

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès

Faculté de Technologie

Département de Génie Mécanique

THESE



Présentée pour l'obtention du Diplôme de Doctorat 3ème Cycle (LMD)

Par:

BECHIKHI YUCEF

Filière : Génie Mécanique

Spécialité : Mécanique des matériaux

Intitulé de la thèse

**Étude du comportement d'un polymère
thermoplastique chargé par des particules non-organique**

Composition de jury :

Mr. Bachir Bouiadjra Bel Abbes	Professeur	Président	UDL. Sidi Bel Abbes
Mr. Bouziane Mohammed Mokhtar	Professeur	Directeur de thèse	Université Mustapha Stambouli. Mascara
Mr. Zaim Abdelnour	MCA	Examineur	Université Mustapha Stambouli. Mascara
Mr. Fekih Sidi Mohammed	MCA	Examineur	UDL. Sidi Bel Abbes

Année Universitaire 2021-2022

Remerciements

Louange à Allah, Seigneur de l'univers, pour m'avoir donné la force, le courage et la patience d'accomplir cette tâche.

*Je souhaiterais tout d'abord remercier mon directeur de thèse, Monsieur **Bouziane Mohamed Mokhtar** professeur à l'Université de Mascara pour avoir encadré cette thèse et m'avoir aidé à réaliser les essais de micro-dureté,*

*J'exprime ma profonde gratitude et reconnaissance à Monsieur **Bachir Bouiadjra Bel Abbas** professeur à l'Université de Sidi Bel Abbès qui a été à l'origine de ce travail et qui m'a guidé et conseillé durant la réalisation de ce travail, et de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse,*

*J'adresse ma reconnaissance à Messieurs **Fekih Sidi Mohammed, Zaim Abdelnour** pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être membres du jury de ce travail.*

*Je remercie aussi Monsieur **Sahli Aberahmane** professeur à l'Université de Sidi Bel Abbès pour m'avoir aidé à réaliser ce travail et pour ses réponses à toutes mes interrogations,*

*Je remercie l'ensemble de mes enseignants de la Faculté de Technologie de l'Université Djillali Liabès de Sidi-Bel-Abbès qui m'ont transféré leurs savoirs durant mon cursus universitaire à l'exemple de Messieurs ; **Laouedj Samir, Bouchouicha Benattou, Ait Kaci Djafar, Salem Mokadem, Moulgada Abdelmadjid, Zahi Rachid, Kaddouri Afaf, Messabih Fatima Zohra, Arab Mustapha Amine, Miloua Benyahia, Abbas Soufian** et tous ceux que j'ai omis de mentionner.*

*Je le remercie aussi Messieurs **Salem Hachemi, Bakhti Abdelmalik, Megueni mohamed, Laouedj Zouaoui, Berrahal Bel Abbas, Mahmoud youcef Mahmoud, Bachir Bouiadjra Ali Cherief, Bounoua cheikh** pour le temps qu'il a consacré à mon instruction et pour son soutien tout au long de mon cursus universitaire.*

Je remercie beaucoup toute ma famille, mes collègues et mes amies, pour leur soutien permanent pendant mes études et durant la réalisation de cette thèse,

Enfin, je remercie toute ma famille pour avoir toujours été présent à mes côtés durant toutes ces années, plus particulièrement ma mère pour son très précieux soutien et encouragement.

Dédicaces

Ce travail est dédié à :

- *À l'âme précieuse de mon père, que Dieu le bénisse,*
- *A ma très chère maman,*
- *A mon très cher frère,*
- *A mes très chères sœurs,*
- *A mes nièces Nihal Aisha, Ishaq Abdel Nour, Nermin
Khadija,*
- *À mon neveu Meriem, Jehan.*

RESUME

Dans cette thèse de doctorat nous avons étudié le comportement mécanique du polypropylène (PP). Nous avons caractérisé mécaniquement le composite PP+talc par différents essais mécaniques ont été faits sur des éprouvettes en pur PP en PP+talc avec différentes proportions de ce dernier : 5, 40 et 50% (Essais de traction à différente température, Essais de la micro-dureté).

Les résultats obtenus ont montré que la présence du talc fait la dispersion des valeurs devient plus importante du fait de la dureté élevée de ces particules minérales, aussi l'ajoute de talc améliore la rigidité du ce polymère, et atténue la dégradation du polypropylène après l'immersion dans différentes solvants, cette dégradation dans la mesure où elle réduit considérablement le taux d'augmentation de la plasticité après immersion dans ces produits chimiques.

Abstract

In this thesis we studied the mechanical behavior of polypropylene (PP). We have mechanically characterized the composite PP + talc by different mechanical tests were made on pure PP specimens in PP + talc with different proportions of the latter: 5, 40 and 50% (Tensile tests at different temperatures, Micro-hardness tests).

The results obtained showed that the presence of talc makes the dispersion of the values become more important due to the high hardness of these mineral particles, also the addition of talc improves the rigidity of this polymer, and attenuates the degradation of polypropylene after immersion in different solvents, this degradation insofar as it considerably reduces the rate of increase of plasticity after immersion in these chemicals.

ملخص

درسنا في أطروحة الدكتوراه هاته السلوك الميكانيكي للبولي بروبيلين. قمنا بتمييز مركب البولي بروبيلين ميكانيكياً مع تلك عن طريق اختبارات ميكانيكية مختلفة تم إجراؤها على عينات اختبار من مادة البولي بروبيلين النقية مع تلك بنسب مختلفة من تلك: 5 و 40 و 50% في اختبارات الشد في درجة حرارة الغرفة واختبار الصلابة الدقيقة

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن وجود تلك يجعل تشتت القيم أكثر أهمية بسبب الصلابة العالية لهذه الجزيئات المعدنية ، كما أن إضافة تلك يحسن صلابة هذا البوليمر ويقلل من تحلل البولي بروبيلين بعد الغمر في مذيبات مختلفة ، وهذا التحلل بقدر ما يقلل بشكل كبير من معدل زيادة اللدونة بعد الغمر في هذه المواد الكيميائية

TABLE DES MATIERES

Remerciements.....	I
Sommaire	II
Liste des figures.....	III
Liste des tableaux	IV
Introduction	1
Sommaire	
<i>Chapitre I : Généralités sur les polymères</i>	
I.1 Généralités.....	5
I.2 Historique.....	6
I.3 Mise en forme.....	8
I.3.1 Mise en forme des polymères.....	8
I.3.2 Raffinage et Vapocraquage	09
I.3.3 Polymérisation de polymère.....	10
a) Polyaddition (polymérisation en chaîne).....	10
b) Polycondensation.....	11
I.4 Classification des polymères.....	11
I.4.1 Classification Selon leur origine.....	11
a) Polymères naturels	12
b) Polymères artificiels.....	12
c) Polymères synthétiques.....	12
I.4.2 Classification Selon leur domaine d'application.....	12
a) Polymères de grande diffusion (polymères de commodité).....	13
b) Polymères techniques	13
c) Polymères spéciaux (polymères de fonction)	13
I.4.3 Selon leur structure (dimensionnalité)	13
a) Polymères linéaires (ou monodimensionnels)	13
b) Polymères bidimensionnels	14
c) Polymères tridimensionnels (réticulés).....	14
d) Polymères ramifiés.....	15
I.4.4 Classification Selon la structure chimique	15

a) Homopolymères.....	16
b) Copolymères.....	16
I.4.5 Classification Selon le comportement thermique.....	16
a) Thermoplastiques.....	16
b) Thermodurcissables.....	17
c) Élastomères.....	18
I.5. Propriétés des polymères.....	19
I.5.1 Propriétés physiques.....	19
I.5.2 Propriétés thermiques.....	19
I.5.3 Propriétés Mécaniques.....	19
a) Viscoélasticité.....	20
b) Limite élastique.....	20
c) Plasticité des polymères.....	22
I.6.Comportement des polymères.....	23
I.6.1 Comportement thermique.....	23
a) Température de transition vitreuse.....	23
b) Cristallisation et la fusion.....	25
c) Effet de la température.....	25
I.6.2 Comportement Mécanique.....	26
a) Types de Comportement.....	27
b) Paramètres influents.....	28
I.7. Applications des polymères.....	29
Chapitre II : Polypropylène	
II.1. Polypropylène.....	34
II.2 Polyoléfines	34
II.3 Mise en ouvre.....	35
II.4 Types des polypropylènes.....	35
II.4.1 Homopolymère.....	36
II.4.2 Copolymère.....	36
II.4.3 Compounds.....	36
II.5 Structures de polypropylènes.....	37
II.5.1 Polypropylène isotactique (iPP)	37

II.5.2 Polypropylène syndiotactique (sPP)	37
II.5.3 Polypropylène atactique (aPP)	38
II.6 Propriétés.....	38
II.6.1 Propriétés générales.....	38
- Avantages	39
- Inconvénients	39
- Risques chimiques.....	39
- Risques en cas d'incendie / explosion.....	39
II.6.2 Propriétés physiques.....	40
II.6.3 Propriétés électriques et optiques.....	40
II.6.4 Propriétés Rhéologiques	41
II.6.5 Propriétés Chimiques – Corrosion.....	41
II.6.6 Propriétés thermiques	42
II.6.7 Propriétés mécaniques.....	43
a) Elasticité.....	43
b) Rigidité.....	43
c) Résistance au choc.....	44
d) Caractéristiques en traction et en flexion répétées.....	44
e) Dureté- abrasion.....	44
II.7 Utilisation.....	44
II.7.1 Automobile.....	44
II.7.2 Emballages.....	45
II.7.3 Equipements, Appareils, Divers	45
II.7.4 Formes d'utilisation.....	45
a) Injection.....	46
b) Extrusion.....	46
c) Extrusion-soufflage.....	46
d) Rotomoulage.....	46
e) Expansion.....	46
f) Compression.....	46
g) Calandrage	46
h) Enduction	46

i) Thermoformage.....	46
II.7.5 Consommation.....	47
II.8 Caractérisation.....	47
II.8.1 Caractérisation Mécaniques.....	47
a) Traction Uniaxial.....	47
b) Dureté.....	48
c) Flexion à trois points.....	50
d) Chocs Résilience Impact Charpy.....	51
e) Analyse Mécanique Dynamique.....	52
f) Fluage.....	53
II.8.2 Caractérisations Thermiques.....	54
a) Analyse thermogravimétrique (ATG)	54
b) Analyse Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	55
II.8.3 Caractérisations Structurales.....	56
a) Diffraction des rayons X.....	56
b) Microscopie électronique à balayage (MEB)	57
c) Spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier (IRTF)	59
II.8.4 Caractérisations Rhéologiques.....	61
II.9 Vieillissement du polypropylène.....	62
II.9.1 Vieillissement physique.....	62
II.9.2 Vieillissement Thermique.....	63
II.9.3 Vieillissement chimique.....	64
II.10 Additifs.....	65
II.10.1 Charges et renforts.....	65
II.10.2 propriétés des Charges.....	66
II.10.3 Classification des charges.....	66
a) Classification par objectif ou domaines d'applications.....	66
b) Classification selon l'origine.....	67
II.10.4 Interfaces	70
II.10.5 Matrices.....	70
II.10.6 Procédés mis en œuvre pour la synthèse de matériaux composites.....	70
a) Extrusion	71

b) Synthèse chimique.....	71
c) Co-broyage	71
II.10.7 Composite PP / Talc	72
<i>Chapitre III: Dégradation des propriétés du polypropylène/talc après immersion à différents solvants</i>	
III-1 Introduction.....	74
III-2 Présentation des matériaux.....	75
III-2-1 Présentation du micro-composite.....	75
III-2-2 Présentation des solvants	77
a) Diluant «Décane »	77
b) Benzène.....	77
C) Anisole (Acros, 99%).....	78
III-3 L'essai de traction.....	78
III-4 Résultats et discussion.....	80
III-4-1 Polypropylène pur (0%talc)	80
III-4-2 Polypropylène+5%talc.....	83
III-4-3 Polypropylène+40%talc.....	85
III-4-4 Polypropylène+50%talc.....	87
Conclusion.....	90
<i>CHAPITRE IV : Distribution de la micro-dureté du micro-composite polypropylène/talc vieilli dans différents solvants</i>	
IV-1 Introduction.....	92
IV-2 L'essai de micro-dureté.....	93
IV-3 Résultats et discussion.....	95
IV-3-1 Polypropylène+talc Non vieilli.....	95
IV-3-1-1 Polypropylène Pur (0%talc).....	95
IV-3-1-2 Polypropylène+5%talc.....	96
IV-3-1-3 Polypropylène+40%talc.....	98
IV-3-1-4 Polypropylène+50%talc.....	99
IV-3-2 Distribution de la micro-dureté du polypropylène après immersion dans un Diluant (Décane)	111
IV-3-2-1 Polypropylène pur (0%talc).....	111

IV-3-2-2 Polypropylène+5% talc.....	112
IV-3-2-3 Polypropylène+40% talc.....	113
IV-3-2-4 Polypropylène+50% talc.....	113
IV-3-3 Distribution de la micro-dureté du polypropylène après immersion dans le Benzène.....	115
IV-3-3-1 Polypropylène pur (0% talc).....	115
IV-3-3-2 Polypropylène+5% talc.....	116
IV-3-3-3 Polypropylène+40% talc.....	116
IV-3-3-4 Polypropylène+50% talc.....	117
IV-3-4 Distribution de la micro-dureté du polypropylène après immersion dans l'Anisole.....	119
IV-3-4-1 Polypropylène pur (0% talc).....	119
IV-3-4-2 Polypropylène+5% talc.....	120
IV-3-4-3 Polypropylène+40% talc.....	120
IV-3-4-4 Polypropylène+50% talc.....	121
Conclusion.....	123
Conclusion générale	125
Annexe	
Référence	

Liste des Figures

Chapitre I : Généralités sur les polymères

Figure I.1 : Modèle schématique de la synthèse d'un polymère

Figure I.2 : Élaboration de quatres polymères industriels

Figure I.3 : Exemple Polymérisation Polyéthylène

Figure I.4 : Exemple Polymérisation polyamides

Figure I.5 : Classification des polymères Selon leur origine

Figure I.6 : Classification des polymères Selon leur domaine d'application

Figure I.7 : Classification des polymères Selon leur structure

Figure I.8 : Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire

Figure I.9 : Représentation schématique d'un polymère bidimensionnel

Figure I.10 : Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel

Figure I.11 : Représentation schématique d'un polymère ramifié

Figure I.12 : Classification des polymères Selon la structure chimique

Figure I.13 : Classification des polymères Selon le comportement thermique

Figure I.14 : Comportements typiques des polymères

Figure I.15 : Variation du volume spécifique en fonction de la température pour des polymères Amorphes, partiellement semi-cristallin et cristallin

Figure I.16 : Force en fonction d'allongement pour différentes polymères

Figure I.17 : Contrainte - Déformation pour différentes polymères

Figure I.18 : Répartition des domaines d'application des polymères en 2013.

Chapitre II : Polypropylène

Figure II-1: Formule chimique du polypropylène

Figure II-2 : Formule générale de la polyoléfine

Figure II-3 : Structure du polymère polypropylène après polymérisation du propylène

Figure II-4 : Schéma représentatif de la réaction de polymérisation du propylène

Figure II-5 : Schéma représentatif du polypropylène isotactique

Figure II-6 : Schéma représentatif du polypropylène syndiotactique

Figure II-7 : Schéma représentatif du polypropylène atactique

Figure II-8 : Différentes essais pour caractérisations mécaniques

Figure II-9 : Éprouvette de traction

Figure II-10 : Principe de l'indentation Vickers

Figure II-11 : Test de flexion 3 points
Figure II-12 : Schéma d'un Mouton-pendule de Charpy
Figure II-13 : Schéma d'un diagramme fluage pour différentes polymères
Figure II-14 : Différentes essais pour caractérisations thermiques
Figure II-15 : Principe de l'essai ATG
Figure II-16 : Schéma de principe d'un appareil de DSC
Figure II-17 : Différentes essais pour caractérisations structurales
Figure II-18 : Diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires d'une maille cristalline de polymère
Figure II-19 : Dispositif de diffraction des rayons X aux petits et grands angles
Figure II-20 : Microscope électronique à balayage JEOL 840 A LGS
Figure II-21 : Schéma du principe du spectromètre Infrarouge
Figure II-22 : Grandeur
Figure II-23 : Etuve de type MEMMERT
Figure II-24 : Principales classes d'additifs pour polypropylène
Figure II-25 : Classification des charges par objectif
Figure II-26 : Classification des charges selon l'origine
Figure II-27 : Structure du talc
Figure II-28 : Domaine d'utilisation du talc en 2016 (diagramme circulaire)
Figure II-29 : Organigramme de différentes familles de matrices.
<i>CHAPITRE III : Dégradation des propriétés du polypropylène/talc après immersion à différents solvants</i>
Figure III-1 : Spectre des composants chimiques du talc détectés par EDS
Figure III-2 : Formule chimique de Diluant
Figure III-3 : Formule chimique de Benzène
Figure III-4 : Formule chimique de l'Anisole
Figure III-5 : Photo de la machine de traction à l'université de Sidi Bel Abbés
Figure III-6 : Géométrie de l'éprouvette de l'essai de traction (toutes les dimensions en mm)
Figure III-7 : Courbe Contrainte-déformation du polypropylène pur après l'immersion à différentes solvants
Figure III-8 : Contrainte ultime du polypropylène pur à différentes solvants
Figure III-9 : Module de Young du polypropylène pur à différentes solvants

Figure III-10: Déformation ultime du polypropylène pur à différentes solvants
Figure III-11: Courbe Contrainte-déformation du polypropylène+5% de talc à différentes solvants
Figure III-12 : Contrainte maximale du polypropylène+5% de talc à différentes solvants
Figure III-13 : Module de Young du polypropylène+5% de talc à différentes solvants
Figure III-14 : Déformation maximale du polypropylène+5% de talc à différentes solvants
Figure III-15 : Courbe Contrainte-déformation du polypropylène+40% de talc à différentes solvants
Figure III-16: Contrainte maximale du polypropylène+40% de talc à différentes solvants
Figure III-17 : Module de Young du polypropylène+40% de talc à différentes solvants
Figure III-18 : Déformation maximale du polypropylène+40% de talc à différentes solvants
Figure III-19 : Courbe Contrainte-déformation du polypropylène+50% de talc à différentes solvants
Figure III-20 : Contrainte maximale du polypropylène+50% de talc à différentes solvants
Figure III-21 : Module de Young du polypropylène+50% de talc à différentes solvants
Figure III-22 : déformation maximale du polypropylène+50% de talc à différentes solvants.
<i>Chapitre IV : Distribution de la micro-dureté du micro-composite polypropylène/talc vieilli dans différents solvants</i>
Figure IV-1: Photo de l'appareil de mesure de la micro-dureté à l'université de Mascara
Figure IV-2: Géométrie de l'éprouvette de l'essai de micro-dureté (toutes les dimensions en mm)
Figure IV-3: Image de l'empreinte laissée par le pénétrateur
Figure IV-4: Distribution de la micro-dureté dans le PP pur a) Présentation avec nuages de points b) présentation sur histogrammes
Figure IV-5: Distribution de la micro-dureté dans le PP+5% en poids de talc a) Présentation avec nuages de points b) présentation sur histogrammes
Figure IV-6 : Distribution de la micro-dureté dans le PP+40% en poids de talc a) Présentation avec nuages de points b) présentation sur histogrammes
Figure IV-7 : Distribution de la micro-dureté dans le PP+50% en poids de talc a) Présentation avec nuages de points b) présentation sur histogrammes
Figure IV-8 : Valeurs moyennes de micro-dureté en différents points sur des éprouvettes en PP pur
Figure IV-9: Écart-type de la micro-dureté en différents points sur des échantillons de PP pur
Figure IV-10 : Valeurs moyennes de la micro-dureté en différents points des échantillons de PP+5

% en poids de talc
Figure IV-11 : Valeurs de l'écart-type de la micro-dureté à différentes positions sur des échantillons de PP+5 % en poids de talc
Figure IV-12 : Valeurs moyennes de la micro-dureté en différents points des échantillons de PP+40 % en poids de talc
Figure IV-13 : Valeurs de l'écart-type de la micro-dureté à différentes positions sur des échantillons de PP+40 % en poids de talc
Figure IV-14 : Valeurs moyennes de la micro-dureté en différents points des échantillons de PP+50% en poids de talc
Figure IV-15 : Valeurs de l'écart-type de la micro-dureté en différents points sur les échantillons de PP+50 % en poids de talc
Figure IV-16 : Moyenne global de la micro-dureté de PP Non vieilli en fonction de la teneur en talc
Figure IV-17 : Écart type global de la micro-dureté de PP Non vieilli en fonction de la teneur en talc
Figure IV-18 : Observation microscopique sur un échantillon en PP pur
Figure IV-19 : Observation microscopique sur un échantillon en PP +5% de talc
Figure IV-20 : Observation microscopique sur un échantillon en PP +40% de talc
Figure IV-21 : Observation microscopique sur un échantillon en PP +50% de talc
Figure IV-22 : Distribution de la micro dureté du PP Pure après immersion dans le décane
Figure IV-23 : Distribution de la micro dureté du PP+5% de talc après immersion dans le décane
Figure IV-24 : Distribution de la micro dureté du PP+40% de talc après immersion dans le décane
Figure IV-25 : Distribution de la micro dureté du PP+50% de talc après immersion dans le décane
Figure IV-26 : Moyenne globale de la micro dureté du PP immergé dans le Diluant en fonction de la teneur en talc
Figure IV-27 : Écart type global de la micro dureté du PP immergé dans le Diluant en fonction de la teneur en talc
Figure IV-28 : Distribution de la micro dureté du PP pure après immersion dans le Benzène
Figure IV-29 : Distribution de la micro dureté du PP+5% de talc après immersion dans le Benzène
Figure IV-30 : Distribution de la micro dureté du PP +40% de talc après immersion dans le Benzène
Figure IV-31 : Distribution de la micro dureté du PP +50% de talc après immersion dans le

Benzène
Figure IV-32 : Moyenne globale de la micro dureté du PP immergé dans le Benzène en fonction de la teneur en talc
Figure IV-33 : Écart type global de la micro-dureté du PP immergé dans le Benzène en fonction de la teneur en talc
Figure IV-34 : Distribution de la micro dureté du PP Pur après immersion dans l'Anisole
Figure IV-35 : Distribution de la micro dureté du PP+5% de talc après immersion dans l'Anisole
Figure IV-36 : Distribution de la micro dureté du PP+40% de talc après immersion dans l'Anisole
Figure IV-37 : Distribution de la micro dureté du PP+50% de talc après immersion dans l'Anisole
Figure IV-38 : Moyenne globale de la micro dureté du PP immergé dans l'Anisole en fonction de la teneur en talc
Figure IV-39 : Écart type global de la micro dureté du PP immergé dans l'Anisole en fonction de la teneur en talc.

Liste des Tableaux
<i>Chapitre I : Généralités sur les polymères</i>
Tableau I.1 : Grandes dates de l’histoire des polymères
Tableau I.2 : Différents polymères élastomères
Tableau I.3 : Domaines d’application des polymères
Tableau I.4 : Exemples d’application des différents polymères.
<i>Chapitre II : Polypropylène</i>
Tableau II-1 : Propriétés physiques du polypropylène
Tableau II-2 : Propriétés électriques du polypropylène
Tableau II-3 : Propriétés optiques du polypropylène
Tableau II-4 : Propriétés thermiques du polypropylène
Tableau II-5 : Secteurs d’utilisations polypropylène en 2013
Tableau II-6 : Consommation polypropylène en 2018
Tableau II-7 : Tableau des produits de dégradation Chimique
<i>CHAPITRE III : Dégradation des propriétés du polypropylène/talc après immersion à différents solvants</i>
Tableau III-1 : Proportions des composés chimiques dans la particule de talc
Tableau III-2 : Composition des composites PP+talc.

Introduction générale

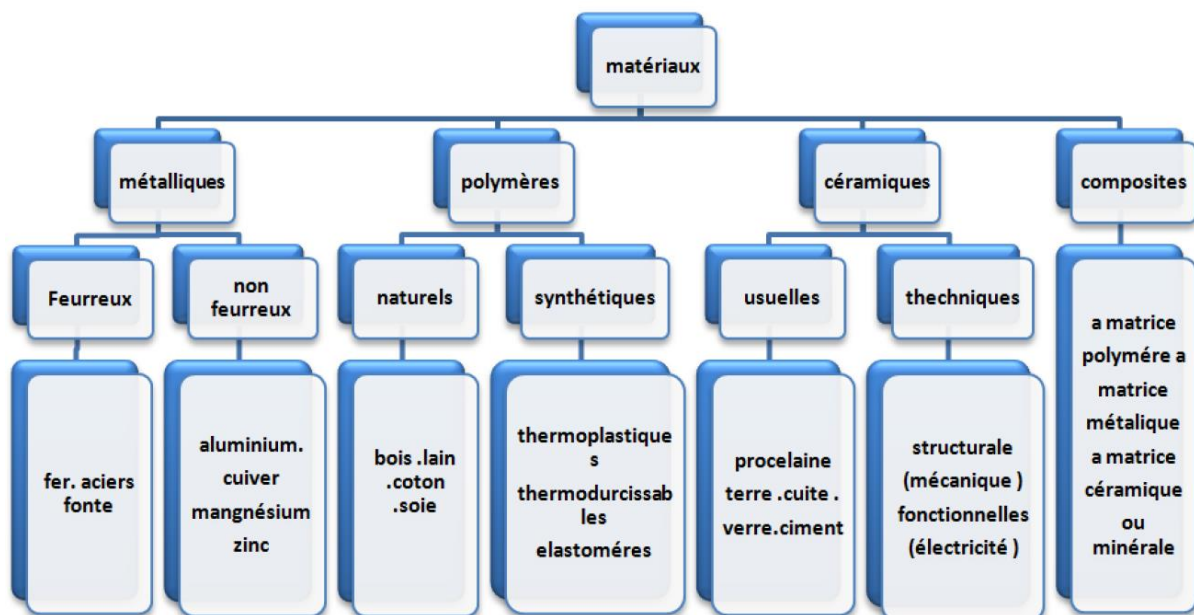
Introduction générale

L'homme préhistorique utilisait les cailloux pour satisfaire ses besoins matériels, c'était l'âge de pierre, en suite il découvrit l'argile, matériau mou et malléable qui était transformé après cuisson en matériau indéformable et imperméable. Vint en suite l'âge du fer et du bronze qui forme en fait l'âge des métaux. Déjà au 15^{ème} siècle on préparait empiriquement des alliages binaires qui sont faciles à travailler et plus résistants que leurs constituants, même on savait déjà expérimentalement comment durcir un métal en le trempant ou en le forgeant, mais l'apport scientifique à cette époque était très limité.

Ce n'est qu'au 20^{ème} siècle que les chercheurs ont pu établir les bases essentielles et les techniques fondamentales (analyses chimiques, métallographie, etc..) qui ont permis de progresser efficacement dans l'élaboration de nouveaux matériaux.

Le dernier siècle est caractérisé par l'apparition de beaucoup d'alliages, des matériaux réfractaires, des matériaux de construction et sur tout les composés organiques (plastique, caoutchouc, résines, colles, goudron etc..). On a vu évoluer en force dans le domaine de la haute technologie, les céramiques techniques et les matériaux composites qui ont pris l'essor que l'on connaît actuellement, outre cela il y a l'amélioration de la qualité des matériaux, réduction des poids des pièces mécaniques et de leur prix de revient.

On estime entre 100000 et 150000 matériaux disponibles pour l'ingénieur. On peut les regrouper en quatre grandes familles suivant :



Les polymères de synthèse sont très utilisés dans divers domaines de notre vie quotidienne.

Introduction générale

L'utilisation quotidienne des matériaux polymères dans des secteurs d'activité divers comme l'automobile ou l'emballage nécessite des progrès et innovations permettant d'améliorer les propriétés de ces matériaux et d'augmenter la diversification de leurs champs d'applications. L'incorporation d'agents renforçant dans les polymères conduit à des matériaux dits composites et permet de répondre efficacement aux attentes économiques et pratiques, mais après leur utilisation ils sont accusés d'être des facteurs de pollution à cause de leur grande résistance à la biodégradation. Ainsi, l'un des nouveaux enjeux pour l'industrie plastique est d'intégrer les préoccupations environnementales, en réduisant les consommations de ressources non renouvelables ou en augmentant la valorisation des produits en fin de vie.

Le polypropylène est l'un des polymères thermoplastiques semi-cristallins les plus utilisés industriellement à l'heure actuelle. Ce matériau est facile à mettre en œuvre par différentes techniques telles que le moulage par injection, la compression, l'extrusion, l'extrusion-soufflage et le thermoformage, entre autres. On peut alors réaliser des objets sous différentes formes : pièces de géométries et dimensions variées, tubes et profilés, films, voire fibres et tissus, etc... Il est possible de le recycler. Ses propriétés mécaniques sont relativement élevées, d'autant plus qu'on peut aisément le modifier, par copolymérisation, par mélange de polymères, ou par ajout de charges notamment. Ensuite, le rapport qualité/prix d'un tel matériau est incontestable. Ainsi, ce thermoplastique de grande diffusion se retrouve dans la plupart des secteurs industriels, dont l'emballage, l'automobile, l'électroménager, le sanitaire et le textile.

Depuis le début des années 80, des études abondantes ont été consacrées au renforcement mécanique des polypropylènes par des nanocharges comme l'argile. Ce type de nano a été réalisé pour améliorer sensiblement la résistance au feu de polymères thermoplastiques, en plus des performances mécaniques. Dans le cas des matrices polymères telles que le polypropylène ayant une faible interaction avec le cas échéant des nanocharges, des nanoparticules techniques de traitement de surface ont été nécessaires ainsi que des procédés de préparation spécifique impliquant l'utilisation d'agents comptabilisant. Le polypropylène renforcé de particules minérales telles que le carbonate de calcium (CaCO_3) ou avec des fibres de verre courtes a fait l'objet de beaucoup de recherches. Le rôle des charges dans des composites à base de polymère est multiple: elles permettent de réduire le coût du composite comme elles sont généralement moins coûteuses que le polymère lui même, mais elles contribuent aussi à améliorer les performances mécaniques et les propriétés physiques si elles sont bien dispersées dans la matrice de polymère. Parmi les charges minérales, le talc avéré

Introduction générale

avoir un bon potentiel de développement pour les composites à base de polypropylène, sensiblement dans l'industrie automobile. Il est apparu très vite que le talc affiche un effet de nucléation fort dans la matrice de polypropylène en raison d'interactions physicochimiques spécifiques entre la charge et la matrice de polymère qui favorisent la cristallisation épitaxiale. Cet effet a été nettement plus marqué avec le talc que pour les autres charges communes telles que CaCO_3 ou le kaolin, ce qui a donné lieu à une meilleure amélioration des propriétés mécaniques. Cette propriété rend le talc pouvoir être facilement incorporé dans la matrice de polypropylène sans l'utilisation d'un traitement de surface chimique, bien que l'utilisation d'un tel traitement a été signalé à être efficace pour la dispersion de particules très fines à charge élevée. Il convient de noter que le talc réduit l'efficacité des agents de stabilisation thermique en composites à base de polypropylène et par la façon dont la résistance au feu de ces composites est nettement plus meilleure. Cependant, un avantage important de talc par rapport au CaCO_3 ou le kaolin, à partir d'un point de vue pratique, est que le talc est beaucoup moins abrasif pour l'extrudeuse au cours des étapes de mélange et de moulage par injection.

Dans cette thèse nous avons étudié le comportement mécanique du composite polypropylène +talc.

Dans le premier chapitre, nous avons présenté une étude bibliographique comportant des généralités sur les polymères, en présentant Mise en forme, leurs principales, leurs structures, propriétés et applications.

Dans le second chapitre seront présentés une étude sur généralités de polypropylène, la mise en œuvre, Structures, Propriétés, Application ainsi que les différentes techniques de caractérisation.

Dans le troisième chapitre nous avons étudié expérimentalement la dégradation des propriétés du composite polypropylène/talc après immersion dans trois produits chimiques : Diluant, le Benzène, l'Anisole.

Dans le quatrième chapitre, nous avons étudié expérimentalement la distribution de la micro-dureté du micro-composite polypropylène/talc vieilli dans trois produits chimiques : Diluant, le Benzène, l'Anisole.

Enfin ; la thèse s'achève par une conclusion générale rassemblant la synthèse des principaux résultats obtenus.

Chapitre I :
Généralités sur les polymères

I.1 Généralités

Malgré de grandes différences de nature et de structure entre les métaux (et alliages) et les polymères, on observe paradoxalement de grandes similitudes dans leurs comportements macroscopiques. Ainsi, avec des ordres de grandeurs différents, les termes d'élasticité, de viscosité, de déformation plastique, d'écrouissage, de rupture fragile, de rupture ductile, s'appliquent à tous ces matériaux. C'est ce qui justifie à priori l'approche globale de la mécanique des matériaux : à l'aide des concepts de la Mécanique des Milieux Continus, de la thermodynamique et de la rhéologie, elle permet de construire des modèles ne dépendant pas dans leurs fondements de la nature des matériaux. Ainsi, il n'est pas rare que des méthodes d'analyses des propriétés mécaniques mises au point pour les métaux soient appliquées aux polymères. Toutefois, si le comportement rhéologique des matériaux semble mettre en jeu des phénomènes macroscopiques équivalents, ils se distinguent par les phénomènes élémentaires mis en jeu ainsi que par leur ampleur. C'est le cas par exemple pour la façon dont ils développent ou pas une striction (instabilité plastique observée en traction simple au delà d'une certaine déformation critique). Expérimentalement, ce phénomène, qui se produit souvent au centre de l'éprouvette, se manifeste par une concentration locale de la déformation plastique. Pour un métal, cet amincissement local s'accroît de plus en plus jusqu'à conduire à la rupture de l'échantillon. Au contraire, pour certains polymères, l'amincissement de la striction se stabilise et on observe alors une propagation des épaulements de la striction.

Le terme polymère (du grec *polus* qui signifie « nombreux, plusieurs » et *mêros* qui signifie « unité, partie ») ; qui sont typiquement regroupés tout matériau formés par la répétition d'un très grand nombre "n" de petites molécules de faible masse moléculaire appelées monomères qui liés entre eux par des liaisons primaires (liaisons covalentes) sachent que le monomère est une molécule de base (pouvant être par exemple non saturée ou cyclique ou encore comportant des fonctions réactives à ses extrémités [1]. L'assemblage des monomères pour l'obtention de polymères (ou macromolécules) s'appelle la polymérisation. La réaction de polymérisation est également utilisée par les organismes vivants (**Figure I.1**).

	leur masse molaire par ultracentrifugation.
1928	K. Meyer et H. Mark relient la structure chimique a la structure cristallographique des polymères.
1933	E. Fawcett et R. Gibson, ingénieurs de ICI (Royaume-Uni), réalisent la polymérisation radicalaire de l'éthylène sous haute pression.
1938	W. Carothers (Du Pont de Nemours) et son équipe préparent les premiers polyamides synthétiques (connus sous le nom de « nylons »).
1942	P. Flory (Prix Nobel 1974) et M. Huggins proposent une théorie des solutions macromoléculaires.
1943	O. Bayer synthétise les premiers polyuréthanes.
1947	T. Alfrey et C. Price proposent la théorie de la copolymérisation en chaîne.
1953	F. Crick et J. Watson (tous deux Prix Nobel de Médecine 1962) identifient la double hélice de l'ADN par cristallographie aux rayons X.
1953	K. Ziegler (Prix Nobel 1963) découvre la polymérisation de l'éthylène sous basse pression.
1954	G. Natta (Prix Nobel 1963) obtient et identifie le polypropène isotactique.
1955	M. Williams, R. Landel et J. Ferry proposent une relation (équation WLF) entre le temps de relaxation des chaînes et l'écart a la température de transition vitreuse.
1956	M. Szwarc établit les principes des polymérisations « vivantes », a partir de ses travaux sur la polymérisation anionique du styrène.
1957	A. Keller obtient et caractérise les premiers monocristaux macromoléculaires.
1959	J. Moore met au point la chromatographie d'exclusion stérique.
1960	Découverte des élastomères thermoplastiques et mise en évidence des morphologies correspondantes.
1970-1980	P.-G. de Gennes (Prix Nobel 1974) formule des lois d'échelle qui permettent de rendre compte de la variation des grandeurs caractéristiques d'un polymère en fonction de sa concentration et introduit la notion de reptation des chaînes polymères a l'état fondu.
1974	Développement des polyamides aromatiques par la firme Du Pont de Nemours.
1980	W. Kaminsky et H. Sinn découvrent l'effet des aluminoxanes sur la polymérisation des oléfines amorcée par les metallocenes.
1982	Une équipe de Du Pont de Nemours, dirigée par O. Webster, découvre-la

	polymérisation par transfert de groupe des monomères acryliques et donne le départ a une multitude de travaux de recherche sur le contrôle de la polymérisation de ces monomères.
1982	T. Otsu introduit la notion de contrôle des polymérisations radicalaires. Cette notion sera appliquée par E. Rizzardo et D. Solomon (1985) puis par M. George (1992), a la polymérisation contrôlée du styrène.
1986	D. Tomalia réalise la synthèse des premiers dendrimères.
1992	D. Tirrell synthétise le premier polymère parfaitement isomoléculaire par ingénierie génétique.
1994	M. Sawamoto et K. Matyjaszewski mettent au point la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome.
2000	Après plus de vingt années de travaux sur les polymères conducteurs intrinsèques, H. Shirakawa, A.J. Heeger et A.G. McDiarmid sont récompensés par le Prix Nobel de Chimie.
2005	Y. Chauvin, R. Grubbs et R. Schrock reçoivent le Prix Nobel de Chimie pour leurs travaux sur la réaction de métathèse et son application à la préparation de nouveaux polymères.

