



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique.

U n i v e r s i t é d e T i a r e t.
Département de Physique.

**Etude de l'influence du charbon de bois
sous forme de particules, en tant que renfort,
sur les propriétés mécaniques d'un composite
phénolique.**

En vue d'obtenir le diplôme de Magistère

Spécialité : Génie Physique.
Option : Sciences des matériaux

Présenté par : Ahmed DAHMANI.

Soutenu le : 5 Mai 2002

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique**

U n i v e r s i t é d e T i a r e t

Département de Physique

Etude de l'influence du charbon de bois sous
forme de particules, en tant que renfort, sur les

En vue d'obtenir le diplôme de Magistère

Spécialité : Génie-physique.

Option : Sciences des matériaux.

Présenté par : Ahmed DAHMANI.

Soutenu le : 5 Mai 2002

Directeur de mémoire : Messaoud CHAIB.

Membres de Jury :

M. Seghier OULD KADA	Président.
M. Rachid MEGHABAR	Examineur
M. Amar BOUAZA	Examineur
M. Belkheir KHATMI	Examineur
M. Messaoud CHAIB	Directeur de mémoire

Etude de l'influence du charbon de bois sous forme de particules, en tant que renfort, sur les propriétés mécaniques d'un composite phénolique.

Présenté par : Ahmed DAHMANI

Soutenu le : 5 Mai 2002

Université de Tiaret

ERRATA :

Page	Ligne	au lieu	lire
03	2	disposition	
disponibilité			
06	8	continue	
discontinue			
18	8	d'après..	on
prévoit..			
23	-	tableauV	tableau
VII..			

25	-	tableauVI	
tableauVIII..			
29	14	massa	masse
41	-	-	
référence[46]			
43	-	-	
référence[43]			
45	-	fig.2	fig.8
52	-	(tableauXIX)	
		1,5	0,23
		2	0,31

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier M. CHAIB Messaoud, mon encadreur, qui m'a prodigué les meilleurs conseils durant l'élaboration de ma thèse de magister. Ces conseils m'ont été d'une grande utilité, surtout durant l'élaboration de la partie expérimentale.

Je remercie aussi tous les enseignants qui ont participé à notre formation pendant la post-graduation, je citerais entre autres, MM. HADJ Zoubir, HADJ ZIANE, BOUCHENTOUF, BELMEDJADI, SASSI, BOUAZZA...

Enfin, je remercie aussi, tous les autres enseignants qui nous ont parfois aidé grâce à leurs bon conseils.

M. A. DAHMANI.

Liste des figures

- Figure.1** : Comparaison entre matériaux composites et métalliques.
- Figure.2** : Matériaux composites
- Figure.3** : Croissance des cristallites en fonction de la température
- Figure.4** : Résistance à la traction en fonction de la température
- Figure.5** : Opérations de formage par moulage
- Figure.6** : Trame et chaînes.
- Figure.7** : Courbe générale de traction-allongement.
- Figure.8** : Courbe de traction-allongement de divers matériaux polymères.
- Figure.9** : Courbe de traction-allongement de la résine phénolique.
- Figure10**: Courbe de contrainte-déformation du composite.
- Figure.11** : Courbe contrainte-déformation comparative

Liste des tableaux :

- Tableau. I :** Matériau composite.
- Tableau. II :** Propriétés des différentes formes du matériau carbone.
- Tableau. III :** Résistance à la rupture en traction.
- Tableau. IV :** Caractéristiques et applications des fibres de carbone.
- Tableau. V :** Différents types de verre filables.
- Tableau. VI :** Composition des verre E, D, R.
- Tableau. VII :** Caractéristiques des verres de type E, R.
- Tableau. VIII :** Contrainte à la rupture mesurée sur monofilament.
- Tableau. IX :** Caractéristiques à la rupture d'un fil silionne industriel.
- Tableau. X :** Caractéristiques des fibres de carbone comparées à celles de fibres de verre E.
- Tableau. XI :** Caractéristiques des monofilaments aramides.
- Tableau. XII :** Caractéristiques mécaniques des fibres B, SiC, BorSiC.
- Tableau. XIII :** Caractéristiques mécaniques des fibres synthétiques thermostables.
- Tableau. XIV :** Caractéristiques des matériaux usuels.
- Tableau. XV :** Caractéristiques mécaniques spécifiques des matériaux élaborés sous forme de fibres.
- Tableau. XVI :** Caractéristiques du comportement des matériaux polymères.
- Tableau. XVII :** Propriétés mécaniques des résines phénoliques.
- Tableau. XVIII :** Caractéristiques et applications des thermodurcissables.
- Tableau. XIX :** Préparation des la résines.
- Tableau. XX :** Variation du pH au cours de la réaction.
- Tableau. XXI :** Propriétés mécaniques des résines.
- Tableau. XXII :** Influence du renfort sur les propriétés de la résine.
- Tableau. XXIII :** Tableau comparatif matrice/composite.
- Tableau. XXIV :** Tableau comparatif composite/matériaux divers
- Tableau. XXV :** Tableau comparatif des propriétés

Symboles utilisés :

E :	Module d'élasticité.
R_m :	Charge de rupture à la traction.
R_e :	Limite d'élasticité.
ρ :	Masse volumique du matériau.
σ :	Contrainte à la rupture.
l_0 :	longueur initiale pendant l'essai de traction.
Δl :	Allongement pendant l'essai de traction.
ε :	Allongement relatif
V_m :	Volume de la matrice.
V_c :	Volume du composite.
V_m :	Fraction volumique de la matrice.
P_m :	Fraction massique de la matrice.
K :	Rigidité du matériau.
V_p :	Fraction volumique de porosité.
τ :	Contrainte de cisaillement.
G :	Module de cisaillement
ν :	Coefficient de Poisson.
γ :	Coefficient de cisailment.

SOMMAIRE

	Page.
Introduction générale	3
<u>Chapitre I</u> : Etude des composites.....	5
<u>I.1.Définition</u>	6
<u>I.2.Classification</u>	6
<u>I.3. Composites à base de carbone</u>	8
<u>I.4. Mise en œuvre des composites</u>	15
<u>I.5. Domaines d’application des composites</u>	18
<u>Chapitre II</u> : <u>Renforcement des matériaux composites</u>	20
<u>II.1. Classification des renforts</u>	21
<u>II.1.1.fibres</u>	21
<u>II.1.2.particules</u>	33
<u>II.2.Le charbon de bois comme renfort</u>	34
<u>Chapitre III</u> :.....	35
<u>Propriétés mécaniques des matériaux</u>	38
<u>Comportement mécanique des matériaux plastiques</u>	41
<u>Chapitre IV</u> : <u>Techniques expérimentales</u>	49
<u>IV.1.Elaboration de la matrice</u>	52
<u>IV.2.Préparation du renfort</u>	57
<u>IV.3.Elaboration du composites</u>	57
<u>Chapitre V</u> : <u>Résultats expérimentaux et interprétations</u>	59

V.1.Essais

<u>mécaniques</u>	60
<u>V.2.Interprétations</u>	60
Conclusion générale	66
Références bibliographiques	67
<u>Annexes</u>	70

INTRODUCTION

Introduction générale.

Le développement de nouveaux engins spécialement dans le domaine aéronautique et spatial rend nécessaire la disposition de matériaux performants et qui doivent présenter de caractéristiques spécifiques telles que une bonne résistance thermique, un poids léger, une haute résistance à la fatigue, au fluage, ainsi qu'une bonne résistance à la corrosion.

En outre, le rapide développement dans la précision de la détermination des mesures et de la morphologie a été importante et avantageuse pour comprendre le développement d'une nouvelle génération de composites à base de polymère renforcés par des fibres de différente nature. Ces matériaux doivent répondre de plus en plus à certaines exigences tels que les problèmes posés particulièrement dans les domaines aéronautiques et spatiaux et qui sont les grandes vitesses, la propulsion et une longue durée de vie.

Les matériaux composites remplacent de plus en plus les matériaux métalliques comme les aciers, les alliages non ferreux et les superalliages.

Dans les cas où les températures de services dépassent 1000°C, on peut avoir recours à des composites plus performants et qui sont généralement des composites à base de céramique.

Actuellement on fabrique des composites à base de polymères qui peuvent dans certains cas dépasser les propriétés des métaux et en particulier la résistance aux chocs.

Par ailleurs ces composites possèdent une haute énergie d'absorption et peuvent subir des déformations entièrement réversibles.

On peut affirmer que l'apparition des matériaux composites a permis un rapide développement de certaines techniques de pointe, en particulier dans les domaines de la médecine et de l'aéronautique ainsi que dans le domaine spatial.

Les principaux matériaux composites qui sont de plus en plus utilisés dans les domaines de la technologie de pointe sont pour la plupart des composites à base de polymères renforcés par des fibres en carbone, des composites carbone/carbone, des composites à base de céramique ainsi que des composites à base de polymères ou de céramiques renforcés par des fibres de verre, de carbone ou métalliques.

Pour développer des composites plus performants, on doit améliorer les constituants des composites et particulièrement la matrice ou le renfort. Actuellement les composites les plus recherchés sont les composites à base de céramiques ou des composites à base de polymères renforcés par des fibres en carbone. Une telle orientation dans les

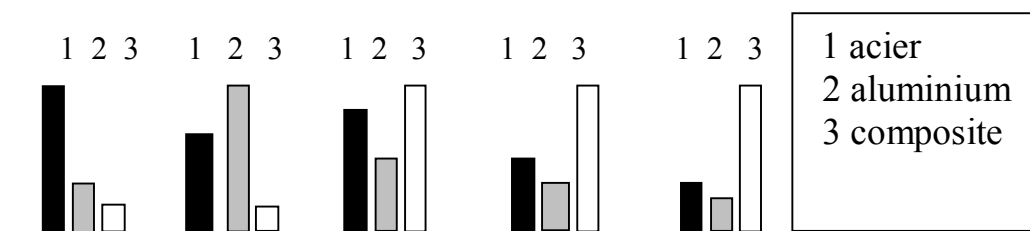
recherches aboutit à des composites à propriétés physico-chimiques assez élevées.

Notre travail consiste à étudier un composite à matrice phénolique renforcé par des particules de charbon de bois pulvérisées. Le choix d'un tel composite nous a été dicté par le côté économique vu la disponibilité du charbon de bois et son bas prix et par une amélioration certaine des propriétés mécaniques qui peut s'approcher de certains composites à matrice fragile renforcés par des renforts à base de carbone et qui sont classés comme composites à grande diffusion.

Le charbon de bois utilisé est d'origine locale et sa préparation est effectuée suivant les procédés normaux qui seront expliqués ultérieurement.

Le but de notre travail est donc de remédier à la fragilité de la résine phénolique par l'utilisation d'un renfort sous forme de fibres ou de particules afin de la renforcer et d'améliorer ses propriétés mécaniques. L'ensemble résine-renfort constitue ce qu'on appelle composite. Un matériau composite ou composite est constitué par l'assemblage de deux matériaux de nature différente dont les propriétés mécaniques sont supérieures à celles des deux matériaux pris séparément.

Fig.1. Comparaison propriétés mécaniques entre matériaux composites et matériaux métalliques.[11]



CHAPITRE I

Etude des composites

I.1. Définition :

Les matériaux composites sont des arrangements de fibres (continues ou non) d'un matériau résistant appelé renfort, qui sont noyées dans une matrice dont la résistance mécanique est plus faible. La matrice conserve leur disposition géométrique aux fibres et leur transmet les sollicitations auxquelles est soumise la pièce. Le matériau obtenu est très hétérogène et très fortement anisotrope. [1]

Un matériau composite est donc constitué d'une matrice et d'un renfort constitué de fibres. En général on peut dire qu'un composite est constitué d'une ou plusieurs phases discontinues réparties dans une phase continue. La phase discontinue est plus dure avec des propriétés mécaniques élevées par rapport à la phase continue. La phase continue est appelée matrice et la phase discontinue est appelée le renfort. [1]

Une matrice est constituée d'une résine (polyesters, époxydes....) et de charges qui améliorent les caractéristiques de la résine et diminuent le coût de production. L'ensemble résine-charge se comporte comme un matériau homogène. En dehors de la résine et des charges, la matrice peut contenir certaines impuretés qui peuvent influencer les propriétés mécaniques des composites. [1]

Le renfort sont des fibres constituées par plusieurs milliers de filaments de diamètre 5 à 15 μ . Ce qui permet le traitement sur machines textiles. On distingue les fibres courtes de quelques cm ou fractions de mm. Ce sont les feutres, les mats et les fibres courtes injectées. On a aussi les fibres longues qui sont coupées au moment de la fabrication du composite, utilisées telles quelles ou bien tissées. [1]

I.2. Classification :

Introduction.

Un matériau composite est constitué d'une ou plusieurs phases discontinues réparties dans une phase continue. La phase continue est plus dure avec des propriétés mécaniques élevées. La phase continue constitue la matrice et la phase discontinue, le renfort. On peut rencontrer des exceptions, tel le cas des polymères modifiés par des élastomères, pour lesquels une matrice polymère rigide est chargée avec des particules élastomères. Pour ce type de matériau, les caractéristiques statiques du

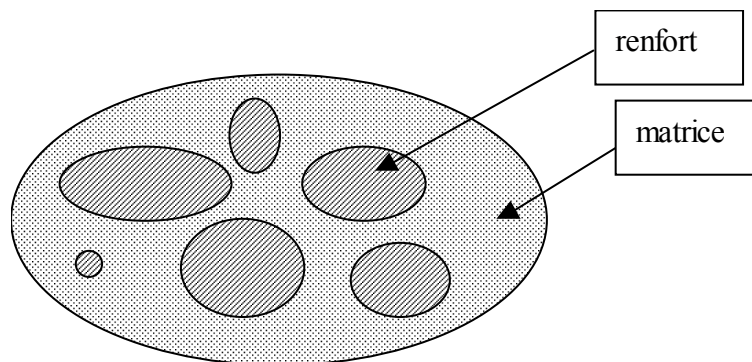
polymère (module de Young, contrainte à la rupture...) ne sont pas modifiées par l'adjonction de particules élastomères alors que les caractéristiques aux chocs sont améliorées.

1 Classification générale.

Un matériau composite est généralement défini par la nature et les propriétés de ses composants. Les propriétés des matériaux composites dépendent des propriétés des matériaux constitutifs, de leur distribution géométrique et de leurs interactions. Il faut donc connaître la nature des constituants, la géométrie des renforts et sa distribution, ainsi que la nature de l'interface matrice-renfort pour décrire un matériau composite.

La géométrie du renfort c'est sa forme et sa taille. Par ailleurs la concentration du renfort est mesurée par la fraction volumique ou la fraction massique. Pour une concentration donnée, la distribution du renfort est importante : ainsi une distribution uniforme assure l'homogénéité du matériau. Dans le cas où le matériau est constitué de fibres, alors l'orientation des fibres détermine l'anisotropie du matériau. [1]

Fig.2. Matériau composite



2. Classification selon la forme des composants.

Selon cette classification, on distingue en général deux formes de composites, les composites à fibres et les composites à particules.

2.1 Composites à fibres.

Dans un tel matériau le renfort se présente sous forme de fibres. On peut utiliser des fibres continues ou discontinues (coupées, courtes...). L'orientation des fibres nous permet d'obtenir des composites anisotropes ou isotropes dans un plan. Ainsi on peut moduler les propriétés mécaniques et physiques en jouant sur la nature, la proportion et l'orientation des fibres.

2.2 Composites à particules.

On a un composite à particules lorsque le renfort se présente sous forme de particules. Les particules améliorent les propriétés telles que la rigidité, la tenue à la température, la résistance à l'abrasion, la diminution du retrait...

3. Classification selon la nature des constituants.

Les matériaux composites sont classés en composites à matrice organique, métallique ou minérale.

3.1 Composites à matrice organique.

C'est des composites à base de résines et de charges et qui diffèrent selon la nature du renfort. On distingue donc les composites à matrice organique avec des fibres minérales (verre, carbone...), des composites à matrice organique avec des fibres organiques (kevlar, polyamides...) et des composites à matrice organiques renforcés par des fibres métalliques (bore, aluminium...).

Ces composites sont utilisés dans des domaines de température ne dépassant pas 200 à 300°C. [9],[1]

3.2 Composites à matrice métallique (alliages légers de Mg, Al, Ti...).

Dans ce cas, on distingue des composites à matrice métallique avec des fibres minérales (carbone, carbure de silicium), des fibres métalliques (bore) ou des fibres métallo-minérales (fibres de bore revêtues de carbure de silicium :BorSiC).

3.3 Composites à matrice minérale (céramique).

On distingue les composites à matrice minérale avec des fibres métalliques (bore), avec des particules métalliques (cermets) et avec des particules minérales (carbure, nitrures...).

Les composites à matrice métallique ou minérale sont utilisés au-delà de 600°C (matrice métallique) et jusqu'à 1000°C (matrice céramique).

I.3 Composites à base de carbone.

I.3.1. Le matériau carbone.

1. Définition.

C'est le sixième élément de la classification périodique avec un poids atomique égal à 12. Il est présent dans la croûte terrestre à raison de 1/1000, mais joue un rôle qualitatif essentiel. Il forme la trame de toutes les molécules qui constitue la matière vivante. Il se trouve dans la nature sous forme combinée : carbonates (roches), gaz carbonique (air). On le trouve dans le pétrole, dans la houille (<90%), le gaz naturel et à l'état élémentaire sous forme de graphite et de diamant. Dans le charbon sa teneur varie de 60 à 85%, et dans l'antracite sa teneur atteint 90%.

Le diamant transparent et isolant est le plus dur des minéraux. Le graphite opaque et bon conducteur, figure parmi les plus tendre des éléments. [2]

Dans le diamant les atomes de carbone sont reliés entre eux par de fortes liaisons covalentes. Ils occupent 1 centre et le sommet d'un tétraèdre. C'est un matériau dense ($d=3,5$), extrêmement dur et peu réactif.

Dans le graphite les atomes de carbone sont organisés en plans parallèles. Les atomes forment dans un même plan un réseau dont le motif de répétition est hexagonal. La liaison entre les atomes de carbone situés dans les plans parallèles est faible (Van der Waals). On a un clivage facile dans la direction parallèle aux plans. Ces derniers peuvent se déplacer les uns par rapport aux autres avec une faible dépense d'énergie. Ceci est dû, à ce que dans le cristal de graphite, chaque atome de carbone est lié très solidement avec les trois atomes les plus proches dans le même

plan, tandis que sa liaison avec le quatrième atome dans le plan parallèle est faible.

Tableau .I. Matériaux composites. [5]

Composites	Constituants	Domaine/Applicati on
1.Composites à matrice organique Papier, carton Panneaux de particules Panneaux de fibres Toiles enduites Matériaux d'étanchéité Pneumatiques Plastiques renforcés Stratifiés	Résines/charges/fibres cellulosiques Résines/copeaux de bois Résines /fibres de bois Résines souples /tissus Elastomères/bitumes/textiles Caoutchouc/toile/acier Résines /microsphères Résines/charges/fibres(verre, C...)	Imprimerie/emballage Menuiserie Bâtiment Sport, bâtiment Toiture, terrasse Automobile Domaines multiples -
2.Composites à matrice minérale Béton Composites carbone/carbone Composites céramiques	Ciment/sable/granulats Carbone/fibres de carbone Céramiques/fibres de céramique	Génie civil Aviation, espace... Pièces thermomécan.
3.Composites à matrice métallique	Aluminium/fibres de bore Aluminium/fibres de carbone	Espace

2. Obtention du carbone.

On peut utiliser divers procédés pour obtenir du carbone. Par contre le graphite est trouvé à l'état natif.

2.1 Pyrolyse, cokéfaction et carbonisation.

La pyrolyse est la décomposition thermique des houilles, du pétrole, des hydrocarbures, des polymères, des brais, c'est à dire en général des substances organiques. La pyrolyse effectuée à haute température ($\cong 1000^{\circ}\text{C}$), soit la calcination, et en phase gazeuse conduit au carbone très divisé (noirs de carbone, dépôts compacts : les pyrocarbones). [2]

En phase condensée (solide ou liquide), la pyrolyse produit des cokes ou des charbons, selon qu'elle s'effectue avec ou sans ramollissement et passage par un état liquide. S'il y a ramollissement l'opération est appelée cokéfaction, qui conduit au coke et au produits carbonés cuits à 1000°C . Dans le cas contraire, l'opération est appelée carbonisation qui conduit au charbons de bois, aux charbons actifs ou encore au carbone vitreux et aux fibres de carbone.

En général la pyrolyse s'effectue selon deux procédés :

- Par élévation progressive de la température (1000°C). Ce processus appelé cokéfaction ou carbonisation est dit de basse température.
- Par traitement direct à haute température ($>1000^{\circ}\text{C}$). On obtient ainsi des noirs de carbone et du pyrocarbone.

Les phénomènes qui se passent lors du processus à basse température sont la constitution de radicaux libres par rupture des liaisons au niveau des sites moléculaires les plus actifs. Les radicaux libres interagissent et conduisent à des structures intermédiaires stables. Enfin il y a aromatisation, polymérisation et élimination de l'hydrogène (à 900°C le nombre d'atomes d'hydrogène est seulement de 3% par rapport au nombre d'atomes de carbone). [2],[6]

2.2 La mésophase.

Les molécules aromatiques polycondensées formées à partir de l'interaction des radicaux libres se rassemblent pour constituer des lamelles aromatiques planes. L'accroissement de masse moléculaire entraîne une attraction entre lamelles. Ces dernières s'empilent en couches parallèles et forment des microsphères qui sont des cristaux liquides très anisotropes. Ces sphères anisotropes constituent une phase séparée dans le milieu liquide isotrope. Cette phase est appelée

mésophage. Enfin les sphères de mésophage vont croître et se rassembler par coalescence.

L'important est de savoir si l'orientation des lamelles originelles pourra être étendue ou non à l'échelle macroscopique. Si oui, on aura un carbone anisotrope dont la structure organisée en plans parallèles induira facilement la graphitisation. On obtient ainsi des coques (durant la pyrolyse) très anisotropes qui sont d'un grand intérêt pour la production d'électrode très performant pour fours à arc. [2]

La mésophage est également à la base des fibres de carbone à haut module d'élasticité.

2.3 Graphitisation.

Si on augmente la température au-delà de 2000°C, on a la phase de graphitisation au cours de laquelle les cristallites croissent et se réorganisent. L'opération de traitement thermique correspondante est la graphitisation où on obtient le graphite polycristallin.

Ainsi la graphitisation c'est l'évolution des carbones vers la structure tridimensionnelle du graphite et la graphitisation est l'opération de traitement thermique à haute température.

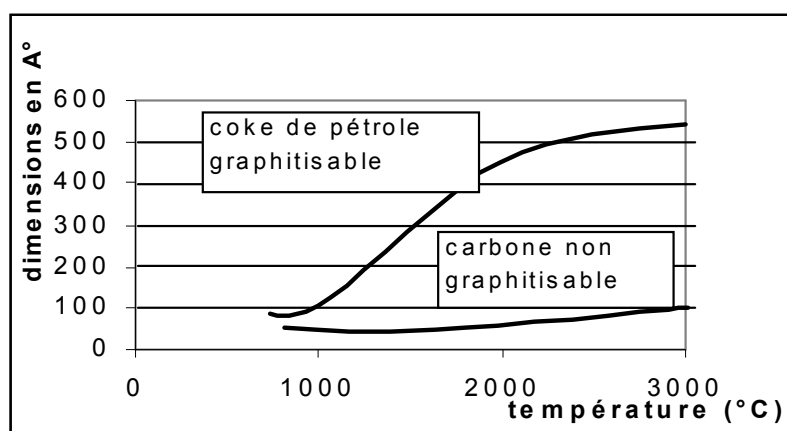
Pendant la pyrolyse, dans les lamelles aromatiques, les atomes de carbone sont disposés selon le motif hexagonal, et suivant le cas, constitueront ou non des empilements conduisant à la formation de cristallites. Les cristallites n'ont que quelques dizaines d'angströms de longueur avant graphitisation. Enfin, la distance entre les plans parallèles y est supérieure à celle du monocristal. De même que l'organisation des feuillets graphitiques autour de l'axe perpendiculaire laisse à désirer. Par ailleurs la planéité et le parallélisme des feuillets peuvent être plus qu'approximatifs et des lacunes peuvent exister entre les feuillets. C'est pourquoi on utilise le procédé de graphitisation. [7],[2]

La graphitisation va permettre la réparation des défauts, la croissance des cristallites, la diminution des distances entre plans et l'organisation tridimensionnelle de ceux-ci. Cette évolution est sensible dès 2000°C pour les carbones graphitisables, mais intervient pour l'essentiel entre 2500 et 3000°C. La qualité de la transformation dépend de la température atteinte et surtout de la pré-orientation des cristallites conférée au carbone de départ par la pyrolyse. [2]

3. Carbone amorphe.

On dit qu'un carbone est graphitisable lorsque les cristallites formées au cours de la pyrolyse (à partir de la mésophase), ont la même orientation et croissent facilement avec une organisation tridimensionnelle la plus proche du monocristal. Les défauts disparaîtront au cours du traitement de graphitisation, ainsi qu'aura lieu la croissance des cristallites (quelques milliers d'angströms à 3000°C).

Fig.3. Croissance des cristallites en fonction de la température de traitement. [2]



Pour les carbones non graphitisables et qui résulte d'une carbonisation sans passage par l'état liquide et donc sans formation de mésophase, l'évolution des lamelles vers la formation de cristallites et donc vers un empilement de lamelles restera limitée. La distance est supérieure par rapport au carbone graphitisé et au graphite. Grâce au traitement thermique (2500 à 3000°C), on a une évolution des propriétés, mais assez limitée.

En général, les carbones non graphitisables ne sont pas des carbones amorphes, car on retrouve toujours la répétition du motif hexagonal de la structure du graphite. Le carbone amorphe peut être utilisé pour désigner les produits n'ayant subi qu'une cuisson aux environs de 1000°C et n'ayant donc pas été graphités.

4. Propriétés du carbone.

Les monocristaux tirés à partir du graphite naturel ont une longueur de 1cm environ et une épaisseur de 1mm. Il est donc difficile d'obtenir un monocristal de dimension importante. Par ailleurs, le graphite synthétique (graphite obtenu par décomposition de certains carbures métalliques) est quant à lui toujours poly cristallin. Pour cela il est difficile de mesurer les propriétés du graphite parfait. Mais heureusement, le graphite pyrolytique hautement orienté (GPHO), a des propriétés proche du graphite parfait. Il est obtenu en comprimant du pyrographite à très haute température (> 3000°C) perpendiculairement au plan de dépôt.

Pour citer les principales caractéristiques du graphite, on peut dire qu'il est le plus anisotrope des solides, ces caractéristiques mécaniques sont très élevées dans la direction parallèle aux plans (supérieures à celles des métaux), mais faibles dans la direction perpendiculaire. Le carbone est l'élément le plus réfractaire, sa fusion n'intervient qu'à 3800°C. C'est un bon conducteur thermique, qui diminue quand la température augmente, et sa conductibilité électrique est celle d'un semi-métal. On peut dire aussi qu'il a un faible coefficient de dilatation et qu'il chimiquement très stable. Dans l'air son oxydation ne commence qu'à 500°C.

Cependant, il peut donner avec certains réactifs, des composés d'insertion (insertion entre deux feuillets graphitiques) et réagit à haute température avec les métaux pour donner des carbures métalliques.

Tableau.II. Propriétés des différentes formes du matériau carbone.

[2]

Propriétés	Souple	Vitreux	C. cuit	Gr. filé	Gr. Iso.	Fibre	Gr. Pyro	GPH O
Densité (g/cm ³)	1,1	1,5	1,6	1,7	1,75	1,8	2	2,26
R à la traction (Mpa)	4	100	9	12	25	3000	190	
Module d'élasticité (Gpa)		25	11	10	12	500	350	1000
Résistivité(milliohm/cm)	1 50*	5	5	0,8	1,5	0,8	0,5	0,02 40*
Conductibilité thermique (W/cm ² .°C)	70 2*	4	7	90	70	25	300	950 3,6*
Coef. dilatation(10 ⁻⁶ /°C)	0 25*	3	2,5	1,5	3	0	0,5	-1 25*
Perméabilité (cm ² /s)	10 ⁻⁵	10 ⁻¹¹	10	10	10 ⁻¹		10 ⁻¹²	10 ⁻⁵
Dureté	25	100	75	30	50			

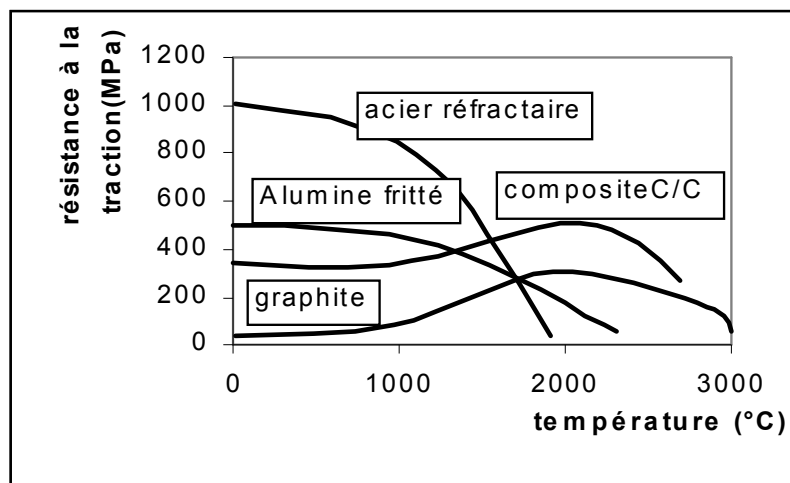
Ces valeurs sont mesurées parallèlement à la direction préférentielle d'orientation des feuillets graphitiques.

