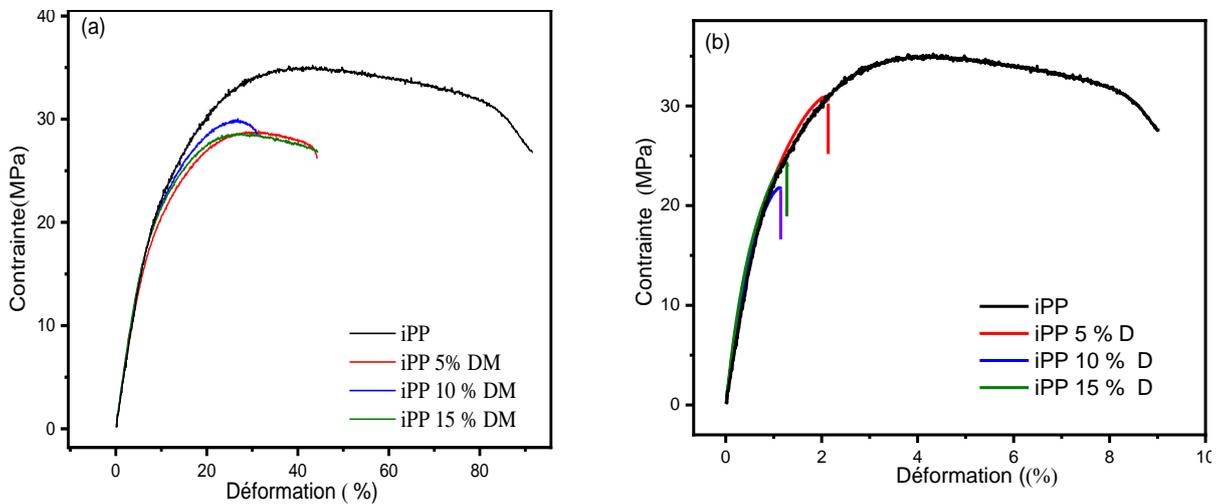


Figure IV. 26 : Courbe contrainte/déformation des composites iPP/diatomite

: (a) iPP diatomite modifiée, (b) : iPP/diatomite brute

IV.2.7.1 Variation de la résistance à la traction et la teneur en diatomite

La figure V.27 montre la variation du module de Young en fonction de la fraction pondérale de la diatomite (Φ_f). On constate que la valeur du module d'élasticité augmente de façon non linéaire avec l'augmentation de la fraction pondérale de la charge modifiée [28]. Selon Hu et al[29], le glissement des chaînes macromoléculaires de la matrice est bloqué par les particules de charge inorganique. La figure V.28 illustre plus ou moins ce qui se passe et constitue le consensus des phénomènes rapportés par différents auteurs[30,31].

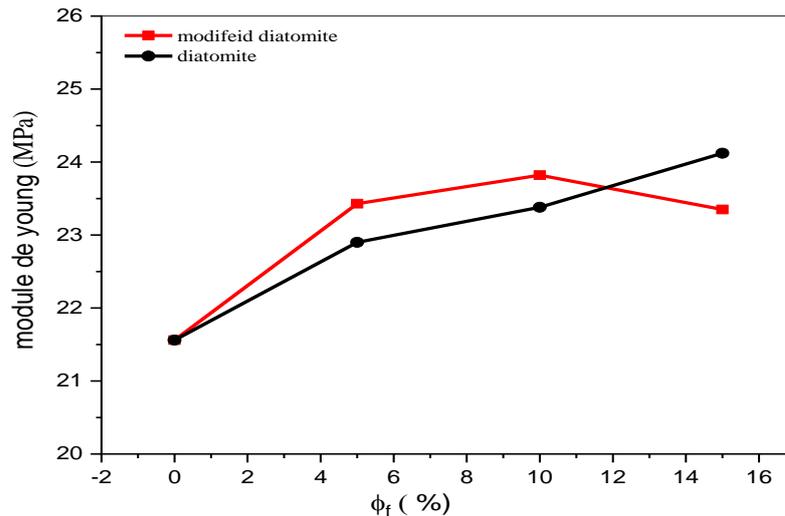


Figure IV. 27 : Variation du module de Young et la fraction pondérale de la diatomite.

Les résultats du tableau IV.4 révèlent une augmentation des valeurs de la taille des cristallites (L_c), ce qui suggère un effet de nucléation et une cristallisation induite autour des plaquettes ou couches de la diatomite. Cette observation met en évidence une cristallisation accrue autour des plaquettes de diatomite. La taille des cristallites dépend du composite iPP/diatomite modifiée, ce qui peut expliquer l'augmentation du module de traction et la réduction de l'allongement à la rupture. Cette augmentation de la taille des cristallites restreint et limite le mouvement ainsi que le glissement des chaînes polymères.