I.3 Mise en forme

I.3.1 Mise en forme des polymères

Véritable encyclopédie technique des matériaux polymères, cet ouvrage traite de tous les polymères technique (polymère fluorés, alliages, etc.), élastomère, colles et adhésifs, polymères alvéolaires. Après une partie générale sur les propriétés, les techniques de mise en forme et le recyclage, il fournit, pour chaque matériau, toutes les informations utiles à sa connaissance, d'application et son utilisation : propriétés d'usage, modes de mise en œuvre, domaines d'application et perspectives, données commerciales. Cette édition bénéficie de multiples actualisations et comporte un nouveau chapitre, sur les silicones. Cet ouvrage est un outil de travail indispensable pour tous les ingénieurs (recherche, études, production, achats, etc.) amenés à travailler avec les matériaux polymères, quel que soit leur domaine d'activité [3]. A partir du pétrole brut, après son raffinage et l'extraction des coupes légères fournissant les carburants, on récupère le naphta et les bitumes. Le naphta est transformé essentiellement en éthylène, en propylène et en benzène par vapocraquage, la **Figure I.2** représente les gaz qui sont à l'origine de la polymérisation des quatre grandes familles de polymères suivants :

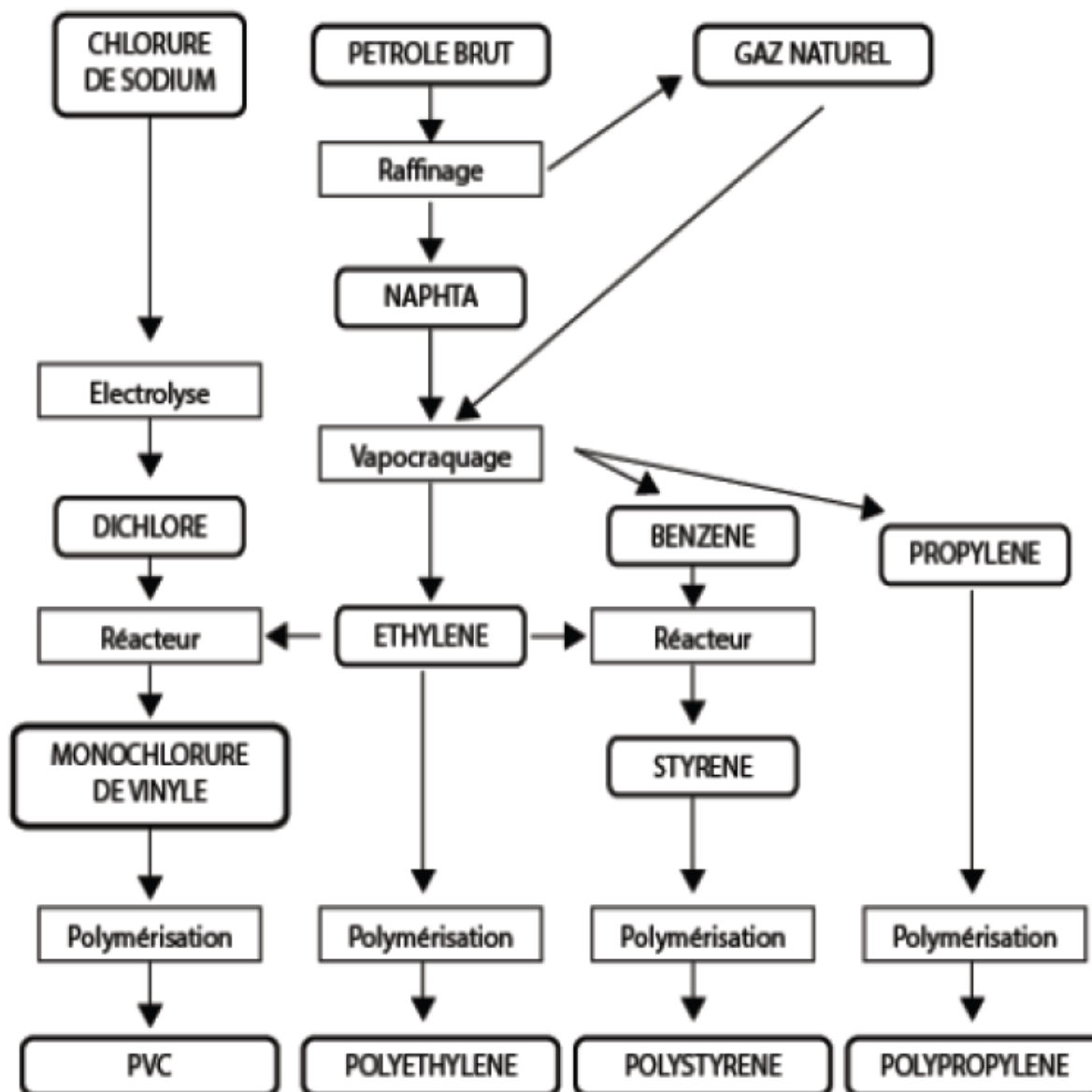


Figure I.2 : Élaboration de quatre polymères industriels [4].

I.3.2 Raffinage et Vapocraquage

Les constituants d'un pétrole brut ont des masses molaires différentes et donc des points d'ébullition différents, il est possible de les séparer grâce au procédé de la distillation fractionnée. Les fractions contiennent un mélange de composés dont les températures d'ébullition sont voisines. La fraction d'essences légères appelée naphte ou naphta est isolée pour être ensuite "craquée" (distillée) à la vapeur. Cette opération permet d'obtenir les molécules chimiques indispensables à la fabrication des polymères : les monomères (éthylène, propylène, butadiène...). Le vapocraquage est un procédé pétrochimique par lequel des hydrocarbures saturés sont cassés en molécules plus petites, et souvent insaturées. C'est donc la source principale de production d'alcènes (éthylène, propylène, etc.), monomères à l'origine

de nombreuses matières plastiques. Les produits de départ sont généralement du naphta, mais peuvent également être de l'éthane ou du GPL. Mélangés avec de la vapeur d'eau, ils sont amenés à environ 800°C par passage dans des tuyaux chauffés par des fours, pendant un temps très bref, inférieur à la seconde. Les produits de la réaction sont refroidis brutalement afin d'interrompre celle-ci, et d'obtenir le mélange d'alcènes recherché. La composition exacte de celui-ci dépend des produits de départ, de la température des fours et du temps de passage dans ceux-ci. Des produits de départ légers (éthane, GPL) fourniront une plus grande quantité d'alcènes légers, alors que du naphta fournira également des composés aromatiques. Une température de craquage plus élevée ("sévérité") favorise la formation d'éthylène et de benzène, alors qu'une température plus basse fournit plus de propylène, d'hydrocarbures en C4, et de produits liquides. Le procédé conduit généralement à un dépôt de coke progressif à l'intérieur des tuyaux de craquage, ce qui dégrade peu à peu la performance du procédé. Ils sont donc périodiquement dékokés par passage d'un mélange air-vapeur à une température proche de 1 000°C [5].

I.3.3 Polymérisation de polymère

Le pétrole brut est la principale matière première pour la production du plastique, lui-même résidu d'un monde animal et végétal abondant dans un passé lointain. C'est un mélange complexe de milliers de composés, il faut le transformer pour pouvoir l'utiliser. Environ 4% de la production mondiale de pétrole brut sont transformés en plastiques.

Le terme 'polymérisation' désigne l'ensemble des procédés de formation de chaînes à partir de molécules plus petites (monomères) ; chaque monomère est isolé, il est ensuite combiné avec d'autres monomères de même nature ou de nature différente lors d'une réaction chimique appelée réaction de polymérisation. Il existe 2 types de réaction de polymérisation : polyaddition et polycondensation.

a) Polyaddition (polymérisation en chaîne)

Les réactions en chaîne font intervenir un nombre réduit de centres actifs mais ces derniers sont très réactifs. Il s'établit entre 1000 et 10000 réactions primaires pendant la durée de vie d'un radical (0.1 seconde)

Les réactions en chaîne se déroulent suivant 3 grandes étapes :

- L'amorçage qui conduit à la formation du premier centre actif.
- La propagation pendant laquelle les macromolécules croissent.
- La terminaison qui correspond à l'arrêt de la croissance des chaînes.

Exemple : PE, PS, PVC. La **Figure I.3** représente Polymérisation Polyéthylène.

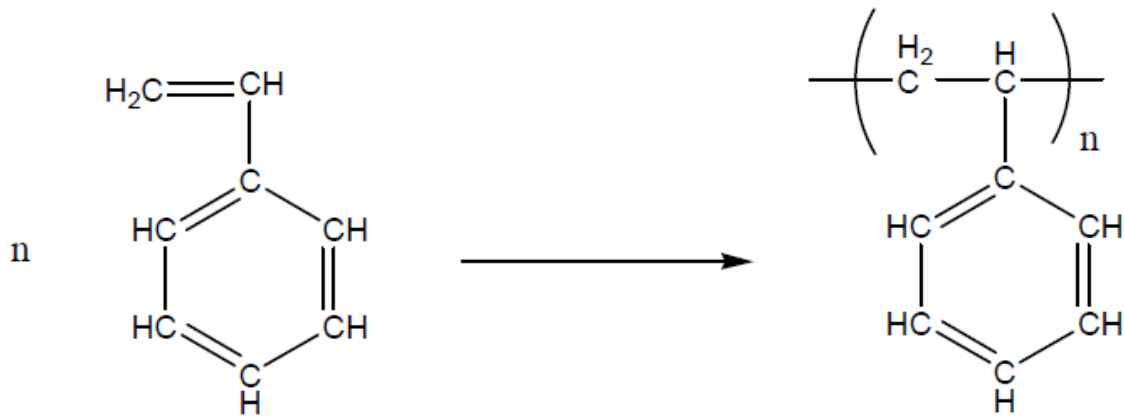


Figure I.3 : Exemple Polymérisation Polyéthylène [6].

b) Polycondensation

Les fonctions chimiques des monomères interagissent entre elles, toutes en même temps et s'assemblent en dégageant de petites molécules. Le polymère obtenu est aussi appelé polycondensat ; les polyamides, les polyesters et certains polyuréthanes sont des exemples typiques de polymères obtenus par condensation.

Exemple : polyamides, les polyesters. La Figure I.4 schématisme Polymérisation polyamides.

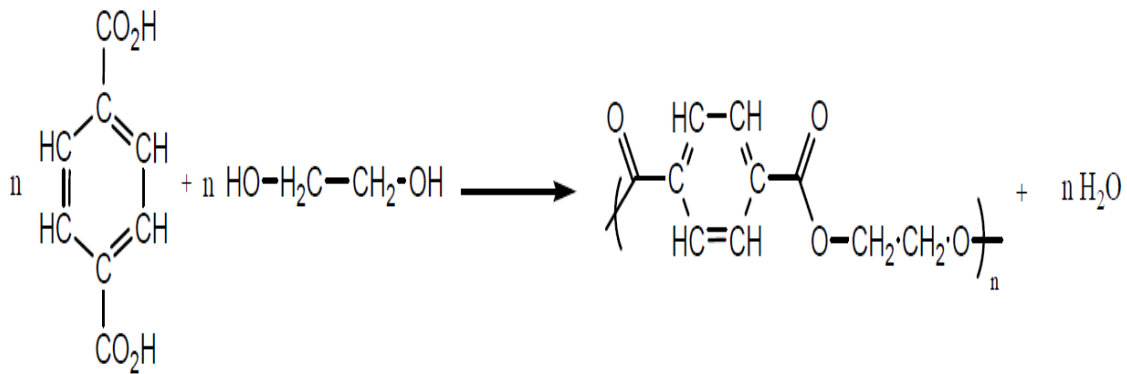


Figure I.4 : Exemple Polymérisation polyamides [7].

I.4 Classification des polymères

I.4.1 Classification Selon leur origine : On peut les classer en trois catégories comme l'indique sur la Figure I.5 :

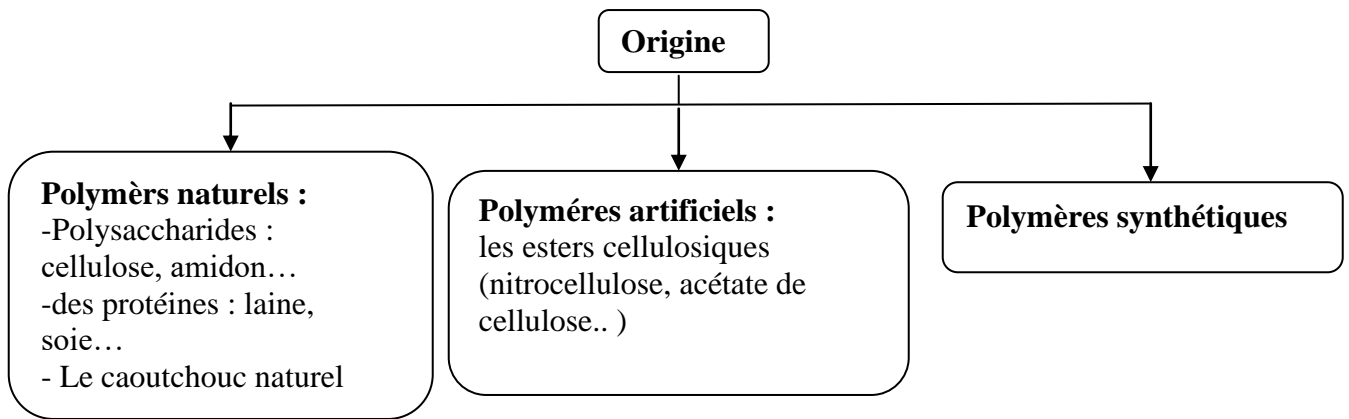


Figure I.5 : Classification des polymères Selon leur origine.

a) Polymères naturels

Ils sont issus des règnes végétal ou animal. Leur importance est considérable mais ils ne seront que succinctement décrits dans la première partie de cet ouvrage. On peut cependant mentionner, dans cette catégorie, la famille des polysaccharides (cellulose, amidon...), celle des protéines (laine, soie...), le caoutchouc naturel, etc. ;

b) Polymères artificiels

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

c) Polymères synthétiques

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

I.4.2 Classification Selon leur domaine d'application

Il est difficile de proposer une classification exhaustive tant la variété des propriétés multiplie les applications des polymères, comme matériaux en particulier. La **Figure I.6** montre qu'il est cependant possible de regrouper les polymères en trois grandes catégories :

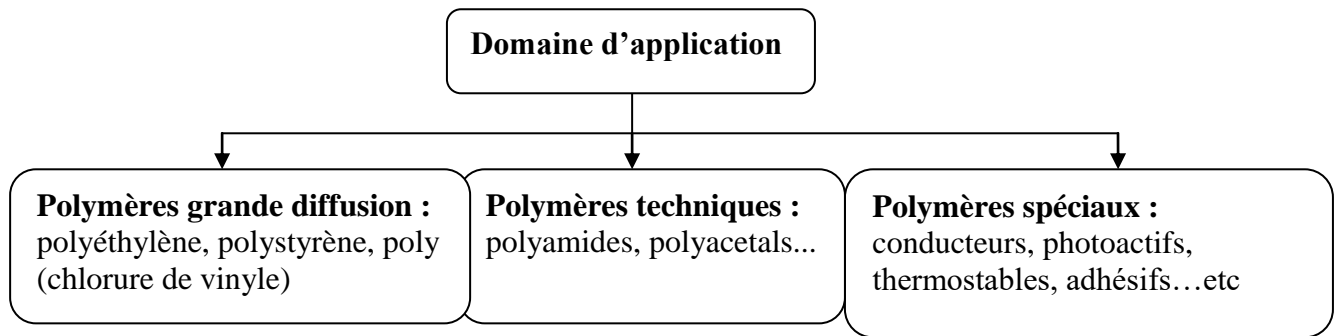


Figure I.6 : Classification des polymères Selon leur domaine d'application.

a) Polymères de grande diffusion (polymères de commodité)

Dont la production annuelle s'évalue en millions de tonnes, sont devenus d'un emploi quotidien. Le polyéthylène, le polystyrène, le poly (chlorure de vinyle) et quelques autres sont à classer dans cette catégorie ; ils présentent une importance économique considérable ;

b) Polymères techniques

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

c) Polymères spéciaux (polymères de fonction)

Ils présentent généralement une propriété spécifique qui induit leur utilisation pour une application particulière. C'est dans cette catégorie que se trouvent les polymères conducteurs, photoactifs, thermostables, adhésifs, etc.

Tous les spécialistes ne donnent pas la même définition à chacune de ces catégories même s'ils s'accordent sur les termes ; un choix a été fait dans le cadre de cet ouvrage, qui veut être une proposition.

I.4.3 Classification Selon leur structure (dimensionnalité)

Les polymères peuvent encore être classés en trois catégories (**Figure I.7**) :

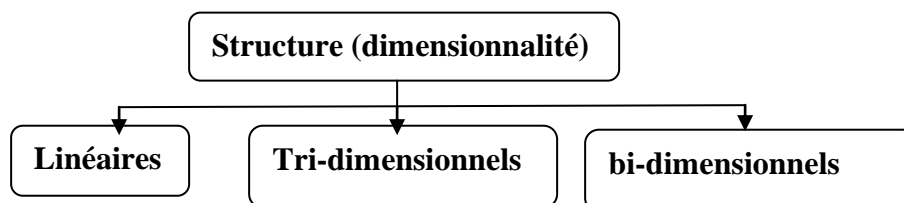


Figure I.7 : Classification des polymères Selon leur structure.

a) Polymères linéaires (ou monodimensionnels)

Pour lesquels chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre (éventuellement)

élève mais fini d'unités monomères ; de tels systèmes correspondent à la polymérisation de monomères bivalents et une macromolécule linéaire peut être très schématiquement représentée par un trait continu divisé en intervalles figurant chacun une unité monomère (**Figure 1.8**) ; un ensemble de chaînes polymères est constitué d'entités de longueur variable, propriété désignée par le terme *dispersité*.

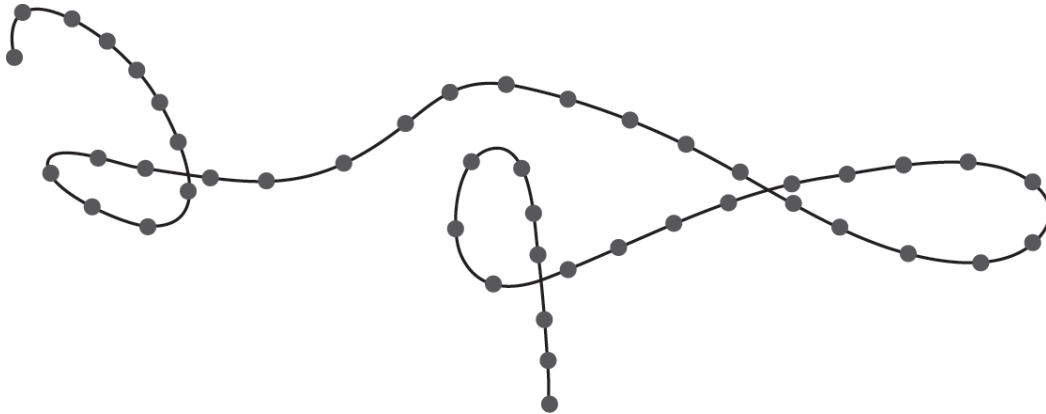


Figure 1.8 : Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire [8].

b) Polymères bidimensionnels

Dont certains peuvent être produits par la nature (carbone graphite, kératine...) ; dans le domaine des polymères synthétiques ce sont encore des curiosités de laboratoire. Ils se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels, d'épaisseur comparable à celle des molécules simples (**Figure 1.9**) ;

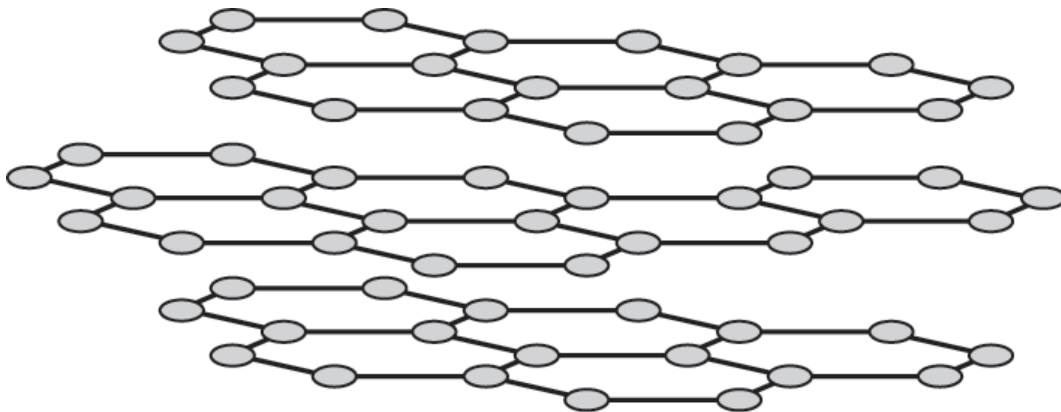


Figure 1.9 : Représentation schématique d'un polymère bidimensionnel [8].

c) Polymères tridimensionnels (réticulés)

Des polymères naturels (lignine...) ou bien résultant de la polymérisation de monomères dont la valence moyenne est supérieure à deux ; ils peuvent aussi être obtenus par la réticulation (formation d'un réseau tridimensionnel), par voie physique ou chimique, de polymères linéaires. Leur dimension moléculaire peut être considérée comme infinie puisque toutes les unités monomères constitutives d'un objet sont liées de façon covalente pour former une seule

macromolécule. Les liaisons se développent dans les trois dimensions et un élément de volume d'un tel système est représenté comme sur la **Figure 1.10** :

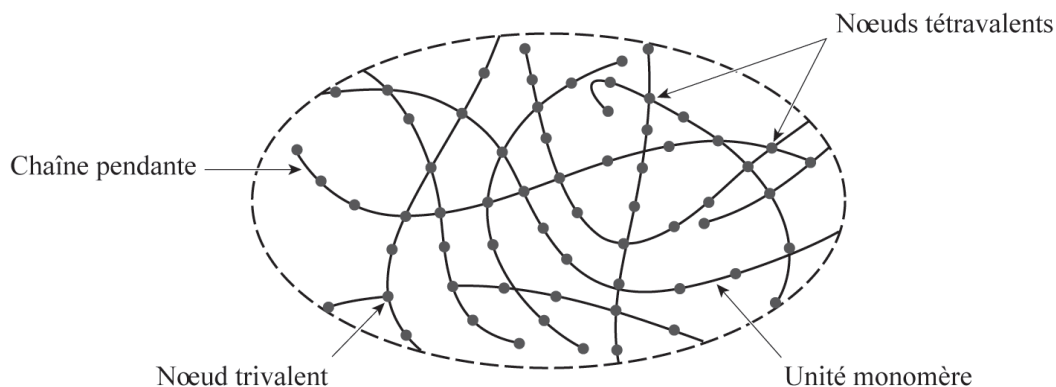


Figure 1.10 : Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel [8].

Cette dernière classification est extrêmement importante puisque toutes les propriétés des systèmes macromoléculaires, les propriétés mécaniques en particulier, sont très fortement influencées par leur *dimensionnalité*. Pour bien le souligner, les monographies des familles des polymères synthétiques correspondants, seront présentées dans deux chapitres différents.

d) Polymères ramifiés

Les polymères ramifiés se caractérisent par la présence de chaînes latérales qui sont raccordées aux chaînes principales. Les ramifications latérales amoindrissent le potentiel de compaction d'une chaîne. Par conséquent, la masse volumique du polymère. Les polymères qui adoptent une structure linéaire peuvent aussi être ramifiés comme représenté sur la **Figure 1.11**.

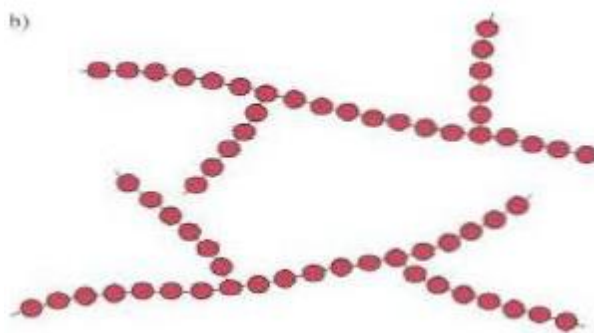


Figure I.11 : Représentation schématique d'un polymère ramifié [8].

I.4.4 Classification Selon la structure chimique

La structure chimique des motifs permet une classification des composés macromoléculaires en homopolymères et copolymères comme le montre la **Figure I.12**.

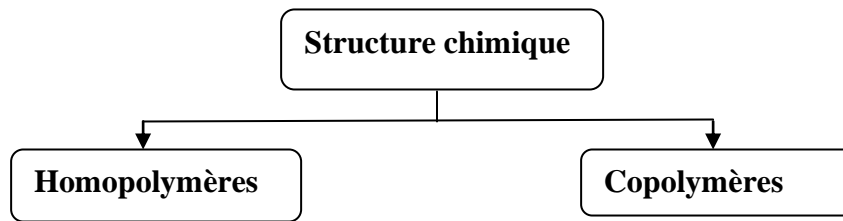


Figure I.12 : Classification des polymères Selon la structure chimique.

a) Homopolymères

Ils sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité, ces homopolymères sont de longues chaînes formées par la répétition d'un monomère, leurs propriétés mécaniques, écoulement à l'état fondu, optique, sont dues à la structure chimique des monomères et à la longueur des chaînes [9]. Il existe au sein des homopolymères différentes familles, on trouve : les homopolymères linéaires, branchés et étoilés.

b) Copolymères

Ils sont des polymères qui possèdent plusieurs unités, comme pour les homopolymères, les copolymères peuvent se classer dans différentes familles, citons : le mode statistique, alterné, séquencé et greffé.

I.4.5 Classification Selon le comportement thermique

Les polymères sont souvent classés d'après leurs propriétés thermodynamiques en trois types: Thermoplastiques, Thermodurcissables, Elastomères comme l'indique sur la **Figure I.13**.

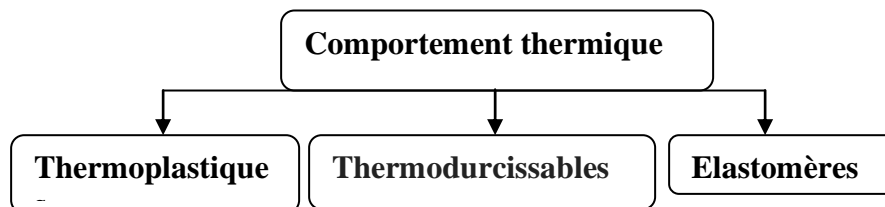


Figure I.13 : Classification des polymères Selon le comportement thermique.

a) Thermoplastiques

Polymères linéaires très nombreux. Ils possèdent 3 états physiques suivant la température : solide, caoutchouteuse et liquide. Ils sont mis en forme par de nombreux procédés d'injection ou d'extrusion à chaud. Possibilités de variation des propriétés par cristallisation partielle ou formation de copolymères. Il existe quelques rares alliages de polymères thermoplastiques (ABS).

Polyoléfines : Polyéthylène PE / Polypropylène PP : Très répandus. Les plus abondants. Peu chers. Faible résistance mécanique. Très déformables. Grande inertie chimique. Non collables. Récipients. Films. Pièces antichocs. Automobile.

Polystyréniques. PS : Excellentes performances de moulage. Résistance mécanique moyenne. Cassants.

Sensibilité à de nombreux produits chimiques. Transparence possible. Petits objets de formes complexes.

Polychlorure de vinyle PVC : L'un des plus anciens. Très grande variété de performances mécaniques. Très bon marché. Mise en forme très facile. Contenu en chlore gênant pour l'environnement. Câbles électriques. Flacons et récipients. Tuyauteries. Bâtiment.

Polyamides PA : L'une des familles les plus universelles. Performances mécaniques et thermiques élevées. Textiles. Cordages. Pièces automobiles travaillant à températures moyennes. Electroménager. Acrylonitrile-Butadiène-Styrène ABS Famille de copolymères formant des alliages biphasés. Allient ténacité et résistance. Très grande qualité des surfaces. Électroménager. Appareils portables. Boitiers.

Polyéthylène Thétraphate PET : Grande facilité de mise en forme. Transparence. Résistance élevée. Bouteilles.

Polyméthyle métacrylate PMMA : Produits transparents faciles à former (Plexiglas). Rigides et cassants.

Polycarbonates PC : Produits transparents de haute qualité. Rigides mais résistants aux chocs. Visières. Boitiers.

Polyéthers PEEK : Polymères avancés de hautes performances mécaniques et thermiques. Mécanique.

Polyfluorocarbones PTFE : Polymères d'inertie chimique et thermique exceptionnelles. Faible résistance mécanique. Revêtements d'appareils culinaires. Chimie. Isolants électriques. Tuyauteries [10].

b) Thermodurcissables

Polymères réticulés (résines). Ils ne possèdent pas d'état liquide. Ils sont mis en forme par polymérisation définitive. Grandes possibilité de mélanges permettant l'élaboration de matériaux composites.

Phénoliques. Aminoplastes

Anciens. Grande résistance chimique et surtout thermique. Peu chers. Rigides et cassants. Placage de meubles en stratifiés. Carrosseries de poids lourds. Matériel électrique.

Polyesters insaturés.

Très vaste famille de produits aux performances moyennes à élevées. Très utilisés. Construction navale de plaisance. Coques. Composites de gamme moyenne.

Epoxydes.

Produits de hautes performances mécaniques et thermiques. Chers. Circuits imprimés. Pièces composites de hautes performances. Colles structurales.

Polyuréthannes.

Rigides. Bonne résistance thermique. Spécialisés dans les produits cellulaires (mousses).

Silicones.

Très grande inertie chimique et thermique. Faibles résistance mécanique. Pièces souples en chimie, en chirurgie. Moules de fonderie à basse température.

Polyimides.

Polymères de haute résistance spécialisés pour le travail à chaud (300°C). Difficiles à mettre en œuvre. Chers. Aéronautique. Structures de moteurs et de missiles [11].

c) Élastomères

Les élastomères sont élastiques : ils se déforment et tendent à reprendre leur forme initiale et supportent de très grandes déformations avant rupture. Ce ne sont pas réellement des « plastiques ». Issu du latex d'Hévéas (arbre d'Amazonie), le caoutchouc naturel est resté longtemps le seul élastomère connu mais les méthodes modernes de fabrication ont permis d'obtenir une grande diversité de matériaux en ajoutant des additifs, accélérateurs, agents protecteurs (anti UV, anti oxygène,...) et en les combinant à d'autres matériaux (métaux, textiles, autres plastiques...). On distingue trois grandes catégories qui représentent dans le **Tableau I.2**, chacune de nombreux produits aux propriétés variées : caoutchoucs, élastomères spéciaux, élastomères très spéciaux.

Les élastomères présentent des caractéristiques bien spécifiques : grande élasticité, bonne étanchéité, fort pouvoir amortissant... Employés essentiellement en tant que pneumatiques, on les utilise également sous la forme de joints, de tubes et tuyaux, de membranes, de dispositifs antivibratoires,... dans de nombreux domaines d'activités : automobile, industrie, aéronautique, médecine.

Tableau I.2 : Différentes polymères élastomères [12].

Catégories	Matériaux
Caoutchoucs	- caoutchouc naturel, cis-1,4 - polyisoprène (NR) ; - copolymère styrène-butadiène (SBR) ; - polybutadiène (BR) ; - polyisoprène synthétique (IR)
Elastomères spéciaux	- co- ou terpolymères d'éthylène propylène et diène (EPM et EPDM) - copolymères d'isobutylène isoprène,

	chlorés ou bromés (IIR, BIIR, CIIR) - copolymères de butadiène acrylonitrile (NBR) - polychloroprènes (CR)
Elastomères très spéciaux	- caoutchoucs de silicone (VMQ, FVMQ) - élastomères fluorés (FKM) - polyéthylènes chlorés et chlorosulfonés (CM, CSM) - polyacrylates (ACM) - copolymères éthylène acétate de vinyle (EVM) - éthylène acrylate de méthyle (AEM) - caoutchoucs nitrile hydrogénés (HNBR) - épichlorhydrines (CO, ECO, GECO) - polyuréthanes malaxables (AU, EU)

I.5. Propriétés des polymères

I.5.1 Propriétés physiques

Avant tout, rappelons qu'il existe une grande variété de matières plastiques, tout comme il existe un grand nombre d'alliages métalliques, une des caractéristiques physiques générales des polymères est : La masse volumique : La masse volumique des matières plastiques est peu élevée. La légèreté des polymères est sans aucun doute une des qualités qui a le plus largement contribué à leur diffusion. En ce qui concerne le rapport (résistance à la traction / masse volumique), certains polymères sont en fait supérieurs bien à des matériaux métalliques. La faible masse volumique des plastiques est due au faible poids atomique des principaux atomes de leurs chaînes (principalement l'hydrogène et le carbone) [13].

I.5.2 Propriétés thermiques

La température de transition vitreuse "Tg" et la température de fusion "Tf" sont les deux températures fondamentales nécessaires dans l'étude des matériaux polymères. La température de transition vitreuse est partiellement importante pour les polymères amorphes, notamment les thermoplastiques amorphes, pour lesquels, il n'existe aucune force de cohésion importante autre que l'enchevêtrement. Les températures caractéristiques d'un seul et même matériau peuvent alors être classées de la façon suivante : Température de transition vitreuse < Température de cristallisation < Température de fusion < Température de décomposition thermique. Selon la température à laquelle il est soumis, un matériau polymère peut présenter des comportements mécaniques différents. Ceci peut se produire pour les thermoplastiques semi cristallins dans un domaine même étroit de la température [14].

I.5.3 Propriétés Mécaniques

Les propriétés mécaniques décrivent leur comportement vis à vis des sollicitations mécaniques telles que pressions, étirements, torsions, frottements, chocs et effets de la

pesanteur. Autrement dit, est-ce que la structure et la forme du polymère sont stables dans le temps, même s'il est un peu bousculé? Certains polymères seront appréciés pour leur bonne stabilité dimensionnelle (par exemple les polyesters aromatiques). D'autres, les élastomères, seront recherchés pour leur élasticité qui leur confère une excellente capacité d'absorption des chocs.

a) Viscoélasticité

La viscoélasticité est la caractéristique principale des polymères, faisant l'hypothèse que la viscoélasticité est linéaire, c'est à dire que le comportement de solide élastique et du liquide visqueux linéaire coexistent simultanément, cela signifie que la relation entre contrainte et déformation reste toujours la même quelle que soit l'évolution du matériau au cours de la déformation. Une manière schématique on peut résumer le comportement viscoélastique en traçant la courbe de déformation en fonction du temps du solide élastique, du liquide visqueux et du corps viscoélastique lorsqu'ils sont soumis à une charge constante. Les polymères solides sont formés d'unités structurales liées entre elles par des liaisons intra- et intermoléculaires .un tel agrégat montre nécessairement un comportement à la fois élastique (qui est dominant aux basses températures et aux vitesses de sollicitation élevées) et visqueux (qui devient dominant dans les conditions inverses).toutefois, dans une vaste gamme de températures, les matériaux polymères combinent ces deux aspects. Cette dualité du comportement nommée viscoélasticité constitue l'un des avantages fondamentaux des matériaux polymères. En revanche, elle demande aussi une attention particulière étant donné la sensibilité du comportement des polymères à la température et à la vitesse de sollicitation [15].

b) Limite élastique

Certains polymères ne présentent pas de limite élastique évidente. La **Figure I.14** représentant des différents Comportements typiques pour différents polymères.