Valeurs mesurées perpendiculairement aux feuillets graphitiques.

Le carbone vitreux s'obtient par la carbonisation des polymères telles que les résines thermodurcissables. Les fines paillettes qui constitue le graphite expansé sont autoagglomérables pour donner une feuille

souple de graphite pur. Par chauffage des complexes obtenus par insertion du graphite naturel, on obtient une augmentation du volume, soit du graphite expansé

Fig.4. Résistance à la traction en fonction de la température. [2]



I.3.2 Les composites renforcés par des fibres en carbone

Les fibres de carbone jouent un grand rôle dans le renforcement des composites à haute performance et leur permet un grand développement. Les propriétés telles que la résistance à la rupture, la rigidité, la résistance à la fatigue sont supérieures à celles des aciers et des alliages légers. Leur densité est de deux fois plus faible que celle de l'acier et des alliages légers.

La fragilité des céramiques monolithiques ou des verres limite leur développement pour la réalisation de structures devant résister aux chocs ou à des contraintes élevées. Leur renfort avec des fibres de carbone permet d'élever leur tenue à température élevée et à la corrosion, tout en leur conférant une résistance à la propagation des fissures. La résistance des métaux, leur résistance à la fatigue sont améliorées par leur renfort avec des fibres de carbone.

Les composites carbone-carbone ont beaucoup plus d'applications par rapport aux composites à matrice métallique ou céramique. C'est le

seul matériaux qui conserve ses caractéristiques au-delà de 1500°C. En outre ses propriétés continuent à augmenter jusqu'à 2500°C. C'est le matériau qui répond le mieux aux conditions extrêmes d'utilisation.

Les composites carbone-carbone combinent les avantages d'un matériau 100% carbone avec la résistance et la rigidité exceptionnelle que lui confère la microstructure des fibres.

Tableau. III . : résistance à la rupture en traction

Désignation	Massifs (Mpa)	Renforcé par des fibres (Mpa)
Verre	60	700
Alliages légers	500	1050
Cupro-chrome	380	1500
Alliages de Pb pour coussinets	70	800

1.4. Mise en oeuvre des composites

Ce n'est qu'après la dernière phase de la fabrication, c'est à dire le durcissement de la matrice que le mélange renfort/résine devient un matériau composite.

La matrice résineuse doit-être polymérisée. Un exemple de polymérisation d'une résine polyester c'est la copolymérisation d'un monomère, la résine passe de l'état liquide à l'état solide. Ce phénomène est le durcissement qui est activé soit par un produit chimique « accélérateur » ou durcisseur, soit par la chaleur.

1. Le formage par moulage.

Le formage par moulage consiste en une suite d'opérations dont le but est la fabrication de pièces en composite. Les caractéristiques de ces pièces vont dépendre de la nature de la résine et du renfort.

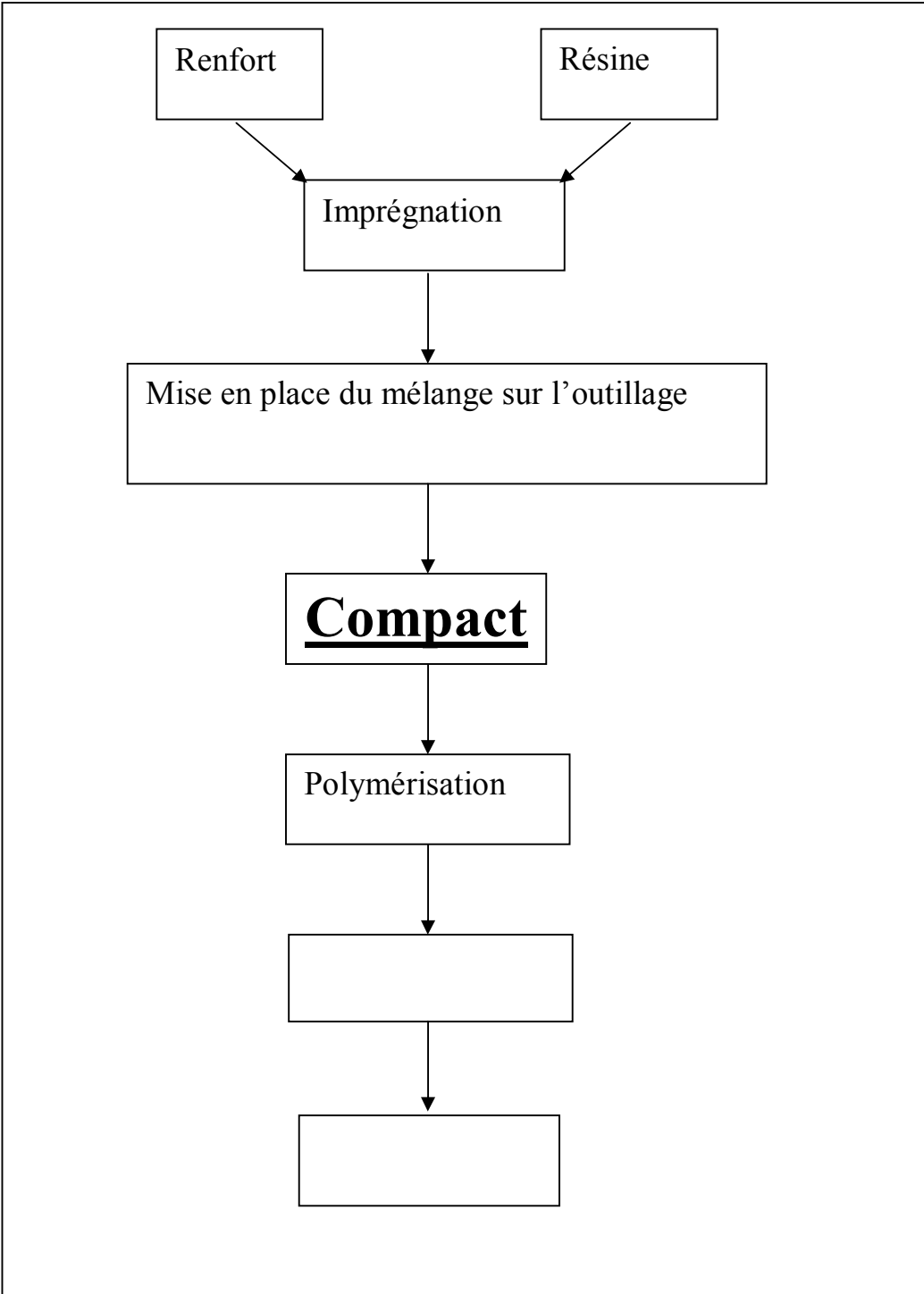
Ce procédé consiste tout d'abord à mélanger la résine et le renfort. Cette opération est appelée imprégnation ou mélange. Le mélange ainsi préparé subit ensuite le compactage dans des moules appropriés. Enfin on procède à la polymérisation et au démoulage. La pièce ainsi fabriquée est soumise aux différentes opérations de finissage.

On distingue plusieurs genres de procédés de formage par moulage suivant la nature des pièces, l'importance des séries et le prix de revient. Les formes et les moules peuvent être en métal, en bois, en résines, en plâtre... [7]

Moulage au contact.

Dans ce cas le moule est « ouvert ». Les couches de renfort sont enduites de résine (avec accélérateur). Le compactage se fait manuellement au rouleau (élimination de l'air restante). La durée de durcissement dépend du dosage d'accélérateur et peut être de quelques minutes à quelques heures. On peut obtenir des pièces de grandes dimensions (2 à 4 pièces/jour et /moule).

Fig.5. Opérations du formage par moulage. [1]



Moulage poinçon-matrice.

Dans ce cas un contre-moule ferme le moule après le dépôt du mélange renfort/matrice. Ensuite on effectue un serrage mécanique (1 à 2 bars). La polymérisation se fait à froid ou à chaud (étuve ou résistance chauffante). Ce procédé est utilisé pour les moyennes séries (jusqu'à 200 avec chauffage).

Moulage sous-vide.

On utilise un moule ouvert comme dans le cas du moulage au contact. Sur ce moule on dispose des couches de renfort imprégné et les âmes de remplissage lorsqu'il s'agit de matériaux sandwiches. Ensuite on couvre le tout avec une feuille de plastique souple, en-dessous de laquelle on fait le vide. Ainsi on a compactage, élimination des bulles d'air et fluage de l'excédent de résine absorbé par un tissu de pompage. L'ensemble est soumis ensuite à polymérisation qui s'effectue soit en étuve soit en autoclave avec surpression (7 bars dans le cas du carbone/époxyde pour avoir une meilleure résistance mécanique) à chaud ou par bombardement d'électrons ou de rayons X.

Ce procédé est utilisé pour des éléments de structure aéronautiques, avec des cadences de quelques pièces/jour.

Moulage par injection de résine.

On utilise un moule et un contre moule comme précédemment. Entre les deux on dispose le renfort (mats, tissus). La résine est injectée (résine polyester ou phénolique). Dans ce cas la pression de moulage est faible. Par ce procédé on peut produire jusqu'à 30 pièces/jour. Il est utilisé pour des pièces de carrosserie automobile.

Moulage par injection de pré imprégné.

Ce procédé permet une automatisation du cycle de fabrication. La production peut atteindre jusqu'à 300pièces/jour. Ce procédé utilise les résines thermodurcissables et les résines thermoformables.

- résines thermodurcissables

Ce genre de résines est appliqué aux pièces de carrosserie automobile.

- résines thermoformables

Ce procédé est appliqué aux pièces mécaniques à tenue en température.

Moulage par injection de mousse

Ce procédé permet l'obtention de pièces de mousse de polyuréthane renforcées par des fibres de verre de relativement de grandes dimensions. Ces pièces ont une bonne stabilité dans le temps, un bon état de surface et ont une résistance mécanique et thermique satisfaisant

Moulage de pièces de révolution.

Le moulage de pièces de révolution comprend deux procédés : la centrifugation et l'enroulement filamentaire.

- la centrifugation.

Ce procédé est utilisé pour la fabrication des tubes. La résine est répartie d'une façon homogène et les états de surface internes et externes du tube sont assez soignés. Le moule limite la longueur du tube. Le démoulage se fait par retrait des résines polyesters. On consomme jusqu'à 500 kg de composite/jour.

- L'enroulement filamentaire.

D'après le schéma suivant, on peut prévoir une chaîne de fabrication en continu et obtenir ainsi des tubes de longueur assez importante avec des cadences jusqu'à 500kg de composite/jour.

Ce procédé est utilisé pour la fabrication de pièces telles que les enveloppes de fusées, de torpilles, de tubes pour le forage pétrolier...

2 Autres procédés de moulage.

2.1 Formage de profilés.

La fabrication de la pièce se fait par pultrusion. Par ce procédé on peut obtenir des profilés ouverts ou fermés en continu. Les caractéristiques mécaniques peuvent être importante dans le cas de l'utilisation d'une plus grande proportion de fibres. La production peut atteindre 0,5 à 3m/mn.

2.2 Formage par estampage.

Ce procédé est utilisé seulement pour les composites à matrice thermoplastique. On utilise des plaques préformées et préchauffées qui sont estampées puis refroidies

I.5 . Domaines d'application des composites

Le domaine d'application des composites est très large. On peut citer les domaines électroniques, électriques,, travaux publics, bâtiments, transports routiers, transports maritimes, ferroviaires, aériens, spatiaux...

Les composites concurrencent d'autres matériaux traditionnels tels que les aciers, les alliages non ferreux dans leurs domaines d'applications. Ceci est dû surtout aux principales caractéristiques des pièces composites qui sont le gain de masse (propriété importante surtout dans le domaine de l'aviation), la bonne tenue en fatigue qui permet l'accroissement de la durée de service et donc l'économie sur l'amortissement et enfin l'absence de corrosion qui est une propriété importante pour des pièces travaillant dans des milieux agressifs.

En outre la substitution de la solution composite à la solution classique permet l'amélioration en prix et surtout en performance.

Dans l'industrie aérospatiale, les composites thermodurcissables renforcés par des fibres sont utilisés à cause de leurs propriétés mécaniques, de leur résistance à la fatigue, à la corrosion et à leur poids faible. Ils sont utilisés comme trémies de stockage, planchers des avions civils et radômes. L'industrie chimique les utilise comme réservoirs pour le stockage de fluides tels que l'essence ou le gasoil. Ces réservoirs sont généralement enterrés sous terre où l'eau peut endommager les réservoirs en métal.

Grâce à leur longue durée de service, les composites sont utilisés pour la construction (bâtiments), car le composite montre une bonne résistance aux intempéries. On essaye actuellement de concevoir des ponts en composites polymériques afin de réduire les problèmes de corrosion pervers de l'acier et des membres en béton renforcés.

L'importance des composites est aussi devenue crucial dans le domaine de l'automobile, car le poids des véhicules augmente de plus en plus et dépasse dans certains cas presque de 40% le poids pour lequel les ponts ont été construit.

Plus particulièrement les composites à renfort fibres de carbone, de par leurs caractéristiques, se retrouvent dans des applications variées.

Tableau .IV. : caractéristiques et applications des fibres de carbone.[11]

Caractéristiques	Applications
Propriétés mécaniques élevées	Avions/aérospatiale,sports/loisirs
Faible expansion thermique	Satellite spatial,télescope radio Instruments de précision
Résistance à la fatigue élevée	Pale d'hélicoptère
Amortissement élevé des vibrations	Haut parleur
Stabilité thermique élevée	Isolant thermique, sabot de frein
Résistance à la corrosion élevée	Emballage, filtre
Conductivité électrique élevée	électrode
Compatibilité avec le corps humain	Os artificiel, ligament artificiel
Transmission de rayons X élevée	Equipement rayon X

CHAPITRE II

Renforcement des matériaux composites

II.1 Classification des renforts.

Introduction :

Le but des matériaux de renfort c'est d'améliorer ou de conférer aux composites des caractéristiques mécaniques (rigidité, résistance à la rupture, dureté...), et des propriétés physiques (tenue en température, tenue au feu, résistance à l'abrasion, propriétés électriques...)

Les caractéristiques pour les renforts sont la masse volumique faible, une bonne compatibilité avec les résines, une facilité de mise en œuvre, de hautes propriétés mécaniques et un faible coût.

Les renforts peuvent être d'origine minérale, végétale, artificielle, synthétique et se présenter sous forme de fibres, de particules ou formes dérivées. Ils constituent une fraction volumique du matériau composite comprise entre 0,3 et 0,7. [5]

Les renforts de fibres se présentent sous diverses formes (linéique, tissus surfaciques, multidirectionnelles). des fibres courtes particulières : les whiskers, qui ont de hautes caractéristiques mécaniques sont également développées.

II.1.1. Les fibres.

1.Classification des fibres d'après leurs formes :

1.1.Formes linéiques

Les fibres ont un diamètre de quelques microns et sont réunis en fils ou en mèches de différentes formes.. La fibre unitaire est appelée filament unitaire ou mono filament. Ces mono filaments sont réunis en fils ou mèches. Les fils continus ou discontinus sont caractérisés par leur masse linéique ou titre qui dépend du diamètre et du nombre de mono filaments

L'unité de masse linéique est le tex ($1\text{tex} = 1\text{g/km}$), soit une masse d'un fil de longueur 1000m ou bien $1\text{tex} = 10^{-6}\text{ kg/m}$ (S.I). [5]

1.2. Formes surfaciques :

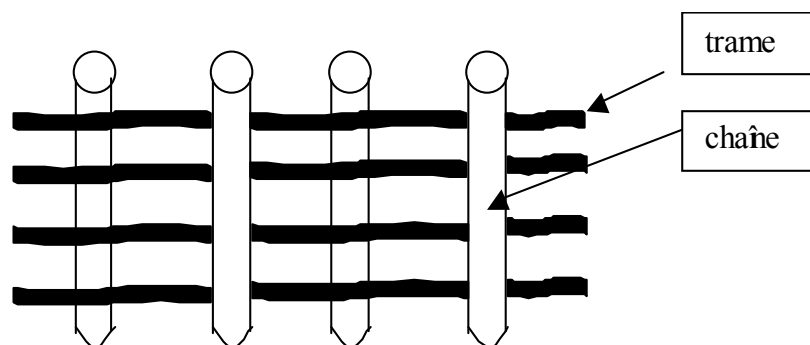
Les fils peuvent être utilisés pour réaliser des formes surfaciques diverses : mats, tissus ou rubans, développés surtout dans le cas des fibres de verre.

-Les mats : Les mats sont des nappes de fils continus ou discontinus, disposés dans un plan sans orientation préférentielle. Ils sont maintenus ensemble par un liant soluble ou non dans les résines, suivant la mise en œuvre. L'absence d'orientation préférentielle des fibres conduit à une isotropie des propriétés mécaniques du mat dans son plan.

On distingue les mats à fils coupés peu déformables et les mats à fils continus qui permettent d'obtenir des « emboutis » profonds par un allongement régulier du mat dans toutes les directions.

-Les tissus et les rubans : C'est un ensemble surfacique de fils et de mèches réalisé sur un métier à tisser. Ces tissus sont constitués d'une chaîne (ensemble de fils parallèles répartis dans un plan suivant la longueur du tissu) et d'une trame (ensemble de fils s'entrecroisant avec les fils de chaîne).

Fig.6. Trame et chaîne [5]



Les tissus diffèrent par le type de fils utilisé (fils simples, mèches...), donc par la masse linéique des fils et par le mode d'entrecroisement (armure) des fils de chaîne et des fils de trame.

On distingue plusieurs genres d'armure :

-Toiles et taffetas : C'est des fils de chaîne et trame s'entrecroisant alternativement, conduisant à un tissu très plat stable et peu déformable.

-Satin : Le fils de trame n'entrecroise pas tous les fils de chaîne

-Sergé : Il est assez proche du satin, le fils de trame n'entrecroise qu'un fil de chaîne sur trois, quatre ou cinq et passant sur les autres fils de chaîne

-Tissu haut module : Deux nappes de fils sont superposées sans entrecroisement des fils et réunies par une chaîne et une trame de fils fins n'intervenant pas dans les performances mécaniques du tissu.

-Tissus à armure unidirectionnelle : Les fils parallèles constituant soit la chaîne, soit la trame, sont réunis par un fil fin respectivement en trame ou en chaîne et n'interviennent pas dans les performances du tissu.

Les performances mécaniques des divers tissus dépendent : du type de fils constituant le tissu (verre, carbone...), de l'armure (les armures unidirectionnelles et à haut module donnent les meilleures performances ; les armures satin et sergé ont des performances supérieures à celles de l'armure toile), de la contexture par le taux de confort global et selon chacun des directions chaîne et trame du tissu.

1.3. Structures tissées multidirectionnelles

-Tresses et préformes : On les réalise par tissage cylindrique ou conique d'un tissu tubulaire. Les fils s'entrecroisent en hélice dont la variation du pas permet d'ajuster la tresse à la forme qu'elle doit recouvrir. Il est aussi possible de réaliser une pièce de révolution ayant un diamètre variable le long de son axe.

Par ce procédé on peut réaliser divers tissus obtenus en forme de « chaussettes » conique, ogivale ou hémisphérique, utilisés pour satisfaire aux besoins de la construction aéronautique (cône de rentrée, tuyères...).

-Tissus multidirectionnels : Des tissages volumiques sont également utilisés et ils sont caractérisés par le nombre de directions de tissage : 3D, 4D.....

La structure la plus simple est celle du tissage 3D où les fils sont disposés suivant trois directions orthogonales.

2.Principales fibres :

Les fibres sont classées en plusieurs catégories : les fibres de verre, les fibres de carbone, les fibres céramiques, les fibres aramides...

2.1 Les fibres de verre :

Le verre sous forme massive est très fragile et possède une haute sensibilité à la fissuration, mais élaboré sous forme de fibres de faible diamètre (quelques dizaines de microns) il acquiert de bonnes propriétés mécaniques.

Les fibres sont fabriquées à partir d'un verre filable appelé verre textile à base de silice, d'alumine, de chaux, de magnésie...

Les fibres de verre, grâce à un bon rapport performance/prix, sont les plus utilisées dans les composites. Les caractéristiques générales des différents types de verre sont données dans le tableau 7.

Tableau .V. Différents types de verres filables. [1]

Types	Caractéristiques générales
E	A usage général, bonnes propriétés électriques
D	Hautes propriétés diélectriques
A	Haute teneur en alcalis
C	Bonne résistance chimique
R.S	Haute résistance mécanique

Les verres de type E constituent la presque totalité du tonnage du verre textile produit actuellement. Les autres représentent une faible quantité ($\approx 1\%$) et sont réservés à des applications spécifiques.

Le verre D est destiné à la construction du matériel électronique de télécommunication, en particulier les radômes. Le verre C est destiné aux couches superficielles exposées sur le plan chimique. Les verres R et S sont destinés aux structures à hautes performances mécaniques.

Le tableau 6 donne les compositions chimiques des verres E, D et R.

2.1.1.Elaboration des fibres de verre :

On élabore les fibres par fibrage du verre fondu à travers des filières, sortes de bacs en alliage Pt-Rh et percés à leur base d'orifice calibrées de 2mm de diamètre. Le verre fondu est maintenu dans les filières à 1250°C. la viscosité du verre permet un écoulement par gravitation à travers les orifices sous forme de fibres de quelques dixièmes de mm. A la sortie de la filière, le verre en phase plastique est étiré à grande vitesse et en même temps refroidi. Les

conditions de vitesse d'étirage et de refroidissement permettent d'obtenir soit des filaments continus soit des fibres discontinues de diamètre 5 à 15 μ .

On distingue deux procédés d'étirage :

-Etirage mécanique :

Les fibres sont étirées par un procédé mécanique à la sortie des filières. Puis les mono filaments sont assemblés parallèlement sous torsion, sous forme de fils de base appelés sillonnes et enroulés sur une bobine. Ces fils de base sont les plus utilisés.

-Etirage pneumatique :

Les fils de verre sont étirés par aspiration à travers un tambour perforé. Les fibres obtenues sont discontinues et de longueur de 5 à 80mm. Ces fibres sont assemblées parallèlement en un ruban appelé véranne qui ont un aspect pelucheux. [1]

2.1.2.Ensimage des fibres de verre :

Comme les filaments de verre issus de la filière ne peuvent pas être utilisés directement à cause de leur absence de cohésion entre eux, la sensibilité à l'abrasion et à l'attaque de l'eau, on procède donc à la sortie de la filière à une opération dite d'ensimage. Cette opération consiste à déposer à la surface des filaments un produit d'ensimage de composition complexe. Ceci a pour but d'établir une certaine cohésion entre les filaments et à donner une plus ou moins grande raideur aux fils (un fil destiné à être coupé doit être raide, un fil destiné au moulage ou tissage doit être souple), à protéger les filaments contre l'abrasion, à éviter l'apparition de charges électrostatiques, à faciliter l'imprégnation des filaments par la résine et enfin à favoriser la liaison verre-résine dont dépendent les performances mécaniques, le vieillissement, la corrosion et la sensibilité à l'humidité du composite. [1]

Tableau .VI. Compositions des verres E, D et R. [1]

Constituants	Composition en masse (%)		
	Verre E	Verre D	Verre S
Silice SiO ₂	53 à 54	73 à 74	60
Alumine Al ₂ O ₃	14 à 15,5	-	25
Chaux CaO	20 à 24	0,5 à 0,6	9
Magnésie MgO	-	-	6
Oxyde de Bore B ₂ O ₃	6,5 à 9	22 à 23	-
Fluor F	0 à 0,7	-	-
Oxyde de Fer Fe ₂ O ₃	< 1	0,1 à 0,2	-
Oxyde de Titane TiO ₂	< 1	0,1 à 0,2	-
Oxyde de Sodium Na ₂ O	< 1	1,3	-
Oxyde de Potassium K ₂ O	< 1	1,5	-

2.1.3. Propriétés mécaniques :

Les caractéristiques mécaniques de référence sont les caractéristiques mesurées sur mono filaments prélevés à la sortie de la filière.

Tableau. VII. Caractéristiques des verres de type E et R mesurées sur filaments

à la sortie de la filière. [5]

Caractéristiques		Verre E	Verre R
Masse volumique (kg/m ³)	ρ	2600	2550
Module de Young (GPa)	E	73	86
Contrainte à la rupture (Mpa)	σ	3400	4400
Allongement à la rupture (%)	ε	4,4	5,2
Coefficient de Poisson	ν	0,22	-

Tableau. VIII. Contraintes à la rupture mesurée sur mono filaments et de base (MPa). [5]

Désignations	Verre E	Verre R
Monofilament prélevé à la sortie de la filière	3400	4400
Monofilament prélevé sur fil silionne industriel	2000 à 2400	3600

Fil silionne industriel comportant un grand nombre de filaments	1200 à 1550	1700 à 2000
---	-------------------	-------------------

Tableau.IX. Caractéristiques à la rupture d'un fil silionne industriel déduites des caractéristiques mesurées sur un composite unidirectionnel résine époxyde/fil de verre [5]

Désignations	Verre E	Verre R
Contrainte à la rupture (MPa)	2400 à 2600	3000 à 3600
Allongement à la rupture (%)	3,4	4

A la suite du fibrage, les filaments de verre sont soumis à diverses sollicitations mécaniques (abrasion...), chimiques (humidité...), qui réduisent leurs caractéristiques mécaniques initiales.

Les fibres de verre conservent leurs propriétés mécaniques jusqu'à des températures assez élevées (200°C pour le verre E ; 250°C pour le verre R). Ces fibres sont donc bien adaptées pour le renforcement des résines à tenue thermique élevée. [5]

2.1.4. Produits industriels en verre textile.

Parmi les produits industriels en verre textile, on peut citer :

-Les fils de base : Ils sont caractérisés par la désignation du verre (E, R ...); par le type de fil (silionne C, veranne D); par le diamètre nominal des filaments et par la masse linéique du fil (tex).

-Les fibres broyées : C'est des fibres obtenues par broyage des fils de base.

-Les fils de base coupés : Ils sont obtenus par coupe des fils de base silionne dont la longueur varie de 3 à 50mm.

-Stratifil : (roving), qui sont obtenus par assemblage sans torsion des fils de base de silionne. Sa désignation indique soit la masse linéique,

soit le nombre des fils de base. On peut citer aussi le stratifil bouclé constitué de fils sillionnés bouclés, les mats à fils coupés, les mats à fils continus et les divers tissus.

2.2. Fibres de carbone.

On sait que les liaisons entre atomes de carbone de plans voisins sont faibles et donne au graphite une haute conductibilité thermique et électrique. Mais les liaisons entre atomes voisins d'un même plan sont fortes et donnent au graphite de hautes propriétés mécaniques dans la direction parallèle aux plans cristallographiques. Par ailleurs la masse volumique du graphite est faible ($< 2000\text{kg/m}^3$). Ceci conduit à des propriétés mécaniques spécifiques théoriques élevées.

Ces faits expliquent les nombreux développements des procédés d'élaboration des fibres de carbone les plus parfaites possible et dont la direction des plans cristallographiques soit le plus parallèle possible à l'axe des fibres. Dans la direction parallèle aux plans cristallographiques, l'étude théorique des liaisons prévoit un module de Young de 1200GPa et une résistance à la rupture de 20000MPa.

Les fibres industrielles n'atteignent toutefois pas les valeurs théoriques à cause des imperfections des structures cristallines obtenues. Mais les caractéristiques des fibres élaborées restent cependant élevées ($E = 650\text{GPa}$, $\sigma_{fu} = 4000\text{MPa}$). [5]

2.2.1.Elaboration des fibres de carbone :

Les fibres de carbone sont élaborées, soit à partir des fibres acryliques, soit à partir du précurseur brai.

2.2.1.1 à partir des fibres acryliques :

Les fibres de carbone sont élaborées à partir d'un polymère de base appelé « précurseur » sous forme de fibres orientées et réticulées (ex : fibres acryliques élaborées à partir du poly acrylonitrile PAN).