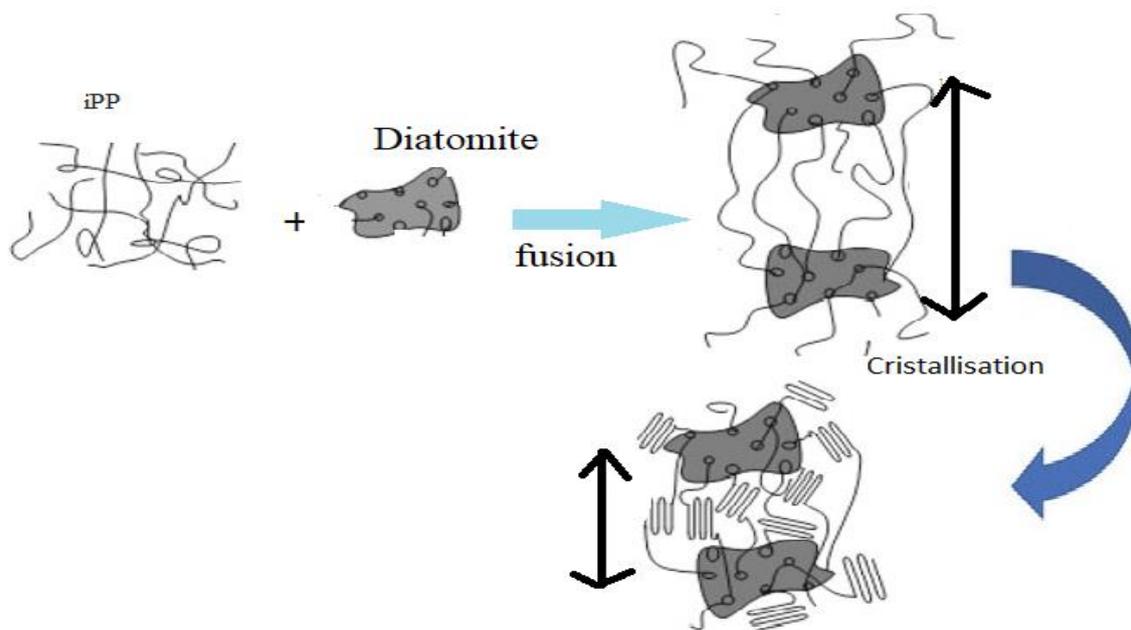


Figure IV. 28: Représentation schématique des effets des particules de diatomées sur l'iPP[16]

IV.2.8 Essai de choc

La figure IV.29 illustre l'évolution de la résistance à l'impact, mesurée à la fois avec et sans entaille, des composites en fonction de la fraction de charge. On observe une augmentation de la résilience avec l'augmentation de la fraction massique de charge, jusqu'à atteindre une valeur optimale de 10 %, au-delà de laquelle elle décroît.