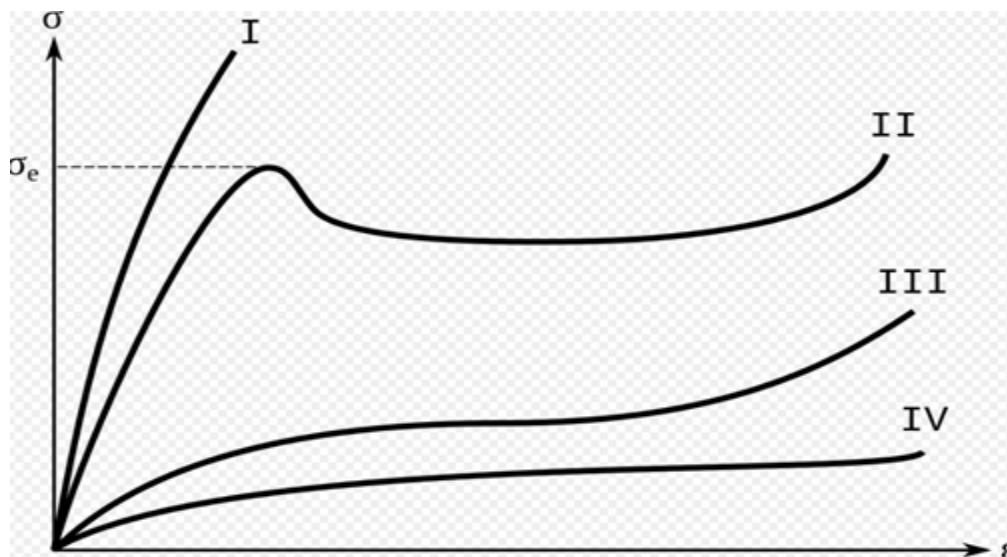


Figure I.14 : Comportements typiques des polymères [16].

Le premier cas « rupture fragile » pour lesquels l'échantillon rompt au cours du stade viscoélastique.

Le second cas est appelé « crochet » (caractéristique de certains polymères amorphes), Il est extrêmement sensible à l'histoire thermomécanique du matériau. En effet, il peut être entièrement supprimé par un cyclage plastique du matériau, tout en étant susceptible d'être restauré après un recuit à une température proche de la température de transition vitreuse T_g . Il est en outre très sensible à la vitesse de sollicitation, pouvant ainsi disparaître dans le cas d'essais très lents. Cet adoucissement au seuil d'écoulement plastique ne peut être dû à un effet d'orientation et les causes de son apparition doivent être cherchées au niveau des modifications structurales plus fines. Ce maximum de contrainte est souvent choisi, par convention, comme seuil de plasticité.

Le troisième cas « genou » (polymères semi-cristallins en général ainsi que quelques polymères amorphes). Dans ce cas, on choisit la limite élastique au point où la courbe s'écarte de la droite élastique initiale d'un pourcentage spécifié.

Le quatrième cas « élastomères » caractérisés par leur comportement hyper élastique. Dans les quatre cas, nous noterons σ_y la valeur de la limite élastique. De nombreux auteurs se sont intéressés à la limite élastique des polymères, tant en ce qui concerne ses aspects phénoménologiques (critères de plasticité) que son interprétation microstructurale.

Lorsqu'une limite élastique se produit, en général pour une déformation de l'ordre de quelques pour cent, elle se manifeste:

- Soit sous la forme d'un maximum local de la courbe représentant l'évolution de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie ;
- Soit sous la forme d'un brusque changement de sa pente.

En tout état de cause, une certaine ambiguïté subsiste au niveau de la limite élastique, la part de la déformation viscoélastique à recouvrance lente étant difficile à déterminer. La seule certitude est que, une fois passé le seuil que nous venons de définir, la déformation reste majoritairement irréversible à l'échelle du temps de l'essai.

c) Plasticité des polymères

La déformation plastique, ou plus précisément la ductilité apparente, est accessible par l'amorçage local dans l'amorphe, des micros domaines déformés qui autorisent, suivant les matériaux, des processus élémentaires de types craquelure, bande de cisaillement ou plus complexe de type de cavitation. La phase cristalline se comporte comme tout cristal à la différence que certains systèmes de glissement sont interdits par la présence de la molécule qui est plus ou moins parallèle à un axe de la maille. Cette plasticité des processus donne à la « plasticité » des polymères des caractéristiques que nous résumerons ici :

- Forte sensibilité à la température et à la vitesse de sollicitation ; c'est-à-dire que le seuil est d'autant plus élevé que la vitesse est grande ou la température est basse ;

- L'existence de transition « ductile/fragile », car tous les processus de plasticité locaux ne conduisent pas à une même ductilité apparente ces transitions seront visibles :

- Soit en température ;
- Soit en vitesse ;
- Soit avec le mode de chargement,

Tous les processus n'étant pas amorcés par les mêmes termes de tenseur des contraintes ; ainsi le polymère peut apparaître fragile en traction et ductile en compression ou cisaillement. Notons qu'un chargement triaxial peut fragiliser les polymères.

- La dépendance des surfaces de charge avec le terme de pression hydrostatique ou, d'autre terme, la dépendance du seuil de plasticité envers le mode de sollicitation (plus élevé en compression qu'en traction par exemple)

- L'existence de variation de volume en cours de déformation plastique, ce qui a une répercussion forte sur la modélisation du comportement des polymères.

Durant sa phase de déformation plastique, le polymère, peut être le siège d'un durcissement structural, associé à l'orientation moléculaire et à la texture du cristal (quand il existe) voir à la cristallisation induite par la déformation. Il peut être aussi le siège de processus

d'endommagement.

I.6. Comportement des polymères

I.6.1 Comportement thermique

Les propriétés mécaniques des polymères dépendent fortement de la température,

À basse température, la plupart des polymères présentent un état vitreux : ils sont rigides. Lorsque la température augmente, ils passent par un état de transition : pour une plage de températures spécifiques du polymère, les chaînes macromoléculaires glissent les unes par rapport aux autres et le polymère se ramollit. Cette plage de températures est appelée température de transition vitreuse, notée T_g . À une température plus élevée, le polymère passe par un plateau caoutchoutique : son comportement est viscoélastique. À cet état, les forces de Van der Waals et la réticulation entre chaînes servent de force de rappel lorsque l'on déforme le matériau. Enfin, lorsque l'on élève la température de polymères peu réticulés, on peut assister à une phase d'écoulement visqueux, correspondant aux dés enchevêtrement des chaînes. Ce dernier comportement est utilisé pour mettre en forme les matières plastiques. Les polymères étant utilisés la plupart du temps à température ambiante, on dit qu'ils sont élastomères si leur température de transition vitreuse est inférieure à la température ambiante (comportement caoutchoutique) [17] ; ils sont plastomères (comportement rigide) dans l'autre cas. La nature du polymère, sa masse moléculaire moyenne, son degré de polymérisation, sa structure influent énormément sur la largeur de ces différents domaines et sur leur seuil d'apparition en fonction du temps ou de la température.

a) Température de transition vitreuse

Pour la plupart des polymères il existe une température qui marque une frontière entre deux états fondamentaux: état vitreux et caoutchoutique. Ce phénomène de frontière a été observé pour la première fois sur des élastomères (caoutchouc naturel). Très rapidement il a été aussi constaté sur l'ensemble des polymères thermoplastiques. La transition est d'autant plus apparente que le matériau est amorphe, car dans un polymère partiellement cristallin seule la partie amorphe est concernée par le phénomène. A titre d'exemple, ceci peut être illustré par les variations du volume spécifique ($1/\rho$) en fonction de la température T (**Figure I.15**).

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

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

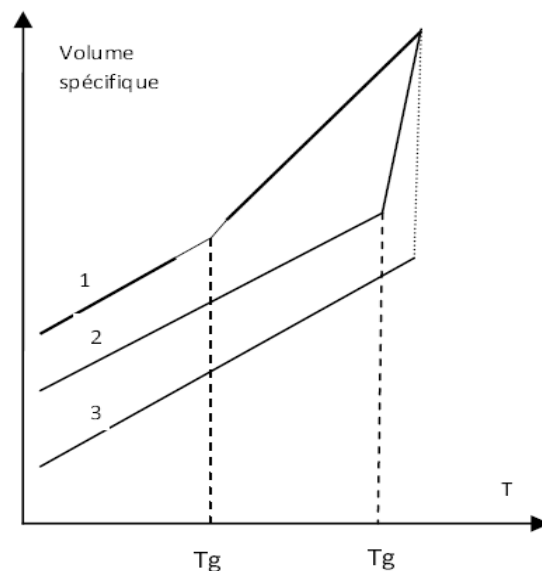


Figure I.15 : Variation du volume spécifique en fonction de la température pour des polymères Amorphes, partiellement semi-cristallin et cristallin 1 : matériaux amorphes, 2 : matériaux Semi Cristallins, 3 : matériaux Cristallins [18].

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

- **Zone caoutchoutique :** sur la zone caoutchoutique la température est suffisante pour que la chaîne balaye spontanément toutes ses conformations possibles en un temps très court devant le temps représentatif de la sollicitation. Par contre, la température est trop faible pour autoriser le désenchevêtrement des chaînes à grande échelle. Macroscopiquement, les chaînes apparaissent donc souples mais l'écoulement est interdit. Le matériau devient

progressivement hyper-élastique, en fait, visco hyper élastique, s'il n'est pas réticulé. Les processus plastiques cèdent le pas à l'élasticité entropique aux grandes déformations. Le plateau caoutchoutique d'un semi cristallin est plus haut et plus long que celui d'un amorphe. Ces deux points expliquent qu'un semi cristallin, tel le PP ou le PE, peut être utilisé au dessous de sa transition vitreuse, tandis qu'un amorphe, tel le PS, sera limité à son plateau vitreux. Pour utiliser un amorphe au-delà de sa transition vitreuse il faut le réticuler. Un polymère semi cristallin reste donc visco plastique, avec un durcissement structurel et/ou endommagement, sur son plateau caoutchoutique.

- **Zone fluide:** la zone fluide apparaît quand le désenchevêtrement devient probable. Les chaînes apparaissent statistiquement indépendantes les unes des autres. La sollicitation pourra donc très facilement les déplacer les unes par rapport aux autres. Le comportement devient majoritairement visqueux, mais reste viscoplastique.

b) Cristallisation et la fusion

Tout comme dans d'autres solides cristallins, la fusion est une transition de premier ordre qui a lieu à une température relativement bien définie. Par contre, la cristallisation dépend de la cinétique d'arrangement des chaînes moléculaires. La structure cristalline correspond à l'état thermodynamiquement le plus stable. Néanmoins, la cristallisation nécessite l'alignement ordonné des chaînes, condition difficile à remplir si la chaîne polymère possède des groupes latéraux encombrants et disposés de manière aléatoire (polystyrène, poly(méthylméthacrylate), copolymères statistiques). Même pour des polymères parfaitement linéaires comme le PEHD, l'orientation complète de toutes les chaînes ne peut avoir lieu et les régions cristallines (les cristallites) sont séparées les unes des autres par des zones amorphes. L'importance et la taille des cristallites dépendent de l'histoire thermique de l'échantillon. Le taux de cristallinité sera faible pour un polymère semi-cristallin qui a été trempé rapidement. En réchauffant en dessus de T_f , la mobilité segmentale permet un réarrangement des chaînes, entraînant une augmentation de la cristallinité. l'agitation thermique est suffisante pour casser les interactions intermoléculaires et faire fondre les cristallites. La vitesse de cristallisation devra donc passer par un maximum entre T_f et T_g .

c) Effet de la température

- Comportement très dépendant de la température
- Existence de transitions qui se traduisent par une évolution brutale Fragile – ductile, Vitreuse et d'autres sous ou sur vitreuse
- La plus importante est la transition vitreuse qui s'accompagne d'un changement profond du comportement

- L'amplitude des transitions dépend du polymère.
- La transition vitreuse n'affecte que l'amorphe Moins sensible pour un polymère semi cristallin, La position des transitions dépendent du polymère et de la vitesse Par exemple : PP : -20, PET : 77, PS : 105.

Du point de vue technologique il faut d'abord localiser les transitions :

- Un polymère semi cristallin peut être utilisé au dessus de sa transition vitreuse, Il ne peut pas être mis en forme sur son plateau caoutchoutique (il faut entrer dans sa zone de fusion)
- Un polymère amorphe ne peut pas être utilisé au dessus de sa transition vitreuse, Il peut être transformé à l'état caoutchoutique
- les élastomères : Ils sont des polymères amorphes réticulés au dessus de la transition vitreuse par définition.

I.6.2 Comportement Mécanique

Le comportement mécanique des polymères est caractérisé par une très grande diversité apparente. En effet, pour les mêmes conditions d'utilisation, et d'un point de vue technologique, on peut trouver des polymères qui sont, soit rigides fragiles, soit ductiles, soit caoutchoutiques comme l'indique la **Figure I.16**.

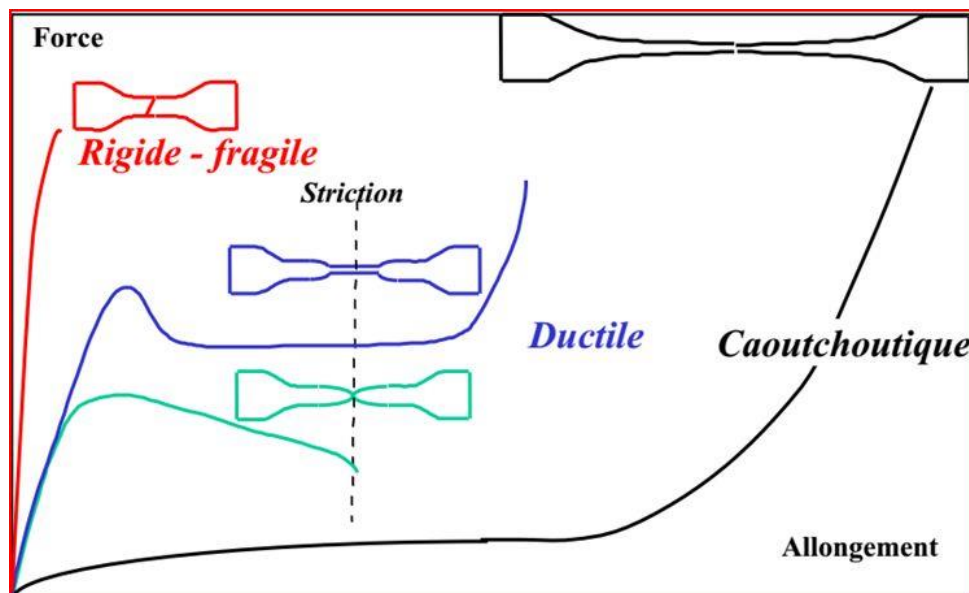


Figure I.16 : Force en fonction d'allongement pour différents polymères [19].

Le comportement mécanique des matériaux polymères dépend de la vitesse de sollicitation et de la position de la température expérimentale par rapport aux températures caractéristiques que sont les températures de fusion, de transition vitreuse et de transition secondaire.

a) Types de Comportement**- Rigide fragile**

Ce type de courbe, caractéristique du comportement fragile est toujours obtenu avec les polymères thermodurcissables très réticulés, Mais aussi Tous les autres à hautes vitesses, hautes pressions et basses températures, Les chargés fibres.les thermoplastiques ne présentant ce comportement qu'à basse température et (ou) à vitesse élevée de sollicitation. La contrainte et l'allongement à la rupture ainsi que le module d'Young sont alors calculés. Les thermodurcissables.

- Ductile

Un grand nombre de polymères thermoplastiques amorphes à vitesse et température intermédiaires, Thermoplastiques semi-cristallins présentent ce type de loi de comportement au voisinage de la température ambiante : le maximum ou seuil d'écoulement haut (S_h) correspond à l'apparition du phénomène de striction. Une réduction de section pouvant aller jusqu'à 1/3 pour les matériaux semi-cristallins s'amorce et se propage ensuite, au seuil d'écoulement bas (S_b) à charge quasiment constante, jusque dans les têtes d'éprouvettes, avant d'atteindre la rupture pour des allongements pouvant atteindre 100 %. Cet étirage se traduit par une très forte orientation moléculaire. Le seuil d'écoulement est quelquefois baptisé à tort seuil de fluage ou limite élastique. La limite élastique, ou mieux, limite de linéarité, correspond au point de décollement de la tangente à l'origine et de la courbe de comportement.

- Caoutchoutique

Pour ce type de comportement caractéristique des élastomères et obtenu avec les polymères amorphes au-dessus de leur température de transition vitreuse, on détermine la contrainte et l'allongement à la rupture, et souvent un module sécant à 100 ou 200 % d'allongement (NF T 46-002). La **Figure I.17** représente des courbes Contrainte-Déformation pour différentes polymères.

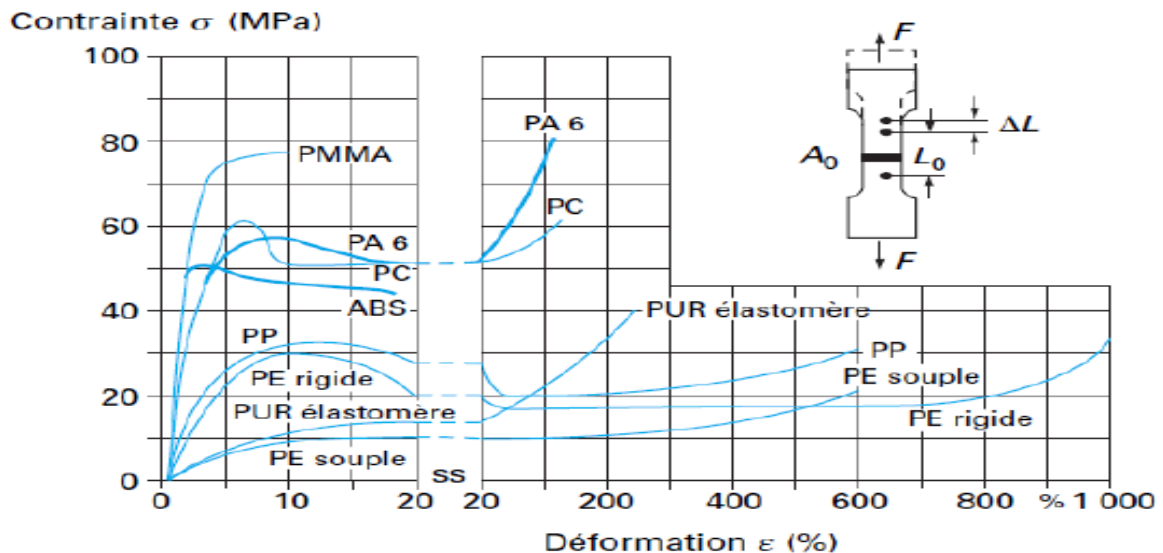


Figure I.17 : Contrainte - Déformation pour différents polymères (PP : Polypropylène, PE : Polyéthylène, PMMA : Poly (méthacrylate de méthyle, PA : Polyamide PUR : Polyuréthane) [20].

b) Paramètres influents

La rapide description ci-dessus permet de justifier que les paramètres importants quant aux propriétés mécaniques des polymères peuvent être liés au polymère mais aussi aux conditions de mise en œuvre et aux conditions de sollicitation (sens, vitesse) ou d'environnement (température, pression, milieu environnant). L'ingénieur doit donc, pour gérer les polymères et leur comportement, prendre l'habitude de s'informer au mieux sur les résines qu'il emploie, à savoir sur :

- L'architecture du polymère ;
- La formulation du polymère ;
- La mise en œuvre du matériau ;

De toute évidence tous ces paramètres ne sont pas tous indépendants puisque, dans une certaine mesure, la nature des chaînes conditionne leur organisation et leur comportement.

- Architecture du polymère

Bien sûr la nature et le nombre de co-monomères sont les premiers points à prendre en compte; En effet, c'est le choix des monomères qui conditionne la souplesse des enchaînements covalents du squelette des chaînes et en partie leur cohésion, par les interactions physico chimiques inter chaînes que les substituant autorisent.

Mais il faut aussi prendre en compte la nature des chaînes ; leur tacticité, leur linéarité, le taux et les longueurs de branchements, la nature des enchaînements des monomères (statistique, bloc, alterné) dans le cas des copolymères, la réticulation.

Enfin la longueur des chaînes conditionne leur capacité à développer des interactions «

physiques », par exemple les enchevêtrements, qui interviennent dans la tenue mécanique du matériau final.

- Formulation du polymère

Un polymère industriel est toujours formulé, soit pour le stabiliser en cours de mise en œuvre, soit pour faciliter sa transformation, soit pour ajuster ses propriétés finales. Il convient donc d'essayer de connaître au mieux la nature et les taux :

- D'additifs divers, de plastifiants, de charges, de fibres, ... ;
- D'éléments de mélanges ; nature des constituants, dispersion des phases. Par exemple, l'absorption d'énergie lors de chocs est souvent ajustée en dispersant une phase nodulaire, dont la taille conditionne l'efficacité du renfort, dans une matrice ;
- L'existence d'un agent de couplage entre phases. Il s'agit parfois d'un troisième polymère greffé qui stabilise plus ou moins la dispersion des phases et participe au transfert des contraintes d'une phase à l'autre.

- Mise en œuvre

La mise en œuvre peut modifier :

- L'architecture du matériau, c'est-à-dire : la nature des chaînes en provoquant des ramifications ou des réticulations ; la longueur des chaînes par dégradation. De manière très schématique, l'évolution des propriétés des polymères avec la masse molaire présente des seuils. En dessous d'une certaine masse la propriété n'est pas assurée, au-dessus elle évolue lentement. Pour des raisons liées à la synthèse ou à la mise en œuvre à l'état fluide, la masse molaire initiale est le fruit d'un compromis. De fait, elle peut souvent rester proche de l'un de ces seuils. La mise en œuvre peut donc, en réduisant les masses, détériorer gravement une ou l'autre des propriétés du polymère;
- La formulation en consommant des additifs ;
- L'organisation des chaînes en induisant la microstructure : extension et orientation moléculaire ; cristallisation et texturation cristalline ;
- L'organisation spatiale des constituants : répartition et orientations des charges et hétéro phases.

I.7. Applications des polymères

Les polymères constituent une des principales révolutions techniques du XXème siècle .ceux-ci sont utilisés pour un nombre extraordinaires d'applications à tous les échelons de la vie. (Tableau I.3).

Tableau I.3: Domaines d'application des polymères [21].

Domaines	Exemples
Le secteur de la construction	Les portes, conduites d'eau et l'assainissement, peinture des murs des plan chaires et des plafonds, revêtement du sol.
Industrie de l'emballage	Bouteilles, pots de yaourt, boites aux lettres, problème thermique, gainage films vidéo.
Médecine et santé	Poches de sang, gants, lentilles, verres de lunettes, les organes artificiels, Seringues, industrie dentaire, prothèses, outils de chirurgie
Articles ménagers	Tupperware, poubelles, seaux, vaisselle.
Matériel électrique et électronique et les communications	Tension d'isolement, isolation, laveuses, ordinateurs et les caméras, Radio et télévision, téléphone.
Industrie automobile	Système vitre claire, Tapie, carrosserie, optiques, planches de bord, habillage intérieur, Façades de téléviseurs, gainage de câbles.
Industrie textile	Vêtement, fibres textiles naturelles et synthétiques, sacs, ski, similicuir, non tissés.
Dans le domaine agricole	Colles, vernis, mousses
Sports-loisirs	Certaines parties des bâtiments, des avions et des bateaux, DVD, bandes magnétiques, Files de pêche et les cordons utilisés, piscines, coques de bateaux.
Industrie chimique	Tuyauterie, cuves, revêtements.
Le domaine alimentaire	Procédés de fabrication d'aliments, emballages (bouteilles, pots de yaourt, briques de lait, boites à œufs) ou industriel (flacons de détergent, sachets et sacs, casiers)...
Le matériel de maison	Meuble, vaisselle, accessoires... ; Utilisés en industrie pour maintenir le matériel d'une violente collision.

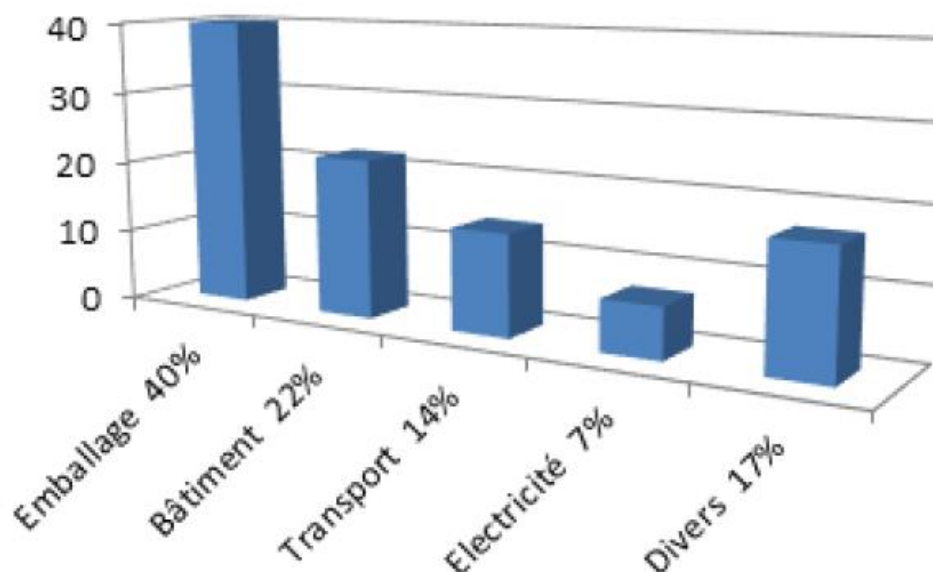


Figure I.18 : Répartition des domaines d'application des polymères en 2013 [22].

Tableau I.4: Exemples d'application des différents polymères [23].

Nom, abréviation	usages
polyéthylène (PE)	Utilisé dans la moitié des emballages plastiques et dans les domaines les plus divers. PEBD : produits souples : sacs, films, sachets, bidons, récipients et bouteilles souples (sauces, shampoing, crèmes ...)* PEHD : objets rigides (bouteilles, flacons, bacs poubelles, tuyaux, jouets, ustensiles ménagers, boîtes de conservation, sacs plastiques)** polyéthylène téréphtalate (PET) : fabrication de fils textiles, de films et de bouteilles d'eau et de sodas. Usage limité par la température.
polypropylène (PP)	Pièces moulées d'équipements automobiles (pare-chocs, tableaux de bord, ...), mobilier de jardin, Film d'emballage, bouteilles rigides, boîtes alimentaires résistantes à la température du lave vaisselle. Fibres de tapis, moquettes, cordes, ficelles
polystyrène (PS)	Usages variés : mobilier, emballages, jouets, verres plastiques, pots de yaourt, ... -"cristal": nombreux types de boîtes, boîtiers CD... -ABS : produits rigides, légers et moulés (bacs à douche...) -PSE : emballage « anti chocs », isolant thermique
polycarbonate (PC)	casques de moto, boucliers de police, CD et DVD, vitres pare-balle, phares, feux arrière et clignotants d'automobile, matériel médical et prothèses, biberons

	incassables, profilés de toiture, vitres de cabine téléphonique...
Polyacétals ou polyoxyméthylène (POM)	pièces à fortes exigences mécaniques : engrenages, poulies. La recherche vise à augmenter leur résistance au choc pour permettre la réalisation de plus grosses pièces.
polychlorure de vinyle (PVC)	Dans l'industrie de l'ameublement, bâtiment, le génie civil et dans l'alimentaire : pots de margarine, blisters, bouteilles d'eau, emballage alimentaire ... PVC rigide : utilisé pour les tuyaux de canalisation. PVC souple: recouvre certains manches de pinces...
polyamides (PA)	Pièces moulées dans l'appareillage ménager et automobile, tapis et moquettes, pièces de robinetterie, de serrurerie, engrenages, ... Textiles (lingerie et voilages)...
polyméthacrylate de méthyle (PMMA)	Nom commercial <i>Plexiglas, Lucite, Altuglas, ...</i> Utilisé pour remplacer le verre pour des vitres incassables, les surfaces des baignoires et des éviers, pour les vitres de grands aquariums résistantes à la pression de l'eau... feux arrière et clignotants, hublots d'avion, fibres optiques, enseignes lumineuses...
Polyuréthanes (PUR)	Mousses souples ou rigides grâce à des agents d'expansion, colles, fibres (<i>Licra</i>) Matelas, sièges de voiture, tableaux de bord, roues de patins à roulettes, chaussures de ski...
Polyesters insaturés	Pièces plastiques renforcées par coulée : pales d'éoliennes, coques et cabines de bateaux, piscines, carrosseries d'automobiles,... Textiles (<i>Dacron, Tergal, Térylène...</i>)
Phénoplastes (PF)	domaines scientifiques et réalisation d'objets: téléphones, postes de radio, pour fabriquer les poignées de casserole, de fer à repasser et des plaques de revêtement.

Chapitre II :
Polypropylène

Chapitre II : Polypropylène

II.1. Polypropylène

Le polypropylène est l'un des polymères les plus polyvalents. Il sert à la fois comme thermoplastique et comme fibre. Comme thermoplastique il sert à fabriquer des boîtes à aliments qui résistent au lave-vaisselle. C'est possible parce qu'il ne fond pas en dessous de 160°C. Comme fibre, le polypropylène est utilisé pour faire des revêtements de sol intérieur et extérieur, du type de ceux que l'on trouve autour des piscines et des golfs miniatures. Le polypropylène est bon pour les revêtements extérieurs parce qu'il est très facile à colorer, et parce qu'il n'absorbe pas l'eau. Structurellement c'est une polyoléfine ayant une formule chimique $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-)_n$ [24] comme le montre la **Figure II-1**, et il est similaire au polyéthylène, seulement sur un carbone sur deux de la chaîne principale il y a un groupe méthyle attaché. Le polypropylène peut être fabriqué à partir du monomère propylène par polymérisation Ziegler-Natta et par polymérisation par catalyse par un métallocène. Le Polypropylène (PP) se caractérise par une bonne rigidité, dureté et résistance aux chocs [25]. En cas e température inférieurs à 0°C, les propriétés chimiques et électriques sont très bonnes. Les meilleurs environs +100°C [26].

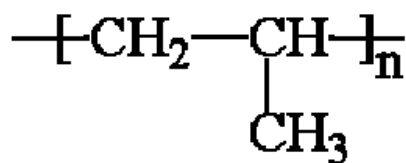


Figure II-1: Formule chimique du polypropylène [27].

II.2 Polyoléfines

Les polyoléfines sont des matériaux résultant de la polymérisation d'oléfines c'est-à-dire de monomères hydrocarbonés dont la formule générale est :

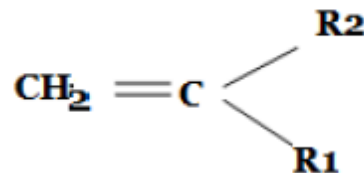


Figure II-2 : Formule générale de la polyoléfine [28].

Où R₁ et R₂ sont des groupements tels que : H ; CH₂ ; -CH₂-CH-(CH₃)₂...

Les principales polyoléfines industrielles sont : Les polyéthylènes (PE) ; les polypropylènes (PP) et les polyisobutylenes (P-IB).

En mars 1954, Giulio Natta (prix Nobel en 1963 avec Karl Ziegler) découvre un catalyseur de la famille des catalyseurs dits de « Ziegler-Natta » permettant de fournir un polypropylène isotactique (dans lequel tous les groupements méthyles sont du même côté de la chaîne polyéthylénique c'est à dire où toutes les sous-unités ont la même configuration, caractérisé par une haute résistance mécanique, une inertie à l'agression chimique et des températures d'utilisation supérieures à 100°C. La production industrielle de polypropylène a débuté, en 1957, en Italie, Allemagne et Etats-Unis. Au milieu des années 70 ont été mis au point les premiers catalyseurs de type Ziegler-Natta super actifs à haute stéréo sélectivité. Jusque là, la nécessité d'utiliser un solvant autre que le monomère propylène, solvant qu'il fallait recycler, le traitement des résidus et l'exclusion des sous-produits rendaient coûteuse la production. Les catalyseurs métallocènes, fonctionnant en catalyse homogène, permettent d'obtenir une isotacticité de 99 % avec un rendement environ 100 fois supérieur à celui des meilleurs catalyseurs Ziegler-Natta. L'utilisation de ces catalyseurs est actuellement réduite mais est en forte augmentation [29].

II.3 Mise en oeuvre

Le procédé « Spheripol », exploité par Lyondell Basell. La **Figure II-3** représente la polymérisation s'effectue en phase liquide, le monomère étant le solvant, dans des conditions douces (60 à 80°C). Le rendement du catalyseur, qui se présente sous la forme de grains sphériques en suspension, est de 35 000 kg de polypropylène par kg de catalyseur avec 98 % d'isotacticité. Le procédé « Unipol », exploité par Dow Chemical. La polymérisation s'effectue en phase gazeuse. Le catalyseur supporté à haute activité utilisé, appelé « shac ».

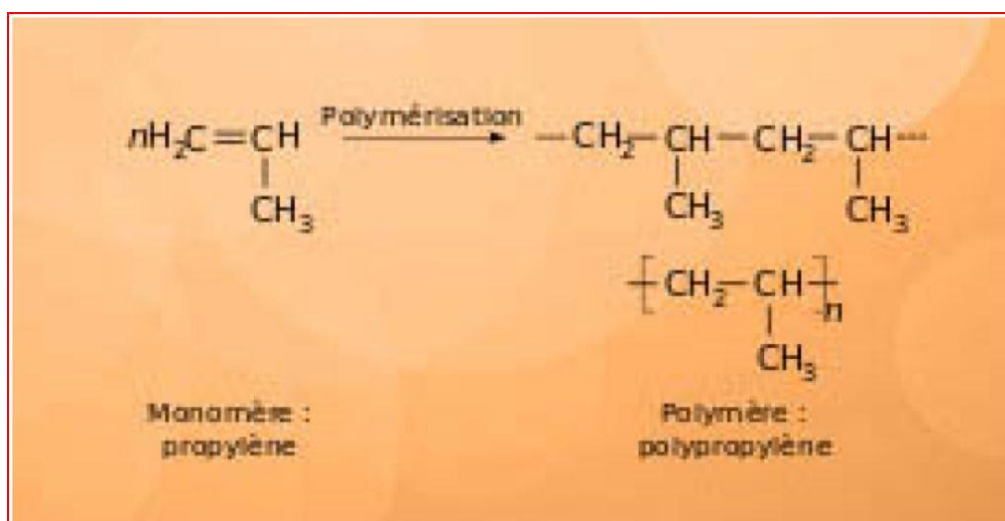


Figure II-3 : Structure du polymère polypropylène après polymérisation du propylène [30].

II.4 Types des polypropylènes

On peut au moins distinguer les homopolymères, les copolymères et les compounds.

II.4.1 Homopolymère

Un homopolymère est obtenu par polymérisation Ziegler Natta d'un seul monomère, en l'occurrence le propylène (**Figure II-4**). Ce dernier est gazeux à température ambiante, très soluble dans l'acide acétique et insoluble dans l'eau.

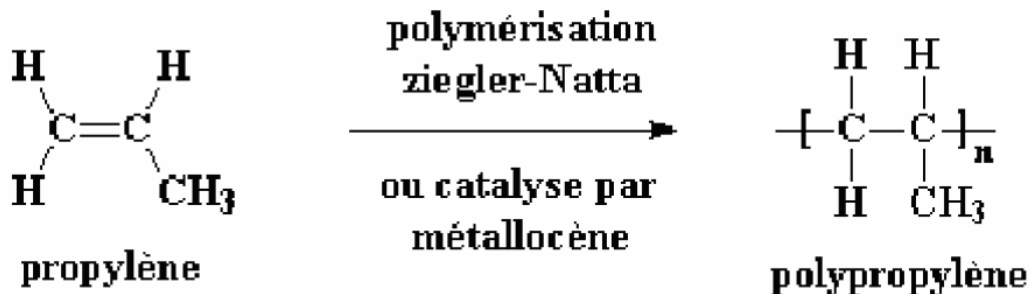


Figure II-4 : Schéma représentatif de la réaction de polymérisation du propylène [31].

II.4.2 Copolymère

Un copolymère est un assemblage aléatoire ou ordonné d'au moins deux monomères, Dans le cas du polypropylène, il est obtenu par copolymérisation de propylène et d'éthylène. La structure de ces copolymères est semblable à celle des homopolymères avec une distribution statistique des motifs éthyléniques (copolymères statistiques). On estime que 20% de la production de matériaux étiquetés PP sont en fait des copolymères.

- **Copolymères à blocs (ICP : « Impact copolymer »)** avec une matrice de polypropylène et une dispersion de polyéthylène ou d'élastomères représentent de 20 à 30 % de la production de polypropylène. Ainsi une résistance au choc très élevée est obtenue en ajoutant de 20 à 40 % en masse d'élastomères, en vue d'une utilisation dans les pare-chocs des véhicules de tourisme [32].

- **Copolymères (RCP : « Random copolymer »)**, avec l'éthylène (de 1,5 à 7 % en masse), représentent de 5 à 10 % de la production de polypropylène. Ils sont plus transparents, plus facilement thermoscellables et plus résistants aux chocs. Les mélanges à base de polypropylène sont préparés avec des charges d'environ 40 % en masse de **talc** ou de carbonate de calcium. Des polypropylènes sont également renforcés par 20 à 30 % en masse de fibres de verre ou de mica [32].