Le principe d'élaboration est de faire subir aux fibres acryliques, une décomposition thermique sans fusion des fibres, aboutissant à une graphitisation dans laquelle on retrouve la structure initiale des fibres. On utilise des mèches de filaments acryliques assemblées sans torsion. On

fait subir à ces mèches successivement une oxydation, une carbonisation, une graphitisation et un traitement de surface :

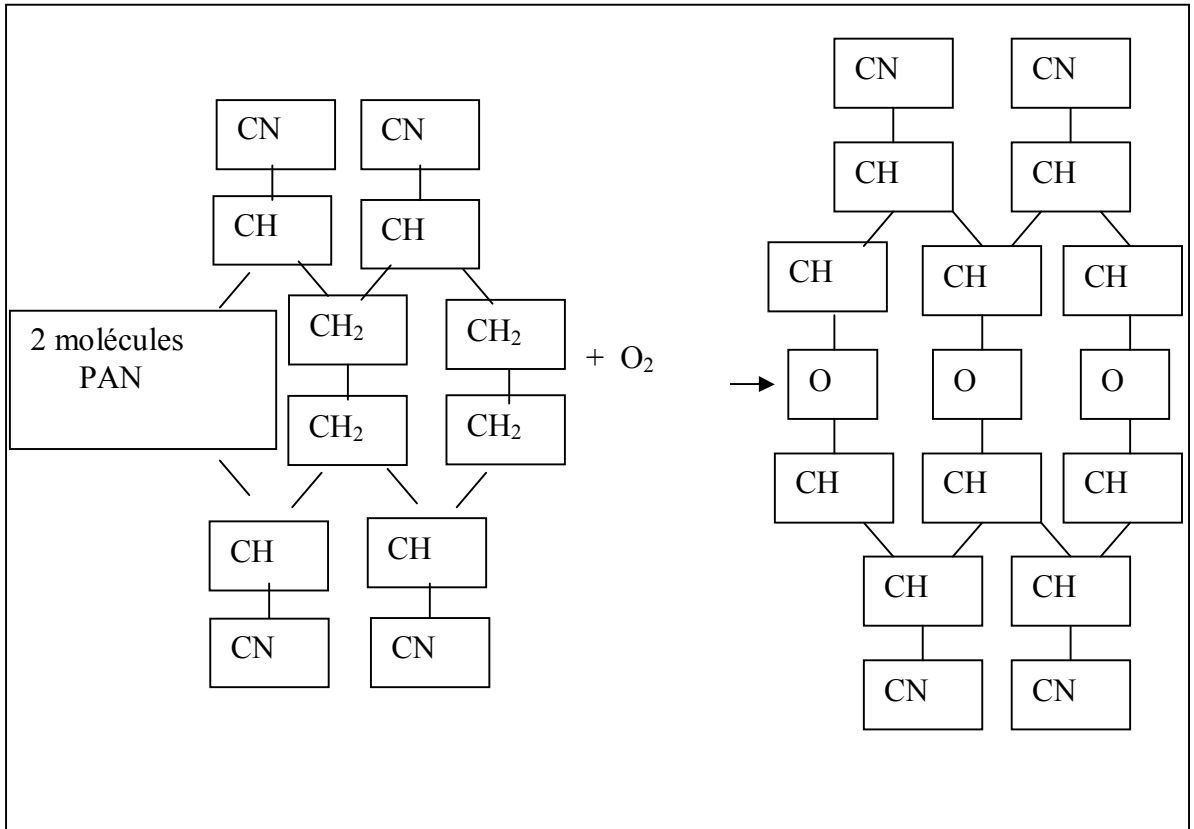
Oxydation : L'oxydation a pour but de supprimer artificiellement le point de fusion. Elle consiste à chauffer les fibres à 300°C en atmosphère d'oxygène. On a aussi une oxydation conduisant à une réticulation des chaînes moléculaire et la création d'un réseau tridimensionnel : (réaction chimique 1) [1]

Carbonisation : La carbonisation consiste à chauffer progressivement les fibres réticulées de 300°C à 1100°C en atmosphère inerte. On a alors élimination de l'eau et de l'acide cyanhydrique, seuls les carbones sont conservés dans la chaîne. (réaction chimique 2).

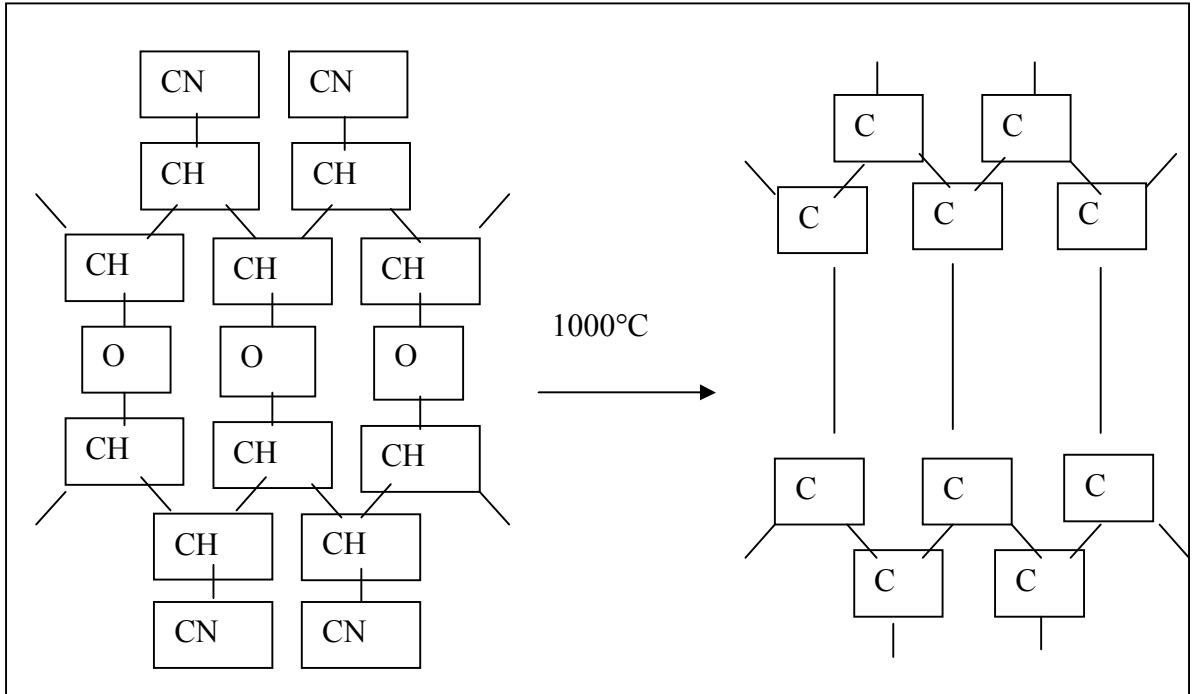
Les fibres obtenues ont de bonnes propriétés mécaniques et peuvent être utilisées après traitement de surface. Les fibres sont alors appelées fibres HR (haute résistance), ou fibres HT (haute ténacité).

Graphitisation : C'est une phase utilisée pour augmenter le module de Young. Elle consiste à effectuer la suite de la carbonisation, une pyrolyse des fibres en atmosphère inerte jusqu'à 2600°C et plus. On a ainsi une réorientation des réseaux hexagonaux de carbone suivant l'axe des fibres. Mais des défauts peuvent apparaître dans la structure qui diminuent la contrainte à la rupture. Suivant le taux de graphitisation, on peut obtenir des fibres HM (fibres à haut module), ou des fibres THM (fibres à très haut module).

Réaction chimique. 1. [5]



Réaction chimique.2. [5]



Traitement de surface : Il consiste en un traitement de surface par

L'oxydation ménagée en milieu acide (nitrique ou sulfurique). Cette étape augmente la rugosité des filaments ainsi que la nature des liaisons chimiques afin d'améliorer la liaison fibre/résine.

2.2.1.2. à partir du précurseur brai :

Dans ce procédé, le brai (résidu de raffinerie issu du pétrole ou de la houille) est chauffé à 350°C÷450°C pour obtenir une mésophase (intermédiaire entre liquide et cristal) de type nématique, puis filé, oxydé, carbonisé et enfin pyrolysé à des températures supérieures à 2000°C pour obtenir des fibres HM. [5]

Les avantages de ce procédé est un haut rendement massique de l'ordre de 80% (50% pour le procédé PAN), une vitesse de graphitisation élevée, une matière première bon marché.

2.2.2. Propriétés mécaniques :

Les fibres de carbone possèdent de très bonnes caractéristiques mécaniques, d'autant plus que leur masse volumique est faible ($< 2000\text{kg/m}^3$). Les fibres de carbone ont une bonne tenue en température, en atmosphère non oxydante ($\div 1500^\circ\text{C}$).

Les composites à base de carbone sont utilisés pour les disques de freins, les éléments de fours, dans les tuyères... Revêtus d'une couche protectrice anti-oxydante, ces composites trouvent des applications en atmosphère oxydante. [1]

Tableau. X. Caractéristiques des fibres de carbone comparées à celles des fibres de verre E. [5]

Caractéristiques	Verre E	Carbone HR	Carbone HM	Carbone THM	Carbone HM(brai)
Masse volumique (kg/m^3)	2600	1750	1810	1950	2000
Diamètre (μm)	-	8	8	8	12
Module de Young (GPa)	73	220	400	600	380
Contrainte à la rupture (MPa)	28	120	210	310	190
Contraintes spécifique (σ/ρ) (KN.m/kg)	3400	3000÷5000	2800	2000	2000÷2400

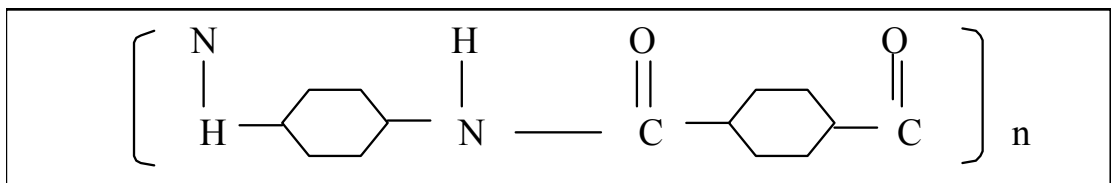
2.2.3. Produits industriels.

Le produit de base est le fil continu ou stratifil carbone constitué de monofilaments de carbone (de 500 jusqu'à 10000 filaments) assemblés sans torsion. Ces stratifils peuvent être utilisés directement pour les procédés de fabrication des composites par pultrusion ou par enroulement filamentaire. Les stratifils peuvent être également tissés pour obtenir des rubans, des tresses, des tissus unis ou multidirectionnels et des tissus hybrides (verre-carbone, kelvar-carbone). Ces diverses formes peuvent éventuellement être pré imprégnées.

Les stratifils peuvent également être coupés à des longueurs de quelques mm et utilisés pour l'élaboration de résines chargées.

2.3 Les fibres aramides .

Les fibres aramides à caractéristiques élevées sont connues sous le nom de « kevlar ». Les fibres aramides sont des fibres polyaramides ou polyamides aromatiques de synthèse dont la structure est constituée de noyaux benzéniques reliés par des groupes CO et HN : [5]



L'élaboration de ces fibres est effectuée par synthèse à basse température (-10°C), puis par filage en solution. Les fibres sont ensuite étirées et traitées thermiquement pour augmenter leur module d'élasticité

Sur fils multifilaments les propriétés sont faibles. Leur utilisation est limitée, car de tels matériaux composites ont une faible résistance (compression, flexion).

Les fibres aramides sont disponibles sous forme de stratifils, tissus, tresses et rubans. Elles remplacent les armatures d'acier dans les pneumatiques grâce à leur bonne résistance aux chocs.

Les fibres aramides sont aussi utilisées dans les blindages, les gilets pare-balles, dans les produits de protection thermique et aussi dans les articles de sport (skis, raquettes de tennis...).

2.4 Les fibres céramique.

Les fibres céramiques sont des fibres de matériaux réfractaires (carbures, borures, nitrures...) qui sont élaborées par dépôt chimiques en phase vapeur sur un fil support. Les fibres obtenues par ce procédé sont les fibres de bore, les fibres de bore - carbure de bore (B-B₄C), les fibres de carbure de silicium (SiC), les fibres de bore – carbure de silicium appelées BorSiC. [2]

Les fibres sont de gros filaments (\varnothing 100 μ m), formés d'une âme (fil support) en tungstène ou carbone (\varnothing 10 μ m) recouvert d'une couche de bore (40 μ m) et d'une couche de carbure de bore (4 μ m) : (c'est les fibres B-B₄C) ; d'une couche de carbure de silicium : (c'est les fibres SiC) ; d'une couche de bore et d'une couche d carbure de silicium : (c'est les fibres BorSiC.).

Leurs caractéristiques sont maintenues jusqu'à 500 à 1000°C. Les fibres SiC et BorSiC sont utilisées avec des matrices métalliques (Al...) ou céramiques de prix élevé, pour les aubes de compresseurs, les turbines... Les fibres de bore et BorSiC sont disponibles sous forme de fils continus (monofilaments parallèles), de rubans imprégnés pour enroulement filamentaire, de tissus unidirectionnels. Mais en général leur utilisation est limité à cause de leur prix de revient élevé.

Tableau XI. Caractéristiques mécaniques des monofilaments aramides.
[5)

Caractéristiques	Kevlar29	Kevlar49	Kevlar149
Masse volumique (kg/m ³)	1440	1450	1470
Diamètre (μ m)	12	12	12
Module de Young (GPa)	60	130	200
Module spécifique(E/ ρ)(MN.m/kg)	42	90	136
Contrainte à la rupture (MPa)	3000	3600	3000
Contrainte spécifique (KN.m/kg)	2080	2480	2040
Allongement à la rupture (%)	4	3	1,5

2.5. Les fibres synthétiques thermostables :

Les fibres synthétiques thermostables sont des fibres organiques obtenues par synthèse et qui conservent leurs caractéristiques à températures élevées. Elles sont associées à des résines thermostables pour des matériaux composites résistants à hautes températures.

Tableau .XII. Caractéristiques mécaniques des fibres B, SiC, BorSiC.
[5]

Caractéristiques	Bore	B + B ₄ C	SiC
Masse volumique (kg/m) (ρ)	2600	2600	3000
Diamètre (μm)	100 - 150	100 - 150	100 – 150
Module de Young (GPa) (E)	430	430	410
Module spécifique (MN.m/kg) (E/ ρ)	165	165	140
Contrainte à la rupture (MPa) (σ)	3800	4000	3900
Contrainte spécifique (KN.m/kg) (σ/ρ)	1480	1540	1300

Mais ces fibres ont des propriétés mécaniques plus faibles. Elles sont utilisées dans les isolants électriques et thermiques, les protecteurs thermiques (boucliers de missiles, cônes de rentrée des véhicules spatiaux...).

On distingue la fibre Kermel (fibre polyamide-imide) ; la fibre Nomex (fibre polyamide – aromatique voisine de la fibre Kevlar) ; la fibre Kynol (constituée de groupes phénoliques liés par des unités méthylène) ; la fibre PBI (fibre polybenzimidazole : groupes aromatiques cycliques) ; la fibre Apyeil (fibre polyure taphénylène téréphtalamide avec une structure proche de celle du Kevlar).

Tableau .XIII. Caractéristiques mécaniques des fibres synthétiques thermostables. [5]

Caractéristiques	Kermel	Nomex	Kynol	PBI	Apyeil
Masse volumique (kg/m ³)	1350	1380	1270	1430	1380
Module de Young (GPa)	7	16	4,5	6	17
Contrainte à la rupture (MPa)	470	670	280	500	660
Allongement à la rupture (%)	20	45	20 - 60	30	40

Pour le Kynol les caractéristiques mécaniques augmentent lorsque le diamètre diminue.

2.6. Autres fibres.

Il existe d'autres genres de fibres pour des applications particulières. Leur utilisation est réservée à une recherche de produits à bas prix de revient, à haute isolation thermique et une bonne conductibilité thermique et électrique.

On distingue des fibres d'origine végétale (bois, jute, lin...), des fibres d'origine minérale (amiante, silice...), des fibres synthétiques (fibres polyesters : tergal, dacron..., fibres polyamides), des fibres métalliques (acier, Cu, Al...).

II.1.2. Les particules.

Dans certains cas, les particules sont utilisées comme charges pour réduire le coût du matériau. L'association matrice-particules dépend des propriétés souhaitées. Par exemple des inclusions de plomb (Pb) dans des alliages de cuivre (Cu) augmentent leur facilité d'usinage. Des inclusions de W, Mo ou Cr incorporées dans des métaux ductiles augmentent leurs propriétés à haute température. Les cermets sont des composites métal-céramiques à particules, utilisés à des températures élevées. On a également des particules d'élastomères qui sont incorporées dans des matrices polymères fragiles pour améliorer leur propriétés à la rupture et aux chocs par diminution de la sensibilité à la fissuration.

II.2 Le charbon de bois comme renfort

Durant les trente dernières années, il y eut un rapide développement dans l'utilisation des fibres de carbone et des composites s'y rapportant et en particulier dans l'industrie de construction. Le carbone est un matériau qui ne fond ni ne ramollit à haute température, et a une haute résistance à la chaleur et au feu.

Le charbon de bois est le produit principal de la pyrolyse du bois. Ce n'est pas du carbone pur, mais une combinaison complexe de carbone primaire et un dépôt secondaire de goudron. La quantité du matériau secondaire diminue rapidement quand la température de carbonisation augmente.

Pendant une dizaine d'années, l'utilisation du charbon de bois comme combustible diminuait, alors que son utilisation dans l'industrie chimique tels que la filtration, l'adsorption augmentait.

Cependant récemment, comme les résidus et les déchets de l'industrie du bois ont été utilisés pour développer les composites en bois à haute performance, alors les applications des composites carbonés se sont développées et sont devenues des sujets de recherche.[6]

Les hautes performances du charbon de bois carbonisés sous divers température de carbonisation, en relation avec les variation chimiques et physiques du bois et du charbon.

Les matières premières des composites de carbone sont fabriquées à partir de la poudre de charbon enrobée de résine phénol-formaldéhyde. La tolérance au feu des plaques de composite de ce genre est améliorée par le temps de retard dans le brûlement, dû à la résistance thermique et une oxydation lente du charbon carbonisé par une haute température de carbonisation. Le brûlement consiste en une exposition à un jet de flamme à haute vitesse à une température de 1130 à 1300°C sous une pression de 2kgf/m².

La résistance du charbon carbonisé à haute température ou celle des plaques composites à carbone graphitisé, au découpage par une torche d'oxygène-acétylène est plus élevée que celle d'une plaque en acier inoxydable.[6]

CHAPITRE III

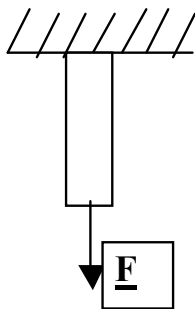
Caractéristiques mécaniques des matériaux

III.1 Caractéristiques mécaniques des matériaux

Plusieurs raisons justifient le développement des composites, telles que leur aptitude à être conçus à la carte, suivant leurs propriétés, leurs caractéristiques mécaniques spécifiques...

1. Caractéristiques mécaniques spécifiques. [5]

Considérons une poutre chargée en traction par une charge F . La relation entre la charge et l'allongement s'écrit :



$$F = \frac{E \cdot S}{l} \Delta l$$

Où E module de Young

S section de la poutre

l longueur de la poutre

La rigidité $K = \frac{E \cdot S}{l}$ caractérise les performances mécaniques de la poutre dans le domaine élastique. Dans le cas de deux matériaux 1 et 2, le rapport de rigidité est :

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{E_1 \cdot S_1}{E_2 \cdot S_2} \cdot \frac{l_2}{l_1} \quad (1.2)$$

Et le rapport des masses des deux poutres s'écrit :

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{S_1 \cdot l_1}{S_2 \cdot l_2} \cdot \frac{\rho_1}{\rho_2} \quad (1.3)$$

La combinaison des relations (1.2) et (1.3) conduit à :

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{E_1 \cdot \rho_2}{E_2 \cdot \rho_1} \cdot \frac{m_1}{m_2} \cdot \left(\frac{l_2}{l_1} \right)^2 \quad (1.4)$$

Dans une structure, l'encombrement des éléments est donné et la comparaison des rigidités doit se faire à longueurs identiques, soit $l_1=l_2$

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{E_1 \cdot \rho_2}{E_2 \cdot \rho_1} \cdot \frac{m_1}{m_2} \quad (1.5)$$

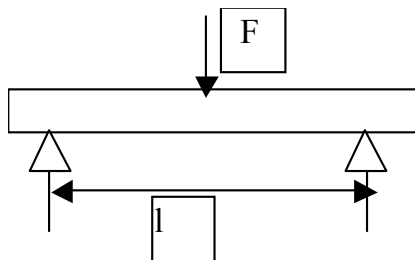
Enfin l'utilisation des matériaux dans le domaine de l'espace et de l'aviation, et au-delà, dans les domaines des sports et du bâtiment a conduit à opérer une comparaison des performances mécaniques des structures à masses égales, soit $m_1=m_2$

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{E_1 / \rho_1}{E_2 / \rho_2}$$

Ainsi il apparaît que le meilleur matériau est celui qui possède la valeur E/ρ la plus élevée, conduisant à la valeur de la rigidité la plus élevée de la poutre. Ce terme est appelé module spécifique de Young du matériau.

Un calcul semblable peut-être mené dans le cas d'une poutre en flexion soumise à une charge F .

s'écrit



La relation charge-flèche

$$F = 48 \frac{E \cdot I}{l^3} \cdot f = K_f$$

de sa section droite

appui

poutre sollicitée en flexion

Où f flèche de la poutre

I moment d'inertie

l distance entre

K rigidité de la

Pour une poutre cylindrique de rayon r, on a :

$$I = \frac{\pi}{4} r^3 \quad \text{et} \quad m = \rho \pi r^2 l$$

Il en résulte que dans le cas de deux matériaux 1, 2, le rapport de rigidité s'écrit :

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{E_1 / \rho_1^2}{E_2 / \rho_2^2} \cdot \left(\frac{m_1}{m_2} \right)^2 \left(\frac{l_2}{l_1} \right)^5$$

Il apparaît que le meilleur matériau est celui dont la valeur E/ρ^2 est la plus élevée. On peut dire que à masses et à encombrement identiques, les constructions les plus rigides sont celles qui possèdent la masse volumique la plus faible. De même, la comparaison des résistances à la rupture conduit à des conclusions semblables, sur les contraintes à la rupture. Ainsi on compare les performances mécaniques des matériaux en considérant les valeurs spécifiques (rapport à la masse volumique), des modules et de la contrainte à la rupture.

2. Caractéristiques mécaniques des matériaux.

Les matériaux les plus performants sont les matériaux à module élevé et à masse volumique faible. D'autre part, il faut tenir compte du coût de l'élaboration des matériaux

Tableau. XIV. caractéristiques spécifiques des matériaux usuels
élaborés sous forme massive. [5]

Désignations	Module E (Gpa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Masse volumique (kg/m ³)	Module spécifique (MNm/kg) (E/ρ)	Cont.spécif. (KNm/kg) (σ/ρ)
Acier	210	340-2100	7800	26,9	42 - 270
Alliage d'Al	70	140 - 260	2700	25,9	52 - 230

Bois	30	-	390	33,3	-
Verre	70	700 2100	- 2500	28	280 - 840
Tungstène	350	1100 4100	- 19300	18,1	57 - 210
Béryllium	300	700	1830	164	380

On constate que les matériaux traditionnels (aciers, alliages d'aluminium, bois, verre) ont des modules spécifiques comparables. Mais la contrainte spécifique du verre est supérieure à celles de l'acier et des alliages d'aluminium. Comme les contraintes de rupture mesurées sont plus faibles que les contraintes théoriques et que cela est dû à la présence de défauts ou de micro-fissures, il est donc nécessaire de rechercher des processus d'élaboration qui permettent une diminution des défauts. Cet objectif est atteint en élaborant des fibres de très faibles diamètres (quelques dizaines de micromètres). Il faut aussi partir de matériaux qui ont déjà des caractéristiques spécifiques élevées lorsqu'ils sont élaborés sous forme massive.

Tableau. XV. caractéristiques mécaniques spécifiques des matériaux

élaborés sous forme de fibres. [5]

Fibres de	Module E (GPa)	Cont. Rupt σ (MPa)	Masse vol. ρ (kg/m ³)	Module spécif. E/ ρ (MNm/kg)	Cont. spécif. σ (KNm/kg)
Verre E	72,4	3500	2540	28,5	1380
Verre S	85,5	4600	2480	34,5	1850

Carbone à					
-haut module	390	2100	1900	205	1100
-contrainte élevée	240	3500	1850	130	1890
Kevlar (aramide)	130	2800	1500	87	1870
Bore	385	2800	2630	146	1100

Ces valeurs montrent l'intérêt de l'élaboration des matériaux sous forme de fibres, relativement à la contrainte spécifique à la rupture. Du fait de leur faible coût, les fibres de verre sont les plus utilisées, avec une rigidité toutefois limitée.

Les autres fibres présentent par contre un module spécifique élevé, d'où leur intérêt. A cause de leur faible section ($\varnothing=10$ à $20\mu\text{m}$), les fibres ne sont pas directement utilisées dans les applications mécaniques. On les incorpore dans une matrice de polymère pour constituer un composite à fibres. La matrice lie les fibres entre elles, leur transfère les charges mécaniques et les protège de l'environnement extérieur.

Ainsi on a un nouveau matériau modulable et présentant des caractéristiques mécaniques spécifiques élevées.

3. Fractions volumiques et massiques.

La proportion relative de matrice et de renfort détermine les caractéristiques mécaniques des composites. Cette proportion est exprimée soit en fractions massiques, soit en fractions volumiques. Les fractions massiques sont faciles à mesurer lors de l'élaboration des matériaux. Les fractions volumiques interviennent directement dans les modèles théoriques décrivant le comportement des matériaux.

3.1 Fractions volumiques.

Soit un volume v_c d'un matériau composite, composé d'un volume v_f de fibres et d'un volume v_m de matrice. La fraction volumique de fibres

est : $V_f = \frac{V_f}{V_c}$, et la fraction volumique de matrice est : $V_m = \frac{V_m}{V_c}$
 avec $V_m = 1 - V_f$ et $V_c = V_f + V_m$

3.2 Fractions massiques.

Les fractions massiques en fibres et en matrice s'écrivent :

$$P_f = \frac{p_f}{p_c} \quad \text{et} \quad P_m = \frac{p_m}{p_c} \quad \text{avec} \quad P_m = 1 - P_f$$

Où p_c , p_f , p_m sont respectivement les masses du matériau composite, des fibres et de la matrice.

3.4 Relations entre fractions volumiques et massiques.

Ces relations font intervenir les masses volumiques ρ_c , ρ_f , ρ_m respectivement du matériau composite, des fibres et de la matrice.

On sait que : $p_c = \rho_c \cdot V_c$, $p_f = \rho_f \cdot V_f$, $p_m = \rho_m \cdot V_m$

La masse total du composite est : $p_c = p_f + p_m$

En fonction des fractions volumiques on a : $\rho_c = \rho_f V_f + \rho_m V_m = \rho_f V_f + \rho_m(1 - V_f)$

De même, en partant du volume total : $V_c = V_f + V_m$

$$\text{On a} \quad \frac{p_c}{\rho_c} = \frac{p_f}{\rho_f} + \frac{p_m}{\rho_m} \quad \Rightarrow \quad \rho_c = \frac{1}{(P_f / \rho_f) + (P_m / \rho_m)} \quad (\text{a})$$

C'est la masse volumique en fonction des fractions massiques.

Les relations entre fractions massiques et volumiques sont établies en partant des relations de définitions précédente. Ainsi on peut écrire :

$$P_f = \frac{\rho_f}{\rho_c} \cdot V_f \quad \text{et} \quad P_m = \frac{\rho_m}{\rho_c} \cdot V_m$$

3.5 Présence de porosité.

Il peut arriver que la masse volumique mesurée expérimentalement ne coïncide pas avec la valeur calculée dans l'expression (a) à partir des masses des constituants introduites. Ce fait peut être attribué à la présence de porosités.

La différence entre la masse volumique ρ_{ct} calculée et la masse volumique ρ_{ce} mesurée donne la fraction volumique V_p de porosités.

$$V_p = \frac{\rho_{ct} - \rho_{ce}}{\rho_{ct}}$$

La présence de porosités diminue les caractéristiques mécaniques du composite et augmente la sensibilité à l'environnement extérieur (absorption de l'humidité, diminution de la résistance aux produits chimiques...). Un matériau composite de qualité contient 1% en volume de porosité, et un matériau composite de médiocre qualité peut contenir jusqu'à 5%.