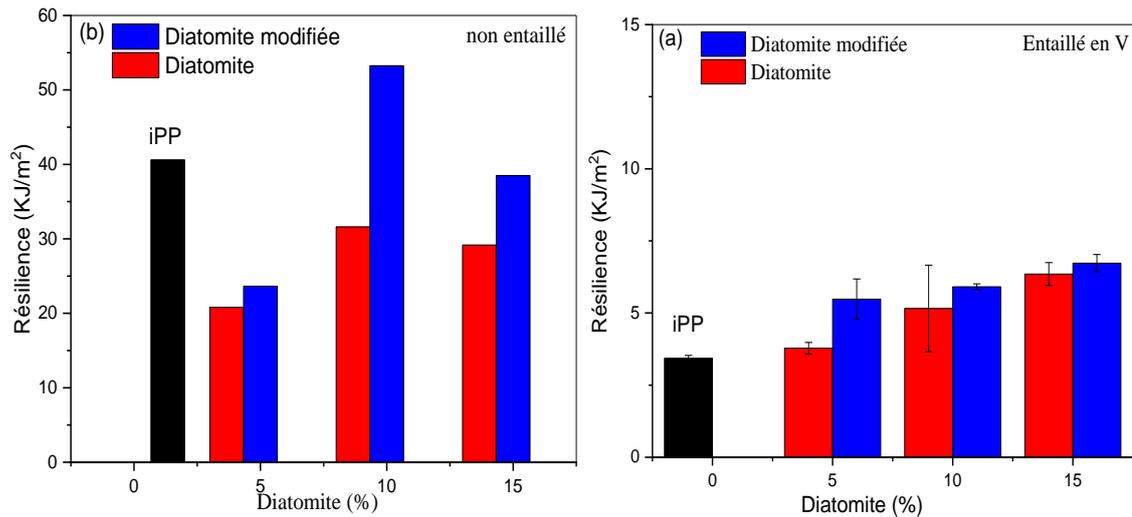


Figure IV. 29 : Evolution de la résistance à l'impact Charpy pour les différents composites D'iPP chargé de diatomite (a) : entaillé en V, (b) : non entaillé.

L'observation révèle que la résistance à l'impact en utilisant l'essai Charpy, tant pour les échantillons avec entaille (Charpy a_k) que sans entaille, connaît une augmentation pratiquement proportionnelle à la fraction de poids de la diatomite modifiée et brute. Cependant, il est à noter que la résistance à l'impact de l'entaille Charpy non entaillée diminue à mesure que la fraction de poids de la diatomite augmente. Cette tendance suggère que l'incorporation de particules de diatomite a un effet positif sur l'amélioration de la résistance à l'entaille de l'iPP.

Une étude menée par Marta et al.[5] a démontré que la présence résiduelle d'humidité dans la structure de la diatomite peut réduire significativement la résistance à l'impact en favorisant la propagation précoce des fissures. Cependant, dans le cas de cette étude, les particules de diatomite possèdent une structure hautement poreuse, une faible densité et une grande surface

spécifique. Cela permet aux chaînes macromoléculaires de s'associer et de se relier à travers les pores, ainsi que de s'enchevêtrer dans le premier système. De plus, dans le second système[16], les agents de réticulation favorisent la formation de liaisons chimiques entre les chaînes polymères et les particules de diatomite. Ces mécanismes contribuent conjointement à améliorer la résistance à l'impact de la diatomite brute ainsi que des composites à base de diatomite modifiée.

En effet, ces améliorations résultent des forces interfaciales renforcées qui augmentent l'adhérence entre les particules de diatomite et les chaînes de polymères. Plusieurs auteurs ont également souligné que cette adhésion renforcée limite le développement de la propagation rapide des fissures, en particulier dans les échantillons entaillés[34,35].

IV.2.9 Microscopie électronique à balayage

La Figure IV.30 présente une image au microscope électronique à balayage (MEB) de la surface de rupture de l'iPP pur. On peut observer que la configuration de la surface de rupture présente une forme ondulante, une caractéristique qui a également été notée par d'autres chercheurs [36,37]. Dans le cas de l'échantillon d'iPP pur, la rupture s'est produite de manière relativement plus rapide en raison du développement rapide d'une microfissure sous l'effet de la force d'impact, ce qui a conduit à une résistance à l'impact relativement faible.

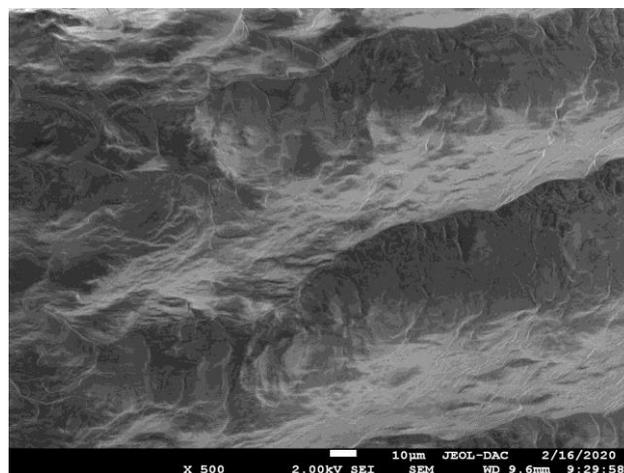


Figure IV.30: Images de microscopie électronique pour l'iPP ($\times 5000$)

IV.2.9.1 Composites iPP/diatomite brute

La figure IV.31 présente la morphologie de divers composites, dont les surfaces ont été examinées à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB). Elle illustre la surface de rupture par impact du composite iPP/diatomite brute avec une fraction de diatomite de 10 % en poids. On peut observer une dispersion généralement uniforme des particules de diatomite dans la matrice de polypropylène (iPP), tandis que la surface de rupture est peu régulière. De plus, on peut noter la présence de particules de diatomite sur la surface de rupture.