II.4.3 Compounds

Les compounds sont des mélanges de PP et d'additifs minéraux ou des mélanges PP/élastomère. Parmi les charges minérales entrant dans la composition de compounds à base PP, citons par exemple les FV [33], les fibres de mica et des composés comme le talc [34] ou le carbonate de calcium [34]. La teneur de ces composés incorporés au PP n'excède

pas 40%. Leur incorporation au PP améliore les propriétés thermiques et/ou mécaniques de ce dernier (tenue thermique - rigidité – résistance au choc...). Les compounds PP/élastomère sont caractérisés par une résistance aux chocs accrue à température ambiante et jusqu'à des températures allant jusque -40°C . Par contre, leur rigidité et leur tenue thermique sont plus faibles que celles des PP non modifié. Citons par exemple les mélanges PP/EPR (Ethylene Propylene Rubber) ou les mélanges PP/EPDM (Ethylene Propylene Diene Monomer).

II.5 Structures de polypropylènes

Les polypropylènes existent sous les trois formes suivantes qui dépendent de la disposition des groupes méthyle par rapport au plan contenant la chaîne carbonée principale [35] : isotactique (iPP), syndiotactique (sPP), atactique (aPP).

II.5.1 Polypropylène isotactique (iPP)

Les groupes méthyles sont répartis du même coté du plan; une macromolécule d'iPP est essentiellement constituée de diades méso .Si les groupements méthyles sont situés du même côté d'un plan formé par les carbones de la chaîne, le PP est isotactique. La quasi totalité des PP synthétisés dans l'industrie est isotactique (**Figure II-5**).

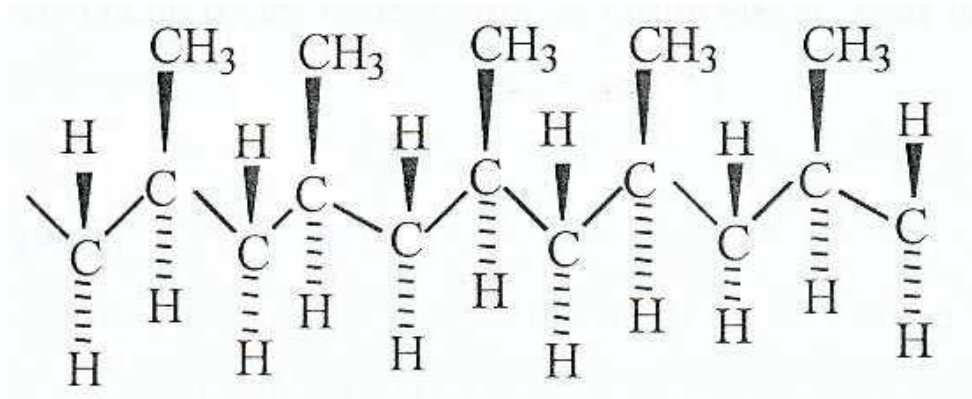


Figure II-5 : Schéma représentatif du polypropylène isotactique [35].

II.5.2 Polypropylène syndiotactique (sPP)

Les groupes méthyle sont disposés alternativement de part et d'autre du plan; une macromolécule de sPP est essentiellement constituée de diades racemo. S'ils se situent alternativement de part et d'autre du plan, le PP est syndiotactique (**Figure II-6**).

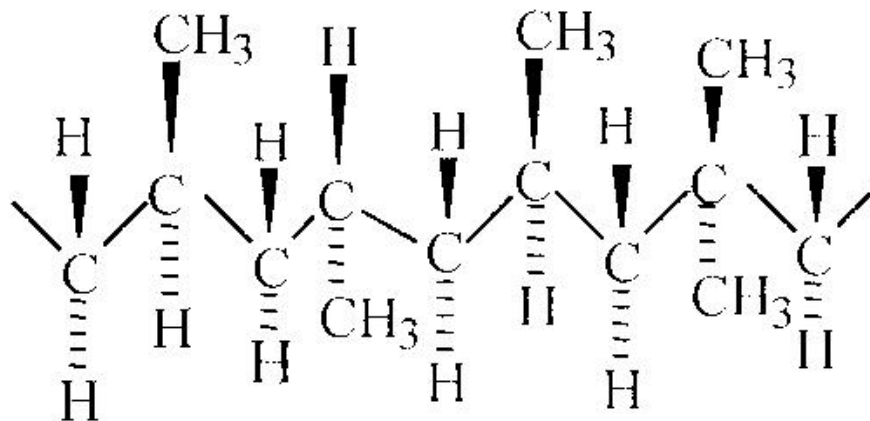


Figure II-6 : Schéma représentatif du polypropylène syndiotactique [35].

II.5.3 Polypropylène atactique (aPP)

Dans ce cas, la répartition des groupes méthyles est aléatoire. Enfin, si la répartition des groupements méthyles se fait au hasard, le PP est atactique. Le PP atactique est essentiellement utilisé par les fabricants de colles thermofusibles [36] (Figure II-7).

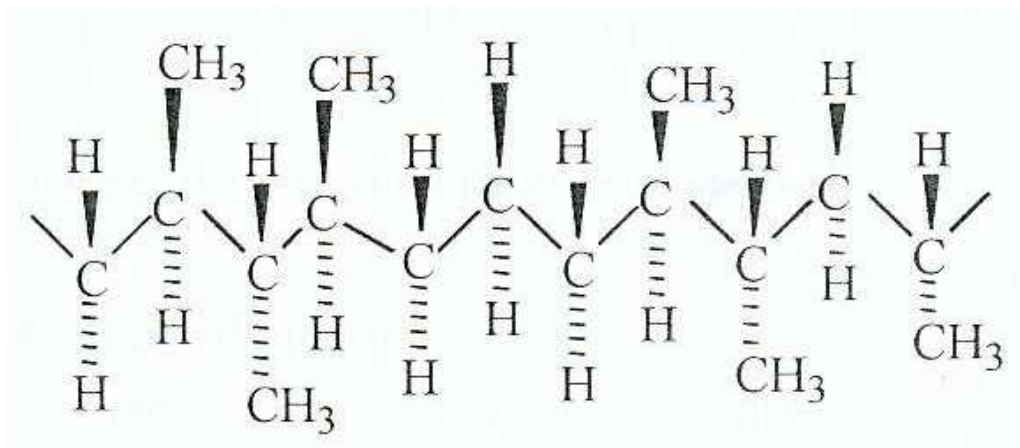


Figure II-7 : Schéma représentatif du polypropylène atactique [35].

II.6 Propriétés

II.6.1 Propriétés générales

Durable grâce à sa résilience et à sa résistance à la fatigue élevées (le PP conserve sa forme après torsion, courbure et/ou flexion) ; faible coefficient de frottement et surface lisse ; bonne résistance à la chaleur (jusqu'à 105 °C) ; semi-flexible ; résistance chimique face à un vaste éventail de bases et d'acides, notamment les agents de nettoyage industriels ; résistance électrique élevée ; très résistant à l'humidité ; translucide ; faible densité permettant d'obtenir des pièces légères (rapport résistance/poids élevé) ; excellente adhérence entre couches ; bonne adhérence au lit et faible gauchissement lorsque utilisé avec les feuillets d'adhérence [37].

- Avantages [38] :

- Il est bon marché ;
- Alimentaire (inodore et non toxique) ;
- Indéchirable ;
- Très résistant à la fatigue et à la flexion (fabrication de charnières) ;
- Très peu dense par rapport au PE;
- Chimiquement inerte ;
- Stérilisable et recyclable ;
- Un excellent isolant électrique.

- Inconvénients [38]:

- Fragile (cassant) à basse température (car sa Tg est proche de la température ambiante) ;
- Sensible aux UV ;
- Moins résistant à l'oxydation que le polyéthylène ;
- Difficile à coller et à la rupture ;
- Faible résistance à l'oxydation ;
- Faible résistance à l'abrasion ;
- Non soudable HF ;
- Non résistant aux intempéries.

Sa production en masse est source d'impacts environnementaux et de consommation de pétrole, ainsi que d'émission de gaz à effet de serre. Son impression ou certains additifs (fibres, métaux lourds, ignifugeants) peuvent rendre son recyclage difficile ou impossible de manière rentable. Les progrès de l'éco conception dans la plasturgie pourraient faciliter le tri et le recyclage de ce matériau. Inserts en cuivre et manganèse déconseillés, fragilité à basse température (limite 0°), mauvaise tenue au vieillissement (nécessité adjuvants), jaunissement à la lumière (stabilisants), retrait non homogène [39].

- Risques chimiques :

Le polypropylène ne présente pas de risque toxicologique particulier à température ambiante à l'exception du danger habituel dû aux poussières inertes lorsqu'il est manipulé sous forme pulvérulente.

- Risques en cas d'incendie / explosion :

Il est Combustible, Il brûle facilement. Sa combustion dégage essentiellement de l'anhydride

carbonique, de l'oxyde de carbone, mais également des hydrocarbures aliphatiques (principalement, méthane et hydrocarbures insaturés légers) [40].

II.6.2 Propriétés physiques

Le polypropylène est le plus léger des thermoplastiques usuels, le **Tableau II-1** présente différentes Propriétés physiques du polypropylène.

Tableau II-1 : Propriétés physiques du polypropylène [41].

Physique	Méthode	Valeur	Unité
Densité	IOS 1183	0.9	g/cm ³
Absorption d'eau à 23 °C HR 50 %	IOS 53495	0,02	%
Indice de fluidité - 230°C 2.16kg	IOS 1133	5	g/10min
Débit de fusion (MFR) (230°C/2.16Kg)	IOS 1133	20	g/10min
Débit volumique à l'état fondu (230°C/2.16Kg)	IOS 1133	27	cm »/10min

II.6.3 Propriétés électriques et optiques

Le polypropylène possède d'excellentes propriétés électriques, grâce à sa structure non polaire. Ces propriétés ne sont pas fonction de l'isotacticité ou du poids moléculaire, mais peuvent être modifiées par la présence de résidus de catalyseurs. En conséquence, c'est un très bon isolant électrique quelle que soient sa cristallinité et sa masse molaire, Il est d'excellents isolants électriques pour des conditions variées d'ambiance (**Tableau II-2**, **Tableau II-3**).

Tableau II-2 : Propriétés électriques du polypropylène [42].

électriques	Méthode d'essai	Unité	Valeurs
Rigidité diélectrique	53481	KV/mm	40
Résistivité transversale	53482	Ω.cm	> 1016
Constante diélectrique 1MHz,	ASTM.D150.54T	Ω.cm	2.0 - 2.15

Tableau II-3 : Propriétés optiques du polypropylène [43].

	Méthode	Valeur	Unité
Brume (1mm)	ASTM D 1003	40	%
Brillant (60°)	ASTM D 2457	95	%

II.6.4 Propriétés Rhéologiques

La fluidité du système correspondant est due à la mobilité des différentes entités qui le constituent, or la grandeur qui permet de caractériser l'écoulement d'un liquide est sa viscosité. Selon le type de sollicitation qui est appliqué, la viscosité peut être de cisaillement ou élongation elle. La viscosité est le rapport de la contrainte sur la vitesse de déformation. A faible vitesse de déformation, la viscosité reste constante: on parle alors de plateau newtonien. A vitesse de déformation plus élevée, la viscosité décroît très significativement, ce qui correspond à une diminution de la densité des enchevêtrements entre les chaînes macromoléculaires donc la pseudo plasticité est d'autant plus marquée que la masse molaire du polymère sera élevée.

Par comparaison, on peut noter que les procédés de transformation tels le calandrage, l'extrusion ou l'injection impliquent des vitesses de cisaillement très élevées de l'ordre de 100 et 100000 m/s respectivement. Le fait que la viscosité diminue à vitesse de cisaillement élevée permet d'appliquer des cadences de production rapides [44].

II.6.5 Propriétés Chimiques – Corrosion

- Les polypropylènes possèdent une très grande stabilité chimique ; à des températures inférieures à 60 °C, ils sont pratiquement insolubles. Ils ne sont attaqués ni par les acides, ni par les bases, ni par les solutions de sels. Ils sont insolubles dans l'eau et sont reconnus utilisables pour des applications alimentaires.
- Ils présentent une excellente résistance à la fissuration sous contrainte en présence des savons, détergents et alcools, la bonne résistance à l'état naturel est réduite au contact du cuivre et de ses alliages.
- A l'état naturel, Ils sont sensibles à la dégradation par les rayons ultraviolets UV.
- Résistance aux : Acides, alcalis, solutions salées, solvants, alcools, benzine, eau, huiles, graisses, détergents, jus de fruits, lait.
- Non-résistance aux : Acides oxydants, hydrocarbures aromatiques, xylol, éviter le contact avec le cuivre [45].

II.6.6 Propriétés thermiques

Le polypropylène étant semi-cristallin, sa température de fusion se situe entre 165 et 175°C et sa température de transition vitreuse se situe aux environs de 0°C. La transition vitreuse (Tg) correspond à un assouplissement du matériau dû à la mise en mouvement de longs segments de chaînes. La valeur de Tg (Frontière entre deux états fondamentaux: état caoutchoutique ou mou aux « températures hautes » et l'état vitreux ou dur et cassant aux « basses températures »). La température de la transition vitreuse dépend fortement de la flexibilité des chaînes et de l'intensité des interactions secondaires entre les chaînes. Ainsi Tg sera d'autant plus élevé que les macromolécules seront longues. Dans les polymères semi-cristallins, la présence des cristallites rigidifie la structure et contribue ainsi à l'augmentation de Tg [46].

- Solubilité : Le polypropylène est totalement insoluble à froid. Il commence à se dissoudre à partir de 80°C.

- Stabilité : Ses propriétés essentielles sont sa bonne résistance à la chaleur (supérieure au polyéthylène) et à la plupart des agents chimiques. La stabilité dimensionnelle est indépendante de la reprise d'humidité très faible, 0,03 % en 24 h à 23 °C. Ces polymères cristallins présentent un retrait important dont il faut tenir compte au moulage [47]. Ces propriétés thermiques sont regroupées dans le **Tableau II-4**.

Tableau II-4 : Propriétés thermiques du polypropylène [48].

THERMIQUES	Méthode d'essai	Unités	Valeurs
Température d'utilisation en continu	52612	°C	-30/+100
Température maxi d'utilisation temporaire	52612	°C	140
Température de Fusion	53736	°C	170
Température de ramollissement Vicat à 5 N T° Vicat.	ISO 306	°C	115 °C

température de transition vitreuse Tg.	ISO 306	°C	-25
T° de déformation sous charge 1,85 N/mm²	52328	°C	65
Conductivité thermique	52612	W/°C.m	0,22
Classement au feu	UL 94	-	HB
Indice d'oxygène	UL 94	%	18
Coefficient de dilatation thermique linéaire	52328	0,00001 mm/°C	15

II.6.7 Propriétés mécaniques

a) Elasticité

Le polypropylène (PP) est un matériau complexe de part sa nature semi-cristalline. Comme tout système polyphasé, son comportement mécanique dépend d'une part du comportement de chacune des phases et d'autre part de leur arrangement de leur couplage. Mais le comportement mécanique des semi-cristallins ne résulte pas seulement de leur aspect composite (souvent traité comme une matrice amorphe renforcée par des cristallites de module élevé) mais aussi de la modification de la phase amorphe qui apparaît plus ou moins réticulée par les lamelles cristallines [49].

Il est admis que le diamètre sphérolitique influe peut sur le module d'élasticité, sauf dans le cas de très gros sphérolites : des chaînes défectueuses se ségrégent au frontière inter sphérolitiques, ce qui a pour effet d'abaisser le module.

b) Rigidité

Les polypropylènes homopolymères présentent une rigidité élevée à la température ambiante. La rigidité du polypropylène homopolymère à 100 °C est comparable à celle d'un polyéthylène basse densité à température ambiante. Par conséquent, les objets en polypropylène peuvent être stérilisés à la vapeur de manière répétée.

c) Résistance au choc

Le comportement au choc du polypropylène dépend de sa composition, de sa masse moléculaire, de l'orientation moléculaire et du degré de cristallinité. La résistance au choc d'un polypropylène augmente avec sa masse moléculaire et varie dans le même sens que la température. La tendance à la fragilité apparaît d'autant plus vite que la masse moléculaire est faible. Dans le cas d'application à basse température, il y a lieu d'utiliser des copolymères séquencés qui conservent de bonnes propriétés à des températures inférieures à 0 °C.

d) Caractéristiques en traction et en flexion répétées

La cristallinité élevée du polypropylène lui confère de bonnes propriétés en traction.

Le comportement du polypropylène est fortement influencé par la vitesse d'étirage, de la façon suivante :

- Si elle est faible, après la déformation élastique, l'étirement a lieu jusqu'à la rupture après un allongement de 800 à 1200 %. Pendant cette deuxième étape, la résistance augmente du fait de l'orientation parallèle des chaînes.
- Si elle est élevée ou moyennement élevée, la rupture a lieu dans la zone de déformation élastique ou après la déformation élastique dans une zone de striction. Le polypropylène a d'excellentes propriétés en flexion répétée, d'où son utilisation pour la réalisation de charnières intégrées à la pièce injectée.

e) Dureté- abrasion

La dureté du polypropylène homopolymère est supérieure à celle du polyéthylène haute densité. La résistance à l'abrasion est bonne, voisine de celle des polyamides. Les articles ont une surface brillante et une résistance à la rayure excellente [50].

II.7 Utilisation

Ces caractéristiques font que le polypropylène trouve un large champ d'application industrielle puisqu'il représente aujourd'hui un des polymères les plus utilisés au monde. Notamment dans l'industrie automobile, l'électroménager et pour le conditionnement en films. De plus, son point de fusion relativement bas et son comportement fluide au-delà permettent une simplicité de transformation.

II.7.1 Automobile

On trouve beaucoup de pièces moulées en polypropylène pour la construction automobile :

- Les pare-chocs;
- Les tableaux de bord;
- L'habillage de l'habitacle;

- Les réservoirs d'essence et de liquide de frein.

II.7.2 Emballages

Le polypropylène est aussi beaucoup utilisé pour les emballages alimentaires pour sa résistance à la graisse et son aspect brillant:

- Emballages de beurre;
- Les pailles à boire.

Il est également utilisé pour la fabrication de :

- Tissus d'ameublement (mais pas de tissus d'habillement);
- Sacs tissés à haute résistance;
- Géotextiles et de géomembranes.

II.7.3 Equipements, Appareils, Divers

Il est également utilisé pour la fabrication de tissus d'ameublement, de vêtements professionnels jetables (combinaisons de peinture, charlottes, masques chirurgicaux...), on le trouve aussi sous forme de fibres dans les cordages et les tapis synthétiques, Chaudronnerie plastique pour l'industrie chimique, ventilation, billots de découpe, bagagerie, tubes pour fluides corrosifs et chauds, Composants de pompes et de soupapes, joints, écarteurs en galvanoplastie, pièces de jouets, Équipement ménager, corps creux, bouchage tubes, tuyaux d'eau chaude, bandes de cerclage, Prototypes fonctionnels, charnières vivantes, connecteurs, équipement de laboratoire, moulages, classeurs de document, caisses de rangement, couvercles de protection et abat-jours, composants électriques et électroniques, Selon le type de pièces à réaliser, il faut un polypropylène avec des grades différents ou des additifs comme du PP chargé de talc. Pour gagner du poids tout en renforçant la rigidité, il peut être moulé comme du carton ondulé ; on parle alors de polypropylène alvéolaire (PPA). Il peut aussi avoir une structure en nid d'abeille [51].

Tableau II-5 : Secteurs d'utilisations polypropylène en 2013 [52].

Automobile	30,5 %
Emballages	13,6 %
Equipements, Appareils	12,8 %

II.7.4 Formes d'utilisation :

Une fois synthétisés, les polymères se présentent sous forme de poudres ou granulées, prêtes à être transformés en demi-produits ou en produits finis. Il existe également de nombreux procédés de transformation adaptés à la nature du polymère à mettre en œuvre et à la forme

finale souhaitée :

a) Injection

Ce procédé permet de donner aux matières plastiques une fois ramollies la forme - simple ou complexe - du moule dans lequel elles ont été injectées ; exemples : palettes, coques de télévisions, boîtes, pots, tableaux de bord, ...

b) Extrusion

Cette méthode permet de fabriquer des produits en continu ; exemples : profilés, tubes, films, feuilles, sacs, plaques,....

c) Extrusion-soufflage

Les matières plastiques extrudées cette fois en discontinu (préformes) sont ensuite soufflées dans un moule pour en prendre la forme ; exemples : bouteilles, flacons, bidons, réservoirs, conteneurs,....

d) Rotomoulage

La matière plastique en poudre est introduite dans un moule clos puis est centrifugée sur les parois chaudes. On obtient par cette méthode des corps creux de gros volume ; exemples : cuves, réservoirs, conteneurs, ...

e) Expansion

Le moussage ou expansion des polystyrènes et des polyuréthanes permet de fabriquer des produits alvéolaires ; exemples : calage, sièges automobiles, ameublement, cassettes, ...

f) Compression

Cette méthode sert à mettre en forme les polymères thermodurcissables ; exemples : pièces plates (vaisselle, accessoires électriques,.....).

g) Calandrage

Ce procédé permet d'obtenir des produits plats de grande largeur par laminage de la matière plastique entre plusieurs séries de rouleaux ; exemples : feuilles, plaques, films, sols plastiques.

h) Enduction

Couplée au calandrage, cette méthode permet de déposer une résine plastique sur un support continu (papier, carton, tissu) en décoration ou en protection ; exemples : revêtement de sols, de murs, mobilier, ...

i) Thermoformage

Après avoir été ramollis sous la chaleur, les demi-produits thermoplastiques (plaques ou feuilles) sont emboutis sur une forme ; exemples : gobelets, pots de yaourts, cuves,... [53].

II.7.5 Consommation

Plusieurs pays ont émis des billets en polypropylène, dont l’Australie, le Mexique. En 2013, dans le monde, la consommation de polypropylène a représenté 26 % de la consommation totale de matières plastiques, celle-ci s’élevant à 299 millions de tonnes. En Europe (UE + Norvège et Suisse), la part du polypropylène est. Le Tableau II-7 présent la consommation polypropylène en 2018. La consommation des États-Unis est de 8,082 millions de tonnes, celle de l’Europe, de 9,527 millions de tonnes, dans le monde, 74 millions de tonnes, répartition.

Tableau II-6 : Consommation polypropylène en 2018 [54].

Chine	33 %
Reste de l’Asie	23 %
Europe de l’Ouest	12 %
Amérique du Nord	12 %
Moyen Orient	7 %
Amérique du Sud	5 %
Russie	5 %
Afrique	3 %

II.8 Caractérisation

II.8.1 Caractérisations Mécaniques

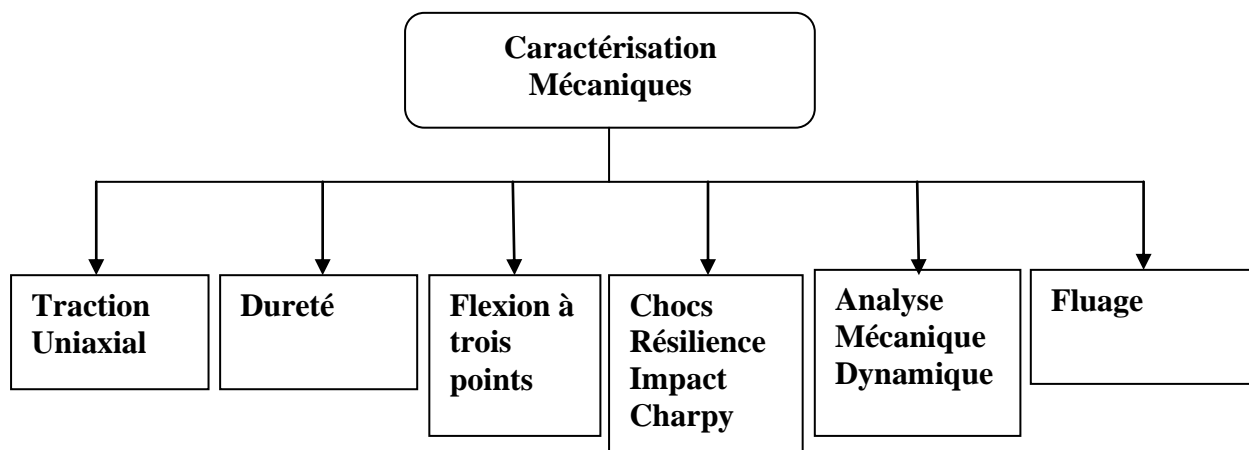


Figure II-8 : Différentes essais pour caractérisations mécaniques.

a) Traction Uniaxial

L’essai de traction est l’essai mécanique le plus fréquemment utilisé pour déterminer la capacité d’un matériau à résister aux contraintes extérieures, et à partir de quelle charge il y a risque de rupture. Ce test consiste à soumettre un échantillon de section constante à une

contrainte unidirectionnelle de vitesse constante et à mesurer l'allongement ΔL .

L'éprouvette de traction utilisée est de la forme suivante (**Figure II-9**):

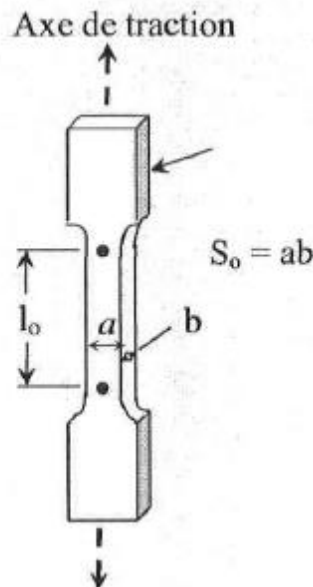


Figure II-9 : Éprouvette de traction [55].

L'éprouvette comprend une section constante S_0 et la longueur initiale de la section avant étirement est L_0 . Les extrémités de l'éprouvette ont une section supérieure à S_0 , ce qui permet de les fixer à la machine. Cette dernière est constituée d'un bâti rigide qui comprend une traverse fixe à laquelle est fixée l'une des deux extrémités de l'éprouvette et une traverse mobile dont le mouvement est assuré par une commande hydraulique à laquelle est fixée l'autre extrémité de l'échantillon. Une contrainte est imposée à l'éprouvette et la déformation correspondante est enregistrée, toutes deux sont calculées à partir des équations suivantes :

La contrainte : $\sigma(\text{Pa}) = F(\text{N}) / S_0(\text{m}^2)$

La déformation : $\varepsilon = \Delta L / L_0$

Le Module d'Young : $E(\text{Pa}) = \Delta\sigma / \Delta\varepsilon$

E : Pente de la courbe contrainte/élongation en Pascal,

F : Charge maximale appliquée en Newton,

S_0 : Section étirée de l'éprouvette en m^2 ,

ΔL : Allongement de l'éprouvette en mètre,

L_0 : longueur de l'éprouvette en mètre.

b) Dureté

Si la notion de dureté est l'une des plus intuitives, sa mesure correspond en pratique à celle de la résistance à la pénétration locale du matériau considéré. La dureté est alors une propriété physique complexe et difficile à interpréter, qui dépend non seulement des caractéristiques de

ce matériau, mais aussi de la nature et de la forme du pénétrateur et du mode de pénétration. Les essais habituels de dureté sont simples, rapides, et généralement non destructifs, ils offrent donc un moyen très commode, et très utilisé dans les ateliers, pour vérifier l'évolution des propriétés mécaniques. La dureté permet d'apprécier, dans une certaine mesure, la résistance mécanique, la résistance à l'abrasion, la conservation du poli, la difficulté d'usinage, etc. Elle permet d'apprécier la résistance des corps fragiles (carbures, composés intermétalliques, etc.). Enfin, la mise au point des méthodes de micro dureté permet de résoudre de nombreux problèmes : mesure de la dureté des couches minces ou superficielles, exploration d'alliages à phases multiples, évaluation de l'écrouissage local, etc. De très nombreuses méthodes d'évaluation de la dureté ont été proposées. Les plus courantes et les plus familières consistent à mesurer la résistance à la pénétration, mais les essais par rayage, par rebondissement ou par oscillations de pendules peuvent offrir des possibilités intéressantes dans certains cas [56].

- Duretés pour polymères

*** Dureté SHORE**

Cet essai, utilise depuis 1907, a été conçu pour les polymères. Il mesure la dureté en termes d'élasticité du matériau. Il utilise un indenteur sphérique ou conique en acier dont on enregistre le rebond. On distingue une dureté SHORE A pour les caoutchoucs mous et une dureté SHORE D pour les caoutchoucs plus durs [57].

*** Micro dureté Vickers**

L'essai de dureté Vickers consiste à appliquer une charge P sur le matériau pendant 10 à 15 s avec un indenteur muni d'une pointe diamantée en forme de pyramide à base carrée (Figure II-10). À l'échelle micrométrique, la charge appliquée lors de l'essai Vickers est entre $9,807 \times 10^{-3}$ et $9,807$ N et les diagonales de l'empreinte sont mesurées en micromètres (μm). Le principe de fonctionnement pour la macro dureté Vickers est le même, la différence réside dans la gamme de force d'indentation appliquée (de $9,807$ à $1176,8$ N).

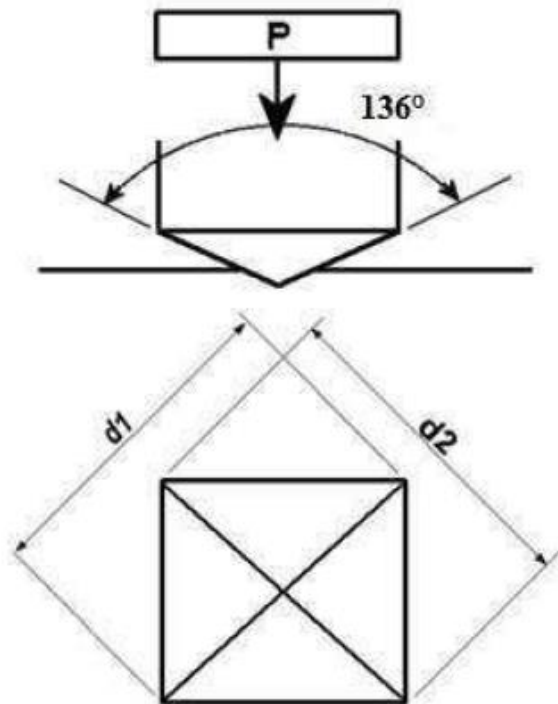


Figure II-10 : Principe de l'indentation Vickers [58].

La valeur de la dureté Vickers HV est donnée par le rapport de la charge appliquée sur l'aire projetée de l'empreinte résiduelle. Elle est déduite des dimensions des diagonales de l'empreinte résiduelle produite sur la surface du matériau selon l'équation suivante:

$$HV = 1 \times 10^3 \times \frac{P}{A_s} = 2 \times 10^3 \frac{P \cdot \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{dV} = 0,0018544 \times \frac{P}{dV^2}$$

Où :

P : est la charge appliquée en N,

A_s : est l'aire réelle de la surface de l'empreinte en mm²,

dV : est la moyenne de la longueur des diagonales d₁ et d₂ de l'empreinte en mm,

α : est l'angle entre les faces de l'indenteur (136°, cf. **Figure II-10**) et

HV: est en GPa.

c) Flexion à trois points

* Notion Test de flexion trois points

L'essai de flexion 3 points permet également de mesurer la résistance à la rupture d'un matériau. Une barrette du matériau à tester est placée sur deux appuis et l'on applique au centre de la barrette une force croissante jusqu'à rupture (**Figure II-11**).

Comme l'essai de compression, l'essai de flexion ne permet généralement pas d'atteindre la rupture des matériaux ductiles. L'essai de flexion est surtout adapté aux matériaux fragiles. Cet essai se caractérise par la simplicité du montage de l'éprouvette et sa géométrie simple

(peu ou pas d'usinage). Lors du test, la partie supérieure est en compression et la partie inférieure en traction. Il existe d'autres types d'essais de flexion comme le test de flexion 4 points, similaire à l'essai de flexion 3 points avec l'avantage de ne pas positionner l'appui au niveau de la zone de rupture. Ceci est en effet une limitation du système à trois points ou l'appui central peut endommager l'éprouvette et fausser ainsi les résultats en entraînant une rupture précoce de celle-ci. L'essai de Charpy (essai de résilience) est également un essai de flexion ou l'éprouvette est brisée par un choc. Il est décrit plus loin.

*** But de l'essai**

- détermination du module de Young de différents matériaux (acier, aluminium, cuivre);
- détermination des flèches des poutres droites, isostatiques et hyperstatiques, de sections droites constantes sous différents modes de fixation ;
- vérification du principe de superposition ;
- vérification du théorème de réciprocité des travaux et déplacements virtuels.

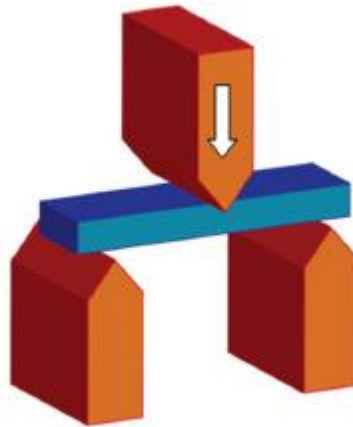


Figure II-11 : Test de flexion 3 points [59].

Le module de flexion a été calculé à partir de la tangente de la courbe charge-déplacement en utilisant l'expression suivante :

$$Ef = \frac{D^3F}{4.b.h^3Y}$$

Où :

F: charge

D: Déplacement

Y: distance entre les supports

b : largeur de l'échantillon

h : épaisseur de l'échantillon.

d) Chocs Résilience Impact Charpy

Essai de choc est l'énergie nécessaire pour casser une éprouvette préalablement entaillée ou

non par un seul choc. La résilience est définie par la lettre K (Joules/cm²), l'essai se réalise sur une machine appelée mouton-pendule rotatif, il est indiqué sur la **Figure II-12**.

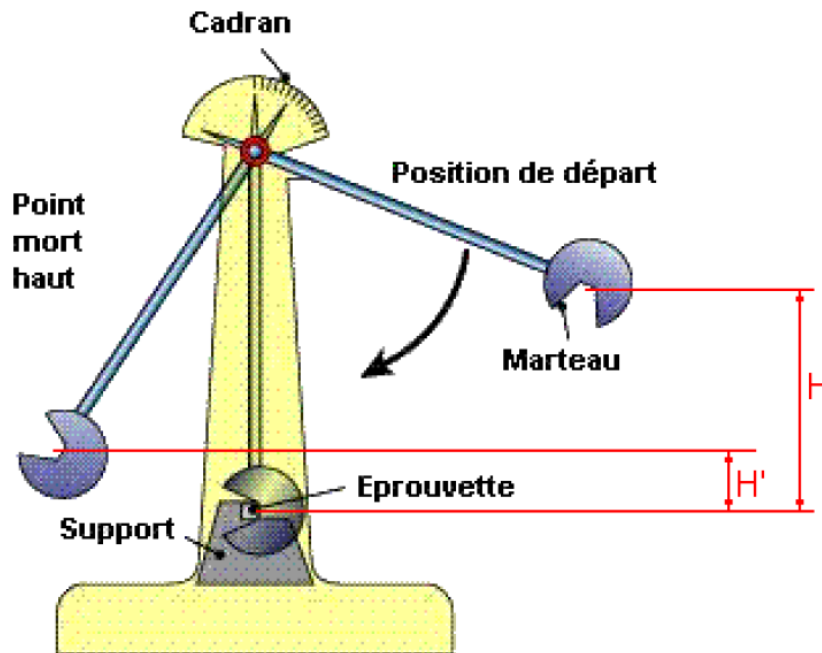


Figure II-12 : Schéma d'un Mouton-pendule de Charpy [60].

On mesure la résistance au choc du matériau d'après l'équation suivante [61]:

$$b_iN = E_p / b_N.h$$

Où :

b_iN : résistance au choc d'éprouvettes entaillées en kJ/m².

E_p : énergie potentielle mécanique en joules.

b_N : largeur sous entaille de l'éprouvette en mm.

h : épaisseur de l'éprouvette en mm.

e) Analyse Mécanique Dynamique

L'analyse mécanique dynamique (DMA) permet de déterminer, l'évolution des propriétés mécaniques comme de module d'élasticité et le facteur de perte en fonction de la température aux petites déformations à différentes fréquence de sollicitation. Elle permet aussi de déterminer certaines propriétés caractéristiques des matériaux polymères telles que la transition vitreuse. De façon plus élaborée que la simple mesure de module de Young, l'analyse mécanique dynamique consiste à imposer à un matériau une déformation sinusoïdale de pulsation ω (en rad/S), et donc de fréquence $f = \omega / 2\pi$ (en Hz) :

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \text{Sin}(\omega t) \dots \dots \dots (1)$$

La contrainte associée est alors de la forme :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \dots \dots \dots (2)$$

Où :

δ : désigne la contrainte de déphasage entre la déformation et la contrainte.

Pour une déformation imposée suffisamment faible ($\epsilon_0 < 0,01$ ou $0,001$), le module complexe E^* , défini comme le rapport de la contrainte σ à la déformation maximale ϵ_0 , comporte une partie réelle, le module de conservation E' , en phase avec la déformation, et une partie imaginaire, le module perte E'' , en quadrature avec la déformation :

$$E^* = E' + iE'' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \cos \delta + i \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \sin \delta \dots \dots \dots (3)$$

Pour un solide parfaitement élastique, δ et E'' sont nuls ;

Pour un liquide visqueux idéal, $\delta = \pi/2$ et E' est nul.