III.2 Comportement mécanique des matériaux plastiques

L'emploi des (matières) plastiques comme matériaux de construction est relativement récent. Leurs propriétés sont très différentes de celles des matériaux traditionnels comme le béton et les métaux. Il est donc nécessaire que les projeteurs et les utilisateurs comprennent leurs caractéristiques afin d'assurer leur performance adéquate dans des nouvelles applications. Le présent digest traite de leurs propriétés générales et de leur comportement mécanique.

Masse spécifique.

La masse spécifique de la plupart des plastiques est bien plus faible que celle des métaux, ce qui est très utile lorsqu'on veut obtenir une diminution de poids car certains plastiques sont, à poids égal, plus résistants que les métaux. Cependant, à volume égal, c'est habituellement le contraire qui se produit. La masse spécifique des polymères et des plastiques se situe normalement entre 0.83 et 2.50 g/cm³. Pour les plastiques alvéolaires elle peut descendre jusqu'à 0.01 g/cm³ et pour les plastiques contenant des charges, elle peut atteindre 3.50 g/cm³.

Propriétés thermiques et électriques.

En tant que matériaux organiques, les polymères et les plastiques ont, à quelques exceptions près, une stabilité thermique bien plus faible que celle des métaux, surtout au contact de l'oxygène. Le tétrafluoréthylène, qui fait exception parmi les polymères communs, possède une stabilité thermique très élevée, car il n'a que des liaisons C-C et C-F, toutes deux très stables. Lorsqu'ils sont chauffés à des températures de plus en plus élevées, les matériaux thermoplastiques

passent lentement de l'état solide plus ou moins rigide à l'état de liquide très visqueux. Même si sous l'effet de la chaleur les matériaux thermodurcissables ne perdent pas leur rigidité de façon appréciable, un chauffage trop intense ou prolongé provoque un durcissement excessif, une contraction, une carbonisation ou une désintégration. Les coefficients de dilatation thermique des plastiques (de 4 à 20 x 10⁻⁵/°C; de 2 à 11 x 10⁻⁵/°F) sont beaucoup plus élevés que ceux des métaux ordinaires (de 1.0 à 2.5 x 10⁻⁵/°C; de 0.6 à 1.4 x 10⁻⁵/°F). En général, les polymères et les plastiques dérivés sont de bons isolants électriques; certains excellents même, comme le polytétrafluoréthylène.

Résistance au feu.

Les plastiques se comportent différemment sous l'action du feu: certains s'enflamment, d'autres brûlent rapidement ou lentement, et d'autres sont auto-extinguibles. La nature des polymères et des substances comme les charges, les matériaux de renforcement, les plastifiants ou les adjuvants ignifugeants, déterminent le degré d'inflammabilité.

Les polymères halogénés, tel que le PVC ou le PVC chloruré, sont naturellement ignifuges; lors qu'ils sont chauffés, ils libèrent des gaz halogènes qui interrompent la réaction d'oxydation en chaîne par radicaux libres. Cependant, si l'on ajoute des plastifiants, le PVC devient inflammable. La résistance au feu des plastiques peut être améliorée par l'adjonction d'adjuvants appropriés (CBD 154) ou par l'emploi de polymères naturellement ignifugeants.

Les produits de combustion de la plupart des plastiques sont semblables à ceux du papier, du bois et des tissus, car leurs composants chimiques sont semblables. Cependant, la nature des produits de combustion ne dépend pas que des composants chimiques du matériau, mais aussi des conditions de la combustion. Par exemple, s'il y a suffisamment d'air, les produits principaux de la combustion de la plupart des plastiques, des tissus et du bois, sont le bioxyde de carbone (non dangereux) et l'eau. S'il n'y a pas assez d'air, il y a dégagement de grandes quantités de monoxyde de carbone (toxique) et de fumée. De plus, les plastiques ignifugeants produisent une fumée épaisse qu'on ne peut pas chasser facilement par ventilation. Si ces matières renferment à l'état combiné, du chlore, du fluor, de l'azote et du soufre (ou leurs dérivés), la fumée contiendra aussi tous ces éléments ou leurs dérivés.

Apparence.

Plusieurs polymères sont naturellement transparents, d'autres translucides, quelques-uns opaques. Il en est de même pour les plastiques dérivés, qui selon la nature des constituants, offrent tout un éventail de propriétés optiques. Les polymères amorphes rigides exempts de charges

et autres impuretés sont isotropes à la lumière visible; leur forte transparence se rapproche de celle du verre, surtout lorsqu'ils sont fabriqués de façon à éviter l'orientation des molécules et l'écoulement. Le poly (méthacrylate de méthyle) est un exemple typique d'un tel polymère.

Les mélanges de plastiques résistant au choc, et les plastiques à base de polymères cristallins sont habituellement formés à partir de phases solides de densités différentes: ils ont ainsi une apparence allant du translucide à opaque. Par exemple, dans le cas de certains produits en polyéthylène épais, la matière cristalline a une densité bien plus forte (environ 1.01) que les parties amorphes (de 0.84 à 0.85), ce qui rend le produit opaque. L'adjonction en quantité appropriée de certains pigments ou de certaines charges peut aussi rendre translucides ou opaques les polymères et les plastiques.

Comportement mécanique.

Les matériaux polymères sont utiles principalement en raison de leurs propriétés mécaniques. Par rapport aux métaux, les polymères et les plastiques ont un faible module d'élasticité et leur rapport résistance/poids est plus élevé. Les objets et structures en plastique ont des degrés de résistance au choc très variables, allant de très fragile à très tenace.

Le comportement des polymères à la déformation diffère de celui des métaux de construction en ce qu'il n'est pas seulement fonction de l'ordre de grandeur de la contrainte, mais également de la durée d'application. Le fluage des polymères et des plastiques peut être important, même à la température ambiante, alors que pour les métaux, il ne l'est jamais au-dessous de 500°C. De plus, la température et le mode d'application de la contrainte affectent beaucoup plus les propriétés mécaniques des polymères et des plastiques que celles des métaux. Ces propriétés peuvent aussi être influencées par le procédé de fabrication, un traitement ultérieur et l'âge du produit fini.

Les polymères n'obéissent pas à la loi de Hooke, mais ont un comportement dit viscoélastique. Le préfixe "visco" veut dire que le matériau possède certaines des caractéristiques des liquides visqueux, ce qui implique une dépendance du facteur temps. Suivant ce comportement, les polymères amorphes peuvent avoir 3 types de réaction à la déformation par contraintes non destructives (relativement faibles), selon la durée de l'application de celles-ci: élasticité instantanée (ou de Hooke), élasticité retardée ou différée (haute élasticité) et écoulement visqueux.

Élasticité instantanée (ou de Hooke) - Le matériau se comporte comme un solide élastique à la suite d'applications rapides de la contrainte; c'est pourquoi le rapport contrainte; déformation est constant et indépendant du temps. Au niveau moléculaire, l'élasticité instantanée

peut s'expliquer par une légère déformation des liaisons de valence par étirement ou distorsion ou par des changements de distance entre chaînes voisines. Ceci se produit à des températures inférieures à celle du point de transition vitreuse (T_v), températures auxquelles la chaîne de polymères est fixée dans une de ses nombreuses conformations possibles.

Élasticité retardée - Lorsque l'application des forces se fait plus lentement, le rapport contrainte - déformation est fonction du temps. La déformation peut devenir considérable, mais si on supprime la force, elle disparaît. Le comportement élastique retardé correspond à des changements de la conformation des molécules et se produit au voisinage ou au-dessus du point de transition vitreuse (T_v). Au-dessus de T_v , le polymère est caoutchouteux. Normalement, les molécules se répartissent au hasard, en forme d'hélice ou zigzag par rotation libre autour des liaisons simples de la chaîne principale. Si une contrainte est exercée, les molécules ont tendance à se dérouler ou à se déplier et en l'absence de cristallisation, le polymère peut s'étirer jusqu'à ce que les molécules adoptent une conformation complètement allongée. Avec certains polymères caoutchouteux soumis à un effort de traction, il peut se produire des allongements de 1200%. Si la contrainte cesse d'être exercée, les molécules reprennent leur forme d'hélice ou de zigzag. L'allongement et la recouvrance de la déformation ne sont pas instantanés.

La loi de Hooke décrit la constatation expérimentale que pour de petites déformations, la déformation est quasiment proportionnelle à la contrainte appliquée dans de nombreux matériaux.

Ainsi, la déformation en traction est proportionnelle à la contrainte de traction ; en traction simple on a :

$$\sigma = E.\varepsilon$$

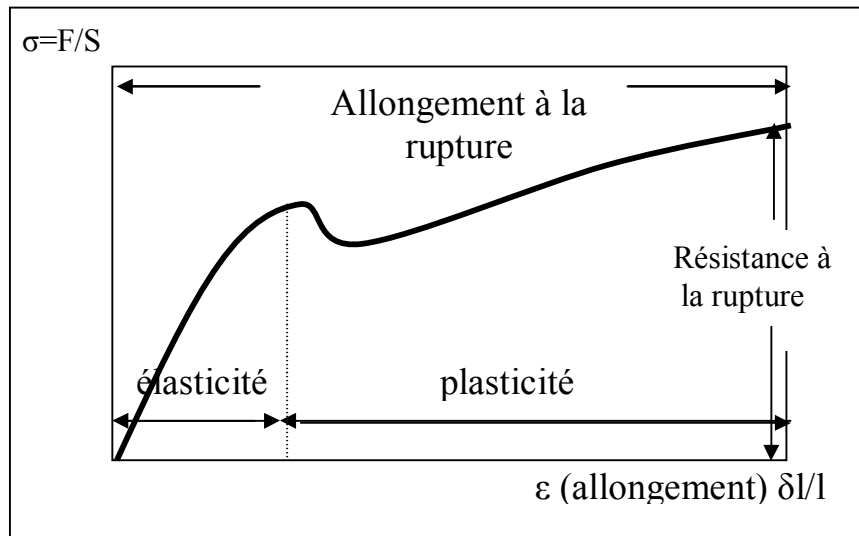
Où E est le module de Young.

La déformation de cisaillement est proportionnelle à la scission, on a :

$$\tau = G.\gamma$$

où G module de cisaillement

Fig.7. Courbe générale traction-allongement des matériaux polymères.[14]



Écoulement visqueux - Si le taux d'application des forces est très lent, la déformation peut être permanente, dénotant ainsi que le matériau s'est déformé en partie comme un liquide visqueux plutôt qu'un solide. L'écoulement visqueux provient du déplacement lent de chaînes entières de polymères par rapport aux chaînes voisines. Les polymères réticulés ne subissent pas l'écoulement visqueux, en raison des liaisons chimiques entre les chaînes.

Le comportement des polymères cristallins à la déformation est beaucoup plus complexe que celui des polymères amorphes. La plupart des polymères cristallins renferment des parties amorphes (CBD 154) qui ont un comportement visco-élastique. La mobilité moléculaire du polymère cristallin disparaît bien au-dessous de T_v . Le matériau adoptera alors le comportement d'un solide élastique dur. Au-dessus du point de fusion (T_f), le polymère n'est plus cristallin et se comporte comme un liquide visco-élastique amorphe. Entre T_v et T_f et un peu au-dessous de T_v , c'est-à-dire à la température d'utilisation des matériaux, le comportement sous l'effet d'une contrainte est complexe.

Propriétés mécaniques aux limites - Dans des applications techniques, la déformation est un facteur bien plus important pour les plastiques que pour les autres matériaux. Le projeteur doit donc bien connaître le comportement mécanique des matériaux polymères pour ne pas dépasser les contraintes maximales permises afin d'éviter des ruptures. Comme pour la plupart des matériaux, une simple courbe traction-allongement constituera un bon élément de base pour connaître le comportement mécanique de tel plastique ou de tel polymère. Cette courbe est habituellement établie à partir des mesures successives des forces exercées sur l'éprouvette, lorsqu'on soumet celle-ci à une traction à vitesse constante d'allongement jusqu'à la rupture. Les différents

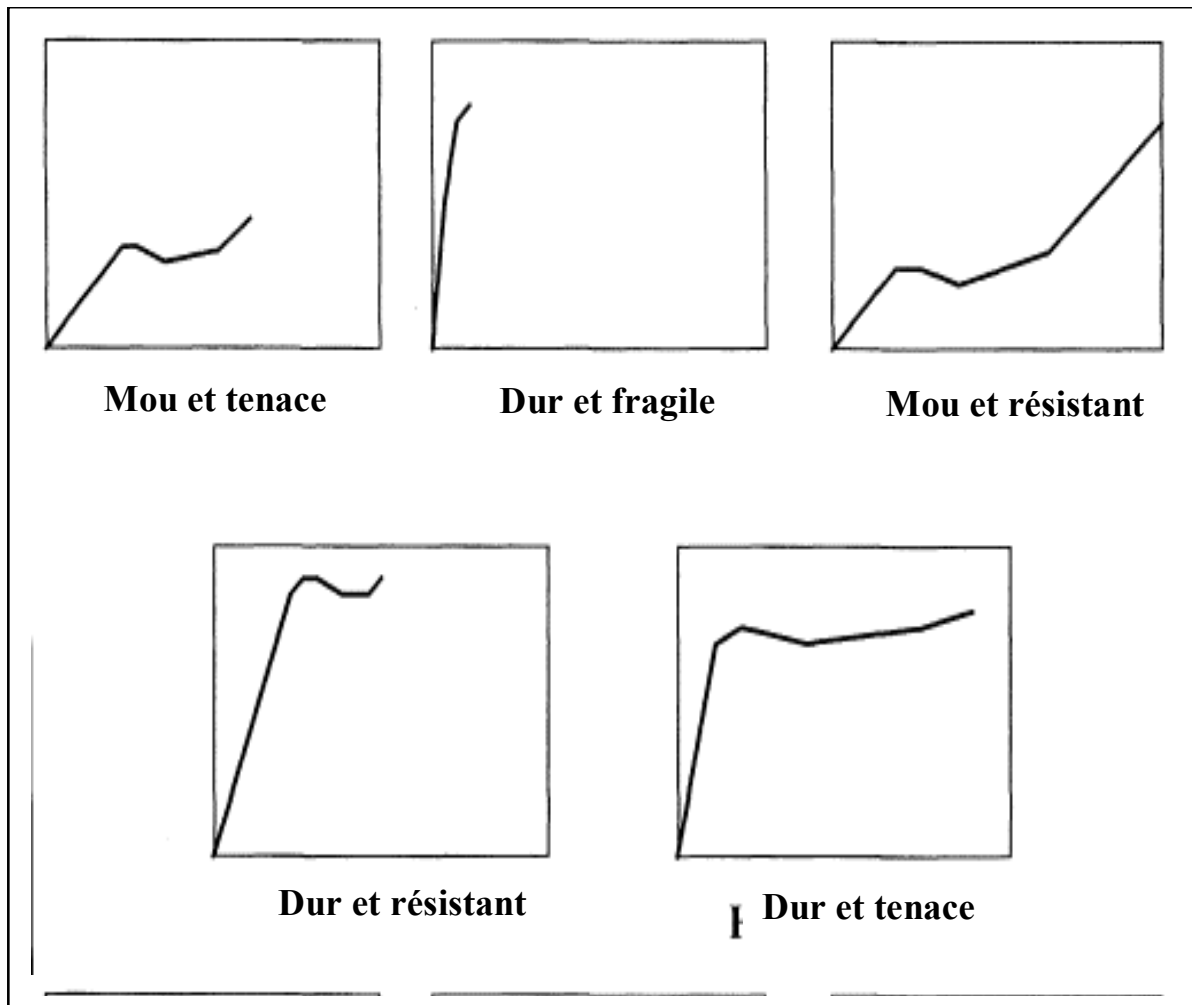
domaines de la courbe (Fig. 1) représentent la relation contrainte-déformation (en traction) de n'importe quel plastique et permettent de déterminer plusieurs quantités utiles. La pente initiale de la courbe permet de déterminer une valeur du module de Young (module d'élasticité) qui est une mesure de rigidité. La courbe permet aussi de connaître la contrainte à la limite élastique du matériau, sa résistance et son degré d'allongement à la rupture. L'aire située entre la courbe et l'axe de déformation (allongement) représente l'énergie à la rupture et donne une mesure de la ténacité du matériau polymère. La contrainte appliquée au coude de la courbe permet de mesurer la résistance du matériau et sa capacité de résister à la déformation permanente. La contrainte au point de rupture donne une mesure de la force nécessaire pour rompre le matériau, communément désignée charge de rupture.

La courbe d'un matériau dur et fragile tel qu'un polymère amorphe à une température bien inférieure à T_v présente habituellement une pente initiale qui indique un module d'élasticité très élevé, une résistance modérée, un faible allongement à la rupture et une aire minime en-dessous de la courbe contrainte - allongement (Fig. 2). Les valeurs caractéristiques du module d'élasticité et de la résistance à la traction sont 500,000 et 10,000 lb/po² respectivement, tandis que l'allongement typique est de 2%. En général, la déformation de ces matériaux est élastique jusqu'à la rupture, qui est une cassure fragile. Le polystyrène, le poly (méthacrylate de méthyle) et de nombreuses résines phénol-formol sont des exemples de matériaux polymères durs et fragiles à la température ambiante ou au-dessous.

Le module d'élasticité et la résistance des polymères durs et résistants sont élevés. Leur allongement à la rupture est de 5%. La forme de la courbe permet souvent d'affirmer que la rupture du matériau s'est produite à un endroit où on pouvait s'attendre à une limite d'écoulement plastique. Ce type de courbe caractérise certains composés rigides de poly(chlorure de vinyle) et des mélanges de polystyrènes.

Certains polymères, comme l'acétate de cellulose, le nitrate de cellulose et les nylons, ont un comportement dur et tenace. Leur contrainte à la limite élastique, module d'élasticité, résistance et leur allongement sont élevés. Sous l'effet d'un étirage, la plupart des polymères de ce groupe subissent un écoulement à froid qui produit une striction dans l'éprouvette. L'étirage à froid améliore la résistance et constitue donc un procédé très important de la technologie des fibres synthétiques.

Fig.8. Courbe traction-allongement de différents types de matériaux polymères.[14]



Les polymères mous et tenaces ont un faible module d'élasticité, des contraintes à la limite élastique peu élevées, une résistance à la rupture modérée et un allongement pouvant aller de 20 à 1000%. Les courbes contrainte - déformation de ce type caractérisent le PVC plastifié et les caoutchoucs (élastomères). Le tableau I résume le comportement (contrainte - déformation) de différents groupes de polymères.

Résistance au choc - La résistance au choc donne une mesure de la ténacité ou de la capacité du matériau de résister à la rupture sous l'effet d'un impact à grande vitesse. Dans des conditions normales d'utilisation, les polymères peuvent être soit fragiles soit tenaces. Par exemple, le polystyrène, le poly (méthacrylate de méthyle) ainsi que le PVC non modifié et non plastifié sont habituellement fragiles; ils se cassent brusquement. Les PVC plastifiés sont considérés comme des matériaux tenaces. Selon la température d'utilisation et l'intensité du choc (c'est-à-dire le taux de déformation), un matériau polymère aura un comportement fragile ou tenace. La résistance au choc des polymères et

des plastiques correspondants dépend de l'écart entre leur température de transition vitreuse (T_v) et la température d'utilisation ainsi que de leur taux de cristallinité. Bien au-dessous du T_v , les polymères amorphes sont cassants, mais ils deviennent plus tenaces lorsque la température s'approche du T_v . Au-dessus du T_v , les polymères amorphes deviennent caoutchouteux, et on ne peut plus parler de choc.

Tableau .XVI. Caractéristiques du comportement (Contrainte - Déformation) des matériaux polymères[13]

Caractéristiques des matériaux polymères	Type de matériaux polymères			
	Dur et fragile	Dur et résistant	Dur et tenace	Mou et tenace
	PS, PMMA, Phénoliques	PVC rigide, Mélanges de PS	PE, PTFE	PVC plastifié, Caoutchoucs
Module d'élasticité	Élevé	Élevé	Élevé	Faible
Contrainte à la limite élastique	Nulle	Élevée	Élevée	Faible
Résistance à la rupture	Mod.	Élevée	Élevée	Mod.
Allongement à la rupture	Faible	Mod.	Élevé	Élevé
PS=polystyrène PMMA=poly(méthacrylatedeméthyle) PVC=poly(chloruredevinyle) PE=polyéthylène PTFE = polytétrafluoréthylène				

Résistance aux agents chimiques et aux intempéries.

La résistance aux agents chimiques des matériaux polymères dépend de la nature du polymère ainsi que des autres constituants du prémix (ou "compound"). Par conséquent, pour obtenir des

renseignements précis sur leur comportement dans un milieu donné, il faut s'adresser au fabriquant. Habituellement, les polymères et les plastiques résistent aux acides faibles, aux alcalis faibles, aux solutions salines et à l'eau, bien que les acides et les alcalis puissent hydrolyser certains polyestères et certains polyamides. Les acides fortement oxydants peuvent s'attaquer aux plastiques et les décolorer ou les rendre fragiles. Les liquides organiques attaquent la plupart des polymères et des plastiques. Par exemple, les fuel-oils, les huiles et divers solvants organiques peuvent attaquer les plastiques et occasionner leur gonflement, leur amollissement ou les dissoudre. La température et la composition des plastiques déterminent leur résistance à ces agents chimiques.

La plupart des plastiques peuvent être utilisées comme matériaux de protection contre la corrosion. Cependant, en raison de leur résistance variable en fonction du milieu, il convient de bien choisir le plastique qui résiste le mieux à la corrosion dans les conditions particulières. La résistance des polymères aux intempéries, surtout à l'action du soleil varie considérablement. Par exemple, certains polymères et les plastiques correspondants ont fait preuve d'une très grande résistance aux intempéries, contrairement à d'autres dont la résistance s'est révélée très faible. Cependant, la plupart des "compounds" plastiques commerciaux peuvent être formulés de façon à offrir une bonne résistance aux intempéries.

CHAPITRE IV

Techniques expérimentales

Les hautes performances, même à température élevée du charbon de bois carbonisé permettent des applications là où les métaux ont atteint leur limite. Parmi les propriétés intéressantes qu'offre le charbon, on peut citer la haute réfractarité, la résistance au feu et la résistance aux frottements. Mais le graphite est réputé très dur et très fragile. L'objectif principal est donc de remédier au problème de la fragilité.

Les caractéristiques mécaniques peuvent être améliorées par la mise en oeuvre de composites.

Dans le sujet qui nous concerne, nous avons essayé la mise en oeuvre d'un composite à matrice phénolique renforcé par du charbon de bois carbonisé qui se présente sous forme pulvérisée.

La matrice est à base de résine de phénol-formaldéhyde qu'on a fabriquée à partir du phénol cristallin, d'une solution de formaldéhyde et d'une solution de soude comme catalyseur. La résine obtenue sera donc de la résole.

Notre but est d'obtenir un composite constitué d'une résine de phénol-formaldéhyde renforcée par des particules de charbon de bois carbonisées.

Les caractéristiques mécaniques de la résine phénolique, qui sont assez faibles seront donc améliorées par l'utilisation du charbon de bois pulvérisé.

Les essais ultérieurs vont nous permettre de dégager les propriétés mécaniques de la résine massive ainsi que du composite, en fonction du taux de charbon ajouté.

Tableau .XVII. Propriétés mécaniques des résines phénoliques.

Propriétés mécaniques et physiques	
Module élastique (Mpa)	2760 – 4830
Charge de rupture (Mpa)	35 – 62
Charge à la compression (Mpa)	83 – 104
Charge à la flexion (Mpa)	76 – 117
Allongement (%)	2
Dureté (rockwell)	93 – 120

Coefficient de dilatation ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	68
Conductibilité thermique ($\text{W}/\text{m }^{\circ}\text{C}$)	0,146
Densité	1,24 – 1,32
Absorption d'eau (% en poids)	0,1 – 0,36 (après 24h)

Tableau .XVIII. Caractéristiques et applications des thermodurcissables rigides[13]

Plastique	Caractéristiques	Application principale
Polyuréthane	Résistance thermique très élevée pour une épaisseur donnée; faible absorption d'eau et faible perméabilité à la vapeur d'eau; bonne stabilité thermique; bonne adhérence. Vendue sous forme de blocs, de planches, de dalles, de formes moulées, des mélanges liquides réactionnels préparés d'avance.	Isolation thermique des toitures, des murs creux, isolation périphérique; réfrigération, isolation des tuyaux. Ames des panneaux du type sandwich; objets insubmersibles; emballages de protection; ameublement.
Phénol-formaldéhyde (phénol-formol)	Résistance relativement faible pour une épaisseur donnée. Grande résistance mécanique et très bonne stabilité thermique.	Isolation des toitures plates. Ames des panneaux du type sandwich.

Urée-formaldéhyde (urée-formol)	Résistance thermique élevée pour une épaisseur donnée, mais faible résistance mécanique. Absorption d'eau et perméabilité à la vapeur d'eau élevées.	Isolation des murs creux.
Epoxydes	Bon rendement d'isolation. Résistance mécanique élevée, bonne tenue aux produits chimiques et à l'humidité.	A cause du prix relativement élevé, l'utilisation est limitée aux revêtements pour réservoirs par expansion au pistolet et à la fabrication de l'âme des panneaux du type sandwich.

IV.1. Elaboration de la matrice.

-Parmi les résines phénoliques, on va utiliser la réséole qui est obtenue par la réaction chimique du phénol avec le formaldéhyde en milieu basique.



-On procèdera enfin à la réticulation de la réséole (durcissement). Le durcissement consiste à utiliser deux facteurs : un acide concentré constitué d'une solution de HCl à 35% et une haute température (150°C).

Préparation de la matrice.

Pour préparer la résine, nous avons pris une certaine quantité de phénol pur qu'on a mis dans un ballon bicol avec une certaine quantité de solution de formaldéhyde de concentration 35%. Le rapport P/F utilisé dans ce cas est 1,5/2. nous avons par la suite augmenté les quantités tout en respectant ce rapport.

Tableau .XIX. Préparation de la résine.

Matériaux	Quantités (g)	Nombres moles	de	Rapport molaire
Phénol (94g)	22,20	1,5		
Formaldéhyde (35%)	9,45	2		1,5/2
NaOH (1N)	3,04	0,076		

On procède au mélange en utilisant un agitateur mécanique. Le mélange est en même temps chauffé et maintenu à une température de 80°C pendant une durée de 2 heures. Au cours de l'opération on ajoute une quantité de solution de NaOH (1N) qui joue un rôle de catalyseur.

On ajoute les 2/3 de la quantité de NaOH au bout de 15mn et la quantité restante au bout d'une heure.

Tableau .XX. Variation du pH au cours de la réaction.

Temps (mn)	Température (°C)	pH	Observations
0	25	2,60	Phénol + Formaldéhyde
15	25	4.70	Phénol + Formaldéhyde + 2/3 NaOH (1N)

30	25	9,30	Phénol + Formaldéhyde + 1/3 NaOH (1N)
----	----	------	---------------------------------------

La couleur de la solution change au cours du mélange et du chauffage : d'une couleur transparente elle devient marron-clair et enfin rouge à la fin de l'opération. On mesure le pH de la solution obtenue qui est de 8,5 à 9,2. On remarque aussi que la viscosité de la solution augmente au cours du mélange et du chauffage de la solution.

La 2^{ème} étape de la préparation de la résine consiste à faire la neutralisation de la solution en utilisant une solution d'acide chlorhydrique (2N).

Pour neutraliser la solution préparée, on met dans une burette la solution d'acide et la solution dans un erlenmeyer et on utilise un agitateur magnétique. On ajoute goutte à goutte la solution d'acide tout en agitant. On remarque pendant l'opération que la couleur de la solution qui était rouge vire vert un blanc sombre avec un dépôt marron clair qui se dépose au fond et dont la viscosité est plus importante.

La 3^{ème} étape consiste à récupérer ce dépôt en utilisant un ballon de décantation et à procéder au durcissement de ce dépôt qui représente la résine. Pour cela, on utilise une solution d'acide chlorhydrique concentrée qu'on va ajouter goutte à goutte sur le dépôt tout en agitant avec l'agitateur magnétique. Au cours de cette opération le dépôt devient de plus en plus visqueux. On arrête l'opération quand la viscosité est élevée, mais pas assez, pour nous permettre de couler cette résine dans un moule et obtenir un échantillon pour les essais mécaniques prévus ultérieurement.