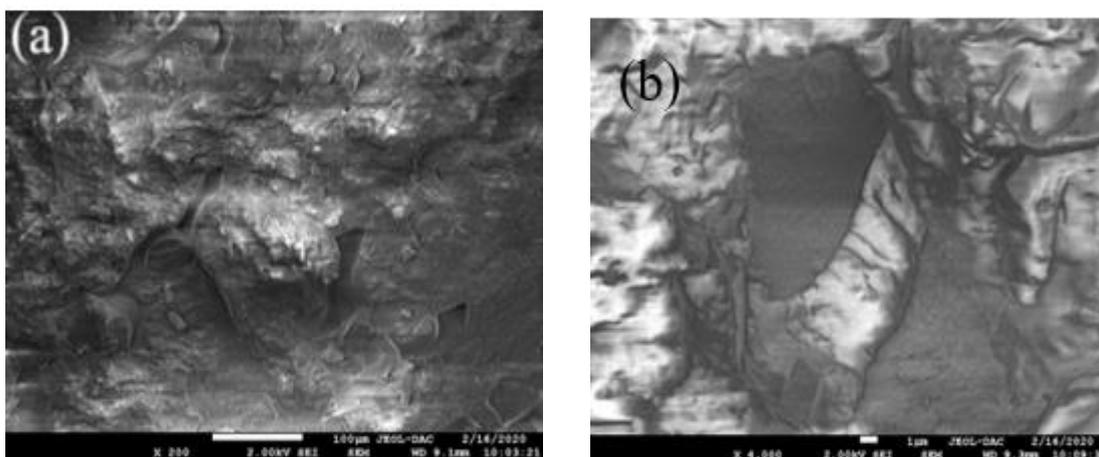


Figure IV. 31 : Images de microscopie électronique pour le composite iPP /10 % diatomite brute (a) : $\times 1000$, (b) : 5000

Ceci indique que la matrice enveloppant les inclusions de diatomite cède d'abord sous l'effet de la force d'impact locale, ce qui entraîne une concentration des contraintes et une déformation plastique. Dans ce contexte, les particules de diatomite absorbent l'énergie de déformation de l'impact ou l'énergie de rupture, ce qui se traduit par une nette amélioration de la résistance à la rupture des systèmes composites. La figure IV.28 illustre de manière fidèle ce phénomène en montrant cette amélioration de la résistance à l'impact.

La figure IV.32 représente une image MEB de la surface de rupture par impact du composite iPP/diatomite brute avec une fraction de charge de 5 % en poids. On peut observer une

dispersion généralement uniforme des particules de diatomite dans la matrice iPP, et la surface de rupture présente également non régulière. Cependant, on remarque une quantité relativement moindre de matière sous forme de rubans sur la surface de rupture par rapport aux figures IV.31, ce qui entraîne une légère diminution de la résistance à l'impact des systèmes composites.

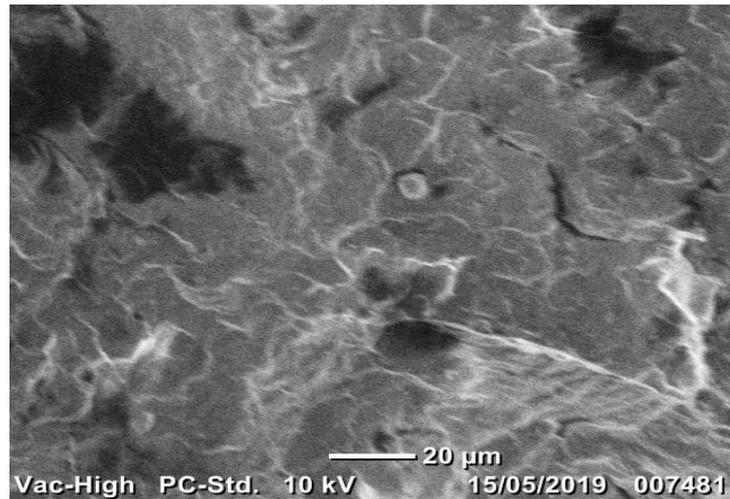


Figure IV. 32 : Images de microscopie électronique pour le composite iPP /05 % diatomite brute