Compte tenue de l'équation précédente, la tangente de l'angle de perte, $\tan \delta$ est reliée à E' et E'' par :

$$\tan \delta = E''/E' \dots \dots \dots (4)$$

L'angle de perte d'exprime le déphasage entre la réponse de l'échantillon et la sollicitation imposée. Des essais en torsion ont été réalisés à 1Hz et 1°C/mm sur des éprouvettes vierges et vieillis de section 1mmx3mm et de longueur de 30mm.

f) Fluage

L'essai de fluage consiste à appliquer un effort F à l'échantillon (traction ou compression) et à enregistrer son allongement ou sa réduction DL en fonction du temps. La différence de principe entre essai de traction et essai de fluage en traction réside donc dans le fait que c'est une vitesse de déformation qui est appliquée dans le premier cas et une contrainte dans le second. Les polymères fluent pour la plupart à température ambiante. La température à laquelle un matériau commence à fluer dépend de sa température de fusion T_f (les métaux fluents a partir de $0,4 T_f$, les céramiques fluents a partir de $0,5 T_f$) ou de sa température de transition vitreuse T_g (les polymères fluent a partir de $1T_g$).

Pour les métaux, les céramiques et les polymères, la réponse expérimentale (courbe de fluage) comporte trois domaines plus ou moins apparents selon le matériau et la température :

- Le fluage primaire au cours duquel la vitesse de déformation diminue corrélativement a une augmentation de résistance du matériau,
- Le fluage secondaire au cours duquel la vitesse de déformation reste constante,

- Le fluage tertiaire caractérisé par une augmentation de la vitesse de déformation associée à l'apparition d'un endommagement sensible à l'échelle mécanique (formations de cavités).

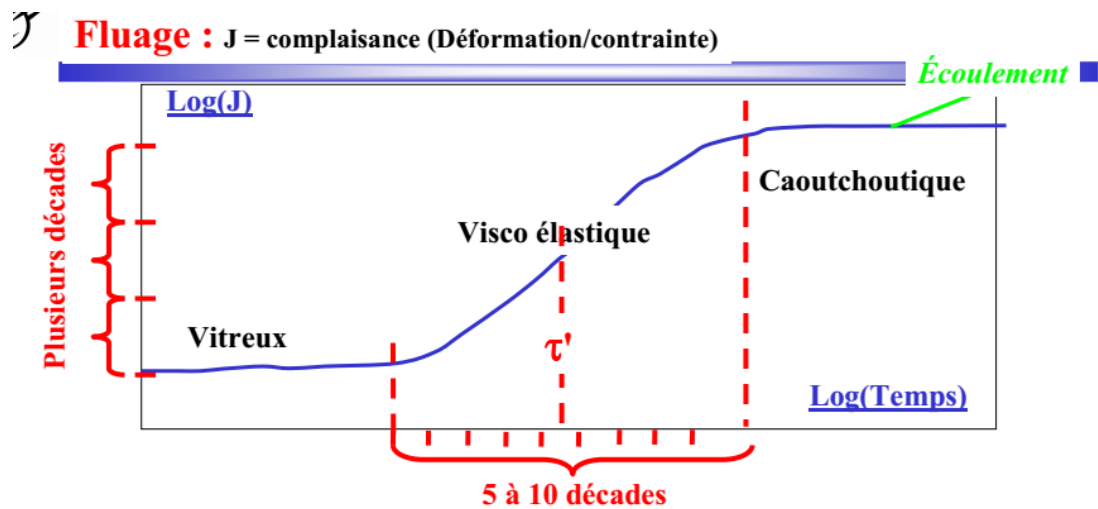


Figure II-13 : Schéma d'un diagramme fluage pour différents polymères [62].
 La **Figure II-13** présente schéma d'un diagramme fluage pour différents polymères, Le comportement observé dépend de l'échelle de temps propre au polymère qui peut être défini par τ' (temps de retardation).

II.8.2 Caractérisations Thermiques

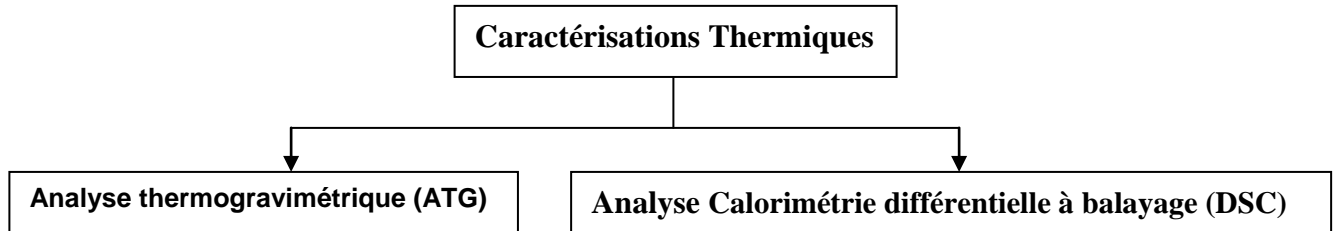


Figure II-14 : Différentes essais pour caractérisations thermiques.

a) Analyse thermogravimétrique (ATG)

La plupart des phénomènes physiques, chimique ou physico-chimique se caractérisent par des variations de masse des échantillons réactifs lorsque ces échantillons sont soumis à des conditions d'environnement diverses, tel que, par exemple, un changement de la température. La Figure II-15 montre que la thermogravimétrie est donc basée sur une pesée de la masse de l'échantillon. La thermo balance permet de porter un solide à des températures déterminées, en enregistrant les variations de masse en fonction du temps. On dispose de trois variables, la masse m , le temps t et la température T . Habituellement, on trace des courbes soit à température constante, soit en faisant varier la température linéairement en fonction du temps (ce qui est le cas ici). La température de dégradation thermique est déterminée à partir du

minimum de la dérivée première de la courbe $m = f(T)$.

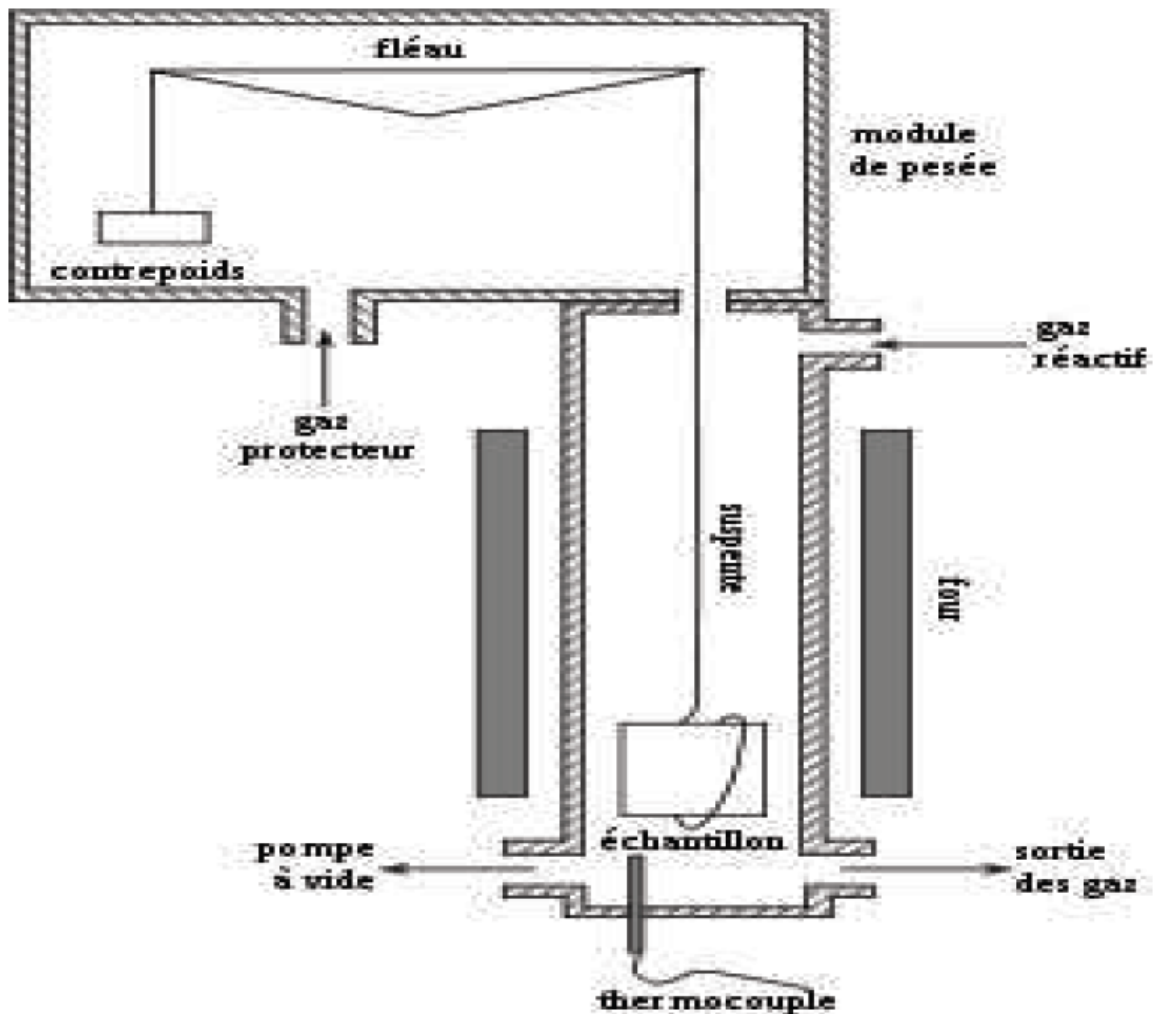


Figure II-15 : Principe de l'essai ATG [63].

b) Analyse Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

L'analyse calorimétrique différentielle à balayage permet de déterminer en fonction de la température, les changements endothermiques et exothermiques provoqués par les modifications physiques (transition vitreuse, fusion, cristallisation) ou chimiques (polymérisation, oxydation, dégradation) d'un matériau. La **Figure II-16** montre le principe de fonctionnement du calorimètre consiste à mesurer le flux de chaleur nécessaire au maintien du matériau à la même température que celle d'un échantillon de référence.

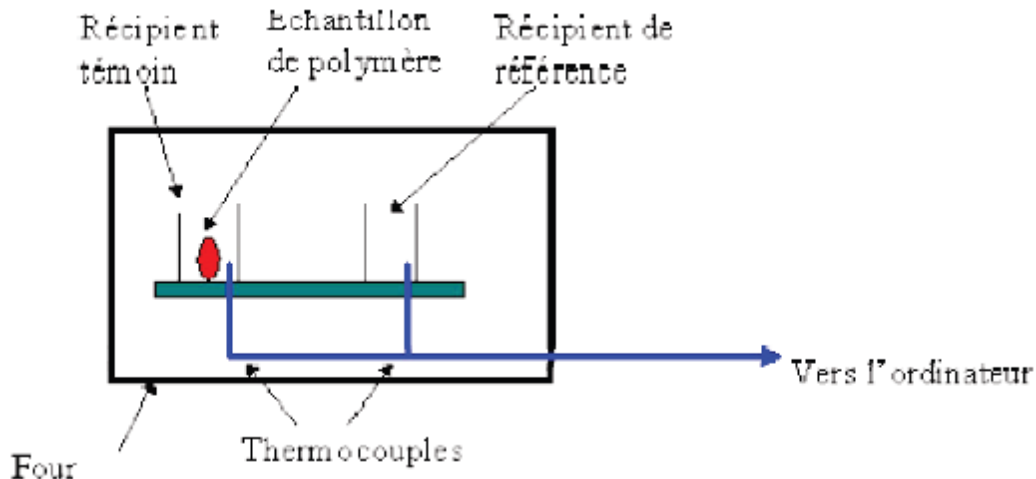


Figure II-16 : Schéma de principe d'un appareil de DSC [64].

II.8.3 Caractérisations Structurales

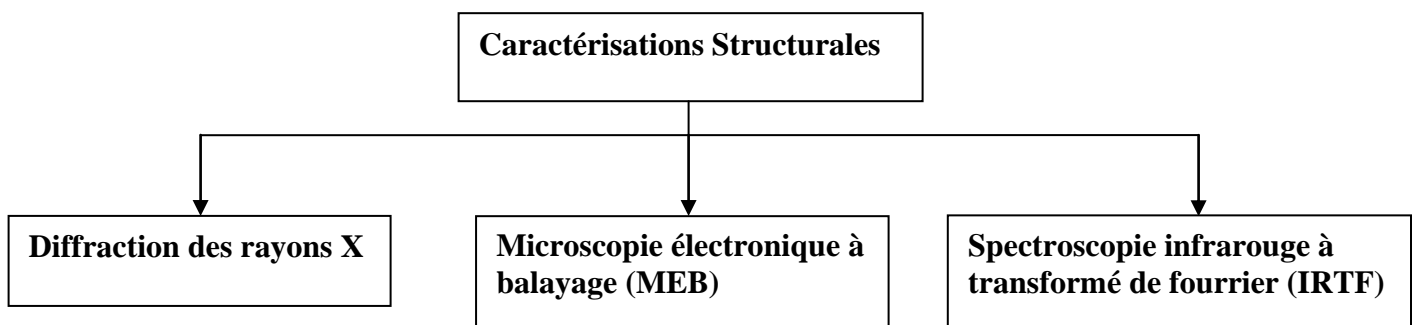


Figure II-17 : Différentes essais pour caractérisations structurales.

a) Diffraction des rayons X

La technique de diffraction des rayons X aux grands angles est utilisée pour caractériser la structure du polymère à l'échelle de son réseau cristallin. Le dispositif utilisé assure l'émission d'un faisceau monochromatique de la raie K- α du cuivre ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$).

Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes ; ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence ; ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angströms) ; les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène diffraction X. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « Pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg (Figure II-18) :

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

Avec :

- **d** : distance inter réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographique ;
- **θ** : demi-angle de déviation (moitié d l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;
- **n** : ordre de réflexion (nombre entier) ;
- **λ** : longueur d'onde des rayons X.

Comme les plans cristallographiques peuvent être par les indices de Miller (h,k,l), on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices.

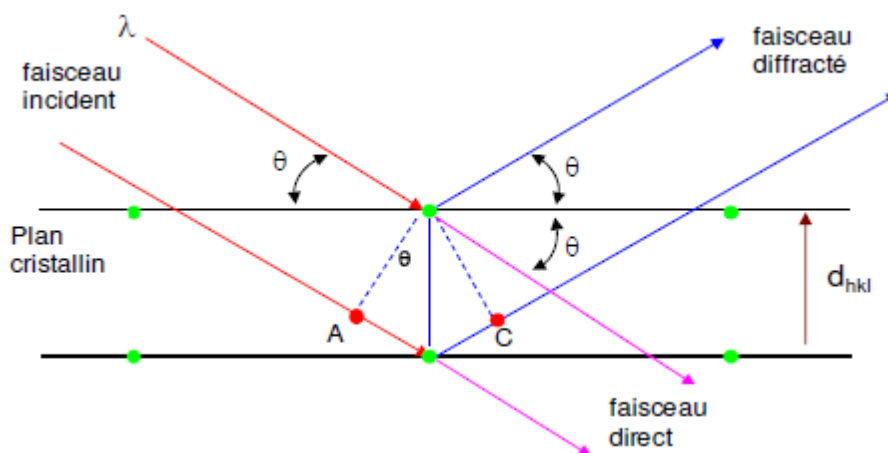


Figure II-18 : Diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires d'une maille cristalline de polymère [65].

Le dispositif utilisé au laboratoire est schématisé sur la **Figure II-19**.

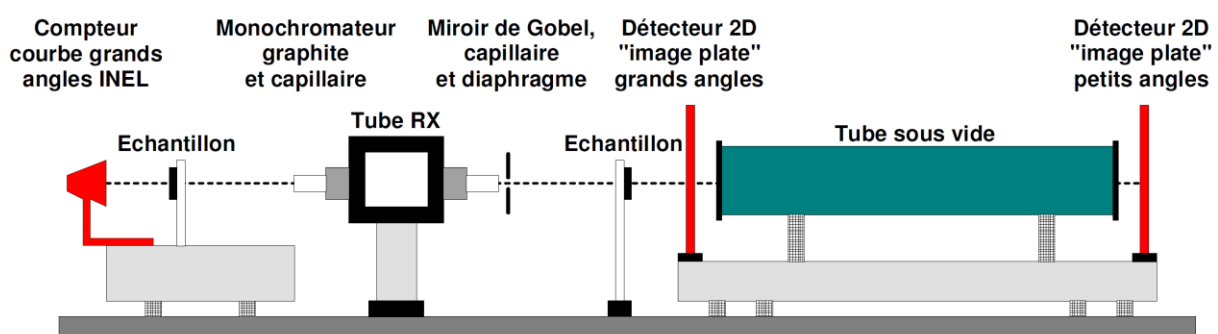


Figure II-19 : Dispositif de diffraction des rayons X aux petits et grands angles [66].

b) Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour *Scanning Electron Microscopy* en anglais) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en

haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. S'appuyant sur les travaux de Mak Knoll et Manfred Von Ardenne dans les années 1930, la MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. Les travaux menés dans les années 1960 dans le laboratoire de Charles Oatley à l'université de Cambridge ont grandement contribué au développement de la MEB. Aujourd'hui, la microscopie électronique à balayage est utilisée dans des domaines allant de la biologie à la science des matériaux, et un grand nombre de constructeurs proposent des appareils de série équipés de détecteurs d'électrons secondaires et dont la résolution se situe entre 0,4 nanomètre et 20 nanomètres. Dans les MEB modernes, la cartographie d'électrons secondaires est enregistrée sous forme numérique, mais le MEB a pu être développé dès le début des années 1960, bien avant la diffusion des moyens de stockage informatique, grâce à un procédé analogique qui consistait, comme sur le schéma de la **Figure II-20**, à synchroniser le balayage du faisceau d'un tube cathodique avec celui du MEB, en modulant l'intensité du tube par le signal secondaire. L'image de l'échantillon apparaissait alors sur l'écran phosphorescent du tube cathodique et pouvait être enregistrée sur une pellicule photographique. Un microscope électronique à balayage est essentiellement composé d'un canon à électrons et d'une colonne électronique, dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions et de détecteurs permettant de capter et d'analyser les rayonnement émis par l'échantillon. En outre l'appareil doit nécessairement être équipé d'un système de pompes à vide.

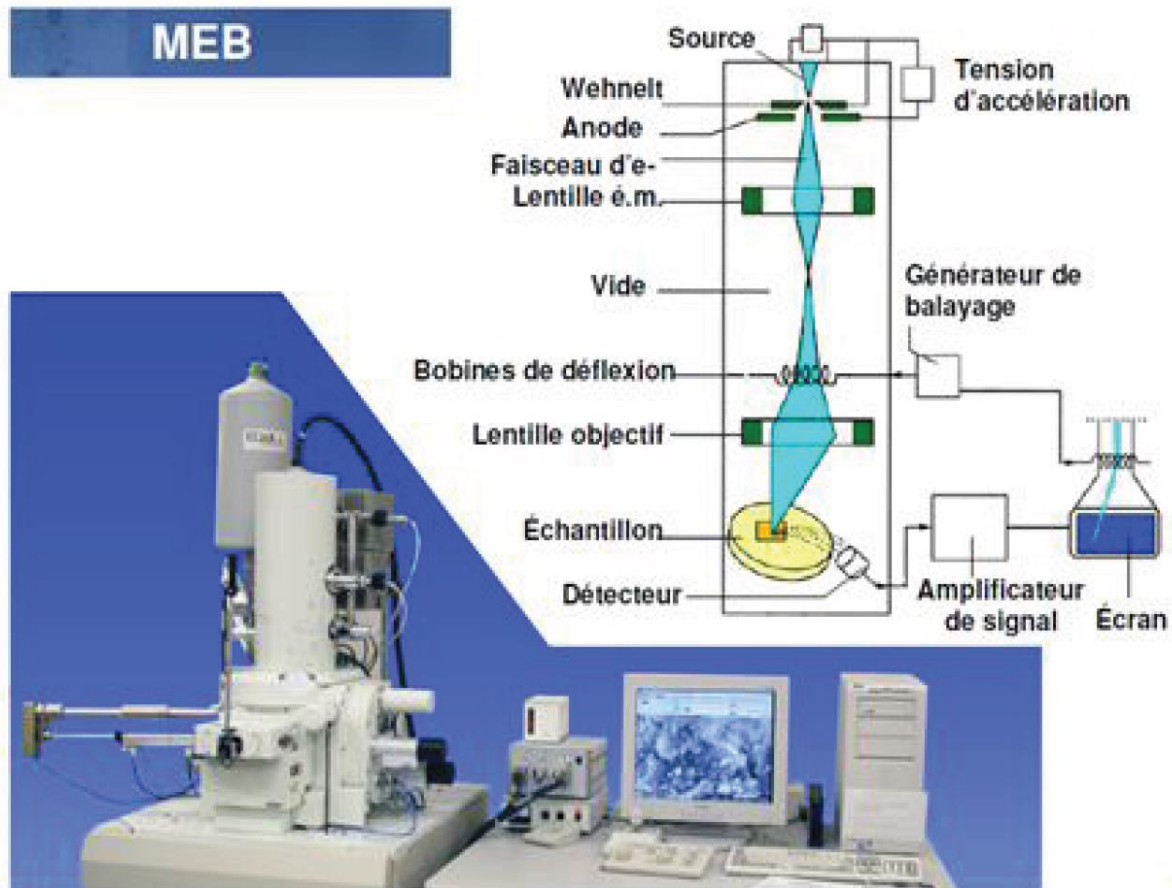


Figure II-20 : Microscope électronique à balayage JEOL 840 A LGS [67].

c) Spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier (IRTF) est une méthode d'analyse qui permet de donner des informations sur la structure des macromolécules, l'identification des groupements contenus dans les molécules ainsi que la transformation qui se manifeste au niveau de la structure des chaînes. Le principe d'analyse est comme suit:

Le principe consiste à transmettre un rayonnement IR (**Figure II-21**).

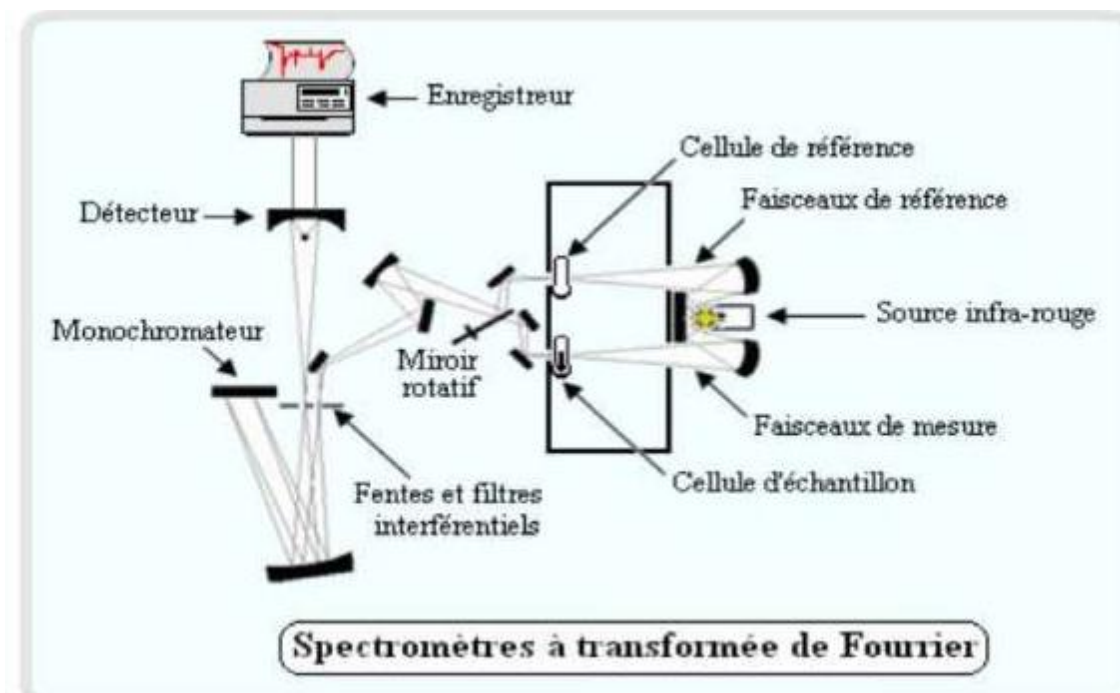


Figure II-21 : Schéma du principe du spectromètre Infrarouge [68].

Lorsqu'une radiation infrarouge IR traverse un film de polymère, le spectre de la radiation émergente révèle des bandes d'absorptions dues à des vibrations et rotation particulière des groupements atomiques qui caractérisent la structure de l'échantillon. Les radiations infrarouges de fréquence (nombres d'ondes) comprises entre 4000 et 400cm^{-1} peuvent coïncider avec les fréquences de vibrations de molécules. Ainsi, lorsqu'un échantillon est soumis à un rayonnement infra-rouge un phénomène d'absorption peut apparaître si la fréquence du rayonnement est égale à celles des vibrations moléculaires rencontrées. Dans ce cas, la radiation perd une partie de son énergie et la molécule ou une partie de celle-ci, dont les atomes sont animés d'un mouvement de fréquence unique absorbe cette énergie. Cette absorption se traduit par un accroissement de l'amplitude de la vibration. Ces absorptions sont quantifiées. En effet, la fréquence d'oscillation dépend des masses des atomes et de la force du lien décrit par loi de Hooke :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{f(M_X + M_Y)}{M_X M_Y}}$$

Où :

$\bar{\nu}$: est la fréquence de vibration,

C : la vitesse de la lumière,

f : la constante de force de la liaison,

M_X et M_Y : les masses respectives des atomes X et Y.

Finalement, seules les vibrations impliquant une variation du moment dipolaire de la molécule s'observent en infrarouge. Ainsi, la vibration de liens polarisés donnera lieu à des bandes intenses, alors que des bandes de liens non-polarisés seront peu ou pas visibles.

Il existe de nombreux modes de vibrations, principalement l'élongation (avec variation de la distance interatomique); la déformation angulaire (avec variation de l'angle entre deux liens adjacents).

II.8.4 Caractérisations Rhéologiques

L'analyse rhéologique permet d'obtenir une analyse de l'ensemble de l'échantillon. Le comportement rhéologique obtenu est significatif de la dispersion globale dans les matériaux, mais également de la matrice elle-même.

Mesure de l'indice de fluidité (IF)

Le Melt Flow Index (MFI), également connu sous les noms Melt Flow Rate (MFR) et Melt Index (MI), mesure la masse écoulee à travers une filière d'une matière thermoplastique à l'état « fondu » (état fluide ou déformable), dans des conditions définies de température et de pression. Cet indice de fluidité, également appelé grade, fournit des informations sur les possibilités de transformation de la matière. La quantité de la matière thermoplastique qui traverse une filière donnée sous l'action d'une masse constante, pendant un temps donné et à une température constante. L'indice de fluidité à chaud (IF) est donné, en grammes durant le temps de référence, par la formule [69] :

$$\text{IF (T, M)} = (\text{S} \times \text{m}) / \text{t}$$

Où :

T : température d'essai (°C)

M : charge nominale (kg)

S : temps de référence (s)

m : masse moyenne des extrudats obtenus (g).

t : intervalle de temps (s) entre les deux coupes d'un extrudât.

L'appareillage se compose principalement d'un viscosimètre à filière thermo régulé. La matière thermoplastique contenue dans un réservoir cylindrique régulé thermiquement est extrudée à travers une filière sous la pression exercée par un piston chargé (**Figure II-22**).

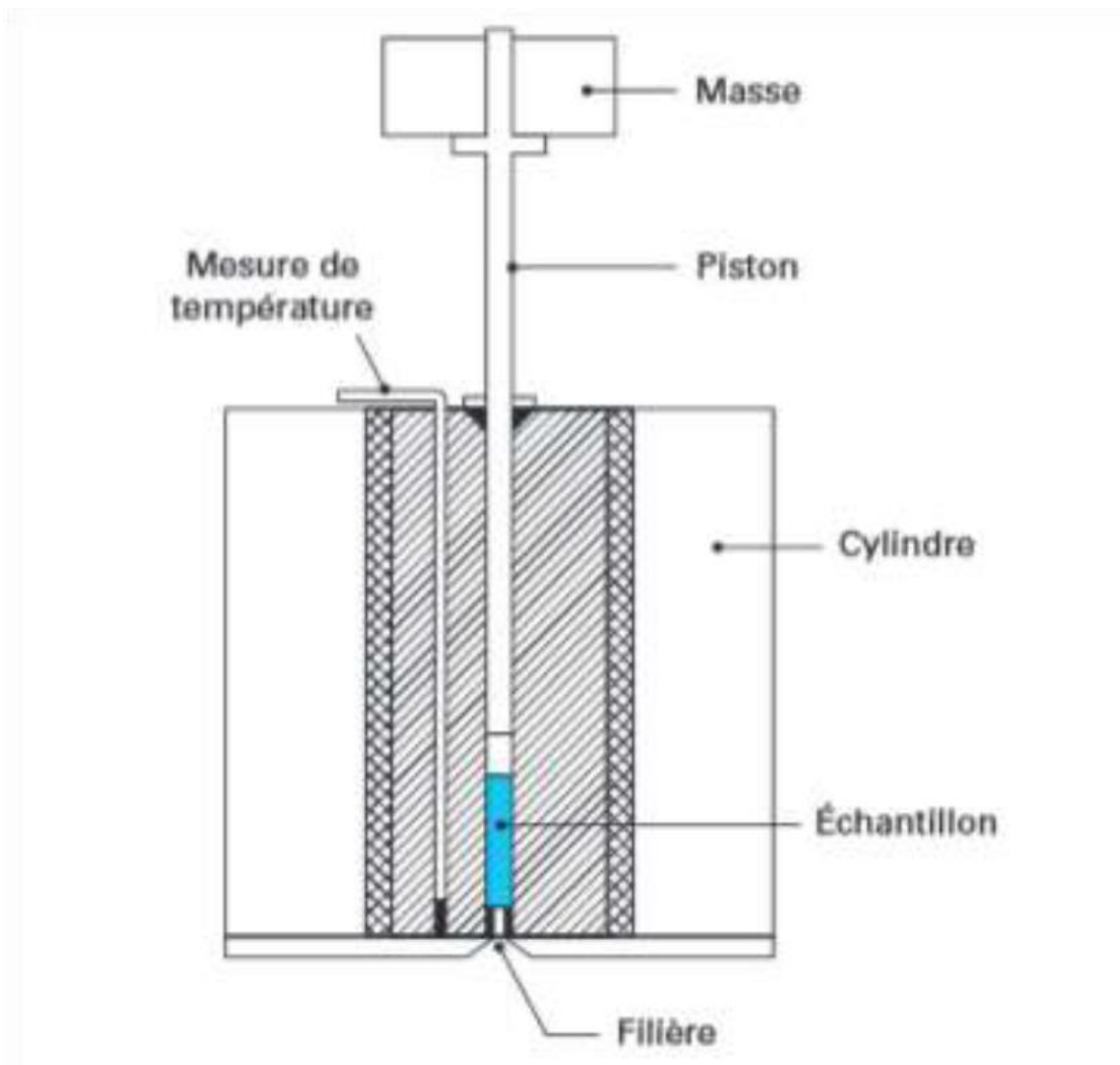


Figure II-22 : Grandeur [70].

II.9 Vieillissement du polypropylène

II.9.1 Vieillissement physique

Le vieillissement physique d'un polymère est uniquement lié à des causes internes au matériau [71], c'est-à-dire, au fait que le matériau soit, au terme de sa mise-en-œuvre, dans un état thermodynamique instable (déséquilibre thermodynamique). Le vieillissement physique résulte donc d'une évolution plus ou moins lente vers un état plus stable. Lors de sa mise-en-œuvre, le polymère amorphe passe par un état fluide, caractérisé par une grande mobilité de ses chaînes moléculaires, à un état solide caractérisé par une viscosité extrêmement élevée donc une très faible mobilité moléculaire. Ce passage se fait à la température de transition vitreuse du polymère [72]. Ce passage étant brutal par rapport à l'échelle de temps moléculaire, les changements de configuration du réseau macromoléculaire, nécessaires pour atteindre l'équilibre thermodynamique deviennent alors trop lents pour que l'équilibre puisse

être atteint dans l'échelle de temps imposée par la vitesse de refroidissement. Ce qui entraîne une situation instable, et se traduit par l'augmentation de l'énergie du système [73]. Les chaînes moléculaires cherchent à revenir vers un état plus stable. Mais ce phénomène est gêné par la viscosité élevée de l'état solide : l'attente de l'état d'équilibre dans ces conditions est donc un phénomène lent. Plusieurs auteurs [74] expliquent le phénomène de vieillissement physique par une diminution du volume libre et par conséquent une diminution de la mobilité des segments. Ainsi, le vieillissement physique entraîne la diminution de l'entropie, l'augmentation de la rigidité et de la viscosité. Dans son étude sur le vieillissement, Vittoria [75] a proposé deux différents mécanismes de vieillissement à température ambiante. Le premier est associé à la diminution du taux de molécules amorphes durant les premières heures après la consolidation de l'état fluide. Le second mécanisme, le plus lent, est relié à la réduction de la mobilité de la fraction amorphe. En fait, c'est le second mécanisme qui entraîne la diminution du volume libre de la phase amorphe. D'autre part, certains auteurs proposent que le vieillissement physique soit associé à un mouvement local des chaînes moléculaires entraînant un ordre local dans la phase amorphe. Ce phénomène de vieillissement physique est aussi appelé relaxation structurale.

II.9.2 Vieillissement Thermique

Pour réaliser un vieillissement thermique, nous avons utilisé une étuve de température. L'étuve est une enceinte chauffante fonctionnant, dans la majorité des cas, sous atmosphère contrôlée et permettant d'effectuer des traitements thermiques à température régulée. La température maximum est de l'ordre de 500°C, au-delà on parlera plutôt de four. Les étuves sont généralement équipées de chauffages électriques. Elles sont pourvues d'un système de ventilation afin de rendre la température la plus homogène possible. Nous avons déposé les échantillons dans l'étuve, au moment de leur prélèvement on évite une diminution de température de maintien (**Figure II-23**).

- La vitesse de chauffage est de l'ordre de 2 °C/mn.
- Le maintien des différents échantillons pendant de différentes durées (48h, 96h, 144h et 192h) à 90°C.
- Un refroidissement à l'air.

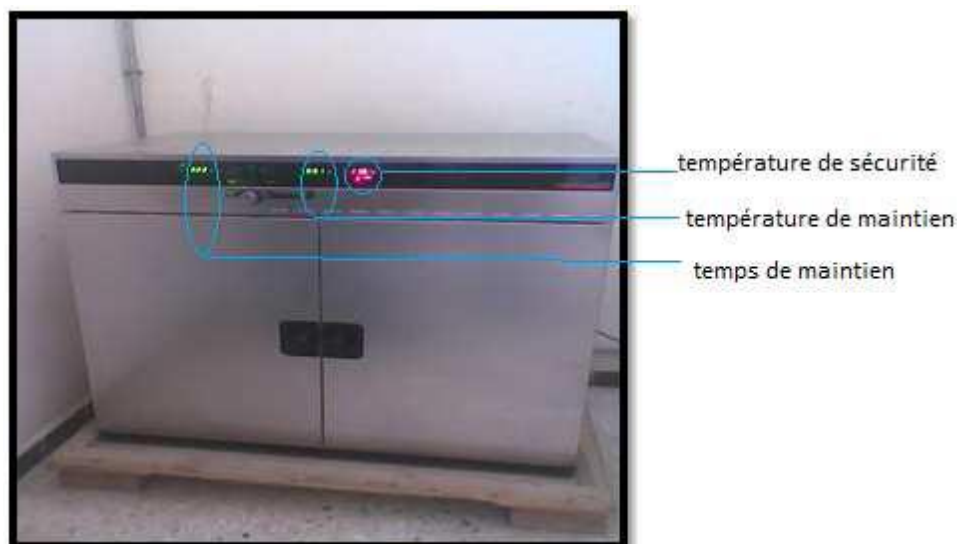


Figure II-23: Etuve de type MEMMERT [76].

II.9.3 Vieillessement chimique

Le **Tableau II-7** représente quelques produits pour le vieillissement chimique de polypropylène.

Tableau II-7 : Tableau des produits de dégradation Chimique [77].

Famille	Produits
Aldéhydes	Formaldéhyde, acétaldéhyde,
Aldéhydes aromatiques	Benzaldéhyde
Alcools	Ethanol, butanol, Méthanol, éthanol, isopropanol,
Cétones	Acétone, méthyléthylcétone, méthylvinilcétone, hexanone
Acides	Acide acétique, Acide propanoïque
Hydrocarbures Aromatiques	Benzène, xylènes, toluène

II.10 Additifs

La plupart des propriétés des polymères ont un caractère intrinsèque, c'est à-dire qu'elles sont propres à un polymère donné ou ont une importance qui lui est fondamentale. Certaines de ces propriétés sont déterminées par la structure moléculaire. Or, il est souvent nécessaire d'obtenir une modification des propriétés mécaniques, chimiques et physiques des polymères supérieure à celle que permet une simple réorganisation de leur structure moléculaire fondamentale. Des substances étrangères appelées *additifs*.