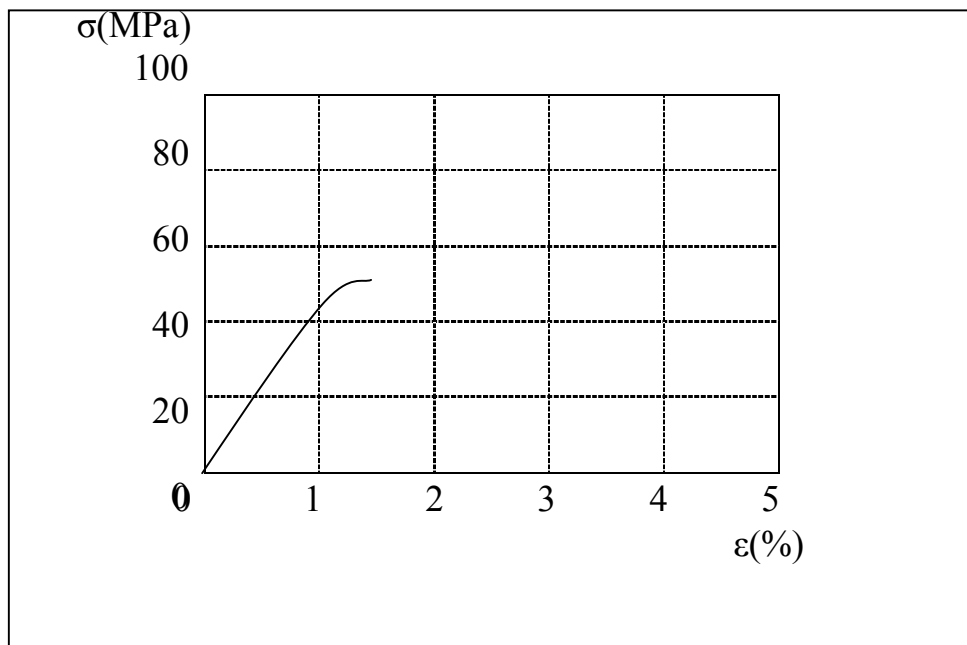
Ainsi, l'étape suivante va nous permettre de faire le moulage de cette résine et d'obtenir un échantillon de forme déterminée qui se prêtera aux essais mécaniques et particulièrement les essais de traction.

On a utilisé dans ce but un moule en acier et dont l'empreinte nous donnera un échantillon de forme rectangulaire de longueur 100mm, de largeur 10mm et d'épaisseur 6mm. On coule donc notre échantillon et on place le moule dans une étuve pendant 2heures sous une température constante de 120°C à 150°C. Ceci nous permettra d'obtenir un échantillon dure à la fin de ce procédé.

Tableau .XXI. propriétés mécaniques de la résine.

Désignation	Module d'élasticité E (Mpa)	Résistance à la rupture R (Mpa)	Allongement (%)
Résine	3560	47	1,7

Fig.9. courbe de traction-allongement de la résine.



Détermination du taux de sec de la résine.

Pour déterminer le taux de sec de la résine, on prend une certaine quantité de la résine qu'on pèse avec une balance électronique. On place cette quantité dans une étuve sous une température de 120°C pendant 2heures. Enfin on pèse cette résine après chauffage et on détermine le taux de sec par la différence la masse de la résine avant et après chauffage.

Masse initiale de la résine : 37,8542g

Masse de la résine après chauffage : 37,3264g
Différence de masse : $37,8542 - 37,3264 = 0,5278\text{g}$
Le taux de sec de la résine est donc : 1,4%

La résine phénol-formaldéhyde est de loin le composé le plus utilisé, car elle a des propriétés liante (adhésive) assez forte qui résiste même à une exposition assez longue à des liquides (eau). Par exemple des matériaux de construction en PF, peuvent être exposés à la pluie sans perdre leur performance.

Comme avec les UF et les MF, la PF est utilisée pour fabriquer les fibres et les filaments. Les composés PF sont utilisés comme des couche ou des films mince, sous forme liquide. La PF sous forme liquide a une grande affinité pour les surfaces en bois.

En présence de chaleur et d'hydroxyde de sodium, la résine de phénol-formaldéhyde se condense en un réseau à trois dimensions.

Les produits de base du phénol-formaldéhyde sont le phénol et le formaldéhyde. Le phénol est un dérivé du pétrole brut.

Le phénol et le formaldéhyde se combine dans une réaction chimique qui donne la résine. La résine est formée à partir d'un liquide inodore et de couleur brun foncée. Le liquide phénol-formaldéhyde est polymérisé et réticulé à un certain degré. Dans la solution liquide, le phénol et le formaldéhyde sont préparés dans un rapport molaire de 2/2 à 1,5/2. La plus grande quantité de formaldéhyde est liée au réseau de phénol-formaldéhyde à trois dimensions.

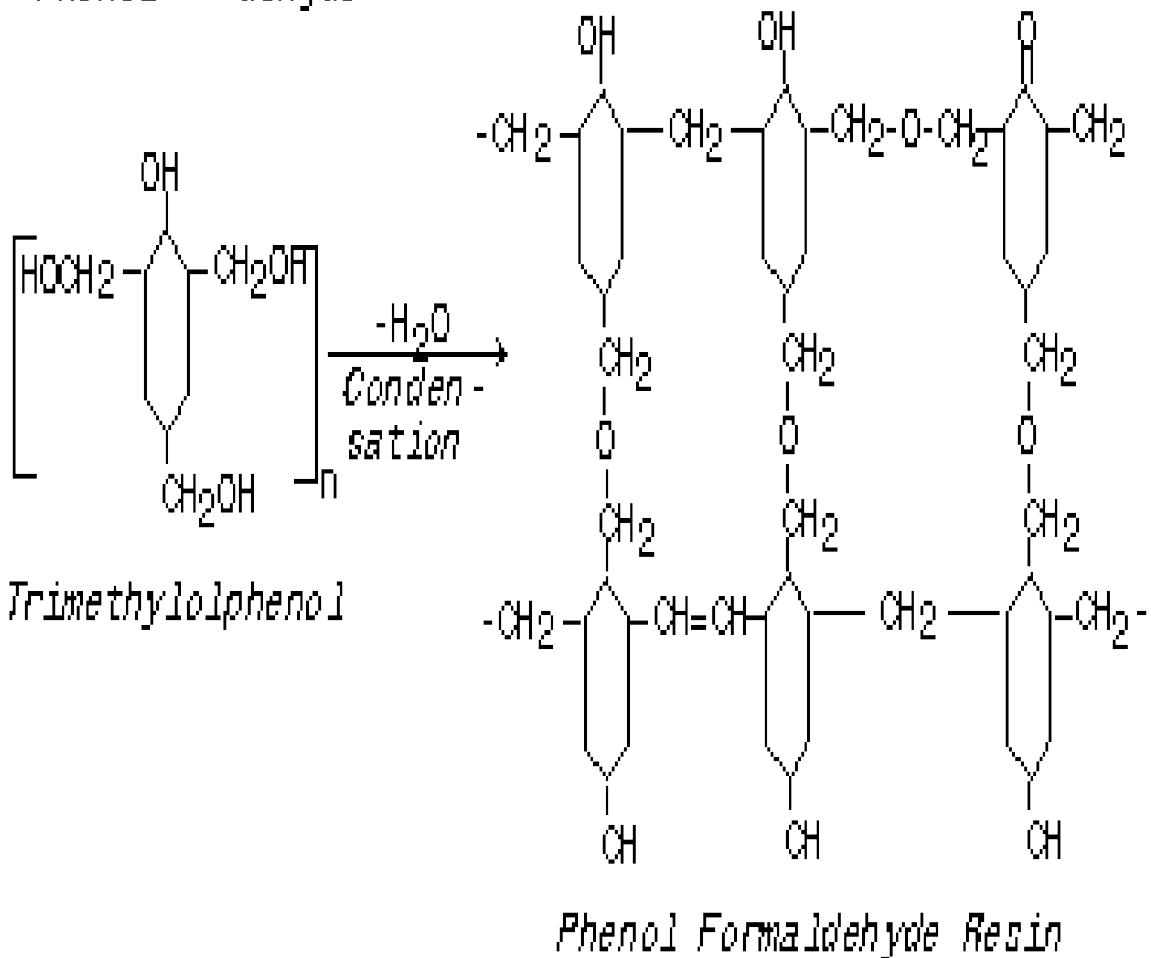
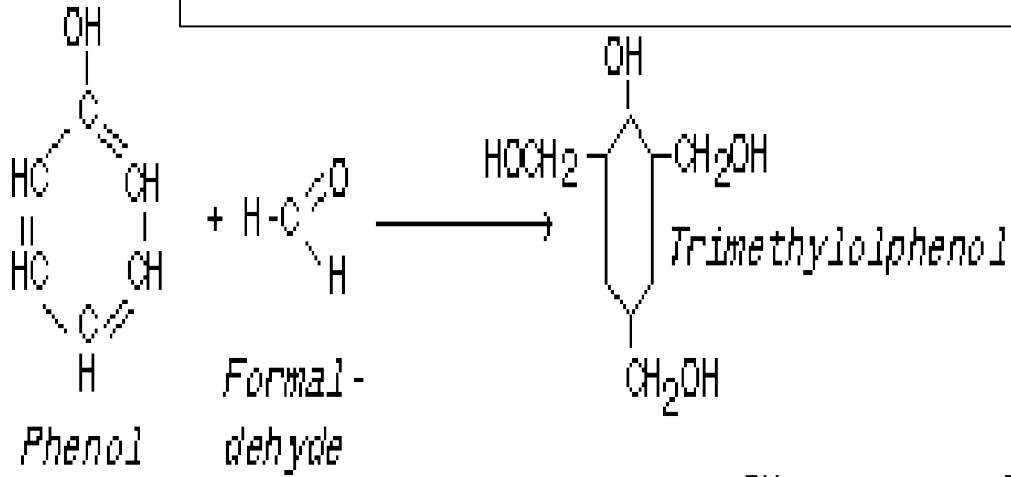
Le composé phénol-formaldéhyde est délivré sous forme liquide qui sera condensé par apport de chaleur. La condensation est fortement influencée par un ajout d'hydroxyde de sodium. Plus la chaleur est importante et le temps de serrage du moule est grand et plus la réticulation est complète.[10]

Ainsi, la résine phénol-formaldéhyde est un thermodurcissable produit par polymérisation du phénol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) et du méthanal (formaldéhyde HCHO).

En milieu basique, la réaction chimique produit une résine visqueuse qui donne un matériau dur sous l'effet de la chaleur. En milieu acide le type de résine est appelé novolak. Cette résine peut être réduite en poudre fine et dissoute dans des solvants pour être utilisée comme vernis, mélangée avec du mastic ou moulée sous pression.

A la suite de quoi on fait une polymérisation additionnelle afin d'obtenir un matériau infusible et insoluble. La première résine phénol-formaldéhyde produite fut la bakélite.[10]

Po Réaction de polycondensation du phénol et du formaldéhyde pour l'obtention de la résine.



IV.2. Elaboration du renfort.

Après avoir coulé la résine phénol-formaldéhyde et fabriqué l'échantillon, nous avons procédé à des essais qui nous ont permis d'évaluer les propriétés mécaniques par la détermination du module d'élasticité.

Mais le but de notre travail, comme on a dit précédemment est d'améliorer les propriétés de cette résine par l'adjonction d'un nouveau matériau appelé renfort. Sachant les qualités du charbon de bois pulvérisé, son cout faible et sa fabrication qui n'est pas onéreuse nous l'avons donc choisi comme renfort.

Dans cette partie, nous allons étudier d'une façon plus approfondie le matériau appelée charbon de bois, son élaboration et ses caractéristiques.

Le renfort que nous avons utilisé est à base de charbon de bois local qui provient du bois de chêne qui a subit le procédé de carbonisation tel que décrit précédemment . le charbon de bois qu'on récupéré provient donc du bois brûlé incomplètement (voir procédé de carbonisation). Il se présente sous forme de morceaux assez grand (6 à 10cm), de densité faible, de couleur noir et très dur et très fragile.

Ce charbon de bois a été broyé et transformé en poudre assez fine qu'on a tamisé. Ceci, pour l'utiliser facilement comme renfort et faciliter l'enrobage des grains de charbon par la résine.

Avant utilisation, on a déterminé le taux de sec de ce charbon en le plaçant dans un four sous une température de 120°C pendant 1heure. Après plusieurs essais nous avons déterminer les valeurs suivantes :

Masse de l'échantillon de charbon avant chauffage : $m = 24,238g$

Masse du même échantillon après chauffage : $m = 23,112g$

La différence nous donne la quantité d'eau dans cette échantillon, soit : 1,126g

Ainsi on peut dire que le taux de sec du charbon de bois est de l'ordre de 4,65%.

Le charbon de bois ainsi préparé va être utilisé comme renfort de la résine de phénol-formaldéhyde.

Nous pourrons ainsi comparer les propriétés mécaniques de la résine massive et de la résine renforcé par le charbon de bois pulvérisé, et comparer ces résultats avec d'autres résines.

IV.3. Elaboration du composite.

La préparation du composite consiste donc à réunir les deux matériaux résine et renfort, afin de fabriquer un nouveau composant dont les propriétés mécaniques seront plus améliorées d'une façon assez sensible.

Le but de notre recherche est d'étudier l'influence du charbon de bois en tant qu'additifs et en tant que renfort sur les propriétés mécaniques de la résine et donc du composite. Pour cela, nous avons fabriqué des échantillons à teneur en charbon de bois pulvérisé variable, soit un échantillon à 10%, 20% et 30%, étant donné que le taux de renfort dans un composite ne dépasse pas 30%.

Nous avons procédé à la réticulation de la résine mélangée au charbon sous une température de 150°C, pendant une durée de 2heures dans une étuve, ce qui nous a permis d'obtenir un échantillon dur, sur lequel on a procédé à des essais mécaniques.

CHAPITRE V

Résultats et expérimentations

V.1. Essais mécaniques

Pour les essais de traction, nous avons utilisé l'appareil « INSTRON » qui permet de faire les essais de traction et de déterminer en même temps la courbe de traction qui nous renseigne sur le comportement de notre échantillon pendant la traction.

Ainsi, on a les valeurs de la charge à la rupture et l'allongement et nous pouvons déduire le module d'élasticité du matériau considéré.

Les essais ont été effectués sur l'échantillon de résine pure et sur la résine renforcée par des taux variable de charbon de bois. (voir annexe).

Après les essais mécaniques on a pu constater que les propriétés de la résine non renforcée sont plus faible que celles de la résine renforcée. On peut ainsi déduire que le charbon de bois sous forme de particule améliore sensiblement les propriétés mécaniques de notre résine.

Fig.10 Courbe traction-allongement du composite renforcé par du charbon

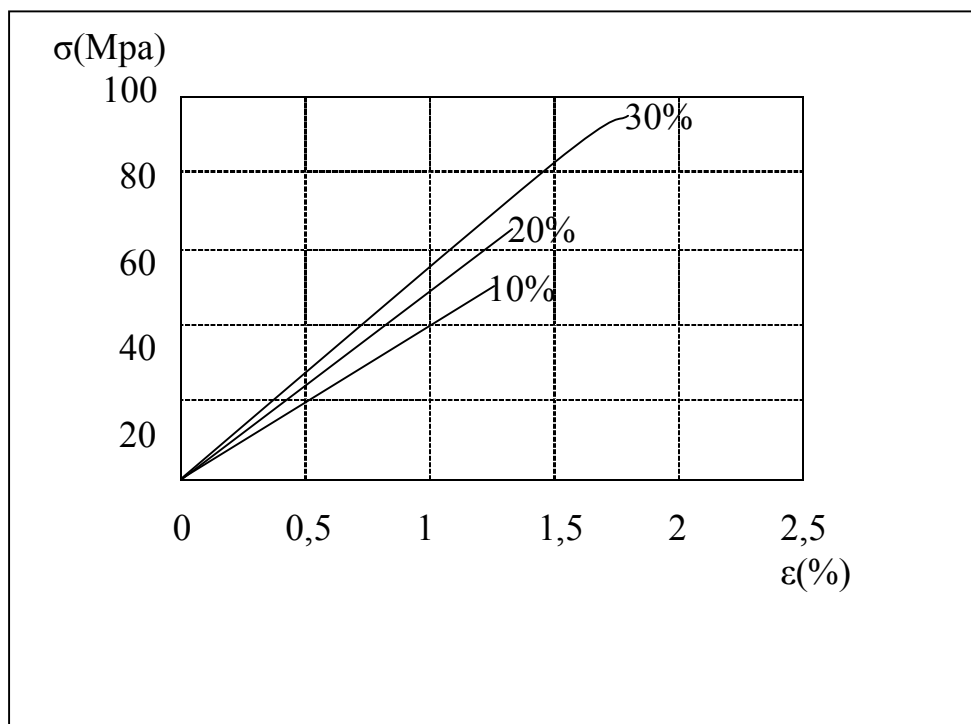


Tableau .XXII. Influence du renfort sur les propriétés de la résine.

Taux de renfort dans la résine	Module d'élasticité E(Mpa)	Résistance à la traction R(Mpa)	Allongement (%)
10%	4200	50	1,2
20%	5050	65	1,3
30%	5130	95	1,8

V.2. Interprétations

Par ailleurs, on constate que le taux de charbon utilisé comme renfort influe sur les propriétés mécaniques. D'après les essais qu'on a fait l'augmentation du taux de charbon entraîne une augmentation des propriétés de la résine d'une façon assez sensible.

Nous allons maintenant faire une comparaison des principales caractéristiques mécaniques de certains matériaux et du composite résines/charbon de bois pulvérisé. Le tableau suivant nous présente ces caractéristiques :

Fig.11. Courbes contrainte déformation comparative.

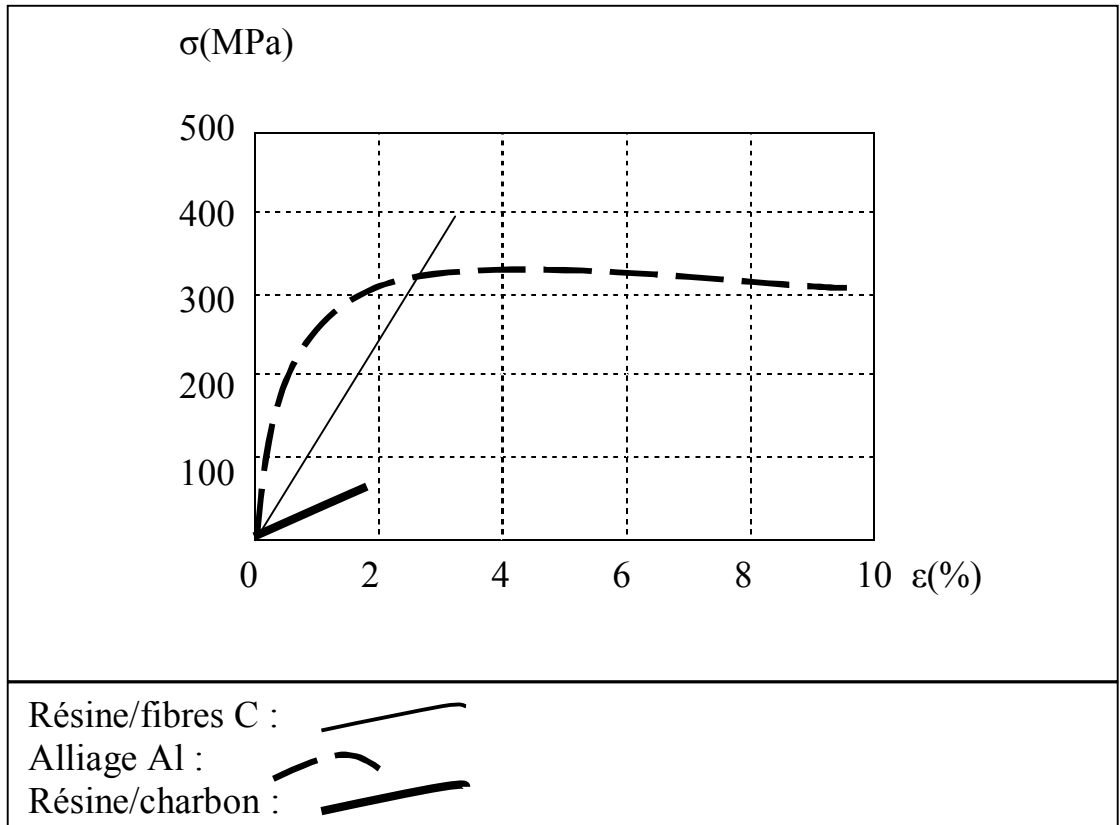


Tableau XXIV. Tableau comparative composite/matériaux.

Propriétés	Résines phénolique (pure)	Résine/charbon de bois à 30%.	Résine/fibres de carbone à 30%.	Alliage Al 0,6%Si 1%Mg 0,25%Cu	Acier à 0,2%C
E (MPa)	3560	5130	12500	70000	210000
R (MPa)	47	95	400	300	400

A (%)	1,3	1,8	3,2	10	22
-------	-----	-----	-----	----	----

Ainsi il est intéressant d'établir une comparaison des caractéristiques mécaniques entre des métaux et le composite considéré. On remarque que les courbes de traction démontrent une certaine similitude de comportement, bien que les mécanismes qui y sont impliqués diffèrent sensiblement et que les métaux et leur alliages soient beaucoup plus rigides et résistants.

Calcul théorique comparatif entre les valeurs de la rigidité, la masse volumique et le module d'élasticité de la résine massive, la résine renforcée par le charbon et par les fibres de carbone.

Ce calcul a pour but de déterminer la valeur de la rigidité et les rapports E/ρ et E/ρ^2 de la résine phénolique et du composite résine/charbon de bois, et de faire une comparaison avec le composite résine/fibres de carbone.

1. Détermination de K, et de E/ρ de la résine phénolique.

L'échantillon utilisé pendant les essais mécaniques a les dimensions suivantes :

$$S=0,5\text{cm}^2(\text{section})$$

$$l=10\text{cm}(\text{longueur})$$

$$V=5\text{cm}^3(\text{volume})$$

$$K=\frac{E.S}{l}=\frac{3560.0,5.10^{-4}}{10.10^{-2}}=1,78\text{MPa}.m^2$$

Sachant que :

$$\rho=\frac{m}{V}=\frac{8,07.10^{-3}}{5.10^{-6}}=1,61\text{g/cm}^3=1610\text{Kg/m}^3$$

Alors :

$$\frac{E}{\rho} = \frac{3560}{1610} = 2,21 \text{ MPa} \cdot \text{m}^3 / \text{Kg}$$

2.Détermination de K et de E/ρ de la résine phénolique renforcée par du charbon de bois.

$$K = \frac{E.S}{l} = \frac{5130.0,5.10^{-4}}{10.10^{-2}} = 2,56 \text{ Mpa.m}^2$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{9,10}{5} = 1,82 \text{ g/cm}^3 = 1820 \text{ Kg/m}^3$$

$$\frac{E}{\rho} = \frac{5130}{1820} = 2,82 \text{ Mpa} \cdot \text{m}^3 / \text{Kg}$$

Nous savons par ailleurs que le module d'élasticité d'un composite phénolique renforcé par des fibres de carbone est de l'ordre de 12500MPa, avec une masse volumique de 2700Kg/m³. Ainsi les calculs nous donne :

$$K = \frac{E.S}{l} = \frac{12500.0,5.10^{-4}}{10.10^{-2}} = 6,25 \text{ MPa} \cdot \text{m}^2$$

$$\frac{E}{\rho} = \frac{12500}{2700} = 4,62 \text{ MPa} \cdot \text{m}^3 / \text{Kg}$$

Tableau . XXV: Tableau comparatif des propriétés.

Designation	K(MN)	E/ρ(MN.m/Kg)
Résine phénolique	1,78	2,21
Résine/charbon de bois	2,56	2,82
Résine/fibres de carbone	6,25	4,62

Ces calculs nous montre que le composite phénolique renforcé par des particules de charbon de bois a des propriétés intermédiaires entre la résine massive et le composite phénolique renforcé par des fibres de carbone.

CONCLUSION

Conclusion générale.

Notre étude nous a permis d'élaborer une résine phénolique à partir d'une réaction de polycondensation en milieu basique et donc l'obtention d'une résine appelée « résole » et la détermination de ses caractéristiques mécaniques c'est à dire la charge de rupture, l'allongement à la rupture et le module d'élasticité.

Ensuite on a procédé à l'élaboration d'un composite à matrice phénolique renforcé par du charbon de bois pulvérisé et en particulier l'étude de son influence sur les propriétés mécaniques de la résine. Enfin, on a effectué une étude comparative du composite phénolique renforcé par du charbon de bois et de divers matériaux, tels que des composites renforcés avec des fibres de carbone et des alliages métalliques.

Pour bien déterminer son influence sur les propriétés mécaniques de la résine, nous avons fait subir tout d'abord à la résine pure des essais mécaniques qui nous ont permis d'avoir les valeurs de certaines caractéristiques mécaniques. Par la suite on a effectué des essais sur le composite, c'est à dire sur la résine renforcée par le charbon de bois à des taux variant de 10 à 30%.

On a constaté que les caractéristiques mécaniques de la résine ainsi renforcée ont augmenté d'une façon assez sensible avec l'augmentation du taux du charbon.

Ceci nous montre que le charbon sous forme de particule peut jouer le rôle de renfort pour des composites à grande diffusion, vu le coût assez faible du charbon et de sa disponibilité.

D'autre part, l'utilisation du charbon ne répond pas seulement à des préoccupations d'ordre économique, mais on prend en compte aussi le côté qualitative, vu que le charbon de bois pulvérisé sous forme de graphite a de hautes performances, même à des températures élevées et permet donc des applications pour la fabrication de composites à caractéristiques mécaniques assez élevées.

Le charbon carbonisé possède de hautes propriétés, telles que une haute réfractarité, une bonne résistance au feu et au frottement, mais il est très dur et très fragile.

L'étude comparative du composite résine/charbon à divers matériaux nous a permis de constater que ses propriétés mécaniques sont assez bonnes et peuvent s'approcher dans leur comportement à des matériaux réputés performants tels que les composites à fibres de carbone et à certains métaux tels que des alliages métalliques légers.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.

- [1] Daniel GAY (1995) « Matériaux composites » Editions HERMES
- [2] André LEGENDRE « Le matériau carbone » Editions EYROLLES, 1992.
- [3] Michael F.ASHBY David R.HK.JONES « Matériaux, propriétés et applications » Ed. DUNOD, 1996.
- [4] Jean P.MERCIER Wilfried KURZ, Introduction a la science des matériaux Ed.PRESSES POLYTECHNIQUE ET UNIVERSITAIRE ROMANDES, 1995.
- [5].BERTHELOT.J.M, « Comportement mécaniques et analyse des structures » Ed. MASSON, 1992.
- [6] ISHIHARA. S, Carbon composites, Wood Research Institut, Kyoto University, 1988.
- [7] FELDMAN. D, Centre For Building Studies, Concordia University, 1990.
- [8] Roger S, PORTER. Fibers and composites, University of Massachussetts, 1994.
- [9] KARGER-KOCSIS. J, Composites (Structure, Properties, and Manufacturing), Universität Kaiserslautern 1994.
- [10] Plastics for Engineers: Materials, Properties, Applications, by Dmininghaus, H 1990.

[11] M, CHAIB. These, Composite résine phénolique/ fibres de carbone, 1990.

[12] Notes de cours de Polymères industriels: propriétés et fabrication, 1990.

[13] Trotinon, Piperaud, Verdu, Dobraczynski, Précis de matières plastiques, 5e édition, Nathan, Paris, 1995.

[14] Norme ASTM D638-91 :Standard Test Method For Tensile properties of Plastics, 1992.

[15] DELMONTE, "Technology of carbon and graphite fiber composites", Van Nostrand Reinhold Company, 1995.

[16] E. FITZER, Carbon, 27(5), 621,45, 1989

[17] T. HIRAMATOU, T. NISHIMURA, Mater. Des., 10(2), 93, 100 1989.

[18] D. BEZIERS, Brevet français, N° 2564 029, 1984.

[19] Handbook of Composites, Edition G. Lubin, 1982.

[20] Torayco Technical Conference, Monaco, Décembre 1983.

[21] W.D. BASCOM, L.T. DRZAL, NASA Contractor Report N°4083, 1987.

[22] D.J. JOHNSON, chim. Phys. Carbon, Marcel Dekker Inc., 20, 1, 58 1987.

[23] S.M. LEE, International Encyclopedia of Composites, Ed. VCH: NY, 1991.

[24] KROSCHWITZ. J.I, Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Ed. John Wiley & Sons, NY, 1990.

[25] Engineered Materials Handbook, ASM Int: Metal Park, Vol.1, Composites, 1989.

[26] CARLSON. L.A, GILLESPIE. J.W., Delaware Composites Design Encyclopedia, Ed. Technomic: Lancaster, PA, Vols. 1-6, 1990.