IV.2.9.2 Composites iPP/diatomite modifiée

La figure IV.33 illustre des images des surfaces de fractures d'impact de matériaux composites iPP/diatomite modifiée. Ces images mettent en évidence la présence de petites plates-formes sur la surface de la fracture. La forme et la taille de ces plates-formes varient en fonction de la concentration de diatomite modifiée incorporée dans l'iPP. Les petites plates-formes résultent de la déformation plastique de la matrice iPP entourant les inclusions. La matrice est moins résistante que les particules incorporées, ce qui la rend plus susceptible de céder sous l'impact. Cela conduit à la formation de petites cavités dans la matrice, qui s'agglomèrent pour créer les plates-formes. La variation de la forme et de la taille des plates-formes en fonction de la concentration de diatomite est due aux variations de la répartition des contraintes dans la matrice iPP. Une concentration de charge plus élevée engendre des

contraintes plus élevées dans la matrice, conduisant ainsi à la formation de plates-formes plus grandes et plus irrégulières. Cette observation s'accorde avec les résultats d'autres études qui ont mis en évidence que la présence de petites plates-formes est un indicateur de la déformation plastique dans les matériaux composites[34,37].

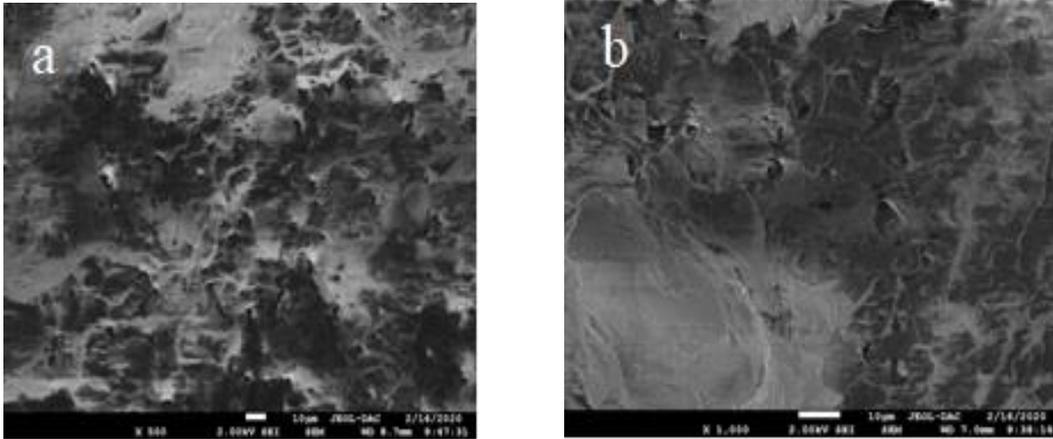


Figure IV. 33 : Images de microscopie électronique pour le composite iPP/diatomite modifiée :($\times 5000$) (a) 10%, (b) 15%

Références

- [1] Benayache S. Elaboration et caractérisation d'un composite à base de diatomite. [algerie]: Université Badji Mokhtar- Annaba; 2020.
- [2] Benzemat LA, Cherraka R, Hadjel M, et al. Characterization between crude diatomite and diatomite Treated chemically. *Algerian Journal of Environmental Science and Technology*. 2019;5:6.
- [3] Mustafov SD, Sen F, Seydibeyoglu MO. Preparation and characterization of diatomite and hydroxyapatite reinforced porous polyurethane foam biocomposites. *Scientific Reports*. 2020;10:13308.
- [4] Medeghri S, Zerdali M, Leontie L. Chemical Synthesis of Nanostructured Silica from Algerian Diatomite. *Journal of New Technology and Materials*. 2018;8:37–41.
- [5] Dobrosielska M, Dobrucka R, Brząkalski D, et al. Polyamide 11 Composites Reinforced with Diatomite Biofiller—Mechanical, Rheological and Crystallization Properties. *Polymers*. 2023;15:1563.
- [6] Shi S, Ocampo-Pérez R, Lv J, et al. Diatomite cross-linked β -Cyclodextrin polymers: A novel vision of diatomite adsorbent for the removal of bisphenol A. *Environmental Technology & Innovation*. 2021;23:101602.
- [7] Ibrahim SS, Ibrahim HS, Ammar NS, et al. Applicability of Egyptian diatomite for uptake of heavy metals. *Desalination and Water Treatment*. 2013;51:2343–2350.
- [8] Cherrak R. Valorisation D'un Catalyseur Nano Composite Et Son Application Pour La Degradation Photocatalytique Des Polluants Organiques. [mostaganem]: Université Abdelhamid ibn badis-mostaganem; 2019.
- [9] Tassadit B. Préparation et caractérisation de composites minéraux a base de diatomite :application a la dépollution de l'eau. [algérie]: Université de blida; 2017.
- [10] Hadjadj-Aoul O, Belabbes R, Belkadi M, et al. Characterization and performances of an Algerian diatomite-based gas chromatography support. *Applied Surface Science*. 2005;240:131–139.
- [11] Khadidja K. Elimination De Polluants En Milieu Aqueux Par Matériaux Aluminosilicates D'origine Algérienne : Diatomite Et Diatomite Activée. [algérie]: université USTO-MB oran; 2019.
- [12] Wu G, Ma S, Bai Y, et al. the surface modification of diatomite, thermal, and mechanical properties of poly(vinyl chloride)/diatomite composites: modification of diatomite, properties of pvc/diatomite composites. *Journal of Vinyl and Additive Technology*. 2019;25:E39–E47.
- [13] Zheng R, Ren Z, Gao H, et al. Effects of calcination on silica phase transition in diatomite. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018;757:364–371.
- [14] Liang JZ. Melt Rheology during Extrusion of Polypropylene Composites Filled with Diatomite Particles. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. 2010;23:265–276.