Les principales classes d'additifs sont à prendre en compte : Stabilisants, Plastifiants, Colorants, Ignifugeants, Adjuvants technologiques.

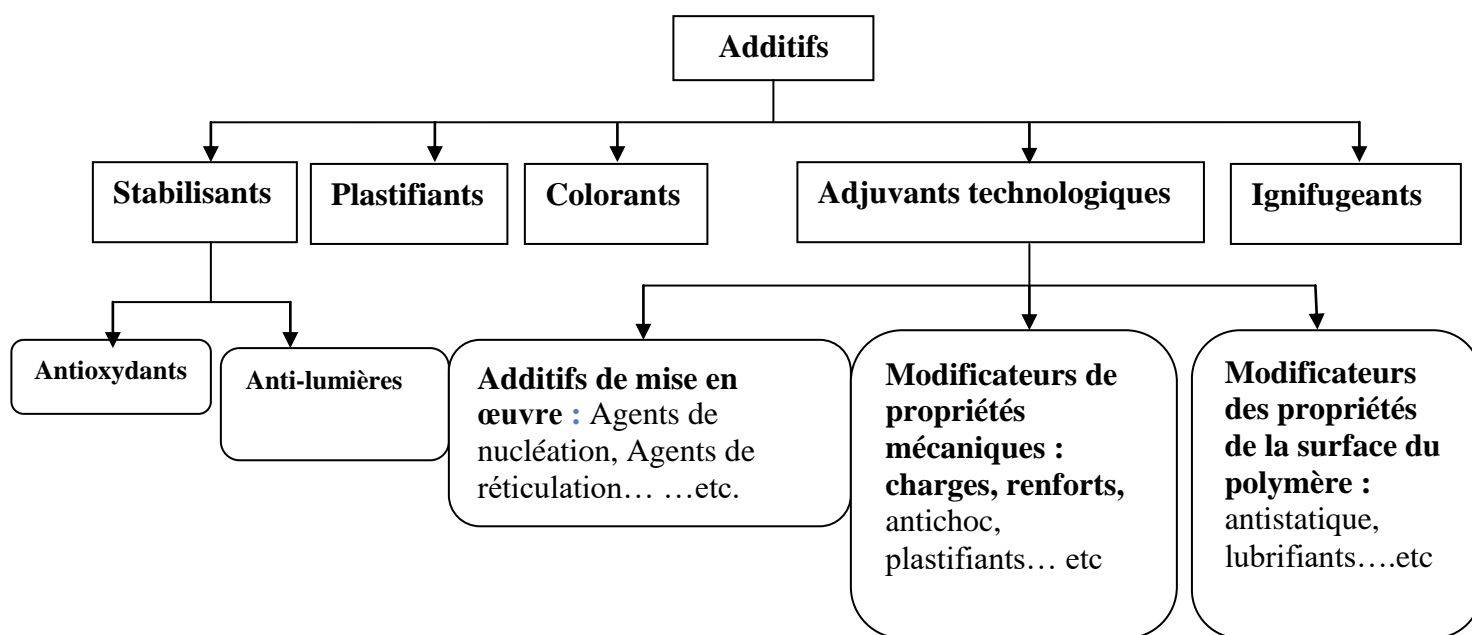


Figure II-24: Principales classes d'additifs pour polypropylène.

II.10.1 Charges et renforts

Le chargement et le renforcement des polymères consistent en l'addition d'un composant au matériau de base, défini comme matrice. On parle de renforcement si les caractéristiques mécaniques (résistance et rigidité) du matériau composite final sont supérieures à celles du polymère initial non renforcé. Il faut toutefois préciser que la même propriété ou d'autres peuvent diminuer dans une autre direction. Si le composant ajouté ne permet pas un renforcement du matériau mais une réduction de son prix de revient (avec ou sans altération des propriétés mécaniques) et / ou une meilleure processabilité, on parle de chargement. Les charges reçoivent des traitements de surface qui facilitent la mise en œuvre du polymère ; ils permettent aussi la modification physico-chimique de la surface pour assurer une cohésion de l'interface entre la charge et le polymère, cela pour que les efforts se transmettent bien entre les constituants du composite. Les renforts sont souvent classés suivant leur forme soit de

granulés ou de sphères, de lamelles, d'aiguilles et de fibres [78].

Les composites comportant des renforts appartenant aux trois premiers groupes sont mis en œuvre comme tous les polymères non renforcés, par des techniques classiques : extrusion, injection par moulage. Par contre, les composites à fibres longues du quatrième groupe, nécessitent des techniques particulières ; par exemple, on peut renforcer un réservoir métallique de faible épaisseur en bobinant sur les parois métalliques les fibres longues, celles-ci étant ensuite imprégnées d'un polymère thermodurcissable (résine époxyde), par projection ou immersion dans le polymère liquide. On obtient alors un réservoir léger supportant des pressions gazeuses internes très élevées, et c'est très intéressant dans le domaine de l'aérospatiale. L'ajout de charges à un polymère vise le plus souvent à en améliorer la résistance à la traction, à la compression et à l'abrasion, la ténacité, ainsi que certaines autres propriétés. Parmi les principales charges utilisées figurent la farine de bois (sciure de bois finement moulue), la farine et le sable de silice, le verre, l'argile, le talc, le calcaire et même des polymères synthétiques. La taille des particules de charge ne dépasse parfois pas 10nm mais elle peut aussi prendre des proportions macroscopiques. L'ajout de ces matériaux bon marché à des polymères plus onéreux abaisse les coûts de production du produit fini [79].

II.10.2 Propriétés des Charges

- Dureté élevée,
- Inertie chimique,
- Indice de réfraction proche de celui des matrices résineuses,
- Opacité contrôlée par addition de pigments de dioxyde de titane (TiO₂).

L'augmentation du pourcentage des charges a pour effets d'améliorer les propriétés mécaniques (surtout si le taux de charges est > 60% en volume), de réduire la rétraction de polymérisation, le coefficient d'expansion thermique, le coefficient d'absorption et la solubilité hydrique. L'augmentation du pourcentage des charges et la diminution de la taille de celles-ci ont pour effets d'améliorer l'état de surface - ce qui améliore l'esthétique et diminue l'agressivité du matériau vis-à-vis du parodonte – et d'augmenter la résistance à l'usure du matériau [80].

II.10.3 Classification des charges

a) Classification par objectif ou domaines d'applications

Et selon les et les renforcements souhaités, on peut citer deux différents types de charges : Charges renforçantes, Charges inertes ou faiblement renforçantes (**Figure II-25**).

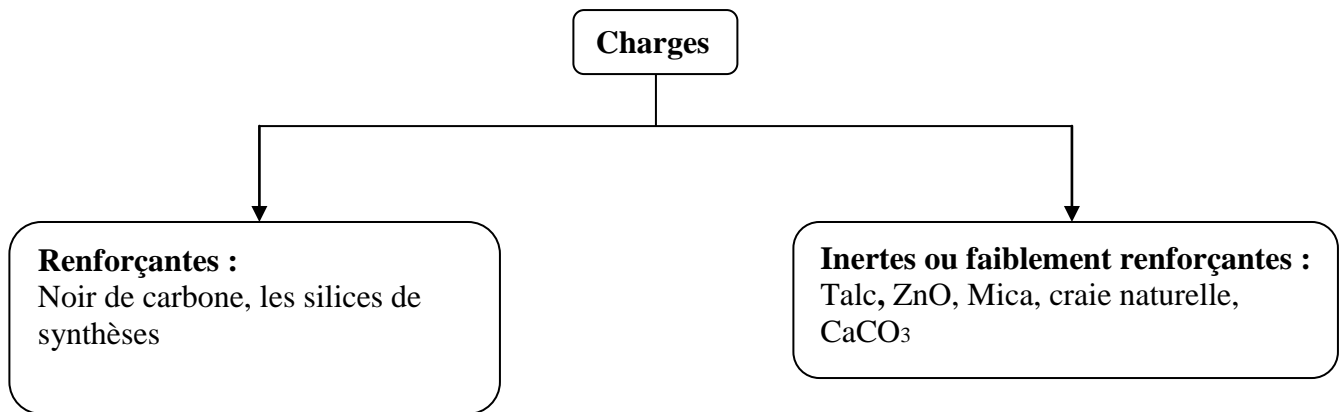


Figure II-25 : Classification des charges par objectif [81].

b) Classification selon l'origine

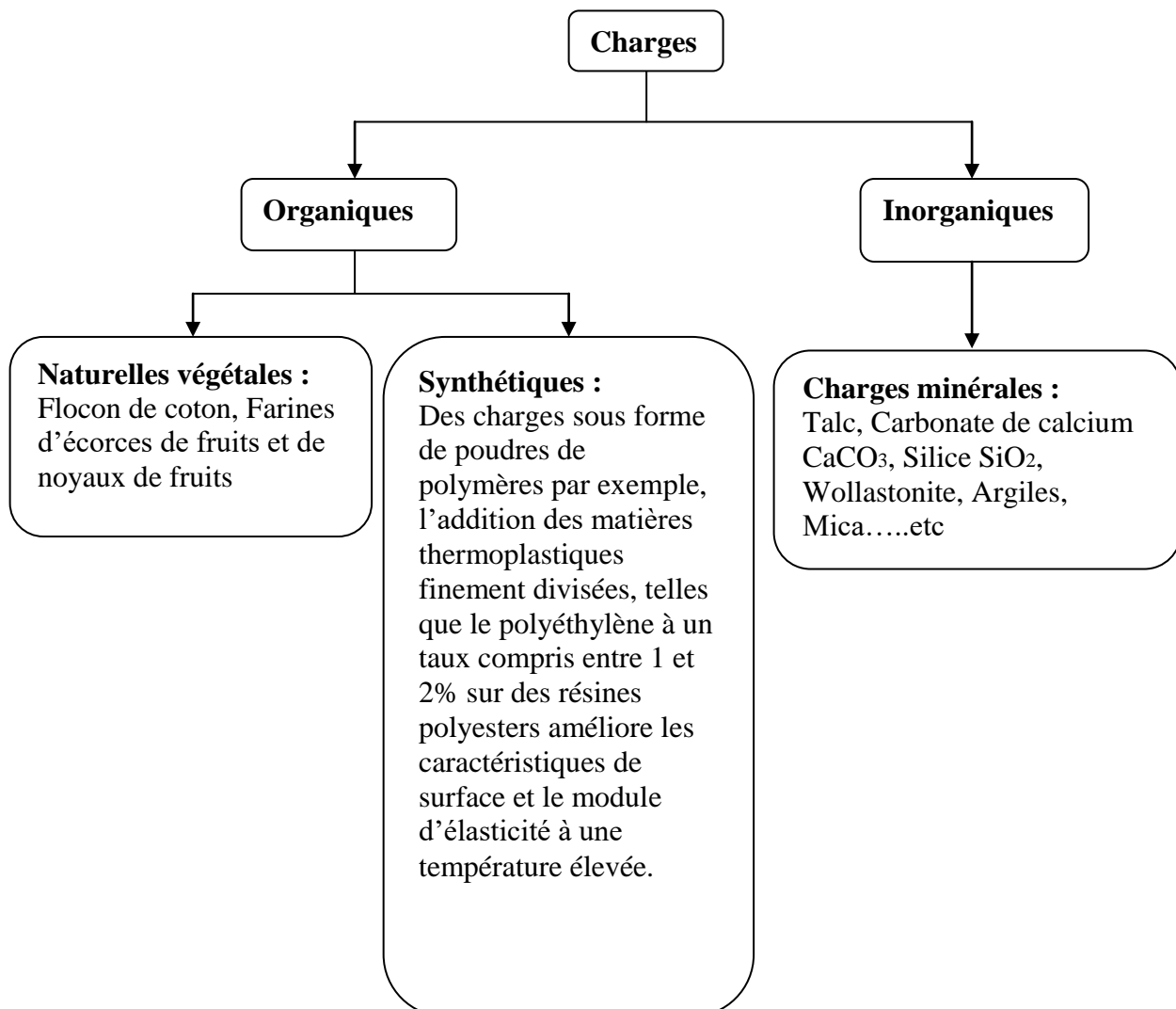


Figure II-26 : Classification des charges selon l'origine.

- Charges minérales

Ce sont des poudres d'origine naturelle — carbonates, talc, mica, bentonites — dont la forme est plus ou moins sphérique ou présentant un facteur de forme plaquettes de mica, fibres

d'amiante. D'autres sont synthétiques — poudre de silice amorphe, dioxyde de titane, fibres courtes de verre et de carbone. Ces dernières résultent de la coupure de fibres continues industrielles. La taille et la régularité de forme des charges sont assurées par la préparation industrielle. Les charges reçoivent des traitements de surface qui ont deux objectifs :

- la facilité de la mise en œuvre, c'est-à-dire la possibilité de les disperser et de les manipuler (ensimage des fibres) ;
- la modification physico-chimique de la surface pour assurer une cohésion de l'interface entre la charge et le polymère [82].

* Talc

Le talc pur est un minéral doux avec une dureté de Mohs égale à 1. C'est un minéral organophile, hydrofuge, chimiquement inerte.

La formule chimique du talc est $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, $\text{H}_2\text{Mg}(\text{SiO}_3)_4$ ou $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Sa structure (Figure II-27) cristalline monoclinique consiste en une couche de brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), prise en sandwich entre deux couches de silice SiO_2 .

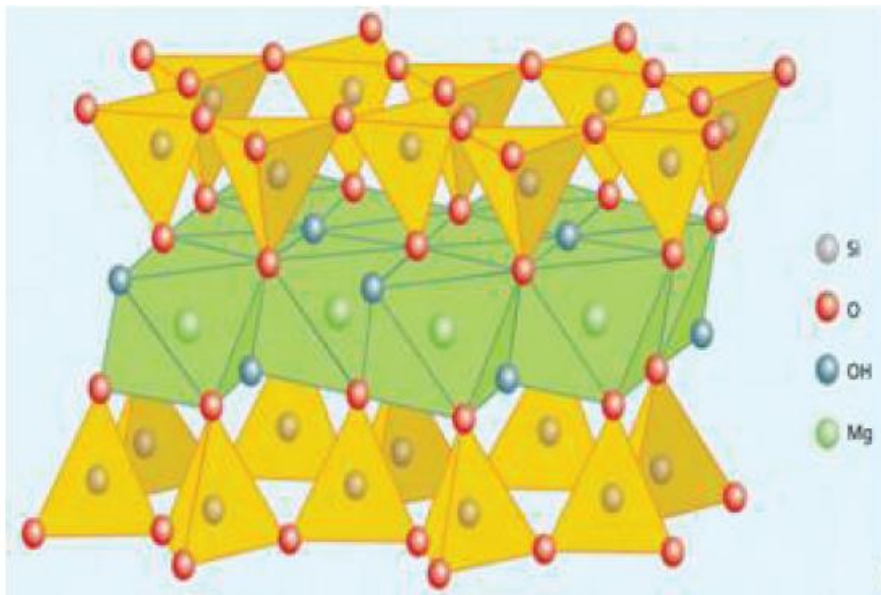


Figure II-27 : Structure du talc [83].

La couleur du minéral varie du vert pomme, gris ou blanc jusqu'à l'argent, et brille d'un éclat perlé ou gras. Le talc est un minéral très commun, et apparaît en masses étendues de schiste cristallin avec de la serpentine, de la dolomite et du chlorite. Le plus souvent, on le trouve dans les roches métamorphiques en forme de feuillets ou sous forme compacte granuleuse connue sous le nom de stéatite ou pierre de savon. Du fait de sa grande résistance à la chaleur et de sa malléabilité, le talc a été très utilisé dans l'antiquité pour la fabrication de poteries ; il était souvent appelé pierre à pots. C'est un ingrédient utilisé pour la fabrication du savon, des lubrifiants, mais il est surtout employé comme poudre de toilette. Parmi les caractéristiques du

talc, nous citons:

- Il a une dureté Mohs de 1 à 1,5 et une densité de 2,7 à 2,8,
- Bonne inertie aux agents chimiques,
- Coloration facile,
- Bonne stabilité thermique jusqu'à 300 °C,
- Faible conductivité thermique,
- Bonne résistance aux chocs thermiques,
- Facilité de répartition dans la matrice et atoxicité.

Le talc est la charge la plus utilisée dans les thermoplastiques, il est surtout employé pour améliorer l'isolation thermique, la résistance à l'eau et faciliter l'opération de moulage.

Le talc est largement utilisé dans différents domaines, notamment dans les secteurs de la céramique, des peintures (peinture anti-rouille), des composés à joint pour gypse, des cosmétiques, du plastique, du caoutchouc, etc. Il est très souvent utilisé comme charge minérale mais ses différentes propriétés font qu'il entre dans la composition de différentes formulations relatives à des divers domaines industriels. Les différents domaines d'application du talc sont représentés sur la **Figure II-28** :

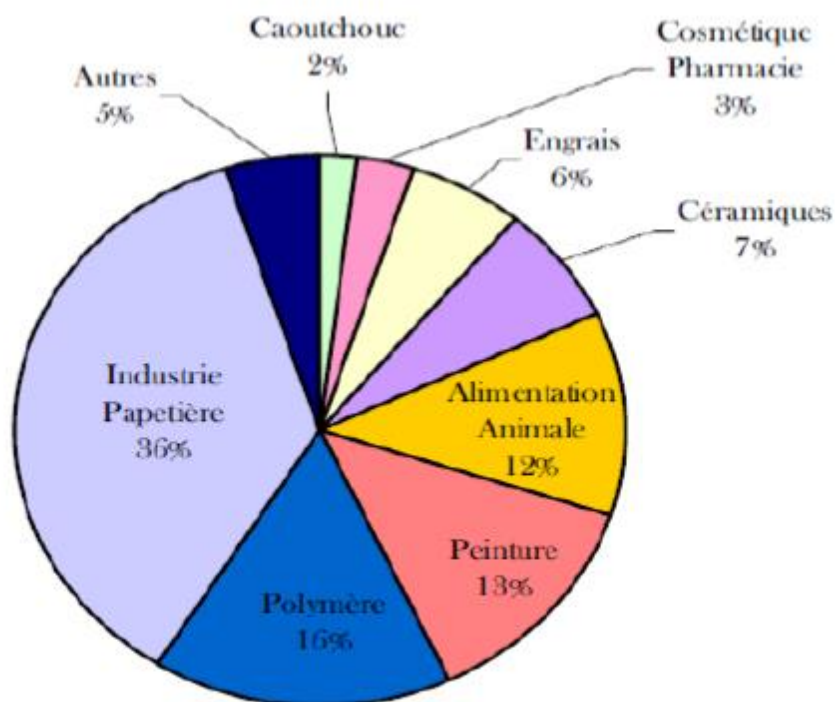


Figure II-28 : Domaine d'utilisation du talc en 2016 (diagramme circulaire) [84].

D'autres domaines d'application concernent l'industrie papetière, peintures, dans l'agriculture et les engrais, dans la céramique, dans les caoutchoucs et dans les domaines de traitements des

eaux usées.

II.10.4 Interfaces

L'utilisation d'une couche d'interface permet d'assurer la compatibilité entre le renfort et la matrice. Les fibres destinées à la fabrication des composites reçoivent un apprêt spécifique comportant un agent collant qui permet de coller les filaments pour en faire des fils et assure, en outre, une fonction de lubrification (pour le protéger contre l'abrasion due au frottement entre fibres).

II.10.5 Matrices

La matrice permet de relier les renforts entre eux, ainsi que de répartir les efforts dans le composite. La matrice assure aussi la protection chimique des renforts, généralement, c'est un polymère ou une résine organique. L'organigramme suivant récapitule les différentes familles de matrice (**Figure II-29**) :

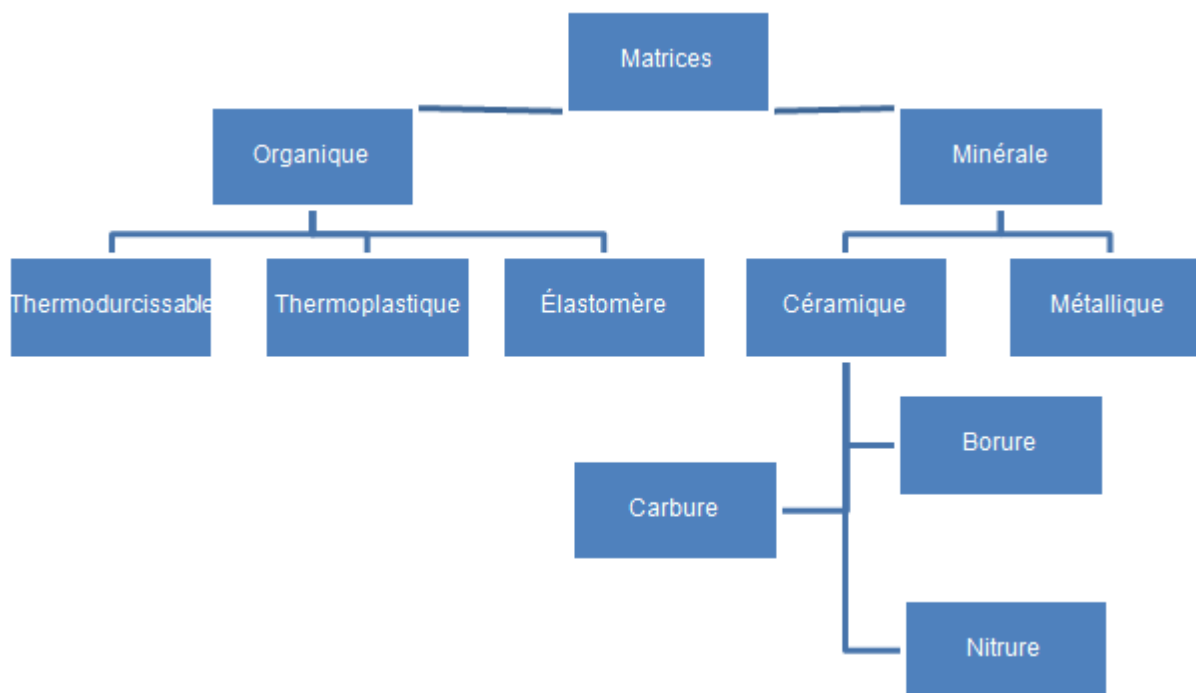


Figure II-29 : Organigramme de différentes familles de matrices [85].

II.10.6 Procédés mis en œuvre pour la synthèse de matériaux composites

Actuellement, il existe deux grandes méthodes d'obtention des matériaux composites. La première, la plus commune, consiste à extruder les différentes matières premières. La seconde consiste à synthétiser chimiquement le composite souhaité.

Actuellement une troisième méthode de synthèse des matériaux composites est en cours de développement : le Co-broyage.

a) Extrusion

Les produits à extruder sont préchauffés et introduits en amont d'une vis d'extrusion.

Au sein de l'extrudeuse, la température augmente progressivement, conduisant à un changement d'état des produits. L'utilisation de vis d'extrusion de différentes morphologies permet d'effectuer un mélange intime entre les différents composés et de disperser l'un au sein de l'autre de manière homogène. Cette technique est très utilisée pour la fabrication des briques, des pâtes, des tuyaux en plomb, ... Les matières plastiques extrudées peuvent se présenter sous forme de poudres, flocons, paillettes, granules...

b) Synthèse chimique

Une deuxième méthode d'obtention des composites consiste à les synthétiser chimiquement. Dans ce cas, la matrice est dissoute ou mise en suspension dans un solvant et la charge est activée in situ à l'aide d'un agent souvent oxydant. Les particules de composite sont ensuite filtrées puis séchées. Cette méthode est souvent utilisée pour obtenir des polymères conducteurs électriques.

En revanche, elle est très peu utilisée pour les composites à grande diffusion car elle nécessite des installations très onéreuses.

c) Co-broyage

Une nouvelle technique de synthèse des matériaux composites, Chacune des deux techniques de mise en œuvre des matériaux composites citées précédemment, possède des limitations qui peuvent être d'ordre thermique, dans le cas de l'extrusion, ou d'ordre chimique, dans le cas de la synthèse chimique. En outre, ces deux techniques possèdent un point commun qui est la difficulté de disperser la charge dans la matrice. Pour la première, si les conditions de fonctionnement ne sont pas bien maîtrisées, il y a apparition d'agglomérats, alors que pour la seconde technique, l'agitation seule ne permet pas d'obtenir des particules de tailles suffisamment petites de manière à avoir des propriétés homogènes [86].

II.10.7 Composite PP / Talc

Du à sa forme plate, le talc est considéré comme charge renforçant. Lorsque le polypropylène est chargé à 40% avec du talc, sa dureté est triplée .Cependant les taux élevés du talc entraînent généralement une réduction de la résistance au choc. Ce défaut peut être minimisé en faisant une sélection convenable de la taille des particules du talc ainsi que la distribution de taille, ou en effectuant un traitement de la surface des particules. Les composites PP/talc présentent une grande stabilité dimensionnelle aussi qu'une température de fléchissement élevée. Le talc, qui est une charge de blancheur moyenne, est aussi utilisé dans les cas où l'isolation électrique, la résistance a la chaleur et a l'humidité ainsi que l'inertie chimique sont requises [87].

CHAPITRE III :

***Dégradation des propriétés du
polypropylène/talc après
immersion à différents solvant***

III-1 Introduction

Les matériaux polymères associés ou non à des renforts (cas des matériaux composites à matrice organique) possèdent souvent une résistance limitée au vieillissement qu'il convient de bien identifier si l'on veut garantir leurs propriétés d'usage sur le long terme. La compréhension des mécanismes réactionnels de dégradation des polymères est nécessaire pour pouvoir proposer des stratégies de stabilisation et prédire des durées de vie sur la base de tests de vieillissement artificiels accélérés. Il est nécessaire pour ce faire d'utiliser des méthodes analytiques destinées à caractériser la dégradation du polymère aux différentes échelles.

Le terme de "vieillissement" est utilisé dans le cas des polymères pour décrire toute modification et/ou altération, généralement lente et irréversible, des propriétés d'un matériau, résultant de son instabilité propre ou d'effets de l'environnement extérieur. Cette altération peut concerner la structure chimique des macromolécules ou des adjuvants (vieillissement chimique), la composition du matériau (pénétration ou départ de petites molécules), ou son état physique (taux de cristallinité, fraction de volume libre, contraintes internes, . . .).

La nature plus ou moins polaire d'un adhésif, selon les groupements chimiques qui le constituent, lui confère une sensibilité naturelle pour les solvants polaires comme l'eau. Cela va se traduire par une pénétration des molécules de solvant dans tout le polymère et donc une augmentation de la masse globale du polymère.

Le contact des polymères thermoplastiques avec des solvants provoque un gonflement de la matière plastique, et la résistance de ce polymère au solvant est fonction de la vitesse maximale de gonflement atteinte. Ce gonflement entraîne une dégradation des propriétés mécaniques des polymères. Plusieurs travaux récents sur les propriétés mécaniques des polymères indiquent une perte significative après immersion dans des solvants typiques par rapport à leurs propriétés en milieu sec [88-91]. Ces travaux ont montré des réductions considérables du module d'Young, du module flexion, du module de fluage et de la limite d'élasticité. La présence de solvants, comme le benzène ou l'Anisole entraîne une plastification du polymère, ce qui provoque une mobilité des chaînes et une cristallisation, accélérant ainsi la dégradation du polymère [92-97].

Le polypropylène (PP) est un matériau thermoplastique utilisé pour diverses applications. Il combine une excellente résistance chimique avec un poids réduit et, en général, Le polypropylène a une capacité d'absorption d'eau extrêmement faible et, en combinaison avec une excellente résistance à l'hydrolyse, cela en fait un matériau de choix pour de nombreuses

applications. Le polypropylène est très résistant à une grande variété de produits chimiques, notamment les acides, les alcools, l'eau chaude et la plupart des détergents. Le matériau peut être bien soudé, façonné, tourné, fraisé et percé. Les propriétés du polypropylène telles que la rigidité, la flexibilité et la résistance à l'environnement externe peuvent être améliorées en chargeant ce polymère de particules inorganiques telles que le talc, le noir de carbone, les fibres de verre ou la silice.

Le talc a un effet bénéfique sur la rigidité du polypropylène et constitue le renfort le plus utilisé pour le polypropylène. Il a un effet positif sur la cristallisation du polypropylène [99-102]. Le principal avantage du polypropylène est son abondance dans la nature. Cependant, la résistance de l'interface talc-PP et la distribution non uniforme des particules de talc dans la matrice PP, peuvent fortement réduire la résistance du micro ou nanocomposite talc-PP. Comme mentionné précédemment, le polypropylène perd une partie importante de sa résistance mécanique lorsqu'il est immergé dans du benzène [98]. L'effet du renforcement minéral, tel que les particules de talc, pour compenser l'effet négatif du benzène et d'autres solvants n'a pas été suffisamment étudié dans la littérature.

Dans ce chapitre, et à partir de l'essai de traction nous avons tracé les courbes contraintes-déformations du polypropylène pur et du micro-composite (polypropylène+talc) après l'immersion dans trois produits chimiques : le Diluant, le Benzène et l'Anisole pendant 1 heure. Nous avons choisi ces trois produits compte tenu de la faible résistance du polypropylène lorsqu'il est immergé dans ces solutions chimiques (**Annexe**).

III-2 Présentation des matériaux

III-2-1 Présentation du micro-composite

L'objectif de ce travail est l'analyse la dégradation de la micro-dureté du micro-composite polypropylène (PP) +talc après immersion dans le trois solvant. Le polypropylène est l'Adstif HA840 grade R, il s'agit d'un homopolymère présentant une brillance et une rigidité élevées. Ce polypropylène a été développé pour la production de pièces moulées par injection où une grande rigidité était requise. Il n'a pas été élaboré avec un agent de nucléation. Les propriétés physiques de ce polymère thermoplastique sont indiquées dans le **Tableau III-1**. Afin d'améliorer les propriétés du polypropylène, du talc y a été ajouté avec des teneurs différentes allant de 5 à 50% en poids. Une poudre fine a été obtenue à partir de poudre de talc originale avec une densité de 2,78 g/cm³. Les analyses de sédimentation ont montré une taille de particule moyenne de 1 µm. La spectrométrie à dispersion d'énergie avec rayon X (EDS) a été utilisée pour analyser les particules de talc renforçant le polypropylène

(Voir Figure III-1). Les composés chimiques détectés sont : CaCO_3 (C sur la Figure III-1), SiO_2 (O sur la Figure III-1), MgO (Mg sur la Figure III-1) et Pt (Pt sur la Figure III-1).

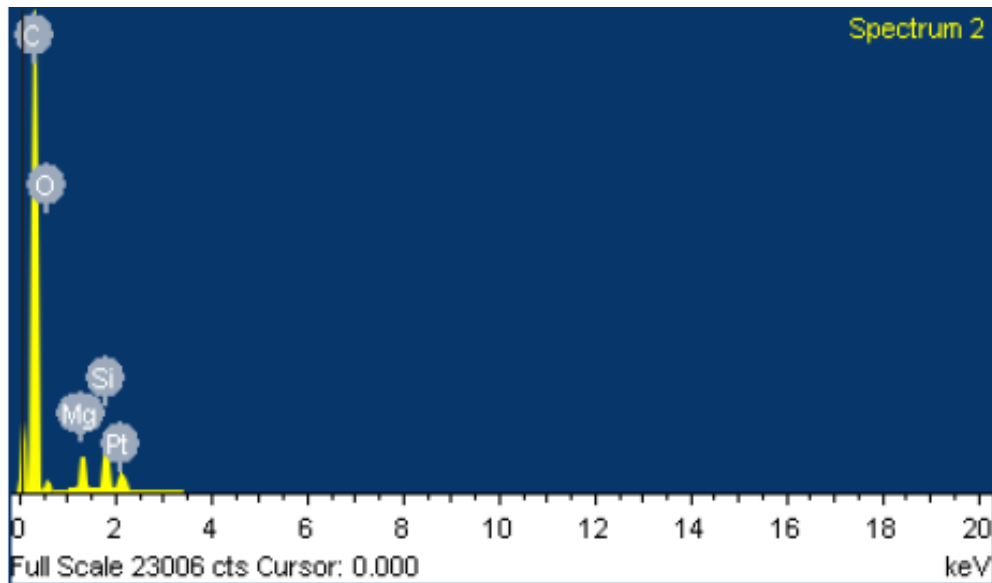


Figure III-1 : Spectre des composants chimiques du talc détectés par la spectrométrie à dispersion d'énergie avec rayon X (EDS).

Le Tableau III-1 donne la proportion en poids de chaque composé.

Tableau III-1 : Proportions des composés chimiques dans la particule de talc.

Elément	Poids (%)	Atomic(%)
C K	86,73	93,87
O K	4,34	3,52
Mg K	2,08	1,11
Si K	2,62	1,21
Pt M	4,23	0,28
Totales	100	

III-2-2 Présentation des solvants

a) Diluant «Décane »

Les diluants à peintures sont des solvants capables de remettre des peintures à l'état liquide une fois séchées de formule $C_{10}H_{22}$ (Voir Figure III-2). Ils servent à récupérer la peinture séchée dans des pots ou à nettoyer des outils. La plupart du temps, la peinture est constituée d'un mélange de pigments et d'un solvant. Elle sèche par simple évaporation de ce dernier et pour la diluer, il suffit de rajouter du solvant. Mis à part les peintures à l'eau, la plupart du temps les peintures sont peu solubles dans l'eau et nécessitent l'emploi de solvants spéciaux et souvent toxiques ou polluants.

Etat physique : Liquide

Formule : $C_{10}H_{22}$

Point d'ébullition : 174,1 °C

Masse molaire : 142,29 g/mol

Masse volumique : 730 kg/m³

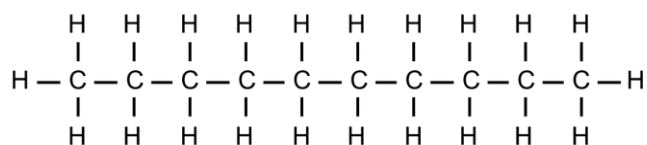


Figure III-2: Formule chimique de Diluant.

b) Benzène

Le Benzène est un composé organique de formule brute C_6H_6 (Voir Figure III-3), également noté Ph-H, ϕ -H, ou encore ϕ -H. Il appartient à la famille des hydrocarbures aromatiques monocycliques, car le cycle formé par les six atomes de carbone est plan et comporte six électrons délocalisés. Dans les conditions usuelles, le benzène est un liquide incolore, d'odeur caractéristique, volatil, très inflammable et cancérigène.

C'est un précurseur important pour la synthèse de nombreux composés organiques : matières plastiques, caoutchoucs, solvants, plastifiants, détergents, parfums, colorants, additifs alimentaires, médicaments, pesticides, explosifs, etc. Il est également utilisé comme solvant dans différentes industries, et comme additif antidétonant dans l'essence. Il est produit par l'industrie pétrochimique essentiellement par reformage catalytique, hydrodésalkylation du toluène et vapocraquage.

Etat physique : Liquide

Formule : C_6H_6

Masse molaire : 78,11 g/mol

Point d'ébullition : 80,1 °C

Masse volumique : 876 kg/m³

Nom IUPAC : Benzène

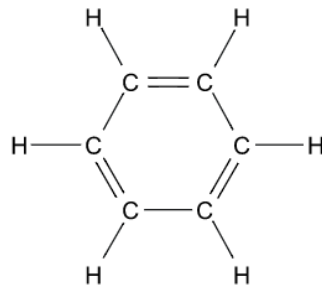


Figure III-3: Formule chimique de Benzène.

C) Anisole (Acros, 99%)

L'Anisole ou méthoxybenzène est un composé de formule C₆H₅OCH₃ (Voir Figure III-4). C'est l'ether-oxyde méthylé du phénol. Elle se présente sous la forme d'un liquide incolore, à l'odeur proche de l'anis.

Etat physique : Liquide

Formule : C₇H₈O

Masse volumique : 995 kg/m³

Point d'ébullition : 153,8 °C

Masse molaire : 108,14 g/mol

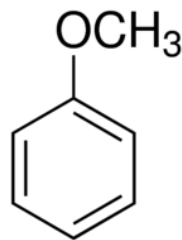


Figure III-4: Formule chimique de l'Anisole.

III-3 L'essai de traction

Des essais de traction uni-axiale à température ambiante ont été réalisés avec une machine universelle Zwick- Roller d'une capacité de 25kN, munie d'un système de contrôle de la vitesse d'essai (Figure III-5).