- [27] CHOU. T.W, Structure and Properties of Composites, Vol.13, Ed. VCH: Weinheim, 1993.
- [28] MUCCIO. E.A, Plastics Part Technology, ASM International: Material Park, OH, 1991.
- [29] SMITH. C, STONE. J, Composite Materials Technology, Chapter 6, 213-228, 1990.
- [30] DANIELS. C.A, Polymers: Structure and Properties, Ed. Technomic: Lancaster, 1989.
- [31] KENNY. J.M, NICOLAIS. L, Comprehensive Polymer Science, Pergamon: Oxford, 1992.
- [32] SAVAGE. G, Carbon-Carbon Composites 1st ed. Chapman & Hall, 1993.
- [33] KOWBEL. W, SHAN. C.H, Carbon, 28, 287, 1990.
- [34] KLEIN. A.J, Adv. Mater. & Proc. 11, 24... 1986.
- [35] YATAGA. M, Report for investigation into multi-uses of wood carbonization product, pp 19-43, 1993.
- [36] KATO. F, Water Pollution Research, 11(1), 31-33, 1988.
- [37] Dept. of Forestry and Fisheries, Kumamoto Prefecture, "Manual for Charcoal Uses", 4-34, 1991.
- [38] KAWAI. S, Wood Research and Technical Note, Wood Research Institute, Kyoto University, 31, 31-44, 1988.
- [39] BEGLINGER. E, Hardwood Distillation Industry, Forest Products Lab. Mimeo. R738, revised 1947.
- [40] PEEBLES. L.H.Jr, Carbon Fibers: Formation, Structure and Properties, CRC: Boca Raton, FL, 1995.
- [41] YANG. H.H, Aromatic High-Strength Fibers, John Wiley & Sons: NY, 1989.

[42] TROTINON. PIPERAUD, Verdu, Dobraczynski, Précis de matières plastiques, 5e édition, Nathan, Paris.

[43] Norme ASTM D638-91 :Standard Test Method For Tensile properties of Plastics.

[44] Norme ASTM D3039/D3039M-93 : Standard Test Method For Tensile properties of Polymer Matrix Composite Materials.

[45] J.JOUSSET, Matières plastiques, Tome II, 1968, ed. DUNOD

[46] K.-A. KOVAR, Identifizierung von Arzneistoffen, Traduction française, IAP, Lausanne, 1993.

[47] J. L. VEUTHEY, Cours de Chimie Analytique Pharmaceutique II, Genève, pp. 13-23, 107-112, 131-143.

[48] D. A. SKOOG, D. W. West, F. J. Holler, Fundamentals of Analytical Chemistry, 6th Ed., Saunders College Publishing, 1992, pp. 779-783, 231-232, 508-534.

[49] K. P. C. VOLLHARDT et N. E. SCHORE, Traité de Chimie Organique, 2^e Ed., De Boeck, Bruxelles, 1995, pp. 386-392.

[50] K. HARTKE, E. MUTSCHLER, DAB 9-Kommentar, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, 1987, pp. 1780, 100-101, 2404, 2295, 2248-2249, 1226, 2882.

[51] E. G. SARRAF, Guide pratique d'analyse qualitative, IAP, Lausanne, 1995.

[52] Le Stage, 3^e Éd., CAP, Le Vaud, 1995, Analyse pp. 17, 11.

[53] M. PESEZ, J. BARTOS, Colorimetric and Fluorimetric Analysis of Organic compounds and Drugs, Marcel Dekker, Inc., New-York, 1974, pp. 417, 85-86, 199, 81, 78.

[54] D. C. EATON, Laboratory Investigations in Organic Chemistry, McGraw-Hill Book Company, 1989, pp. 615, 619, 748-749.

[55] D. A. SKOOG, D. W. WEST, F. J. HOLLER, Fundamentals of Analytical Chemistry, 6th Ed., Saunders College Publishing, 1992, p. 512.

ANNEXES

TENSIOMETRE INTRODUCTION

En contrôle de qualité, il est souvent intéressant de déterminer certaines propriétés en tension du polymère que l'on vient de produire ou celui qu'on aura à utiliser. Les propriétés telles que le module de traction, la contrainte au seuil et l'allongement au seuil peuvent nous donner un aperçu sur le degré de polymérisation, les poids moléculaires (M_w , M_n), ainsi que sur le degré de cristallinité dans le cas de polymère semi-cristallin. Ils nous permettent aussi d'évaluer les effets qu'ont les renforts sur les propriétés mécaniques d'une matrice polymère et de vérifier les spécifications du manufacturier.

1 OBJECTIFS GENERAUX

Le but de ce laboratoire est d'enregistrer les courbes contraintes-déformations d'un matériau à l'aide du tensiometre Instron 4201. Il faudra déterminer les propriétés de ce matériau (module d'Young, contrainte au seuil, contrainte à la rupture, élongation au seuil et élongation à la rupture) et observer l'évolution de ces propriétés lors de l'ajout de renfort ou d'un mélange avec un autre polymère.[42]

2 THEORIE

La déformation subit par un solide viscoélastique peut être reliée à la contrainte appliquée par la relation suivante (dans la zone linéaire élastique seulement):

$$\sigma = E\epsilon \quad (1)$$

où

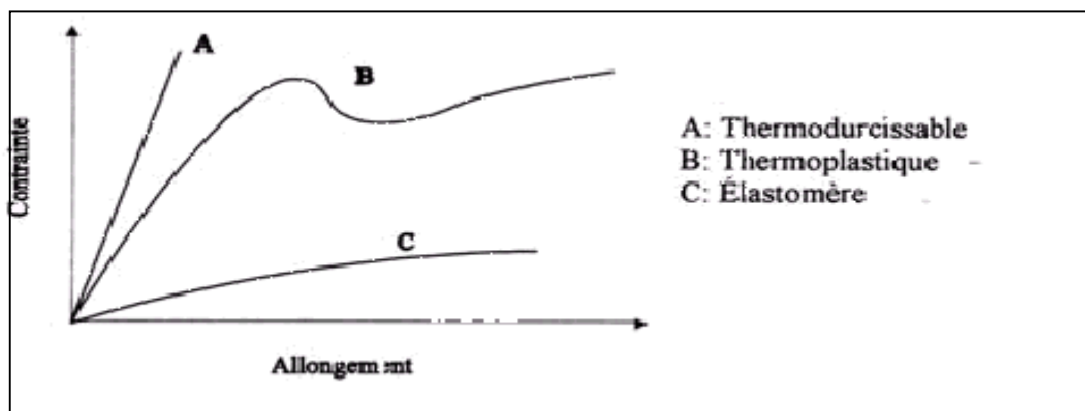
ϵ [=] déformation (en pourcentage)

E [=] module d'Young

σ [=] contrainte appliquée (force / unité de surface)

Selon le type de polymère utilisé, la courbe de contrainte-déformation pourra se présenter sous trois formes :

Figure 1 Courbes de traction typique

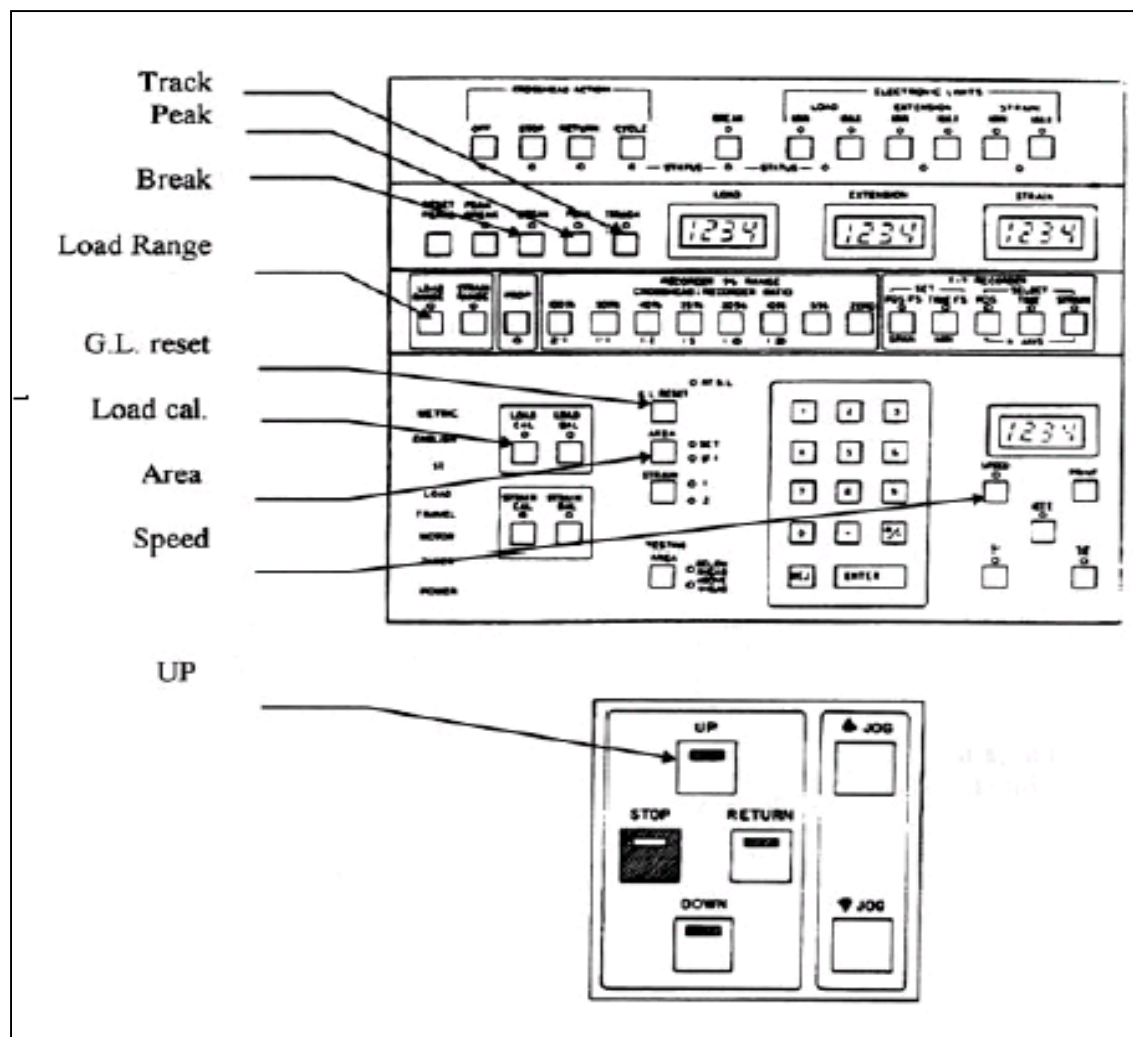


Il faut remarquer que plusieurs facteurs viennent influencer les propriétés mécaniques d'un polymère. Une simple déviation à la recette de mise en forme provoque une différence marquée sur les propriétés mécaniques d'un polymère. **Les paramètres du test de traction peuvent aussi influencer les propriétés mécaniques. (Vitesse d'étirement, forme de l'éprouvette etc.)** [43]

3 APPAREILLAGE

Pour réaliser cette expérience, nous utilisons un appareil de traction de la compagnie Instron, modèle 4201. C'est l'appareil le plus répandu et il a été spécialement conçu pour les matériaux plastiques. Il peut supporter des charges allant jusqu'à 5000 N. □ l'aide de cet appareil, on peut déterminer la plupart des propriétés en tension des polymères. La figure 8.2 représente les principales touches fonctionnelles de l'appareil.

Figure 2 Principales touches fonctionnelles



4 METHODOLOGIE

4.1 Fabrication des échantillons

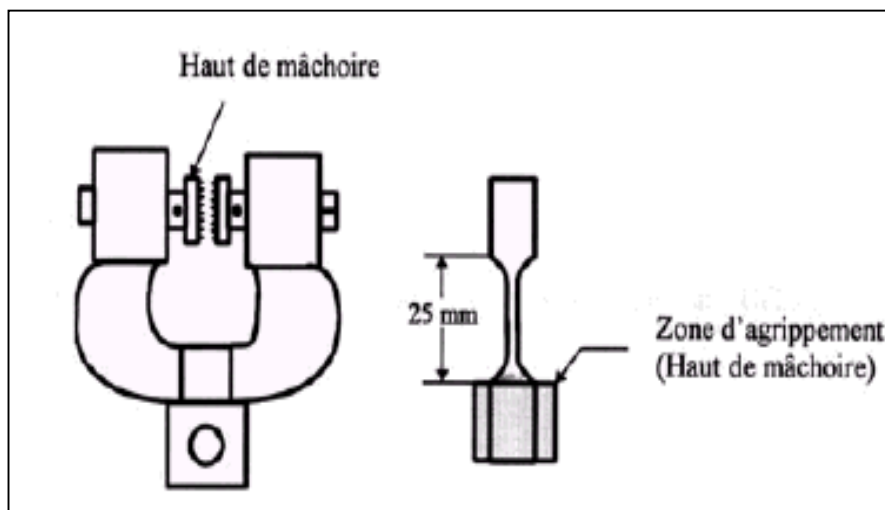
Les échantillons seront taillés à l'aide d'un emporte-pièce à partir d'une plaque moulée par compression à la température spécifiée à l'annexe B. La méthodologie à suivre pour la mise en forme de la plaque est incluse à l'annexe A.

4.2 Essai de traction

4.2.1 Installation de l'éprouvette

- Tailler vos éprouvettes avec un emporte pièce chaud à l'aide de la petite presse chauffante située au A-541.
- Prendre les dimensions (section) de vos éprouvettes (au centre) à l'aide d'un vernier électronique.
- A l'aide de la touche JOG, remonter la mâchoire du haut.
- Retirer la mâchoire du haut et insérer votre éprouvette telle que montré à la figure suivante.

Figure 3 Installation de l'éprouvette



- Centrer bien votre échantillon selon les axes des mâchoires. Visser fermement.
- Réinstaller la mâchoire du haut et à l'aide des touches JOG, ramener l'échantillon vers le bas. (Attention : n'enlevez pas la mâchoire du bas). Avant d'attacher le bas de votre échantillon, calibrer la cellule de force de l'appareil (à ne faire qu'une fois pendant la séance)

4.2.2 Calibration de l'appareil

- Appuyer sur la touche TRACK. (pour avoir les mesures en temps réel)

- Appuyer sur la touche LOAD CAL et ensuite ENTER. (pour remettre la cellule de force à zéro)
- Agripper le bas de votre échantillon de façon à ce que la mâchoire du bas soit au début du rayon de courbure du centre de l'éprouvette, utiliser les boutons JOG. Cette étape est importante, elle ne doit pas être faite à la légère.

4.2.3 Ajustement des paramètres de traction

- A l'aide des boutons JOG, ramener la tension le plus près de zéro possible (± 0.5 N est acceptable).
- Lorsque le zéro est atteint, appuyer sur GAGE LENGTH RESET (G.L. reset) pour ramener l'extensiomètre à zéro.
- Vitesse d'étirement. Cette vitesse est en mm/min, généralement, on utilise une vitesse de 5 mm/min. Utiliser la vitesse prescrite par la norme.
Ex. : Appuyer sur SPEED.
Appuyer sur 5
Appuyer sur ENTER.
- Echelle de charge (load range) en N/page
C'est l'échelle avec laquelle l'appareil donnera les résultats. Cette échelle peut varier beaucoup selon le polymère testé. L'appareil peut travailler avec une échelle allant de 25 à 500 N/page.
Ex. : Appuyer sur LOAD RANGE.
Appuyer sur le pourcentage d'échelle désiré.
100% = 500 N par largeur de page (10 pouces ou 250 mm)
5% = 25 N par largeur de page (10 pouces ou 250 mm)
- Choix d'unité
Appuyer sur AREA.
Assurez-vous qu'il indique 1.000 pour obtenir des mesures en N. (pas besoin d'appuyer sur ENTER)

4.2.4 Démarrage de l'essai

- Une fois que tous les paramètres sont entrés et que l'échantillon est bien en place, il ne reste qu'à démarrer l'essai.
- Appuyer sur TRACK.
 - Régler la vitesse du papier à 500 mm/min.
 - Assurez-vous que l'imprimante est bien à la position MEASURE (meas).
 - Démarrer le papier.
 - Abaisser le crayon.
 - Appuyer sur UP (Ceci démarre l'essai).
 - Lorsque la portion linéaire de l'essai est terminé, relever le crayon et stopper le papier.

4.2.5 Fin de l'essai

Selon le polymère utilisé, l'essai se terminera après l'atteinte de la contrainte au seuil ou après rupture de l'échantillon. Pour stopper l'essai après l'atteinte de la contrainte au seuil, appuyer sur STOP. Pour voir la contrainte au seuil et l'allongement au seuil, appuyer sur PEAK.

Pour voir la contrainte à la rupture et l'allongement à la rupture, appuyer sur BREAK. En cas de rupture, ne pas oublier d'indiquer le type de rupture selon la norme ASTM.[43]

5 OBJECTIFS SPECIFIQUES

1. Obtenir le module en traction de chacun des polymères.
2. Obtenir la contrainte au seuil et l'allongement au seuil ainsi que la contrainte et l'allongement à la rupture le cas échéant.
3. Faire les calculs statistiques qui s'imposent.
4. Discuter de l'effet des renforts et des mélanges sur les propriétés mécaniques.
5. Comparer avec la littérature.
6. Faire tout autre discussion pertinente.

Résines phénol-formol.

Toutes ces résines sont des polycondensats. Ces produits sont formés à partir de réactions entre deux ou plusieurs constituants et qui forment des chaînes ou des réseaux par élimination d'un composé qui est généralement de l'eau.

Ces réactions sont influencées par des catalyseurs, en milieu acide ou alcalins, et qui conduisent à des résines fort différentes. Ces résines sont néanmoins des thermodurcissables, colorées du jaune au brun et en général odorantes. La réaction entre phénol et formol est catalysée à chaud par des composés acides ou basiques.

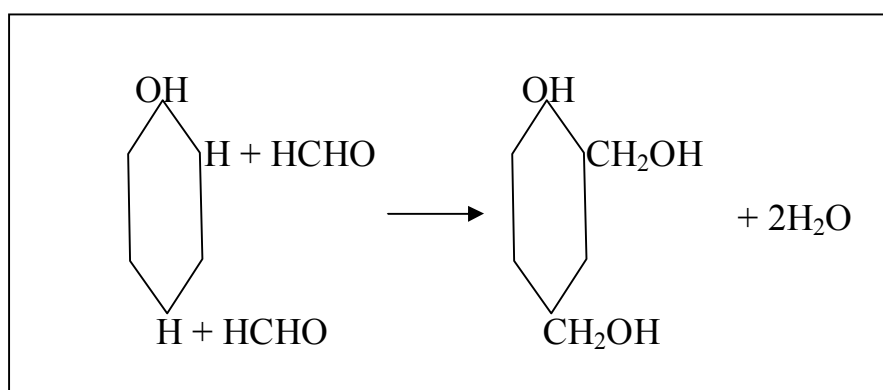
En présence de catalyseurs acides, on obtient des *novolaques*, qui sont des produits fusibles, solubles et plastiques, même à froid, sortes de chaînes de diphenylométhanes. Les proportions moléculaires formol/phénol sont dans ce cas inférieures ou égales à 1 (≤ 1).

En présence de catalyseurs alcalins, on obtient, avec des proportions moléculaires formol/phénol supérieures ou égales à 1 (≥ 1), des résines à degrés de condensation variables suivant trois états, au fur et à mesure que la température s'élève :

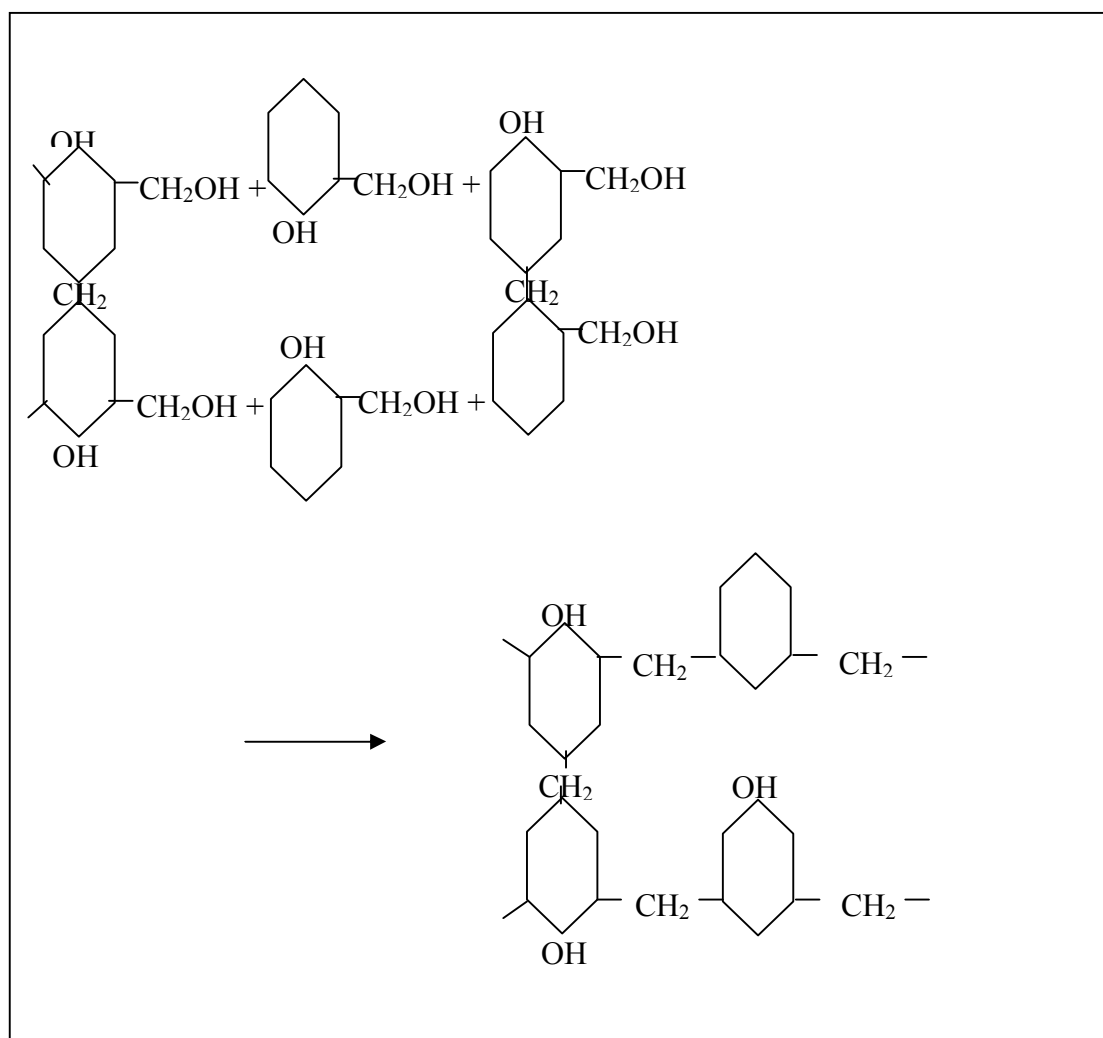
- état A ou résol : produit liquide ou pâteux solubles dans les alcools, les cétones...
- état B ou résitol : produit solide pouvant se ramollir, insoluble mais gonflant dans certains solvants (acétone par exemple).
- Etat C ou résite : produit solide, infusible, totalement insoluble.

Dans notre sujet de recherche, et suivant ses propriétés et son comportement mécanique, nous avons choisi la résine appelée résol, soit l'état A. la réaction s'effectue ainsi en milieu alcalins.

Milieu alcalin \longrightarrow phénols-alcools : résol \longrightarrow résitol \longrightarrow résite



Pour des proportions P/F = 1/2 qui se réticule par exemple de la manière suivante :



pour former une résine *résite*, infusible, insoluble.

C'est sous forme *résol*, liquide ou solide que ces résine sont employées.

La résine à couler :

Ce type de résine concerne exclusivement des résols en solution alcooliques ou solide ou des novolaques solides. Les deux facteurs importants sont la température de fusion et la viscosité de la résine (mesurée en centipoises). Dans les deux cas le stade ultime est l'état solide, qu'on obtient par chauffage. On opère à 140-180°C, en présence d'acide chlorhydrique ou paratoluène sulfonique. Certains résols commence à durcir par catalyse dès 25°C

En général, on préfère industriellement opérer sur des résols contenant une forte proportion de formol.

On chauffe alors au bain-marie, vers 80-85°C, pour atteindre une fluidité correcte, et couler facilement dans les moules en métal. Le refroidissement doit être extrêmement lent pour éviter les tensions internes qui nuisent aux propriétés mécaniques

SPECTROSCOPIE I.R.

Spectrométrie en INFRAROUGE

La spectrométrie infrarouge (IR) s'utilise principalement pour l'analyse qualitative d'une molécule. Elle permet de mettre en évidence la présence d'une liaison particulière. La région du spectre IR s'étend de 0,75 à 300 mm, mais la majorité des applications se situe entre 2,5 et 15 mm soit en nombre d'onde de 4000 cm⁻¹ à 670 cm⁻¹.

$$\text{longueur d'onde. } (\mu\text{m}) = \frac{1}{\text{nb d'onde. } (\text{cm}^{-1})} \times 10000$$

Équation 3 : relation entre longueur d'onde et nombre d'onde

Le nombre d'onde est l'unité encore le plus couramment utilisée en spectrométrie IR. Il a l'avantage d'être directement proportionnel à la fréquence (donc à l'énergie) du rayonnement absorbé.

L'absorption du rayonnement IR par les composés organiques correspond à deux types principaux de vibrations atomiques :

- vibrations de valence ou d'élongation
- vibrations de déformation angulaire

En effet, lorsque la molécule absorbe de l'énergie sous la forme d'un rayonnement IR, l'amplitude de ces vibrations est augmentée, le retour à l'état normal libère de la chaleur.

Plusieurs modes de vibrations sont possibles pour un groupe d'atomes donnés. A chacun correspond une fréquence caractéristique, mais seuls les mouvements qui entraînent une variation du moment dipolaire électrique, donnent lieu à des bandes d'absorption IR.

Ces modes fondamentaux sont responsables des principales bandes d'absorption trouvées dans les spectres. D'autres bandes, d'intensité moindre, peuvent se produire à des fréquences qui sont soit des multiples des fréquences fondamentales, soit égales à leur somme ou leur

différence: elles correspondent à des harmoniques ou à des bandes de combinaisons. Le spectre résultant est donc souvent complexe.

Vibration de valence et vibration de déformation

On appelle vibration de valence ou élongation, les vibrations dans l'axe du dipôle. Ces vibrations, dès qu'elles intéressent trois atomes peuvent être symétriques ou asymétriques : c'est le cas de $>CH_2$, $-CO_2$. Dans ces conditions on observe toujours deux bandes: celle qui présente le plus grand nombre d'ondes et donc qui nécessite l'absorption de l'énergie la plus forte est toujours la vibration asymétrique. Elles se trouvent dans la zone du spectre IR de 4000 cm^{-1} à 1000 cm^{-1} .

Les vibrations de déformations plus faibles que celles de valence sont nombreuses et beaucoup plus sensibles à l'environnement car elles ont besoin pour se produire d'un volume plus important et risquent donc d'être entravées par la présence d'atomes voisins. Elles peuvent se produire dans le plan ou hors du plan. Ces vibrations constituent la région du spectre dite "empreinte digitale" (1600 à 600 cm^{-1}). Elles sont souvent difficiles à attribuer mais permettent par exemple de déterminer la présence d'un substituant en position ortho, méta ou para d'un aromatique.

Fréquence fondamentale

En première approximation, la formule

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

ou

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi \cdot c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Équation 4: Fréquence fondamentale en IR

permet de prédire la zone d'absorption correspondant à la vibration de valence d'une espèce diatomique.

μ correspond à la fréquence fondamentale de la liaison

k est appelé constante de force de la liaison. C'est une mesure de la résistance de la liaison à l'élongation

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

μ est la masse réduite du système (en kg).

Équation 5 : masse réduite du système

Par exemple, si un atome est le carbone, m_1 est égale à :

$$m_1 = \frac{0,012}{6,02 \times 10^{23}} \approx 2 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

c la vitesse de la lumière,

$\bar{\nu} = 1/\lambda$ est la fréquence exprimée en nombre d'ondes.

La fréquence d'élongation dépend de deux facteurs :

la masse des atomes

la force de la liaison

Éléments constituant un spectrophotomètre infrarouge

Il existe 2 sortes de spectromètre IR : le spectromètre à balayage et le spectromètre à transformée de Fourier.

Un spectromètre IR à balayage est composé des éléments suivants :

une source

l'échantillon

un système dispersif

un détecteur

Un spectromètre IR à transformée de Fourier (IRTF) est composé des éléments suivants :

une source

un interféromètre de Michelson

l'échantillon

un détecteur

Globalement, pour les 2 types de spectromètres, les sources et les détecteurs peuvent être les mêmes.

source

Elle est constituée par un Globalar (baguette de carbure de silicium chauffée vers 1300°C, énergie maximale vers 5300cm⁻¹), ou par un filament de Nernst (mélange d'oxydes de zirconium, d'yttrium et de thorium dans un tube fin chauffé à 1900°C, énergie maximale vers 7100cm⁻¹).

détecteur

De type thermique, le détecteur le plus utilisé est un détecteur pyroélectrique. Il s'agit d'un cristal de phosphate de triglycine (TGS) dopé avec de la L-alanine. En dessous d'une température connue comme "point de Curie", les corps ferroélectriques, comme le TGS, montrent une forte

polarisation spontanée entre certaines faces du cristal. Si la température d'un tel cristal varie, par exemple sous l'action d'un rayonnement IR, sa polarisation varie. On obtient ainsi une variation de tension fonction de la variation de température du cristal.