- [15] Demirbaş Ö. Synthesis and Characterization of Polymeric Composite Films by Designed Extruders. *International Journal of Engineering and Applied Sciences*. 2016;3:11.
- [16] Hu S-F, Zhu X-B, Hu W, et al. Crystallization behaviors and foaming properties of diatomite-filled polypropylene composites. *Polymer Bulletin*. 2013;70:517–533.
- [17] Hadi NJ, Mohamed DJ. Study the Relation between Flow, Thermal and Mechanical Properties of Waste Polypropylene Filled Silica Nanoparticles. *Key Engineering Materials*. 2016;724:28–38.
- [18] Samia K. Préparation, fabrication et caractérisation des armatures renforcées polymères/argile nanocomposites. [algerie]: Université Ferhat ABBAS Sétif-1; 2018.
- [19] Khellaf S, Khoffi F, Tabet H, et al. Study of iPP crosslinking by means of dynamic and steady rheology measurements. *Journal of Applied Polymer Science*. 2012;124:3184–3191.
- [20] Wu W, Cong S. Silica- and diatomite-modified fluorine rubber nanocomposites. *Bulletin of Materials Science*. 2019;42:176.
- [21] Kerakra S, Bouhelal S, Ponçot M. Study of Na-Montmorillonite–Polyamide Fiber/Polypropylene Hybrid Composite Prepared by Reactive Melt Mixing. *International Journal of Polymer Science*. 2017;2017:1–12.
- [22] Bouhelal S, Cagiao ME, Khellaf S, et al. Nanostructure and micromechanical properties of reversibly crosslinked isotactic polypropylene/clay composites: Reversibly Crosslinked iPP/Clay Composites. *Journal of Polymer Science*. 2010;115:2654–2662.
- [23] Zhao X, Kim J-K, Ahn H-J, et al. A ternary sulfur/polyaniline/carbon composite as cathode material for lithium sulfur batteries. *Electrochimica Acta*. 2013;109:145–152.
- [24] Shi S, Ocampo-Pérez R, Lv J, et al. Diatomite cross-linked β -Cyclodextrin polymers: A novel vision of diatomite adsorbent for the removal of bisphenol A. *Environmental Technology & Innovation*. 2021;23:101602.
- [25] Shaikh HM. Thermal, rheological, and mechanical properties of polypropylene/phosphate ore composites. *Construction and Building Materials*. 2020;263:120151.
- [26] Zhao Y, Du M, Zhang KX, et al. Effect of Modified Diatomite on Crystallinity and Mechanical Properties of Polypropylene. *Materials Science Forum*. 2018;913:551–557.
- [27] Aygörmez Y, Canpolat O, Al-mashhadani MM, et al. Elevated temperature, freezing-thawing and wetting-drying effects on polypropylene fiber reinforced metakaolin based geopolymer composites. *Construction and Building Materials*. 2020;235:117502.
- [28] Fan Z, Li Z, Qi W, et al. Preparation of in-situ modified diatomite and its application in papermaking. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2023;657:130582.