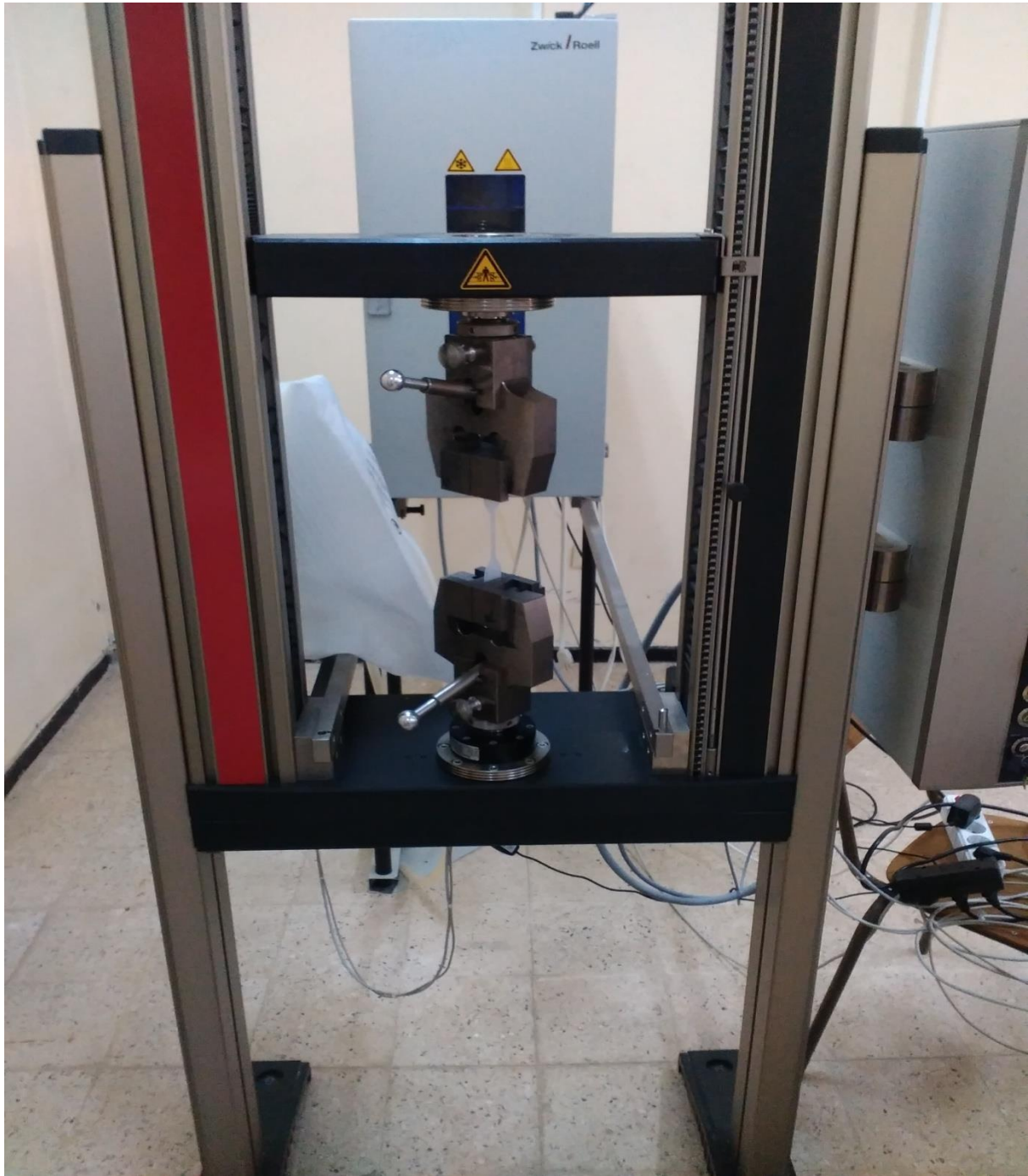


Figure III-5: Photo de la machine de traction à l'université de Sidi Bel Abbés.

Cette machine est équipée d'une enceinte thermique pour étudier l'effet de la variation de température. Un vidéo-extensomètre a été utilisée pour mesurer la variation de la déformation au cours de l'essai de traction. Tous les essais ont été réalisés avec une vitesse de 5 mm/min. Des éprouvettes de forme altère en polypropylène et polypropylène+talc avec différentes proportions du renfort (5, 40 et 50%) ont été réalisées par injection pour assurer une bonne dispersion du talc dans le polypropylène. Les essais de traction ont été réalisés selon la norme

NF EN ISO 527. Les dimensions des éprouvettes sont présentées dans la **Figure III-6**.

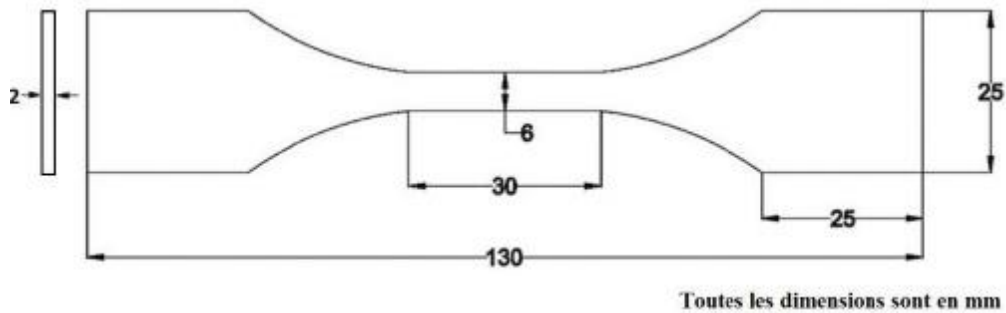


Figure III-6: Géométrie de l'éprouvette de l'essai de traction (toutes les dimensions en mm).

Cet essai pour analyser la dégradation des propriétés mécaniques tels que le module d'élasticité, la contrainte à la rupture et la déformation à la rupture ont été déduites des courbes contraintes-déformations du polypropylène pur et du micro-composite (polypropylène+talc) après l'immersion dans ces solutions chimiques.

III-4 Résultats et discussion

III-4-1 Polypropylène pur (0%talc)

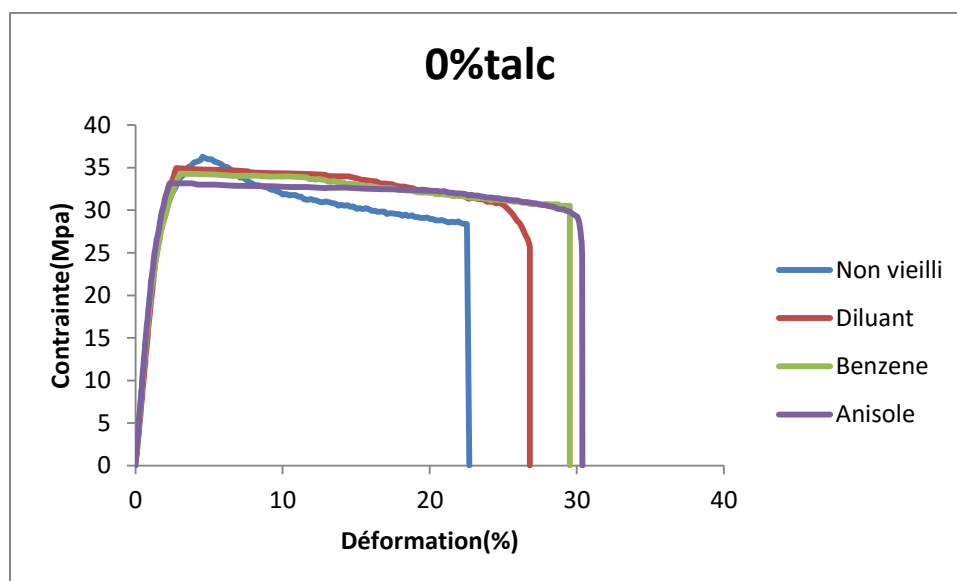


Figure III-7: Courbe Contrainte-déformation du polypropylène pur après l'immersion à différents solvants.

La **Figure III-7** présente les courbes contrainte-déformation à température ambiante du polypropylène pur à différents solvants telles que Diluant, Benzène, l'Anisole. Nous avons également présenté la courbe du polypropylène Non vieilli comme référence. A partir de cette figure, nous pouvons voir que l'immersion du polypropylène pur dans ces solvants a des

influences significatives sur les propriétés mécaniques. Nous pouvons confirmer que toutes ces propriétés sont affectées par l'immersion dans les solvants.

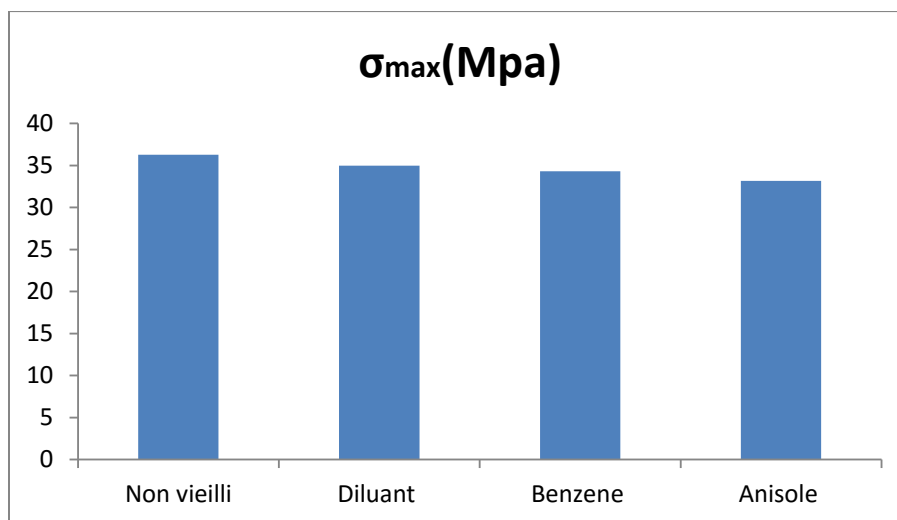


Figure III-8 : Contrainte ultime du polypropylène pur à différentes solvants.

D'autre part, et selon les résultats de la **Figure III-8**, l'immersion dans ces solvants réduit la contrainte ultime du polypropylène. La réduction de la contrainte ultime par ces solvants est principalement due à l'effet efficace de ces solutions chimiques sur le polypropylène. La contrainte ultime du polypropylène Non vieilli est d'environ 36,5 Mpa, cette valeur est réduite à 33 MPa.

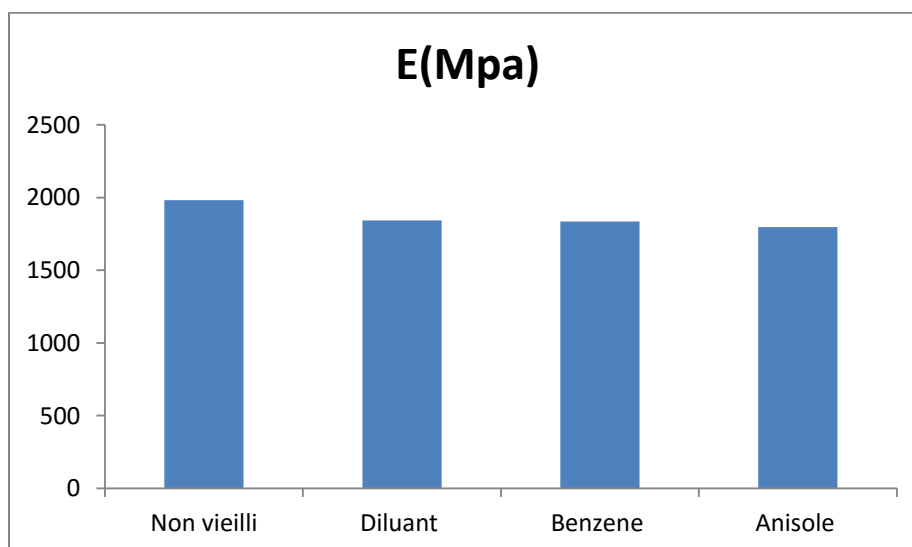


Figure III-9 : Module de Young du polypropylène pur à différentes solvants.

La **Figure III-9** présente la variation de module de Young du polypropylène pur à différentes solvants. Ce module est réduit après l'immersion du polypropylène dans ces solutions chimiques. Le module de Young du polypropylène Non vieilli est d'environ 1980 Mpa, cette valeur est réduite à 1790 MPa. Ce qui confirme que la rigidité du PP est réduite par

l'immersion dans ces solutions chimiques.

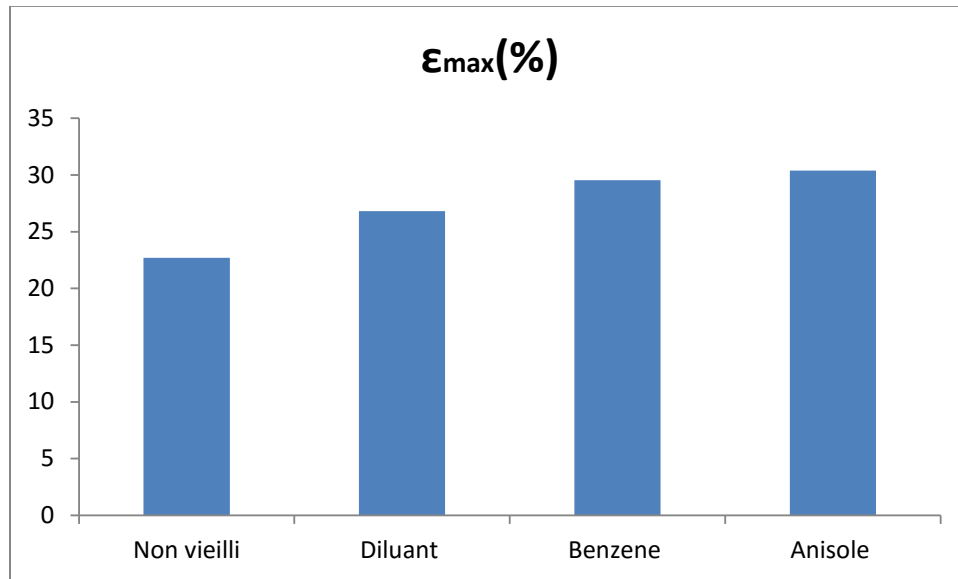


Figure III-10: déformation ultime du polypropylène pur à différentes solvants.

D'après la **Figure III-10** on remarque que la déformation ultime est fortement augmentée par la présence différents solvants. Par exemple, la déformation ultime du polypropylène pur Non vieilli est d'environ 22,7%, et après l'immersion dans l'Anisole cette propriété augmente à 30%. Nous pouvons conclure que la plasticité du polymère est significativement augmentée par l'immersion dans ces solutions chimiques.

On peut constater une dégradation importante des propriétés mécaniques du polymère après immersion dans ces solvants. En effet, le polymère devient moins résistant et plus plastique après immersion. Le polypropylène pur a tendance à perdre complètement sa rigidité lorsqu'il est immergé dans l'Anisole.

III-4-2 Polypropylène+5%talc

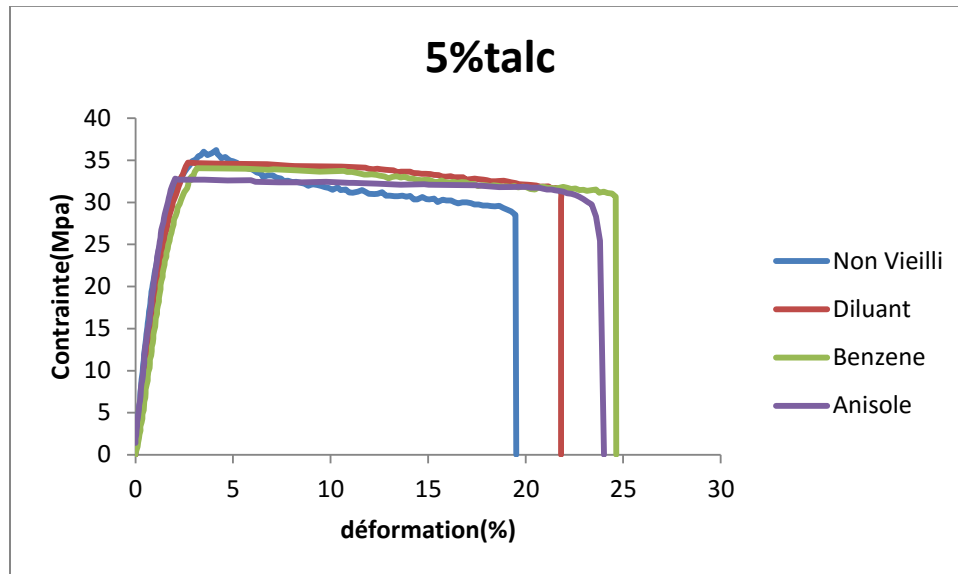


Figure III-11: Courbe Contrainte-déformation du polypropylène+5% de talc à différents solvants.

La **Figure III-11**, présente les courbes contraintes-déformations pour le polypropylène+5% de talc après immersion dans différents solvants. Le taux d'augmentation de la déformation ultime est faible après l'immersion dans ces solvants, Alors qu'il est plus important après l'immersion dans le Benzène, de l'ordre 5%, et 6% après l'immersion dans l'Anisole. Nous pouvons confirmer que l'ajout de talc a donné une résistance contre la dégradation des propriétés mécaniques par les solutions chimiques.

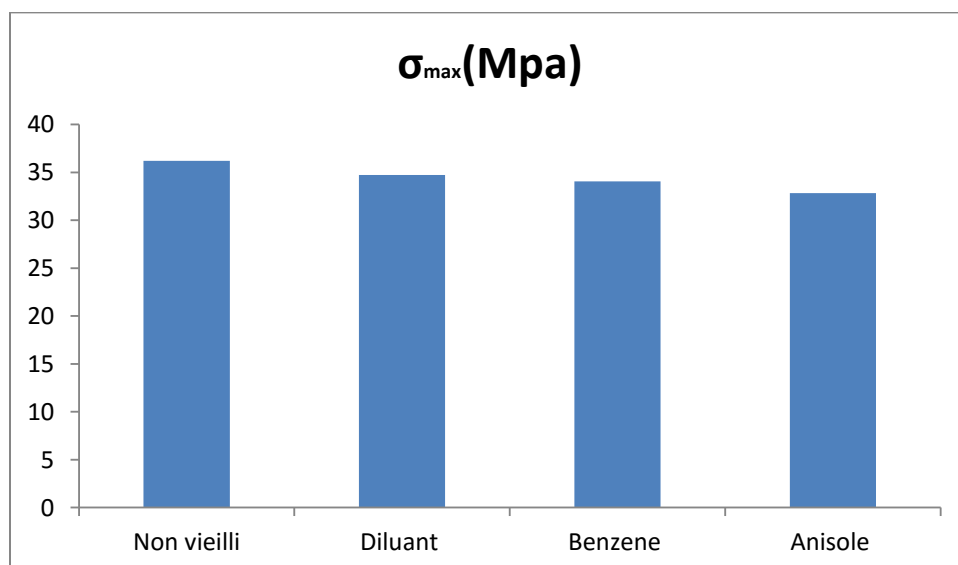


Figure III-12 : Contrainte maximale du polypropylène+5% de talc à différentes solvants.

Concernant la contrainte de rupture (**Figure III-12**), on remarque aussi une réduction de cette propriété lorsque le composite polypropylène+5% talc est immergé dans le Diluant, Benzène, l'Anisole mais cette réduction est assez faible parce que l'immersion dans ces solvants n'a pas un effet sensible sur la contrainte à la rupture du composite polypropylène+5% talc.

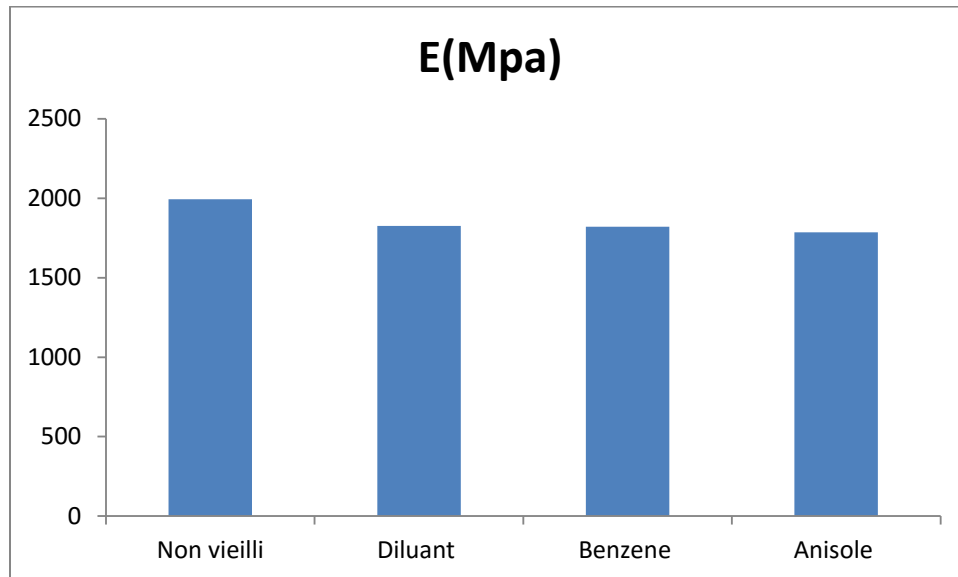


Figure III-13 : Module de Young du polypropylène+5% de talc à différentes solvants.

La **Figure III-13** illustre la variation du module de Young du composite polypropylène+5% de talc à différentes solvants. On remarque que le module d'élasticité décroît lorsque le composite est immergé dans un milieu chimique tel que le Diluant, Benzène, l'Anisole, donc la rigidité du composite est réduite à la présence 5% de talc.

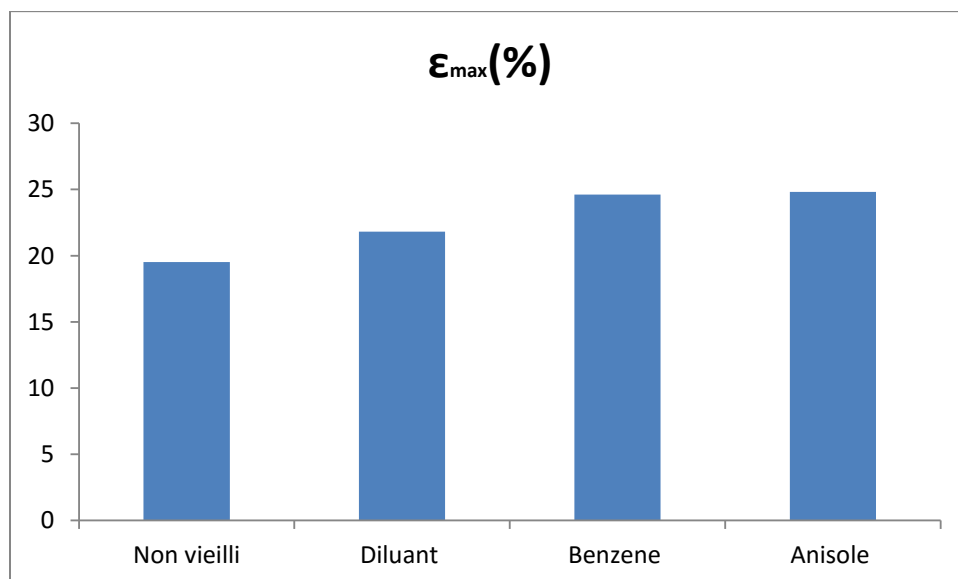


Figure III-14 : déformation maximale du polypropylène+5% de talc à différentes solvants.

Nous avons présenté dans la **Figure III-14** la variation de la déformation ultime du composite polypropylène+5% de talc après l'immersion dans le Diluant, Benzène, l'Anisole. La déformation ultime du composite polypropylène+5% de talc Non vieilli est 19,5%, cette valeur augmente à 21,8% après l'immersion dans le Diluant, à 24,6% après l'immersion dans le Benzène, 24,8% après l'immersion dans l'Anisole. et la plasticité du composite polypropylène+5% de talc continue son augmentation à la présence des solutions chimiques et le renfort ajouté tel que le talc.

On peut donc affirmer que la faible teneur en talc dans ce cas (5%) est la cause de l'influence non sensible de l'immersion dans ces solutions chimiques comparé au cas du PP pur.

III-4-3 Polypropylène+40%talc

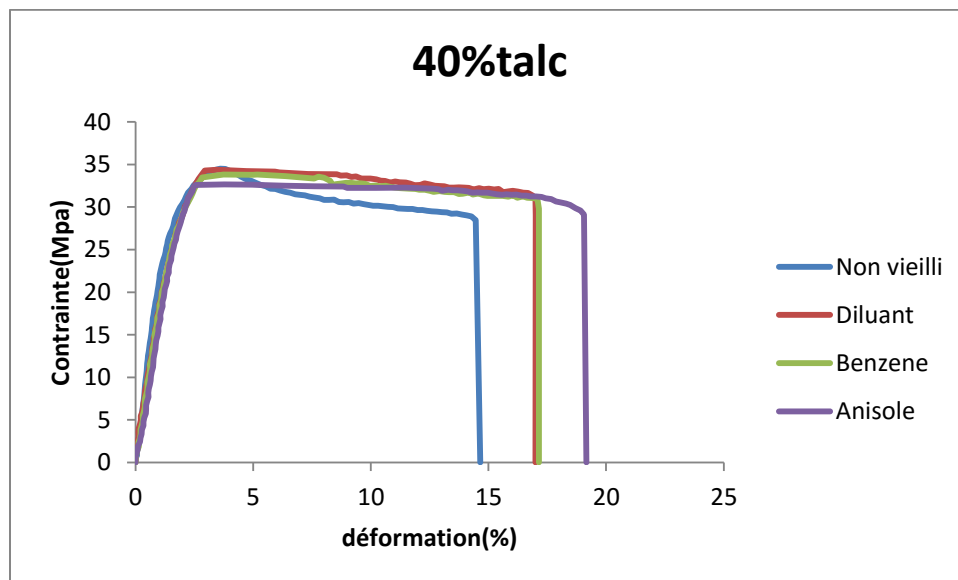


Figure III-15 : Courbe Contrainte-déformation du polypropylène+40% de talc à différents solvants.

En augmentant la teneur en talc à 40% (**Figure III-15**), on remarque une augmentation importante de la déformation ultime presque 2,5% après l'immersion dans le diluant et le benzène, et de 4% après l'immersion dans l'Anisole,

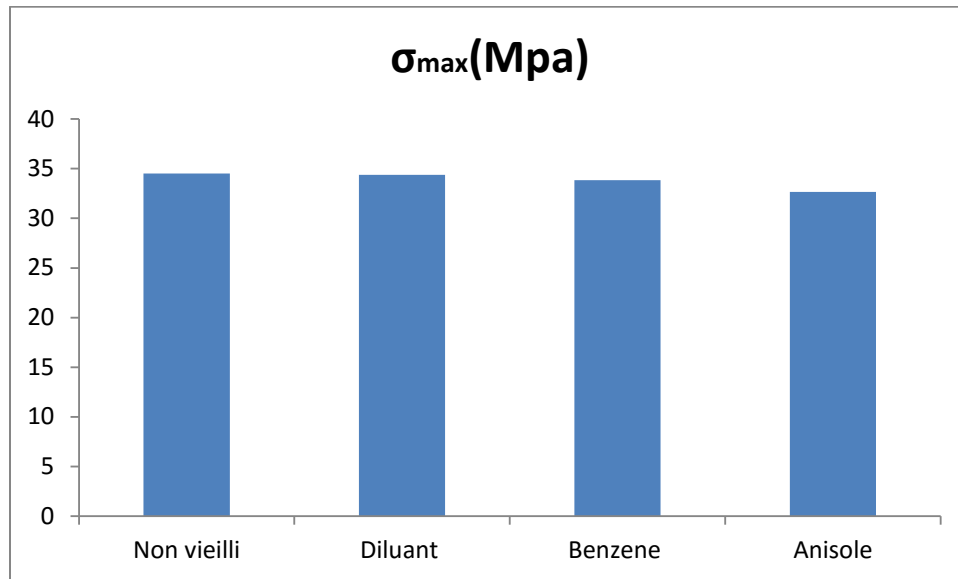


Figure III-16: Contrainte maximale du polypropylène+40% de talc à différentes solvants.

La **Figure III-16**, présente Contrainte maximale du polypropylène+40% de talc après l'immersion à différents solvants. On remarque un faible taux réduction de la contrainte de rupture, alors qu'il est plus important dont le cas d'augmentations la teneur en talc à 40%.

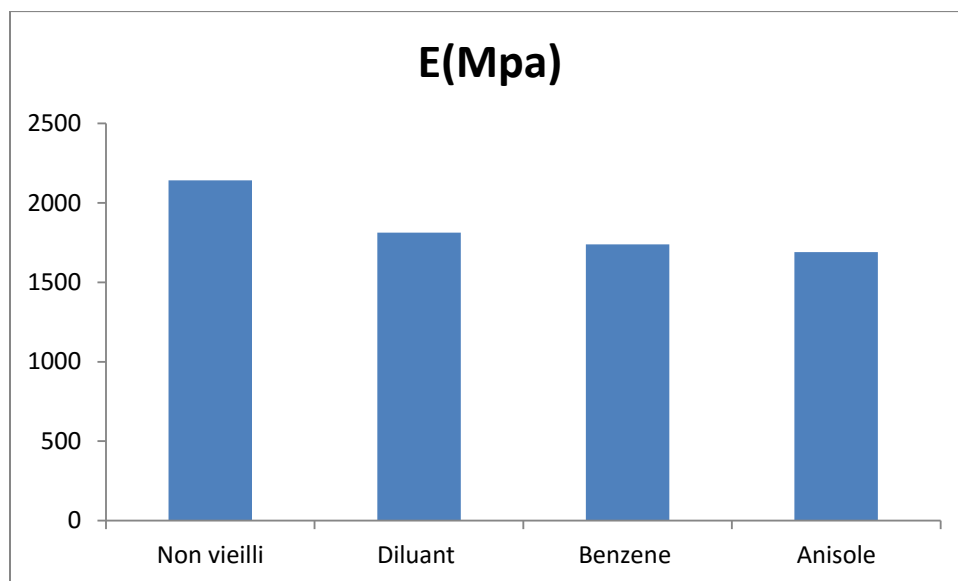


Figure III-17 : Module de Young du polypropylène+40% de talc à différentes solvants.

Nous avons présenté dans la **Figure III-17** la variation du module de Young du composite polypropylène+40% de talc pour différentes solvants. On remarque une décroissance lorsque le composite est immergé dans le Diluant, Benzène, l'Anisole, Cette réduction confirme que la rigidité est réduit du polypropylène à la présence de 40% de talc.

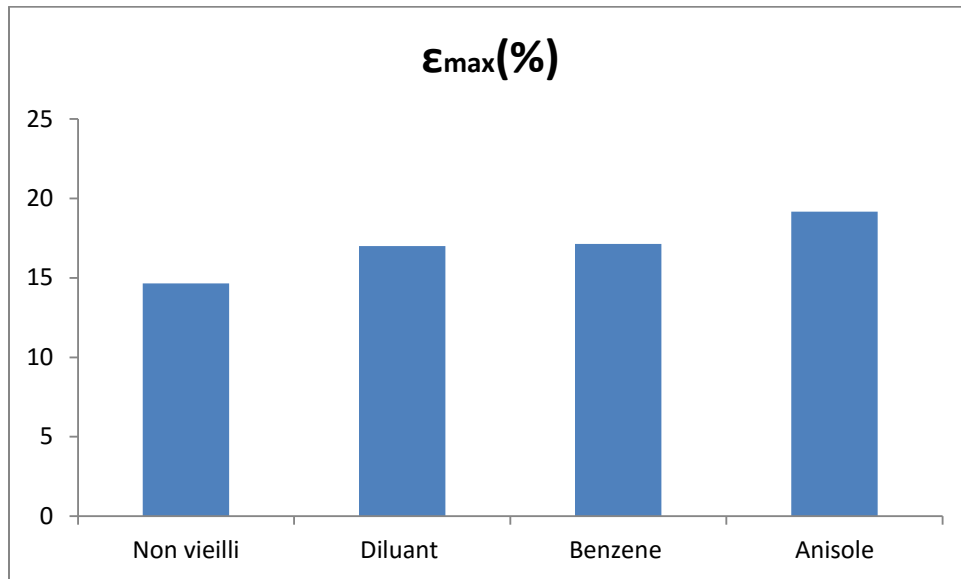


Figure III-18 : déformation maximale du polypropylène+40% de talc à différentes solvants.

Concernant la contrainte de rupture (Figure III-18), on observe une faible augmentation de cette propriété du polypropylène+40% de talc après l’immersion à différents solvants. On peut donc affirmer que la plasticité du composite reste augmenter après l’immersion dans un milieu chimique tel que le Diluant, Benzène, l’Anisole et à la présence de talc.

Ainsi, la présence de «40%» de talc donne une résistance importante contre ces solvants, On peut donc constater que l’augmentation du pourcentage de talc réduit la dégradation des propriétés mécaniques du polypropylène après l’immersion dans les solutions chimiques.

III-4-4 Polypropylène+50%talc

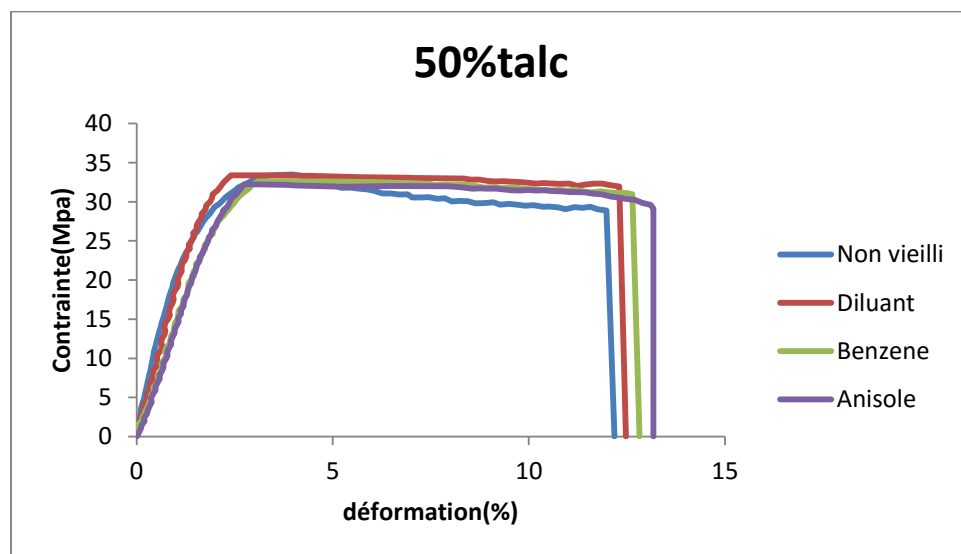


Figure III-19 : Courbe Contrainte-déformation du polypropylène+50% de talc à différentes solvants.

Pour une teneur en talc de 50%, on remarque sur la **Figure III-19** on remarque que la dégradation des propriétés mécaniques est presque stoppée avec 50% de talc puisque la déformation ultime n'augmente que de 0,29% après immersion dans Diluant, et n'augmente que de 1% après immersion dans le Benzène, et l'Anisole.

Ainsi, on peut dire que le vieillissement du composite polypropylène+50%talc dans ces solvants peut être limité est presque stoppée lorsque les deux proportions de la matrice et du renfort sont équilibrées.

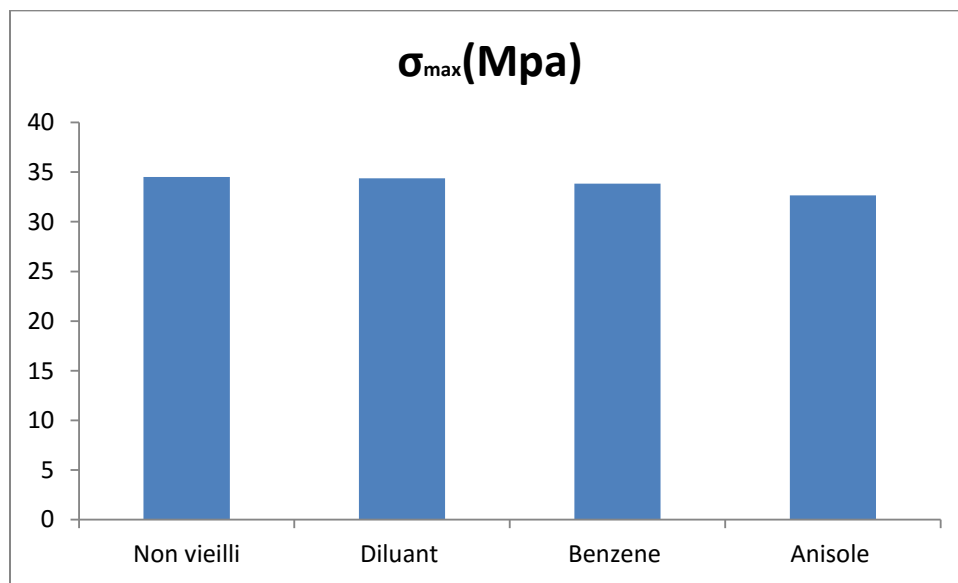


Figure III-20 : Contrainte maximale du polypropylène+50% de talc à différentes solvants.