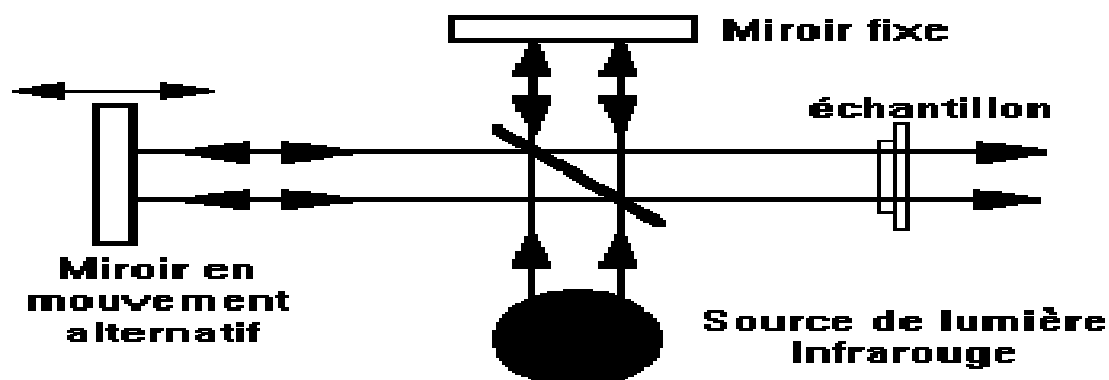
système dispersif utilisé dans un spectromètre IR à balayage

Le rayonnement provenant de la source est divisé en 2 faisceaux (référence et échantillon), ce dernier traverse alors le compartiment échantillon et grâce à un miroir à secteur tournant est recombinaé au faisceau de référence. Ce faisceau recombinaé passe ensuite par la fente du monochromateur à réseau. Une bande étroite de longueur d'onde est transmise au détecteur par la fente de sortie. Le détecteur établit électroniquement le rapport d'énergie des deux faisceaux (% T).

interféromètre de Michelson utilisé dans un spectromètre IRFT

L'interféromètre comprend un diviseur de faisceau (ou séparatrice), un miroir fixe et un miroir mobile.

La lumière infrarouge (IR) émise par la source est dirigée vers le diviseur de faisceau qui comme son nom l'indique divise le faisceau de lumière en 2 parties égales de même énergie (le diviseur est un miroir semi-transparent). La première moitié du faisceau passe à travers le diviseur en direction du miroir mobile, l'autre moitié est réfléchiée sur le diviseur en direction du miroir fixe situé à une distance fixe du diviseur.



Interféromètre de MICHELSON (schéma de V. DALMEYDA)

Les deux faisceaux sont réfléchis à la surface des deux miroirs et se recombinaent sur le diviseur créant alors des interférences constructives ou destructives suivant la position du miroir mobile par rapport au miroir fixe. Le faisceau résultant passe ensuite à travers l'échantillon où il se produit une absorption sélective. L'énergie qui atteint le détecteur est donc la somme d'énergie des deux faisceaux. Le signal transmis au cours du temps par le détecteur est traduit sous forme d'interférogramme. Cet interférogramme est ensuite traité par [transformée de FOURIER](#). C'est un processus mathématique permettant de décomposer un signal complexe,

fonction du temps mais pas forcément périodique, en une somme de signaux simples de fréquences connues donc périodiques.

Contrairement aux appareils à balayage à double faisceau, où le spectre de l'échantillon est obtenu directement par différence entre les 2 trajets optiques (échantillon et milieu ambiant), en IRTF il est nécessaire de soustraire le spectre du milieu ambiant (*background*).

Méthode de dépouillement d'un spectre IR


En essayant d'analyser le spectre d'un produit inconnu, vous devez porter votre attention sur la présence (ou l'absence) de certaines fonctions principales. Les pics C=O, O-H, N-H, C-O, C=C, C-C, C-N, NO₂ ainsi que les pics C-H non aliphatiques (supérieurs à 3000cm⁻¹) sont les plus frappants et donnent une information immédiate. Les pics C-H aliphatiques (inférieurs à 3000cm⁻¹) ne sont pas caractéristiques, presque tous les composés organiques présentent ces absorptions.

Il existe un nombre important de démarches de dépouillement des spectres IR. Nous vous présentons ici une méthode relativement simple pour une analyse rapide de spectres. Ce n'est probablement pas la démarche la plus performante mais elle est suffisante pour ce que vous devrez retenir dans un premier temps de l'analyse par spectrométrie dans l'infrarouge.

Elle est principalement basée sur l'étude des élongations de liaisons.

1. Un groupe carbonyle est-il présent ?
 2. Les groupes C=O donnent une absorption intense dans la région 1600-1820cm⁻¹. Le pic est souvent le plus intense du spectre. Sa largeur est moyenne.
 3. Si un groupe C=O est présent.
 - ACIDES (COOH) si OH est aussi présent le pic OH est très large 2400-3400cm⁻¹ (il recouvre les C-H).
 - AMIDES (O=C-NHR) mono substituée à l'azote (ou O=C-NH₂) non substituée à l'azote. Vérifiez qu'il y a un ou 2 pics N-H dans la zone 3500cm⁻¹ (intensité moyenne).
 - ESTERS (O=C-O-R) Vérifiez la présence C-O (absorption intense vers 1000 à 1300cm⁻¹).
 - ANHYDRIDES (O=C-O-C=O) Si 2 absorptions C=O vers 1760 et 1810cm⁻¹.
- ALDÉHYDES (O=C-H) Vérifiez la présence C-H aldéhyde : 2 pics d'intensité moyenne vers 2750 et 2850cm⁻¹.
- CÉTONES (O=C-R) Les 5 choix précédents ont été éliminés.
4. Si un groupe C=O est absent.

- ALCOOLS (-C-OH) et

- PHÉNOLS () Recherchez le pic O-H large dans la zone 3300-3600cm⁻¹ confirmé par la présence d'un pic C-O entre 1000 et 1300cm⁻¹.

- AMINES primaires (RNH₂) et secondaires (RNHR') (sauf amines tertiaires RNR'R'') Vérifiez l'absorption N-H (intensité moyenne) vers 3500cm⁻¹.

- ÉTHERS (C-O-C) Recherchez la présence du pic C-O (et l'absence O-H) vers 1000 à 1300cm⁻¹.

5. Double liaisons et (ou) noyaux aromatiques.

- ALCÈNES absorption assez faible vers 1650cm⁻¹. On confirme l'existence C=C en consultant la région des =C-H au delà de 3000cm⁻¹.

- AROMATIQUES absorption d'intensité moyenne à forte dans la région 1450 à 1650cm⁻¹. On confirme l'existence C=C en consultant la région des =C-H au delà de 3000cm⁻¹.

6. Triples liaisons

- NITRILES (-C N) absorption d'intensité moyenne, pic très fin vers 2250cm⁻¹.

- OALCYNES (-C C-) absorption d'intensité faible, pic fin vers 2150cm⁻¹.

- Recherchez aussi si C-H est présent vers 3300cm⁻¹ pic assez intense et assez fin.

7. Fonctions "Nitro"

-NO₂ présente 2 absorptions fortes vers 1500 à 1600cm⁻¹ et 1300 à 1390cm⁻¹

8. Hydrocarbures saturés

- Si aucune des informations ci dessus n'a été observée,

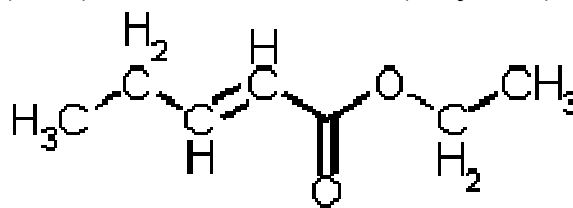
- Si les absorptions principales sont situées dans la région des C-H en dessous de 3000cm⁻¹.

- Si le spectre est très simple, seulement des absorptions vers 1450, 1375 et peut-être 720cm⁻¹.

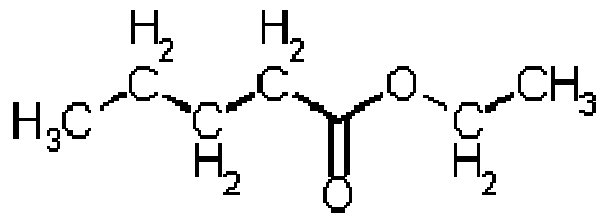
Il faut noter que la conjugaison entraîne un abaissement de la fréquence d'absorption, de plus l'intensité de la bande C=C conjuguée croît de faible à moyenne.

Exemples :

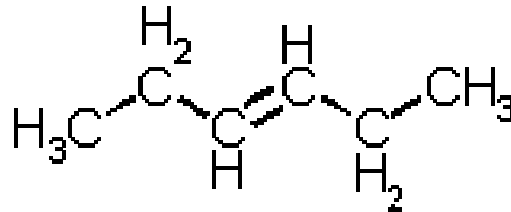
C=O à 1710cm⁻¹ (forte) et C=C à 1630cm⁻¹ (moyenne) à comparer à



C=O à 1735cm⁻¹ (forte) et à



C=C à 1650cm^{-1} (faible)



Spectroscopie d'absorption

a) Introduction

La spectroscopie d'absorption (abrégée en général simplement par le terme "spectroscopie") regroupe différentes méthodes d'analyse (qualitative et quantitative), toutes basées sur l'étude du spectre obtenu suite à l'absorption d'une onde électromagnétique par le corps à analyser.

Les ondes électromagnétiques constituent une forme de transport d'énergie qui se compose d'un champ magnétique et d'un champ électrique perpendiculaire oscillant en phase et se propageant dans l'espace à la vitesse de la lumière ($c = 3 \cdot 10^8$ [m/s], dans le vide).

On attribue en fait également une nature corpusculaire à ce rayonnement, c'est-à-dire qu'on considère qu'il consiste en un faisceau de particules de masse nulle appelées photons. Un photon est assimilable à un petit "paquet" d'énergie (appelé quantum d'énergie) auquel est associé une onde électromagnétique. L'énergie portée par un photon est en fait directement liée à la fréquence de l'onde par l'équation fondamentale suivante:

$$\boxed{E = h\nu}$$

Avec:

E = quantum d'énergie en [J]

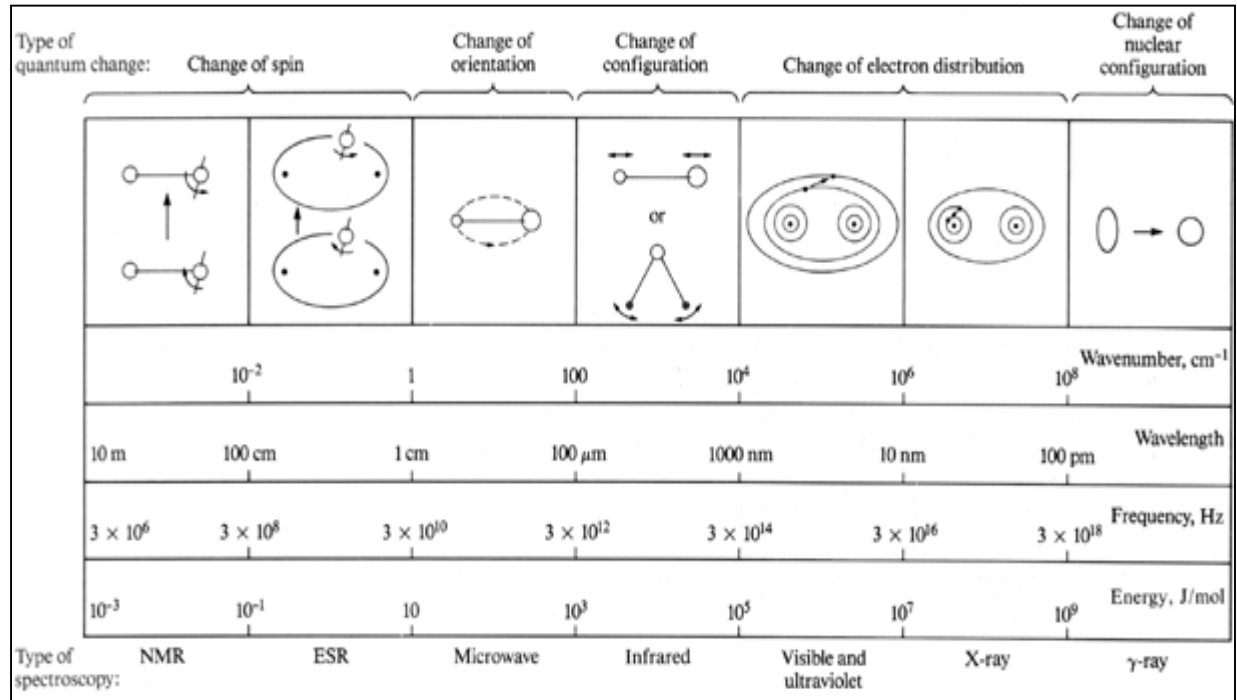
h = constante de Planck = $6.626 \cdot 10^{-34}$ [J·s]

ν = fréquence de l'onde en [s^{-1}] ou [Hz] = c/l (l = longueur d'onde en [m])

b) Spectre électromagnétique

L'ensemble des ondes électromagnétiques forme le spectre électromagnétique qui couvre en fait un très vaste domaine d'énergie. De manière restrictive, on appelle lumière toute onde électromagnétique qui provoque une sensation visuelle sur l'oeil humain, ce qui est le cas pour

les longueurs d'onde comprises entre 400 et 800 nm. On distingue en fait plusieurs types de spectroscopie basés chacun sur l'absorption d'énergie dans un domaine particulier de ce spectre. C'est ce que montre le tableau ci-dessous qui représente toute l'étendue du spectre électromagnétique, ainsi que les principaux types de spectroscopie utilisés:



c) Principe de la spectroscopie d'absorption

D'après la théorie quantique, chaque corps (atome, ion ou molécule) ne peut exister qu'à certains états énergétiques discrets. De plus, le passage d'un corps de son état fondamental à un de ses états excités (c'est-à-dire énergétiquement plus élevé) ne peut se faire que par absorption du quantum d'énergie représentant exactement la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité. Ainsi, un corps traversé par un rayonnement électromagnétique n'absorbera que les photons possédant l'énergie exacte permettant à ce corps d'atteindre un état excité. Il restera ensuite dans cet état un bref instant (10^{-13} [s]) avant de se relaxer à son état fondamental en réémettant l'énergie absorbée sous forme de chaleur et/ou d'onde électromagnétique.

À l'aide d'un appareil appelé spectrophotomètre, il est possible de balayer un corps avec toute une gamme de longueur d'onde et de mesurer l'absorbance de ce corps pour chaque longueur d'onde. On peut ainsi établir ce qu'on appelle un spectre, c'est-à-dire un tracé constitué de nombreux pics correspondant chacun à une longueur d'onde ayant fourni l'énergie nécessaire pour atteindre un des états excités du corps en question. Ce spectre sera donc totalement caractéristique du corps analysé.

Les trois types de spectroscopie d'absorption les plus couramment utilisés sont:

□ Spectroscopie UV-visible: Basée sur l'absorption d'une énergie élevée ($\lambda = 200 - 800 \text{ nm}$) permettant aux électrons de valence des atomes et des molécules de passer d'un état fondamental à un état excité (transitions électroniques).

□ Spectroscopie infrarouge (IR): Fait intervenir une énergie plus faible ($\lambda = 1 - 100 \text{ mm}$) ne permettant que des transitions vibrationnelles (ou rotationnelles) au sein de molécules. C'est-à-dire que ces radiations permettent notamment à des liaisons covalentes d'atteindre des modes de vibration d'énergie plus élevée.

□ Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN): Elle utilise les ondes radios (très peu énergétiques) qui ne permettent que des transitions d'états de spin des noyaux des atomes. Le terme général de spectrophotométrie se rapporte en fait aux spectroscopies IR et UV-visible.

1.4.3. Absorption infrarouge

a) Modèle de l'oscillateur harmonique

On peut représenter une molécule diatomique comme étant constituée de deux masses (m_1 et m_2) reliées par un ressort (de constante de force k et de longueur d) qui se tend et se détend à une certaine fréquence ν :



C'est ce qu'on appelle le modèle de l'oscillateur harmonique. Dans ce modèle la fréquence de vibration est donnée par l'équation de Hooke:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k \frac{m_1 + m_2}{m_1 \cdot m_2}}$$

Lorsque le système est à l'équilibre, la longueur du ressort (d) est constante et l'énergie potentielle du système est nulle.

Par contre, lorsqu'on étire le ressort d'une longueur x_{\max} , il va se mettre à osciller et la longueur du ressort va alors varier entre $d - x_{\max}$ et $d + x_{\max}$, quant à son énergie potentielle, elle variera à chaque instant, mais dépendra toujours de l'allongement x du ressort à cet instant:

$$E = \frac{1}{2} kx^2$$

Le graphe de la fonction $E = f(x)$ sera donc une parabole (appelée courbe de potentiel harmonique). Mais on considère en fait que la molécule vibre à une énergie totale (E_{tot}) égale à l'énergie potentielle dans l'état le plus comprimé ($d-x_{\text{max}}$) ou le plus étiré ($d+x_{\text{max}}$). Cette énergie totale vaut donc:

$$E_{\text{tot}} = \frac{1}{2} kx_{\text{max}}^2$$

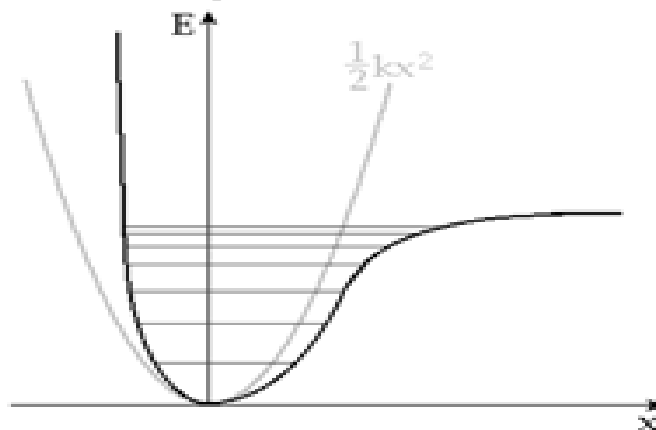
b) Molécule réelle

Une molécule se comporte en réalité différemment du modèle précédent en ce sens qu'elle ne peut en fait vibrer qu'à des énergies totales quantifiées, égales à:

$$E_{\text{tot}(n)} = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad \text{Avec } n = 0, 1, 2, \dots$$

Cela explique qu'une molécule ne puisse absorber un rayonnement IR qu'à des longueurs d'ondes discrètes, correspondant à l'énergie nécessaire à une de ses liaisons pour vibrer avec une amplitude plus élevée (état excité).

De plus, dans une molécule réelle, lorsque deux atomes s'approchent très près l'un de l'autre, les forces de répulsion deviennent importantes et ils ont donc tendance à se repousser. Au contraire, lorsqu'ils s'éloignent trop l'un de l'autre, la liaison se rompt. La courbe de potentiel d'une molécule réelle est donc non-harmonique:



On remarque également sur cette courbe que les niveaux énergétiques ne sont également espacés que dans la zone où la courbe correspond à peu près à une parabole.

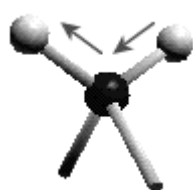
Pour terminer, il faut encore signaler qu'une liaison n'est active en IR que si elle possède un moment dipolaire modifié suite à l'absorption de la radiation. En effet, ce qui est important, c'est que le champ électrique de

la radiation infrarouge puisse se coupler au moment dipolaire électrique en vibration afin de produire une vibration de même fréquence mais de plus grande amplitude.

c) Molécules complexes

Pour les molécules possédant plus de deux atomes, la situation est beaucoup plus complexe. En effet, pour une molécule de n atomes, on pourra distinguer $3n-6$ modes de vibration ($3n-5$ si la molécule est linéaire). Les divers types de vibration possibles sont:

- Élongations (stretching): Il s'agit de vibrations ayant lieu le long de l'axe de la liaison. On peut distinguer:

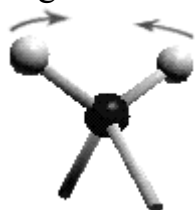


Élongation
symétrique

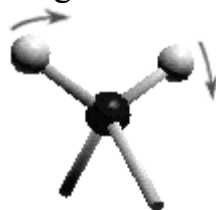


Élongation
asymétrique

- Déformations (bending): Ce sont des vibrations caractérisées par une modification de l'angle de liaison. Les transitions vibrationnelles de déformation sont de plus faible énergie que les transitions vibrationnelles d'élongation. On distingue:



Cisaillement
(scissoring)



Torsion
(twisting)



Rotation plane
(rocking)



Balancement
(wagging)

Aspect d'un spectre infrarouge

En spectroscopie IR, les spectres représentent la transmittance (T) en fonction du nombre d'onde ($\bar{\nu}$). La transmittance est égale au pourcentage de rayonnement ayant traversé la cellule de mesure par rapport au rayonnement incident. Quant au nombre d'onde (exprimé en $[\text{cm}^{-1}]$), il est égal à l'inverse de la longueur d'onde. Pour interpréter un tel spectre, on utilise des tables indiquant les plages d'absorption caractéristiques des différentes fonctions chimiques.

On peut en fait distinguer trois régions principales dans un spectre IR:

- Zone des fonctions ($4000-1500 [\text{cm}^{-1}]$): C'est dans cette région que se trouvent les pics correspondant aux transitions vibrationnelles

d'allongement de la plupart des groupes fonctionnels (RO-H, R₂N-H, R₂C=O, ...).

□ Empreinte digitale (1500-1000 [cm⁻¹]): Il s'agit d'une région complexe comportant de nombreux petits pics correspondant notamment aux transitions vibrationnelles de déformation, ainsi qu'au couplage de différentes autres transitions vibrationnelles. Ces pics sont très difficilement interprétables, mais cette région est totalement caractéristique de la molécule. Il est donc possible d'identifier cette dernière par comparaison directe de son empreinte digitale (finger print) avec celle d'un témoin.

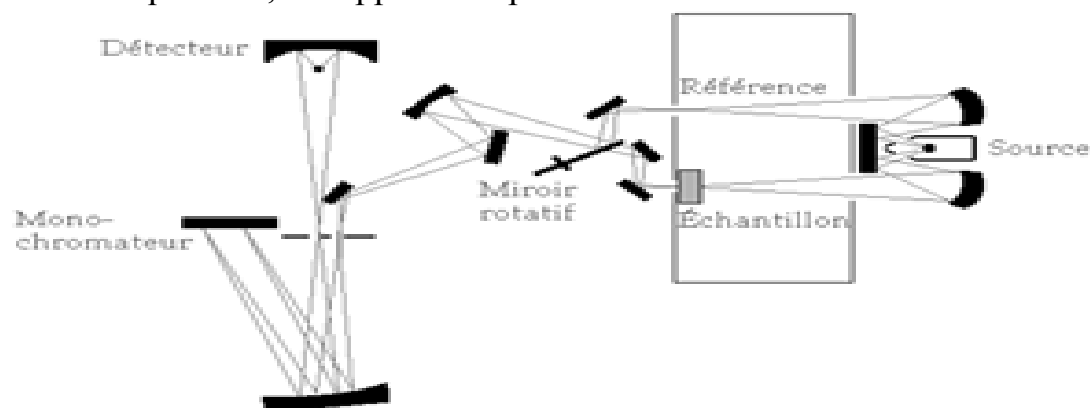
□ Région de faible énergie (1000-400 [cm⁻¹]): À ces énergies, on observe surtout des transitions vibrationnelles de déformation hors du plan des liaisons C-H des alcènes et des composés aromatiques. Il s'agit en fait d'une région moins importante que les deux précédentes.

Appareillage

a) Spectrophotomètre à double faisceau

Il s'agit du modèle le plus classique, semblable aux spectrophotomètres utilisés en spectroscopie UV-visible.

Schématiquement, cet appareil se présente ainsi:



Voici une brève description de son fonctionnement:

□ La source de rayonnement consiste en une lampe au Zr, Y ou Th, chauffée à 1900°C qui émet un spectre continu entre 400 et 20'000 nm.

· Le rayonnement IR ainsi produit est tout d'abord séparé en deux faisceaux équivalents dont l'un est focalisé sur une cellule de référence et l'autre sur une cellule contenant l'échantillon.

□ Après avoir traversé leur cellule correspondante, les deux faisceaux atteignent un miroir rotatif qui dirige alternativement l'un des deux rayons sur un monochromateur.

□ Ce monochromateur consiste le plus souvent en un réseau capable de disperser le rayonnement incident en ses diverses composantes, c'est-à-

dire en ses diverses longueurs d'onde. Ce réseau est de plus en rotation constante afin de pouvoir focaliser chaque longueur d'onde l'une après l'autre sur un détecteur.

□ Ce détecteur est en fait un simple thermocouple générant un signal électrique oscillant d'amplitude proportionnelle à la différence d'intensité entre les deux faisceaux qu'il reçoit en alternance pour chaque longueur d'onde, à savoir le faisceau ayant traversé l'échantillon et celui ayant traversé la référence. Cette différence d'intensité permet alors facilement d'obtenir la transmittance (T), qui s'exprime généralement en %.

□ Pour terminer, l'appareil génère un graphique représentant T en fonction du nombre d'onde ($\bar{\nu}$).

b) Spectrophotomètre à transformée de Fourier (FTIR)

C'est en fait ce type d'appareil qu'on a utilisé pour les diverses analyses effectuées. Il ressemble au précédent si ce n'est qu'il utilise un interféromètre de Michelson (dont la position est ajustée par laser) à la place du réseau. Cela permet en fait d'envoyer toutes les fréquences à la fois sur le détecteur. Le spectre est ensuite recalculé pour chaque fréquence grâce à une opération mathématique basée sur les transformées de Fourier.

Les avantages de cet appareil sont nombreux, voici les principaux:

□ Beaucoup plus rapide qu'un spectrophotomètre classique.

□ De faibles signaux peuvent être détectés car davantage de lumière atteint le détecteur.

□ L'échelle de nombre d'onde est plus précise, car elle est calculée à partir de chaque point de l'interférogramme. On évite ainsi les erreurs d'appareillage.

Analyse.

On a cherché à confirmer l'identification des 5 groupes actifs par spectroscopie infrarouge.

En général, cette analyse se fait sur une pastille de KBr comprimée en présence de la substance à analyser. Nous avons donc essayé d'analyser en premier lieu la résine phénolique préparée précédemment et de déterminer les principes actifs dans cette résine, dans la résine durcie et enfin dans le composite c'est à dire la résine renforcée par du charbon de bois pulvérisé .