- [29] Ye Y, Wang KY, Chang G, et al. Thermal Stability and Crystallization Behavior of PP/Organoclay Phase Change Composites. *Advanced Materials Research*. 2013;785–786:123–126.
- [30] Liang J-Z, Zhou T-Y, Zou S-Y. Non-isothermal crystallization properties of polypropylene composites filled with multi-walled carbon nanotubes. *Polymer Testing*. 2016;55:184–189.
- [31] Davoudizadeh S, Sarsabili M, Khezri K. Synthesis and Characterization of Polystyrene/Mesoporous Diatomite Composites via Activators Generated by Electron Transfer for Atom Transfer Radical Polymerization. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 2017;231:1543–1558.
- [32] Wang KY, Sun QJ, Liu Y, et al. Thermal Behavior, Mechanical Property and Microstructure of Low-Density Polyethylene Filled by Diatomite. *Applied Mechanics and Materials*. 2014;633–634:413–416.
- [33] Balkaev D, Neklyudov V, Starshinova V, et al. Novel nucleating agents for polypropylene and modifier of its physical-mechanical properties. *Materials Today Communications*. 2021;26:101783.
- [34] Liang J. Impact fracture toughness and morphology of diatomite-filled polypropylene composites. *Polymer Engineering & Science*. 2009;49:1603–1607.
- [35] Pustak A, Denac M, Leskovac M, et al. Morphology and Mechanical Properties of iPP/Silica Composites Modified with (Styrene- *b* -ethylene- *co* -butylene- *b* -styrene) Grafted with Maleic Anhydride. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2015;54:647–660.
- [36] Liang J-Z. Impact and flexural properties of PP/CaSiO₃ composites. *Polymer Composites*. 2018;39:398–404.
- [37] Liu C, Wu C, Wei J, et al. Fracture Surface Fractal Dimension and Its Relationship with the Impact Strength of the PP/Diatomite composites: Hangzhou, China; 2016 [cited 2023 Jan 12]. Available from: <https://www.atlantispress.com/article/25849905>.

CHAPITRE V
Conclusions Et
Perspectives

V Conclusions et perspectives

L'objectif principal de cette étude était de concevoir et de caractériser des matériaux composites à base de polypropylène comme matrice polymérique, avec l'utilisation de la diatomite en tant que matériau renforçant. La diatomite brute a été soumise à un traitement visant à améliorer sa compatibilité avec le polypropylène.

La caractérisation des composites a été effectuée en variant la composition et la modification de la diatomite. Les résultats les plus significatifs indiquent que la diatomite modifiée entraîne une réduction de la viscosité par rapport à sa forme non modifiée, ce qui suggère que cette modification chimique de la matière en fusion permet de répondre aux exigences des processus d'injection et d'extrusion.

En utilisant des agents de réticulation, le processus de mélange réactif garantit une distribution uniforme et une dispersion adéquate des charges. Les analyses FTIR et WAXS mettent en évidence l'effet relatif des agents de réticulation sur la diatomite, la transformant en un microcomposite. Cela conduit à une baisse de la température de cristallisation à mesure que la teneur en diatomite augmente, principalement en raison de l'effet de nucléation des particules de diatomite.

En ce qui concerne les propriétés mécaniques, notamment la résistance à la traction et à l'impact, le matériau devient plus robuste et plus flexible, avec des niveaux de déformation raisonnables, comme le montrent les résultats obtenus.

PERSPECTIVES

A partir des conclusions dégagées du présent thèse et pour une poursuite potentielle de ce travail, nous avons formulé les perspectives suivantes :

- ✓ Compréhension de la microstructure : Approfondir la compréhension de la microstructure du composite en utilisant des techniques avancées d'imagerie, telles que la microscopie électronique à transmission (MET), pour examiner la distribution des charges, les interfaces matrice-renfort, et les éventuels défauts.
- ✓ Durabilité à long terme : Mener des études sur la durabilité à long terme des matériaux composites, en examinant sa résistance à la dégradation chimique, à l'humidité, aux UV, et en évaluant son comportement en vieillissement accéléré.
- ✓ Propriétés thermiques et électriques : Explorer les propriétés thermiques et électriques des composites, en particulier ses capacités d'isolation thermique ou électrique, ce qui pourrait élargir ses applications potentielles.
- ✓ Écologie et recyclabilité : Étudier l'impact environnemental du matériau, de sa production à sa fin de vie, et travailler sur des méthodes de recyclage efficaces pour minimiser les déchets.

Résumé : Le travail présent dans cette thèse se divise en deux parties distinctes. Dans la première partie, l'accent est mis sur la modification chimique de la diatomite au niveau du laboratoire en utilisant des agents de réticulation tels que le soufre, l'accélérateur, et le peroxyde, suivie de sa caractérisation. La seconde partie concerne la fabrication de systèmes composites à matrice de polypropylène (iPP) et de diatomite, qu'elle soit modifiée ou non (à des taux de 5 %, 10 % et 15 % en poids). L'objectif est d'obtenir un matériau offrant de meilleures performances à un coût inférieur, tout en étant plus accessible et plus adapté au traitement, sur les propriétés structurales, mécaniques, thermiques et rhéologiques des composites.