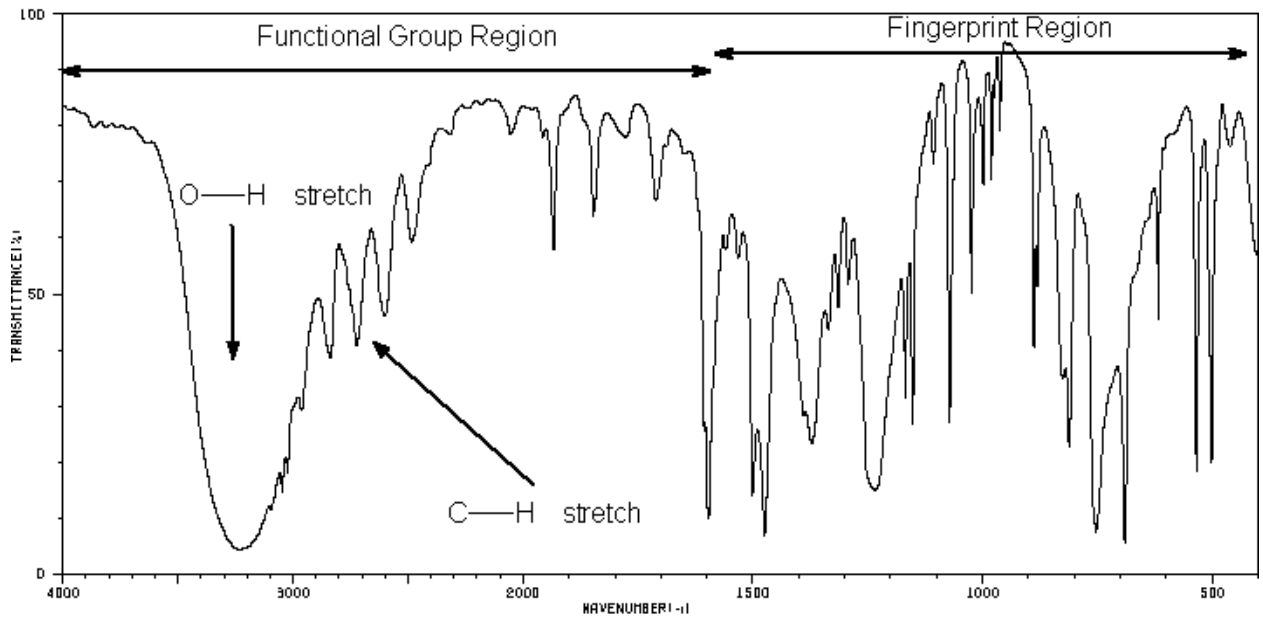
Détermination du spectre infrarouge

On a préparé ainsi deux pastilles constituées de KBr mélangé avec de la résine pure et avec le composite et un autre échantillon de résine pure liquide. Ces échantillons ont été ensuite placés Les cinq pastilles de KBr ont ensuite été placés tour à tour dans le spectrophotomètre décrit sous 1.5.4.b. Ainsi, on a pu obtenir trois spectres, joints à ce rapport. Il faut

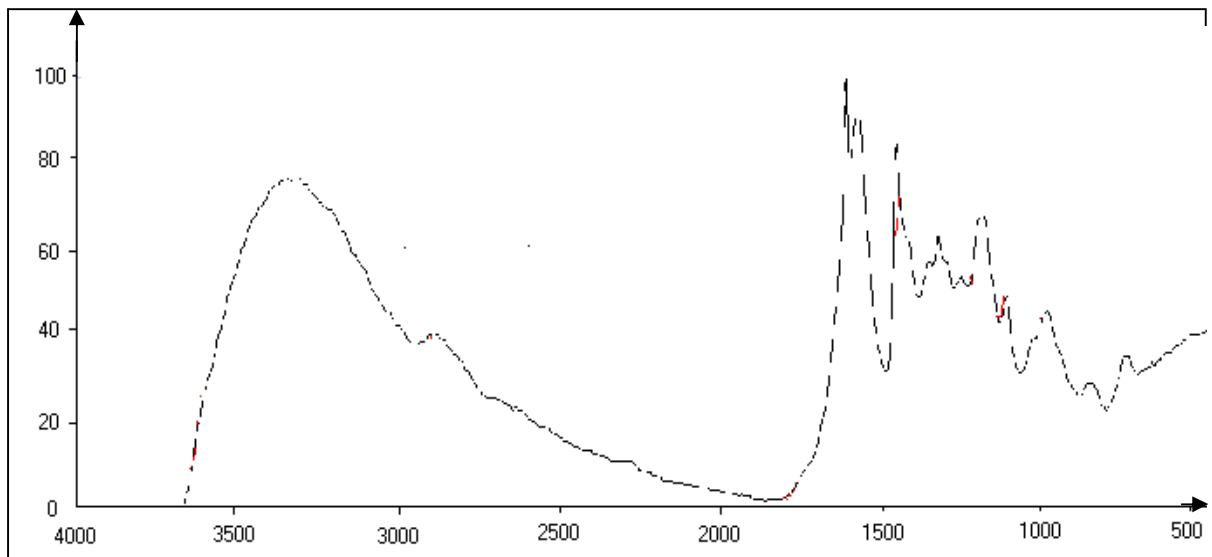
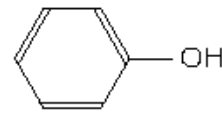
noter qu'avant d'imprimer ces spectres, on leur a encore superposé le spectre du témoin de la substance suspectée (stocké dans la mémoire de l'appareil).

En outre, pour faire une étude comparative nous avons utilisé les spectres infrarouges du phénol pur et de la résine phénolique comme témoins.

HIT-NO=1060	SCORE= ()	SDBS-NO=554	IR-NIDA-29806 : LIQUID FILM
PHENOL			
C_6H_6O			



3229	4	2484	58	1632	66	1234	16	826	36
3048	15	1933	57	1501	14	1169	31	812	23
3023	18	1847	62	1474	7	1153	26	754	8
2962	29	1711	64	1372	23	1072	27	691	6
2837	38	1606	26	1336	43	1024	49	617	44
2723	41	1598	10	1315	47	889	41	535	18
2699	46	1669	67	1293	60	881	60	502	20



Spectre I.R de la résine phénolique (phénol-formaldéhyde).

RESINE LIQUIDE. (graphe .1.)

Position 850 : Intensité : 50
Position 1250 : Intensité : 32
Position 1450 : Intensité : 38
Position 1500 : Intensité : 40
Position 1600 : Intensité : 30
Position 3400 : Intensité : 30

RESINE DURCIE. (graphe .2.)

Position 900 : Intensité : 0,255
Position 1050 : Intensité : 0,260
Position 1400 : Intensité : 0,275
Position 1550 : Intensité : 0,225
Position 1700 : Intensité : 0,235
Position 3800 : Intensité : 0,310

COMPOSITE. (graphe .3.)

Position 1250 : Intensité : 0,64
Position 1350 : Intensité : 0,60
Position 1550 : Intensité : 0,48
Position 1800 : Intensité : 0,51
Position 2400 : Intensité : 0,68
Position 3000 : Intensité : 0,82
Position 3600 : Intensité : 0,76

Les commentaires qu'on peut faire au sujet de ces spectres sont les suivants:

On a pu reconnaître les pics de fonctions suivants: .

·3400 cm^{-1} : Élongation de la liaison O-H de la fonction phénolique, ou C-H des hydrogènes aromatiques.

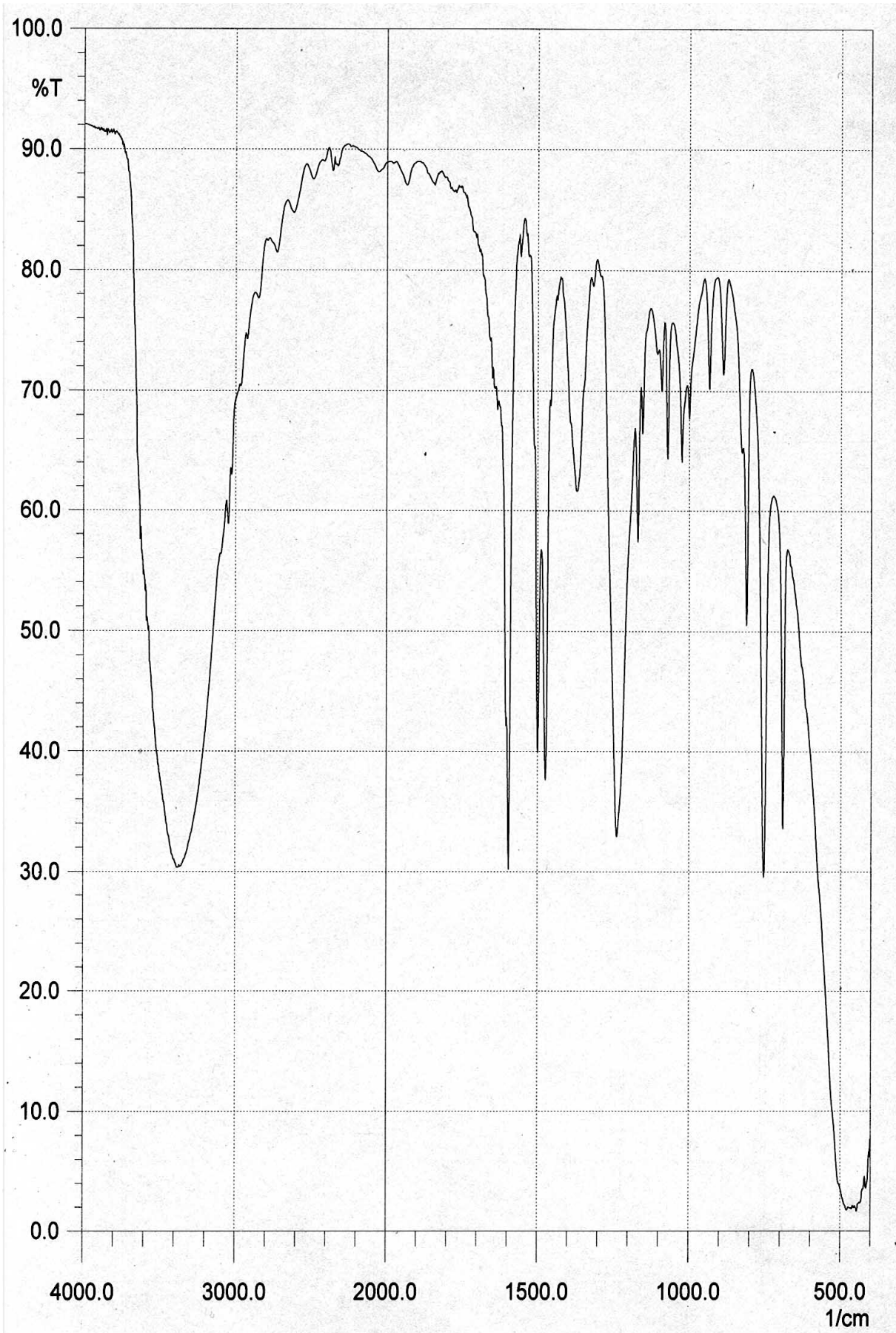
·1600 cm^{-1} : Élongation C=O de l'acide carboxylique ou CH_2 .

·1450 cm^{-1} : Élongation C=C aromatique.

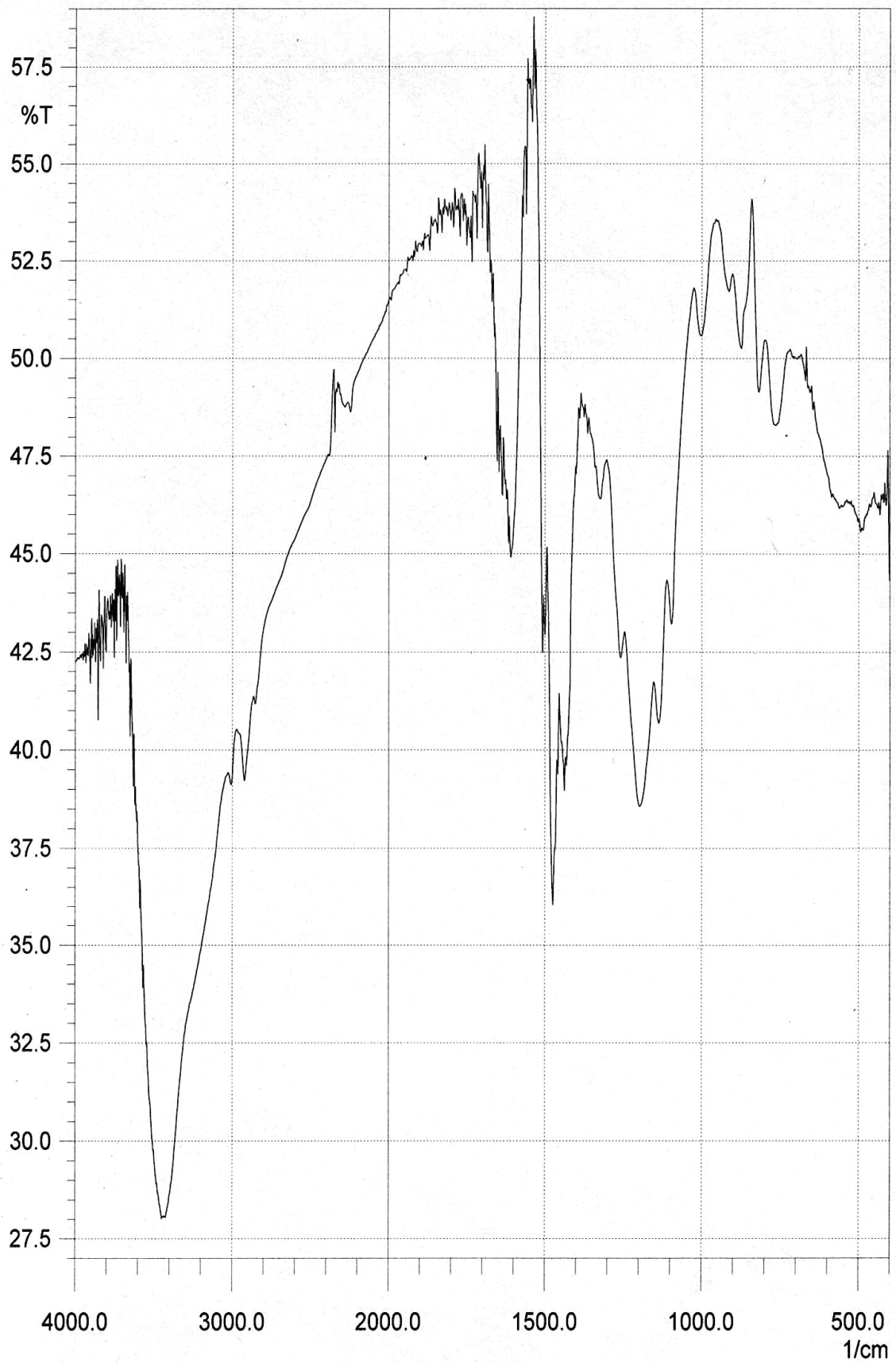
·1250 cm^{-1} : Élongation C-O de la fonction phénolique.

En comparant le spectre de la substance à analyser (résine liquide) avec celui du témoin correspondant à la courbe précédente de la résine phénolique, il semble évident que le spectre de la substance analysée correspond effectivement à celui de la résine phénol-formaldéhyde.

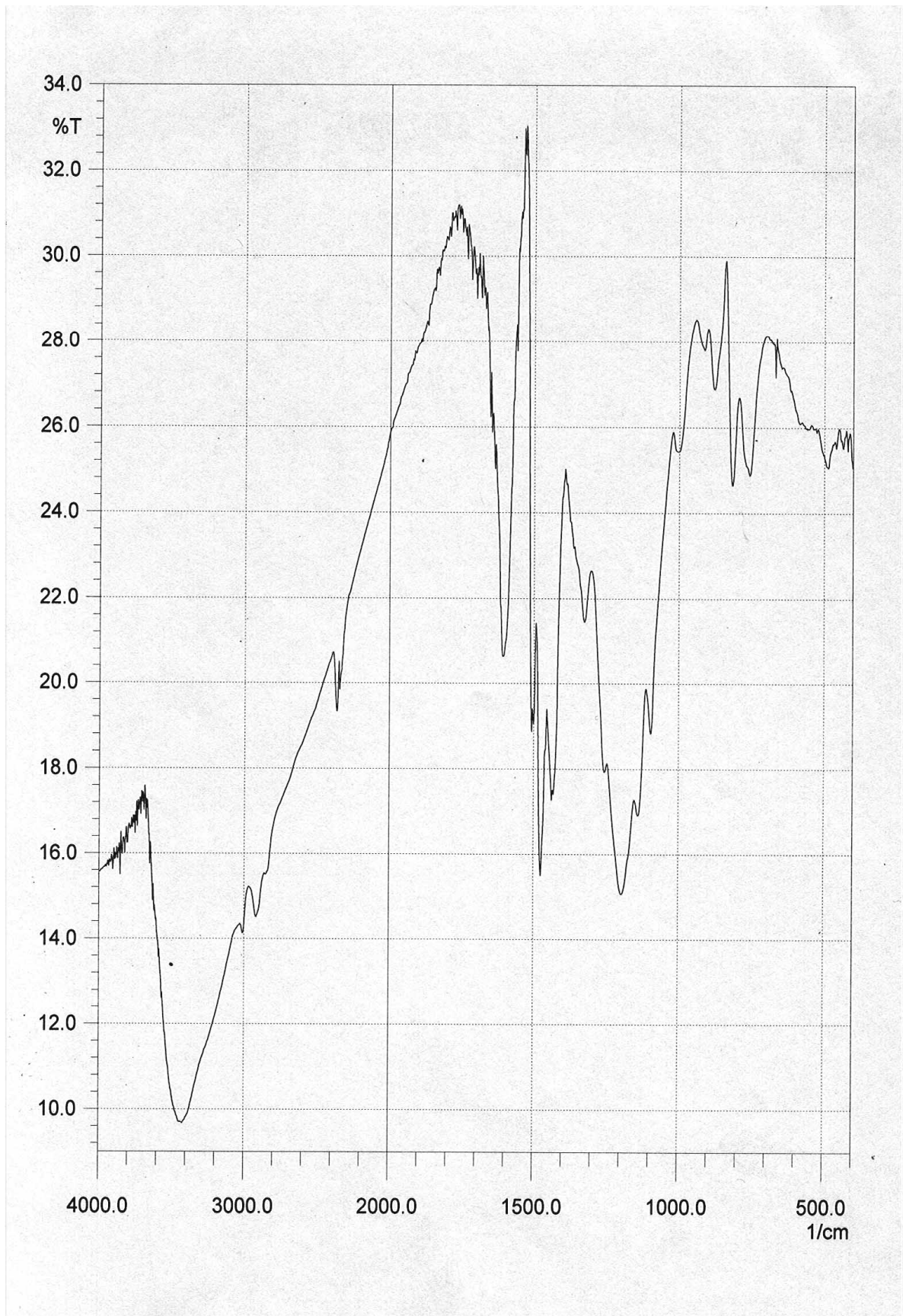
Nous pouvons raisonner de la même façon concernant les spectres infrarouges de la résine durcie et du composite.



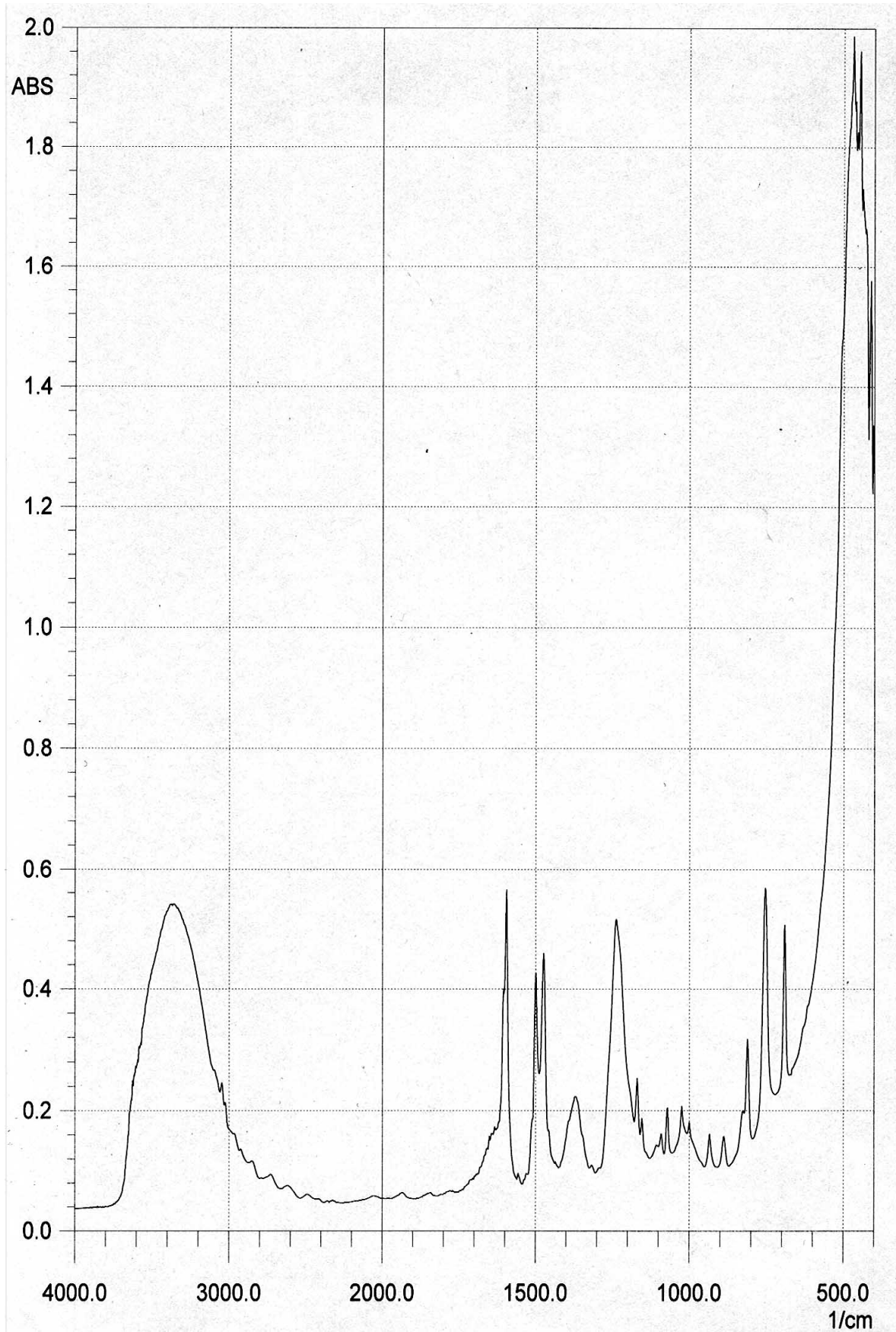
Graphe.1. Résine liquide.



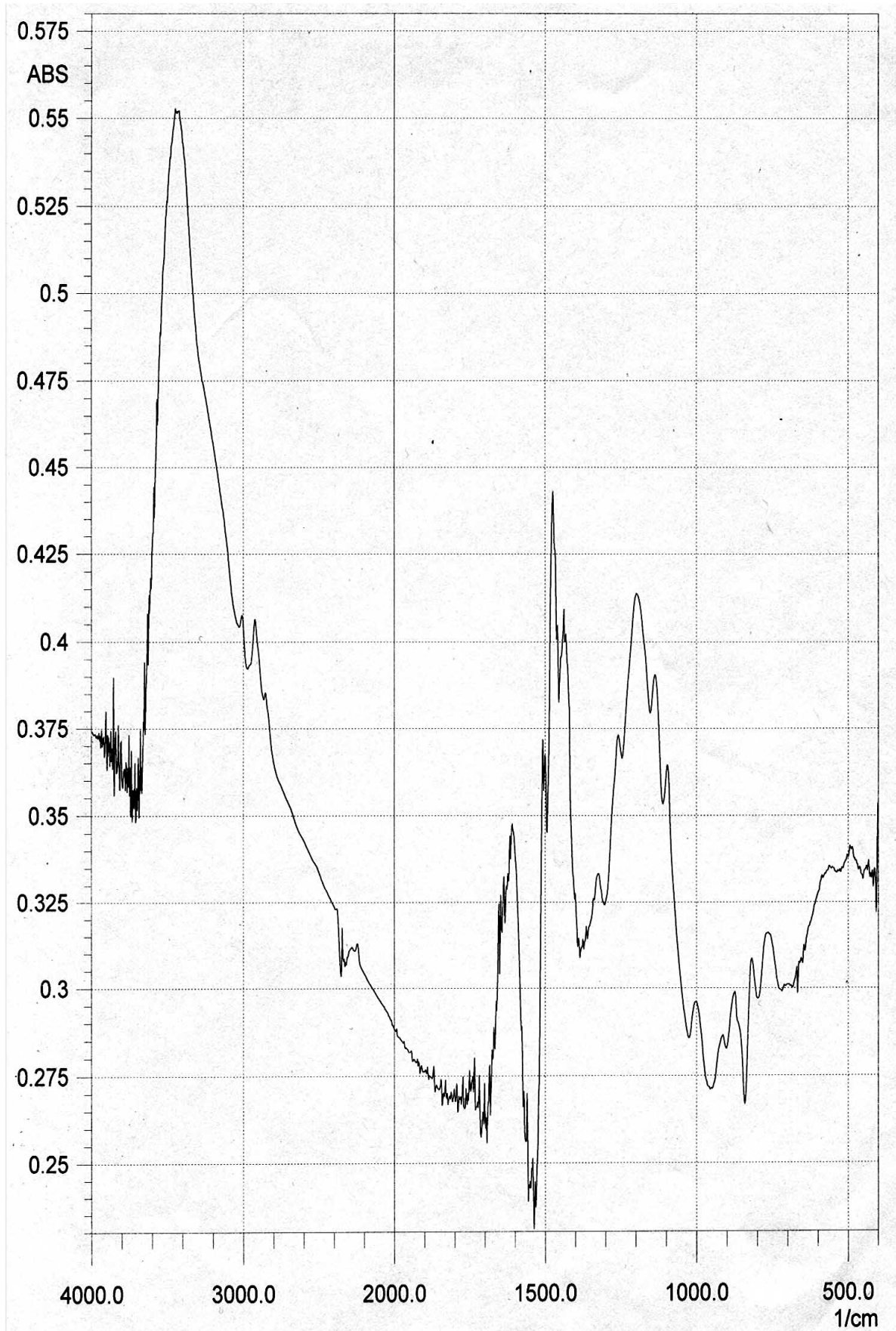
Graphe.2. Résine durcie.



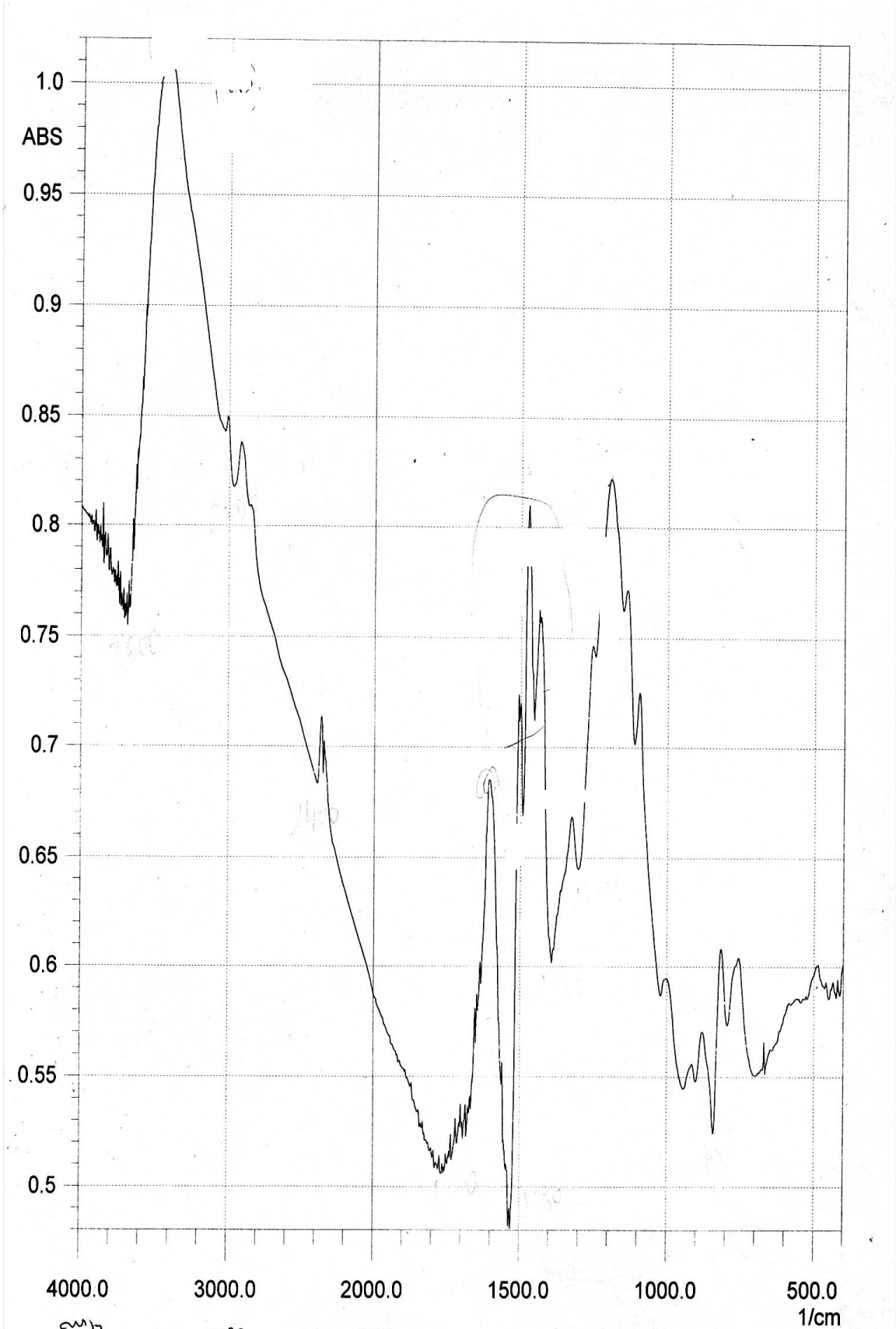
Graphe.3. Composite.



Graphe.1. Résine liquide.



Graphe.2. Résine durcie.



Graphe.3. Composite.