Les résultats de IRTF, DRX et MEB montre l'effet de la modification chimique sur la structure finale de la diatomite. L'analyse des composites élaborés à l'aide de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a produit des résultats encourageants pour les différents composites. Les résultats montrent que la modification chimique avait un impact significatif sur le comportement rhéologique et avait généré une nouvelle caractéristique rhéologique par rapport aux composites non modifiés. Cela a induit une nouvelle structure qui a amélioré les propriétés mécaniques. De plus, la modification chimique utilisée, en raison de sa simplicité, peut être utilisée avec succès à l'échelle industrielle grâce au processus approprié.

Les résultats des tests thermiques réalisés par l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) ont montré une légère augmentation du taux de cristallinité après l'ajout de la diatomite modifiée. En conclusion, il a été observé qu'il est nécessaire d'optimiser le taux de diatomite afin de prévenir l'agglomération de la diatomite au sein de la matrice.

Mot clé : polypropylène (iPP), diatomite modifiée (DM), diatomite (D), agent de réticulation.

Abstract: The work presented in this thesis is divided into two distinct parts. The first part focuses on the chemical modification of diatomite at the laboratory level using crosslinking agents such as sulfur, accelerator, and peroxide, followed by its characterization. The second part involves fabricating composite systems composed of polypropylene (iPP) and diatomite, whether modified or not (at rates of 5%, 10%, and 15%). The objective is to achieve a material that offers better performance at a lower cost while being more accessible and better suited for processing, focusing on the composites' structural, mechanical, thermal, and rheological properties.

FTIR, XRD and SEM results show the effect of chemical modification on the final structure of diatomite. The analysis of the composites elaborated using Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) yielded promising results for the different composites. The results show that the chemical modification significantly impacted rheological behaviour and generated a new characteristic compared to unmodified composites. This induced a new structure that improved mechanical properties. Furthermore, due to its simplicity, the chemical modification used can be successfully employed on an industrial scale with the appropriate process.

Thermal testing results conducted through differential scanning calorimetry (DSC) showed a slight increase in crystallinity after adding modified diatomite. In conclusion, it was observed that it is necessary to optimize the diatomite content to prevent diatomite agglomeration within the matrix.

Key Word: polypropylene, diatomite(D), diatomite modified (MD), crosslinking agent.

ملخص: يتمحور العمل المقدم في هذه الرسالة مقسم إلى جزئين متميزين. الجزء الأول يركز على التعديل الكيميائي للدياتوميت على مستوى المختبر باستخدام مواد التشبيك مثل الكبريت والمسرغ والبيروكسيد مع تحليلها ودراسة خصائصها. الجزء الثاني يتضمن تصنيع أنظمة مركبة مكونة من البولي بروبيلين (iPP) مع الدياتوميت المعدلة والغير معدلة بنسب مختلفة (بمعدلات 5% و10% و15%). الهدف هو تحقيق مادة تقدم أداءً أفضل بتكلفة أقل وتكون أكثر ملاءمة للمعالجة، مع التركيز على الخصائص الميكانيكية والحرارية والريولوجية للمركبات. أظهرت النتائج FTIR, DRX, MEB تأثير التعديل الكيميائي بواسطة مواد التشبيك على البنية النهائية للدياتوميت. أظهر تحليل المركبات المحضرة باستخدام الطيف الإشعاعي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) نتائج واعدة للمركبات البوليروبيلان/دياتوميت المعدل كيميائياً مع ظهور روابط كيميائية جديدة. تشير النتائج إلى أن التعديل الكيميائي أثر بشكل كبير على السلوك الريولوجي وأنشأ سمة جديدة بالمقارنة مع المركبات غير المعدلة. وقد أدى ذلك إلى هيكل جديد أسهم في تحسين الخصائص الميكانيكية. علاوة على ذلك، نظراً لبساطة التعديل الكيميائي المستخدم، يمكن تنفيذه بنجاح على نطاق صناعي.

أظهرت نتائج الاختبارات الحرارية التي أجريت باستخدام التحليل التفاضلي للمسح الحراري (DSC) زيادة طفيفة في التبلور بعد إضافة الدياتوميت المعدلة. في الختام، لوحظ أنه من الضروري تحسين نسب الدياتوميت لمنع تجمعها في المصفوفة.

الكلمات المفتاحية: الدياتوميت، البولي بروبيلين، الدياتوميت المعدلة كيميائياً، مواد التشبيك.