La **Figure III-20**, présente Contrainte maximale du polypropylène+50% de talc après l'immersion à différents solvants, on observe une réduction de cette propriété après immersion, mais cette réduction est assez faible. Ainsi, on peut affirmer que l'immersion dans ces solvants n'a pas un effet sensible sur la contrainte à la rupture du composite polypropylène+50% talc.

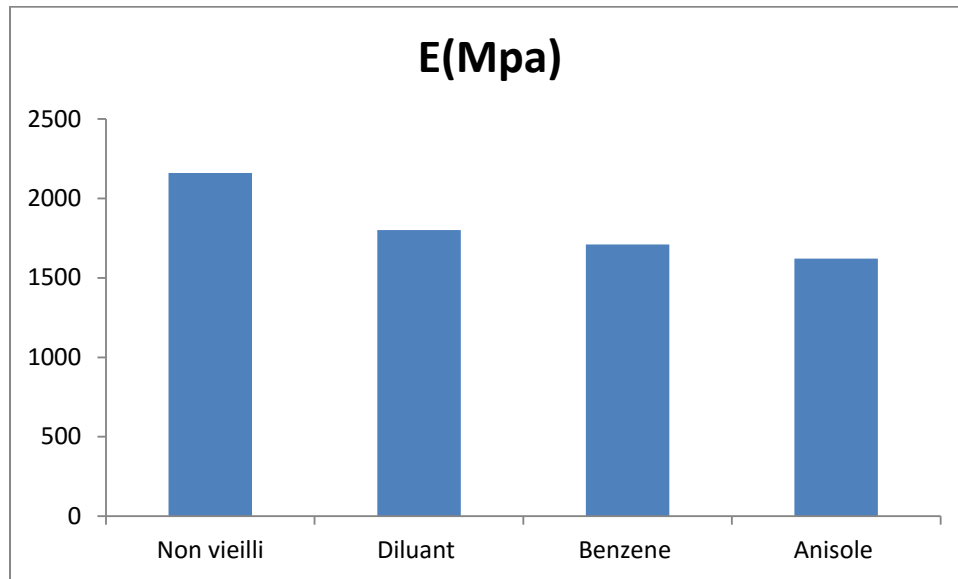


Figure III-21 : Module de Young du polypropylène+50% de talc à différents solvants.

La **Figure III-21** illustre la variation du module de Young du composite polypropylène+50% de talc pour différents solvants. On remarque que cette propriété reste réduite à taux faible, Ce qui confirme que la présence 50% de talc réduit la rigidité du composite après l'immersion.

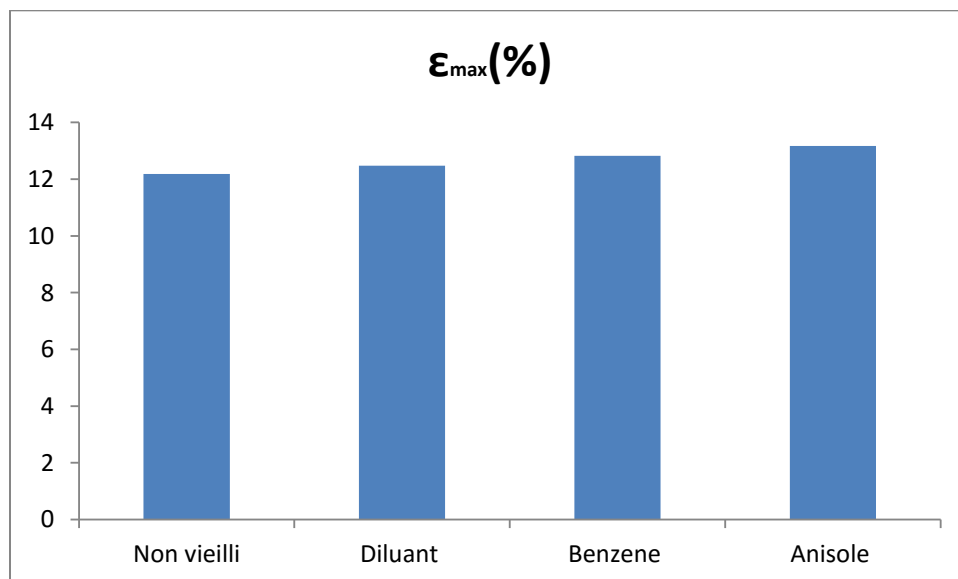


Figure III-22 : déformation maximale du polypropylène+50% de talc à différentes solvants.

D'après la **Figure III-22**, on remarque aussi une faible augmentation de la déformation ultime du polypropylène+50% de talc après l'immersion à différents solvants. Nous pouvons conclure que la plasticité du composite polypropylène+50%talc est presque limitée après l'immersion dans ces solutions chimiques.

Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre que les propriétés mécaniques du polypropylène se dégradent dans des solutions chimiques telles que, ou le Diluant, le Benzène, et l'Anisole. La rigidité diminue de ce polymère et sa plasticité augmente dans ces produits chimiques. La présence de particules de talc atténue cette dégradation dans la mesure où elle réduit considérablement le taux d'augmentation de la plasticité après immersion dans ces produits chimiques. Cependant, la rigidité des matériaux diminue après immersion même en présence des particules de talc. L'augmentation de la teneur de talc s'accompagne d'une légère réduction de la rigidité lorsque le composite est immergé dans le Diluant, le Benzène, ou l'Anisole.

Chapitre IV :

Distribution de la micro-dureté du micro-composite polypropylène/talc vieilli dans différents solvants

IV-1 Introduction

Si la notion de dureté est l'une des plus intuitives, sa mesure correspond en pratique à celle de la résistance à la pénétration locale du matériau considéré. La dureté est alors une propriété physique complexe et difficile à interpréter, qui dépend non seulement des caractéristiques de ce matériau, mais aussi de la nature et de la forme du pénétrateur et du mode de pénétration. Les essais habituels de dureté sont simples, rapides, et généralement non destructifs, ils offrent donc un moyen très commode, et très utilisé dans les ateliers, pour vérifier l'évolution des propriétés d'une pièce métallique. La dureté permet d'apprécier, dans une certaine mesure, la résistance mécanique, la résistance à l'abrasion, la conservation du poli, la difficulté d'usinage, etc. Elle permet d'apprécier la résistance des corps fragiles (carbures, composés intermétalliques, etc.) [103].

Enfin, la mise au point des méthodes de micro-dureté permet de résoudre de nombreux problèmes : mesure de la dureté des couches minces ou superficielles, exploration d'alliages à phases multiples, évaluation de l'écrouissage local, etc.

De très nombreuses méthodes d'évaluation de la dureté ont été proposées. Les plus courantes et les plus familières consistent à mesurer la résistance à la pénétration, mais les essais par rayage, par rebondissement ou par oscillations de pendules peuvent offrir des possibilités intéressantes dans certains cas.

Des précautions opératoires nécessaires de l'essai Vickers tel que :

- Les empreintes étant petites, les irrégularités de la surface prennent une importance plus grande encore que dans les essais précédents, particulièrement pour les fortes duretés et les faibles charges aussi parfait.
- La distance entre le centre d'une empreinte et le bord de la pièce ou les côtes d'une autre empreinte ne doit pas être inférieure à 2,5 fois la diagonale. L'épaisseur de la pièce doit être supérieure à 1,5 fois la diagonale de l'empreinte.
- La pièce doit reposer sur le support de façon régulière et uniforme.
- L'état du diamant doit être fréquemment vérifié [104].

Cette méthode permet de se libérer de la dispersion et de l'imprécision des déterminations des duretés des matériaux rencontrés avec les mesures classiques de dureté. Elle a le même principe de la méthode statique, mais avec une charge appliquée à l'indenteur inférieur à (1kg), et la taille de l'empreinte laissée par la pointe sur la surface peut varier de quelques centaines de micromètres. Elle permet de résoudre de nombreux problèmes tels que: la

mesure de la dureté des couches minces, évaluation de l'écrouissage local, exploration d'alliages à phases multiples, etc. [105,106].

Des phénomènes influençant les mesures des micro-duretés nécessitent certaines précautions opératoires tels que :

- L'empreinte doit être suffisamment nette pour permettre une lecture précise, ce qui exige un bon état de surface de la pièce testée.
- La légère croissance de dureté jusqu'à la charge de 1kg, montre la nécessité de spécifier la charge sous laquelle la mesure a été fait pour obtenir des résultats comparables.
- Prendre en considération la charge maximale à appliquer de manière que la dureté du métal support n'intervienne pas dans les mesures [107].

Dans ce chapitre, Nous allons analyser expérimentalement la répartition de la micro-dureté dans un micro-composite PP/talc pour différentes teneurs en talc et après vieillissement dans trois solvants : l'Anisole, le Benzène, et un diluant utilisé pour la peinture(**Annexe**).

IV-2 L'essai de micro-dureté

Les tests de micro-dureté Vickers ont été effectués avec FM-ARS9000 (Fully-Automatic Microhardness Testing System, Ltd., Tokyo, Japon) (**voir Figure IV-1**).



Figure IV-1: Photo de l'appareil de mesure de la micro-dureté à l'université de Mascara.

Les tests de micro-dureté ont été réalisés à l'université de Mascara. La charge appliquée est de 300g pendant 10s et une moyenne de cinq lectures par échantillon (voir **Figure IV-2**).

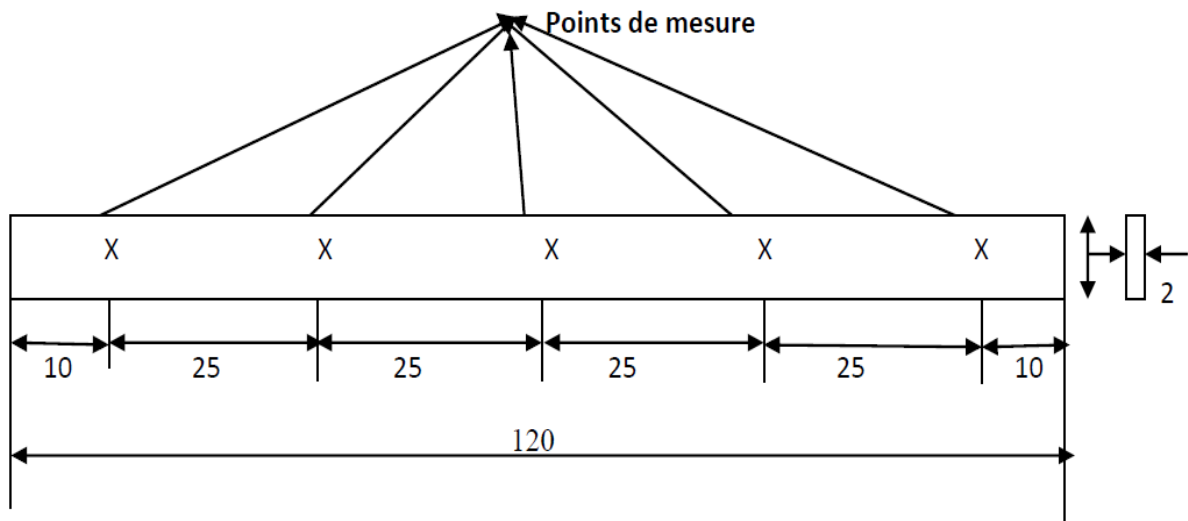


Figure IV-2: Géométrie de l'éprouvette de l'essai de micro-dureté (toutes les dimensions en mm).

Le test consiste à imprimer dans l'éprouvette un pénétrateur en forme de pyramide droite, à base à base carrée sous une charge de 300g, et à mesurer la diagonale « d » de l'empreinte laissée sur la surface après enlèvement de la charge (Voir **Figure IV-3**).

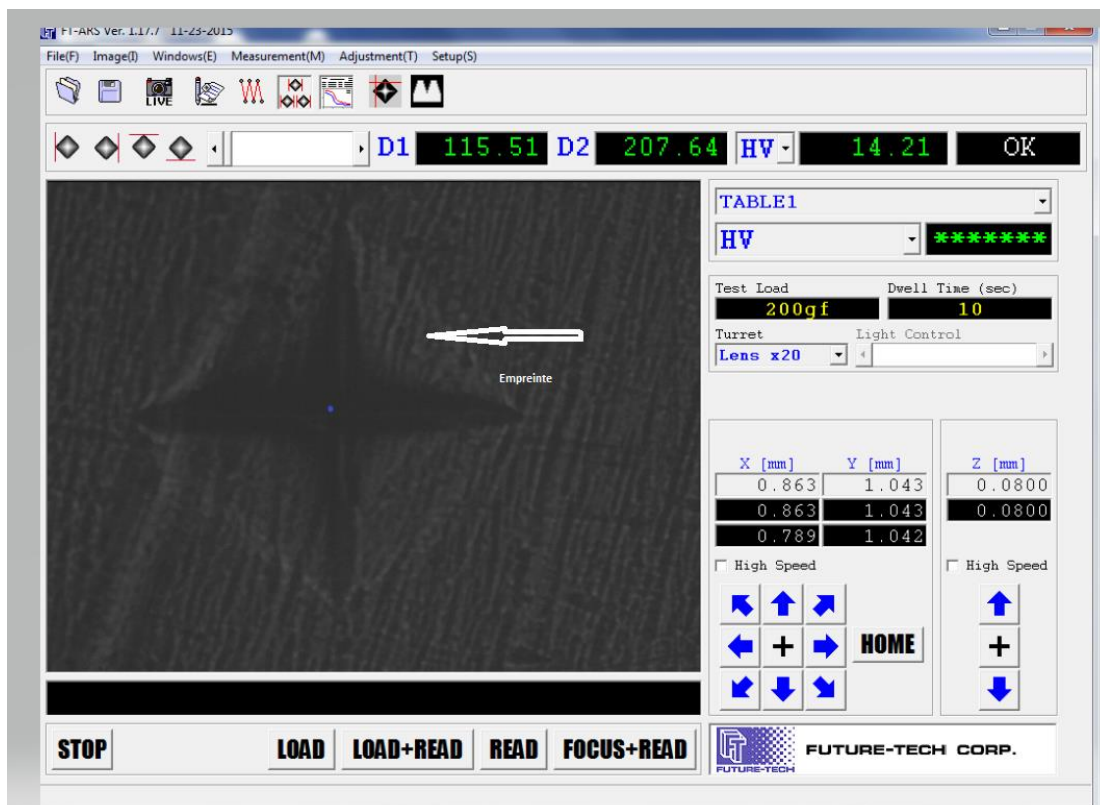


Figure IV-3: Image de l'empreinte laissée par le pénétrateur.

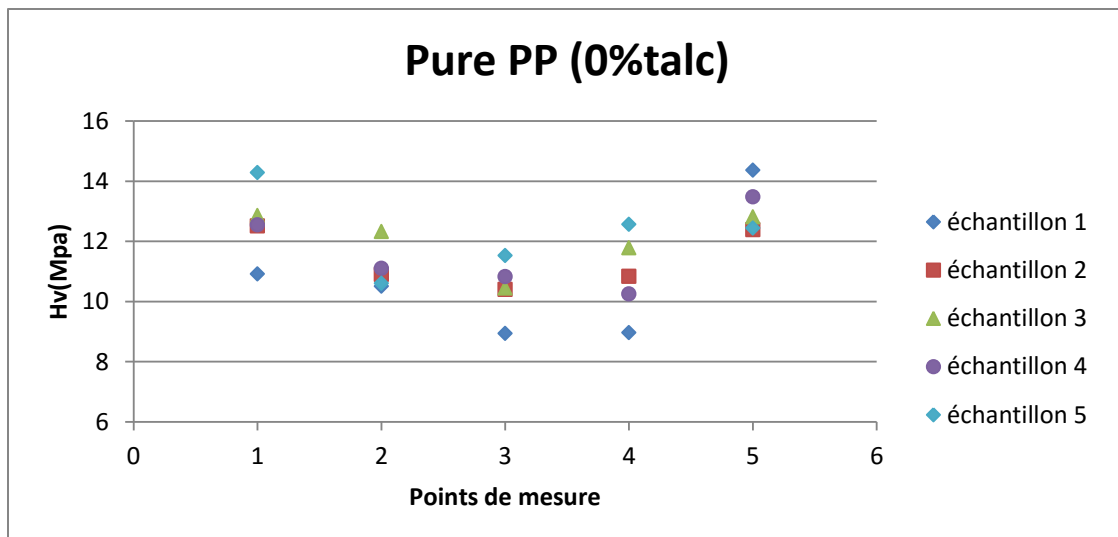
L'appareil est connecté à un logiciel qui donne directement la valeur de la micro dureté. Le micro dureté a été mesuré dans différentes positions de l'échantillon en polypropylène+talc avec différentes concentration en talc (0%, 5%, 40% et 50%). Les essais de micro-dureté ont été réalisés sur des éprouvettes en PP+talc sec et après immersion dans le Diluant, le Benzène et l'Anisole pendant 60 min.

IV-3 Résultats et discussion

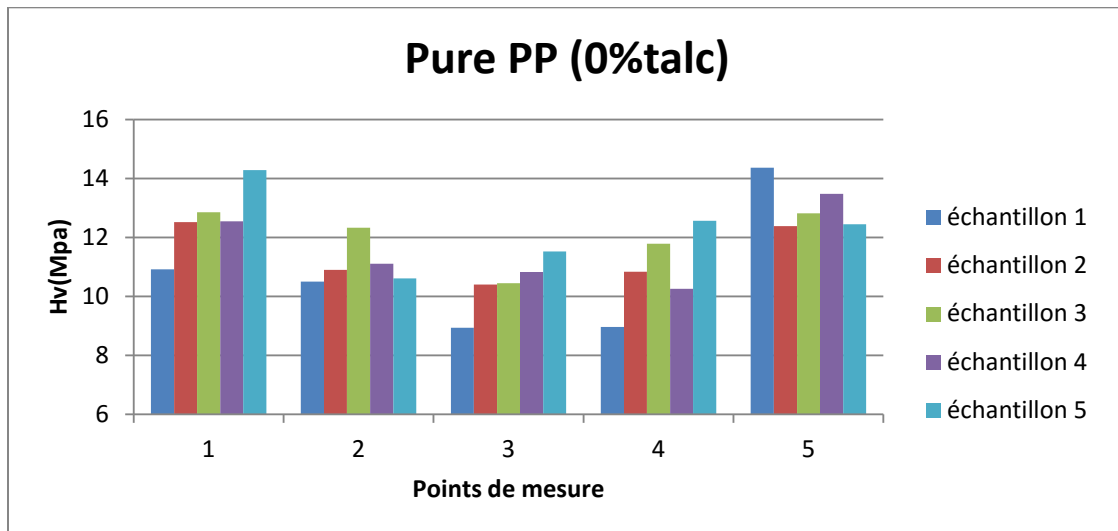
IV-3-1 Polypropylène+talc Non vieilli

IV-3-1-1 Polypropylène Pur (0%talc)

Des essais de micro-dureté Vickers ont été réalisés sur un échantillon plat de PP pur de dimensions 120x10x2 mm. L'essai a été effectué sur cinq points de cette éprouvette, et a été répété cinq fois (5 éprouvettes) ; les résultats sont présentés sur la **Figure IV-4**.



a)



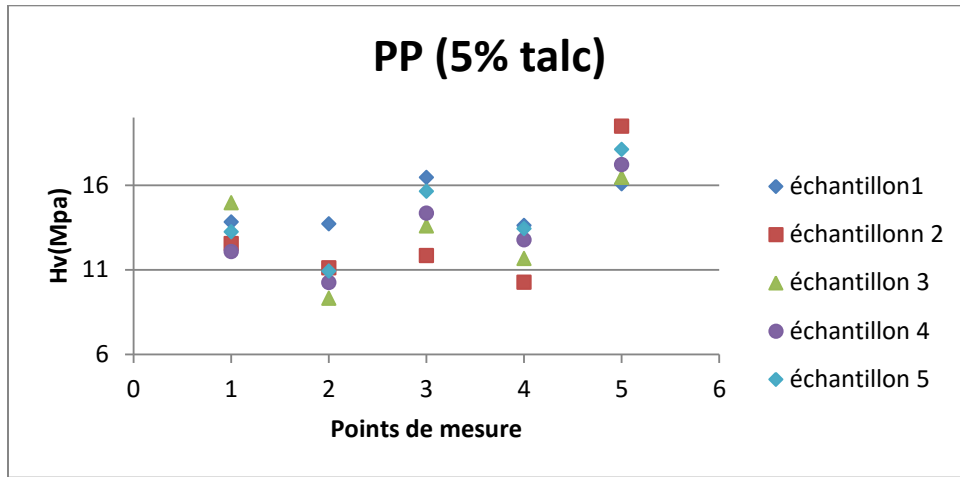
b)

Figure IV-4: Distribution de la micro-dureté dans le PP pur a) Présentation avec nuages de points b) présentation sur histogrammes.

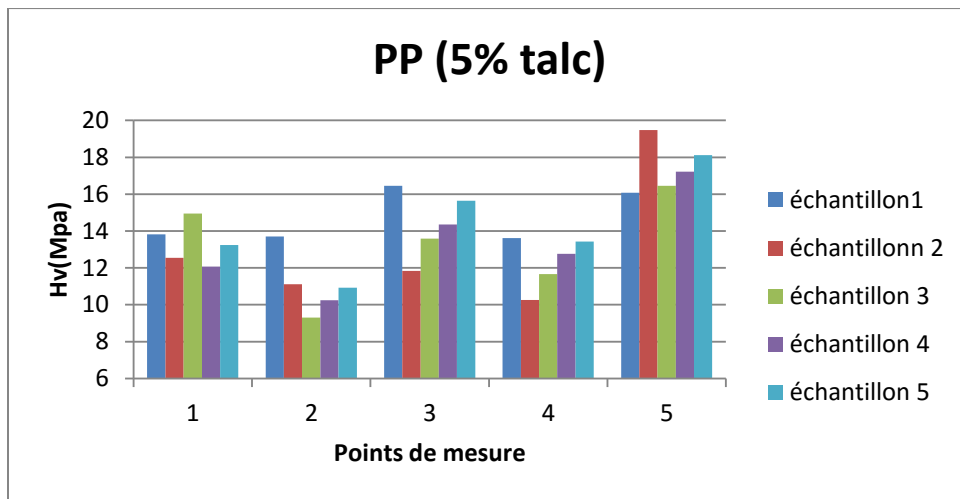
Sur la **Figure IV-4**, on peut constater la dispersion des résultats des deux tests, cette dispersion est plus importante pour le premier point de l'éprouvette. La valeur maximale de la dureté est de 14,1 et la valeur minimale de 8,94. Ce qui donne une moyenne entre les valeurs extrêmes de 12,52. La dispersion de la micro-dureté peut s'expliquer par les défauts présents dans le matériau après le moulage par injection. En effet, les différences de température après le moulage par injection peuvent donner lieu à des microcavités qui entraînent localement une baisse de la micro-dureté. Un durcissement local peut également survenir suite au moulage par injection, ce qui donne lieu à des augmentations de la micro-dureté.

IV-3-1-2 Polypropylène+5%talc

Le même essai de micro-dureté a été effectué sur des spécimens de PP+talc avec un renforcement de 5 % en poids. Le nombre d'essais réalisés est de 5, dont les résultats sont présentés dans la **Figure IV-5**.



a)



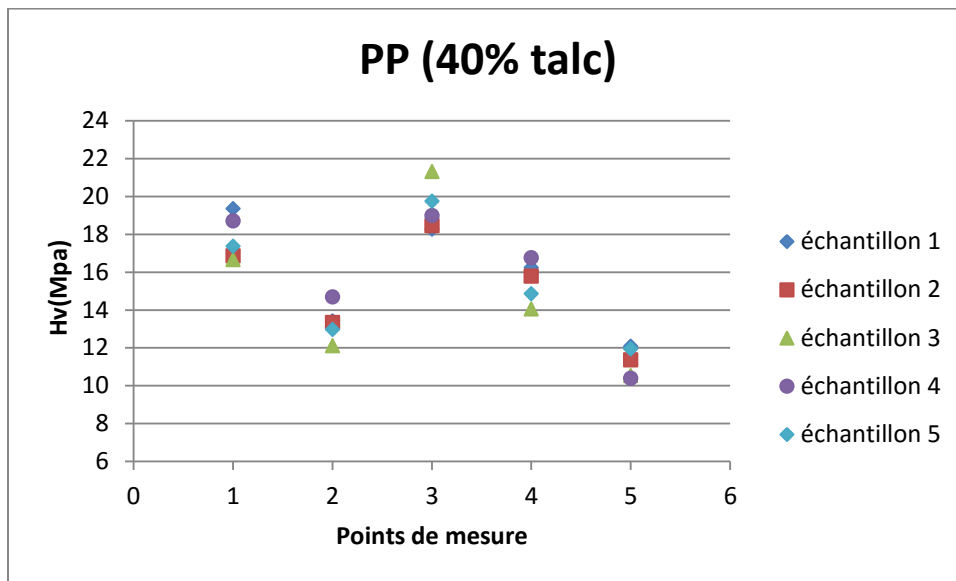
b)

Figure IV-5: Distribution de la micro-dureté dans le PP+5% en poids de talc a) Présentation avec nuages de points b) présentation sur histogrammes.

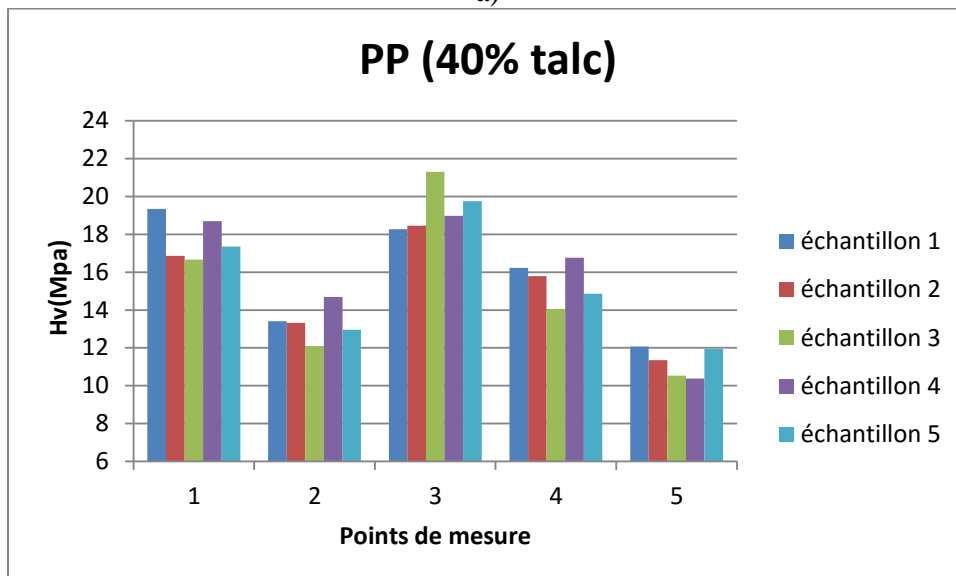
D'après la **Figure IV-5**, on peut voir sur ces deux figures que la dispersion des valeurs de micro-dureté est plus importante entre les différents points de mesure par rapport au PP pur.

On peut conclure que pour le PP+5% en poids de talc, il est très difficile de caractériser la dureté du micro composite à l'échelle micrométrique ; il est donc impératif de passer à l'échelle nanométrique pour mesurer la dureté. Une analyse stochastique est nécessaire pour analyser la dispersion de la micro-dureté entre la matrice (PP), le renfort (talc) et l'interface entre la matrice et le renfort.

IV-3-1-3 Polypropylène+40%talc



a)



b)

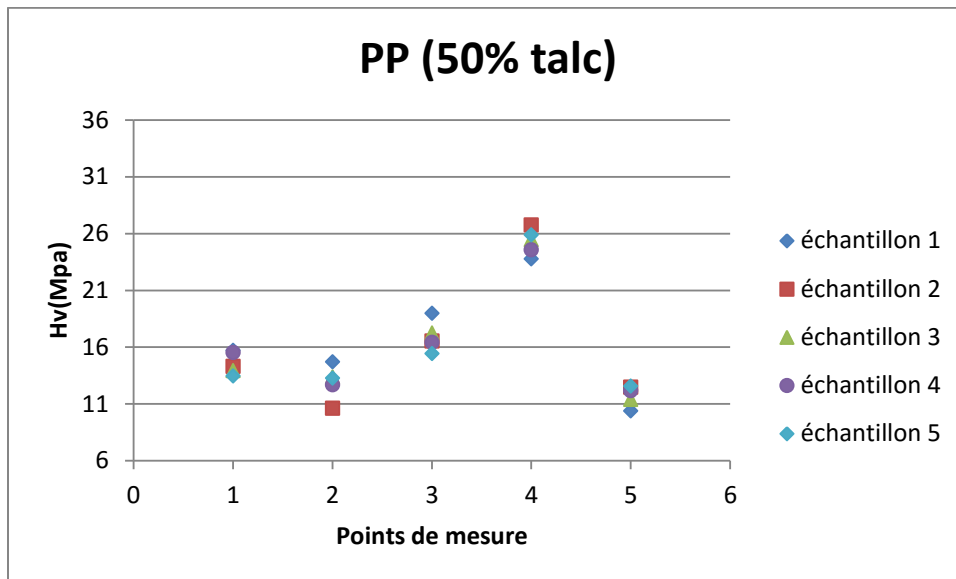
Figure IV-6 : Distribution de la micro-dureté dans le PP+40% en poids de talc a) Présentation avec nuages de points b) présentation sur histogrammes.

La **Figure IV-6** présente la distribution de la micro-dureté dans le PP+40% en poids de talc pour les différents échantillons et les différents points de chaque échantillon. Il est très clair sur cette figure que la dispersion de la micro-dureté entre les différents échantillons a diminuée par rapport aux cas du PP pur et du PP+5% en poids de talc, mais cette dispersion a augmenté entre différents points dans les mêmes échantillons. Il y a une grande différence entre la dureté du PP et du talc qui augmente la différence entre les différents points dans le même échantillon. Néanmoins, en général, nous remarquons une augmentation de la micro-dureté du PP+40 % en poids de talc par rapport au PP pur et au PP+5 % en poids de talc, ce

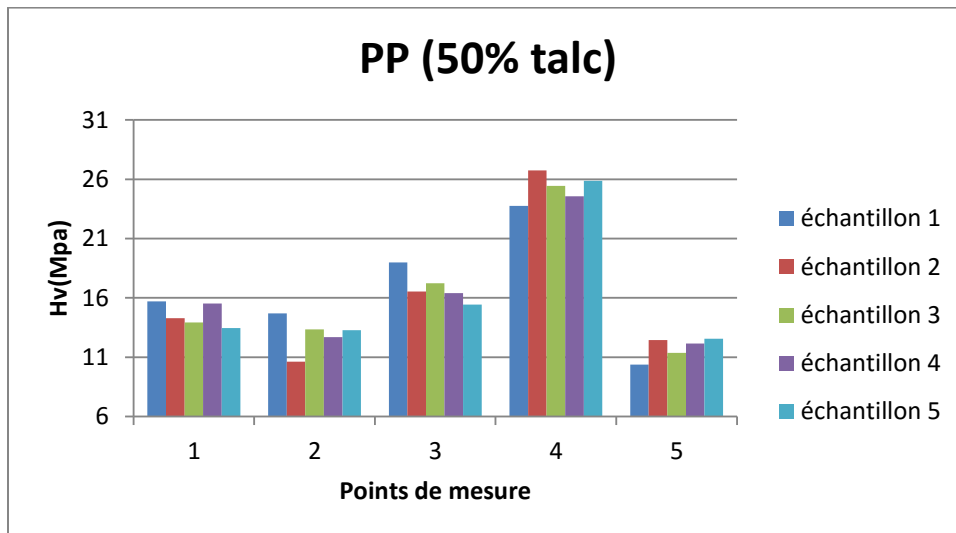
qui confirme que le talc améliore la rigidité de la matrice polymère. On constate que la micro-dureté peut être mesurée avec une bonne approximation pour cette teneur en talc (40 % en poids), mais la mesure à l'échelle nanométrique est plus fiable étant donné la taille des particules de talc (3 μm).

IV-3-1-4 Polypropylène+50%talc

Le protocole d'essai de dureté a également été réalisé sur cinq spécimens de PP fabriqués par moulage et renforcés avec 50 % en poids de talc (**Figure IV-7**).



a)



b)

Figure IV-7 : Distribution de la micro-dureté dans le PP+50% en poids de talc a) Présentation avec nuages de points b) présentation sur histogrammes.

D'après la **Figure IV-7**, Nous pouvons clairement voir que pour cette teneur en talc, les différences de micro-dureté entre les spécimens ne sont pas significatives. Ceci est essentiellement dû à l'homogénéité relative du matériau puisqu'il contient 50 % en poids de PP et 50 % en poids de talc.

Analyse statistique

Compte tenu de la grande dispersion des valeurs de micro-dureté du PP avec différentes teneurs en talc, nous avons jugé utile de compléter l'étude par une analyse statistique afin de mieux comprendre la distribution de cette propriété mécanique dans le micro composite. Dans cette analyse, nous présenterons l'évolution de la moyenne de la micro-dureté et de son écart-type pour chaque point des différentes éprouvettes, ainsi que la moyenne globale et l'écart-type des cinq éprouvettes pour chaque teneur en talc.

Moyenne : En mathématiques, la moyenne est un outil de calcul permettant de résumer une liste de valeurs numériques en un seul nombre réel, indépendamment de l'ordre dans lequel la liste est donnée. Par défaut, il s'agit de la moyenne arithmétique, qui se calcule comme la somme des termes de la liste, divisée par le nombre de termes. D'autres moyennes peuvent être plus adaptées selon les contextes.

La moyenne est un des premiers indicateurs statistiques pour une série de nombres. Lorsque ces nombres représentent une quantité partagée entre des individus, la moyenne exprime la valeur qu'aurait chacun si le partage était équitable.

Espérance : En théorie des probabilités, l'espérance mathématique d'une variable aléatoire réelle est, intuitivement, la valeur que l'on s'attend à trouver, en moyenne, si l'on répète un grand nombre de fois la même expérience aléatoire. Elle se note **E(X)** et se lit « **Espérance de X** ».

Elle correspond à une moyenne pondérée des valeurs que peut prendre cette variable. Dans le cas où celle-ci prend un nombre fini de valeurs, il s'agit d'une moyenne pondérée par les probabilités d'apparition de chaque valeur. Dans le cas où la variable aléatoire possède une densité de probabilité, l'espérance est la moyenne des valeurs pondérées par cette densité. De manière mathématiquement plus précise et plus générale, l'espérance d'une variable aléatoire est l'intégrale de cette variable selon la mesure de probabilité de l'espace probabilisé de départ.

La présentation intuitive de l'espérance exposée ci-dessus est la conséquence de la loi des grands nombres : l'espérance, si elle existe, est la limite presque-sûre de la moyenne des résultats au cours de plusieurs expériences, quand leur nombre augmente à l'infini.

L'espérance est une caractéristique importante d'une loi de probabilité : c'est un indicateur de position. Ainsi, une variable aléatoire est dite centrée si son espérance est nulle. Elle forme, avec la variance, indicateur de dispersion, l'ensemble des indicateurs qui sont presque systématiquement donnés quand est présentée une variable aléatoire.

L'espérance joue un rôle important dans un grand nombre de domaines, comme dans la théorie des jeux, la théorie de la décision, ou encore en théorie du signal et en statistique inférentielle où un estimateur est dit sans biais si son espérance est égale à la valeur du paramètre à estimer. La notion d'espérance est popularisée par Christian Huygens dans son *Traité du hasard* de 1656 sous le nom de « valeur de la chance ».

Variance : En statistique et en théorie des probabilités, la variance est une mesure de la dispersion des valeurs d'un échantillon ou d'une distribution de probabilité. Elle exprime la moyenne des carrés des écarts à la moyenne, aussi égale à la différence entre la moyenne des carrés des valeurs de la variable et le carré de la moyenne, selon le théorème de König-Huygens. Ainsi, plus l'écart à la moyenne est grand plus il est prépondérant dans le calcul total (voir la fonction carré) de la variance qui donnerait donc une bonne idée sur la dispersion des valeurs. La variance est toujours positive, et ne s'annule que si les valeurs sont toutes égales.

La variance est quadratique et invariante par translation. Elle peut être estimée à l'aide d'un échantillon et de la moyenne empirique ou de l'espérance si celle-ci est connue.

Pour rendre positifs les écarts entre X et son espérance $E(X)$, un autre outil plus facile à manipuler que la valeur absolue, est à notre disposition : la mise au carré. On ne va donc pas calculer la moyenne des écarts mais la moyenne des écarts au carré. C'est ce qu'on appelle la variance.

— La variance de la v.a.r. X est la quantité : $\text{Var}(X) = E [(X - E(X))^2]$

Ecart-type : En mathématiques, l'écart type (aussi orthographié écart-type) est une mesure de la dispersion des valeurs d'un échantillon statistique ou d'une distribution de probabilité. Il est défini comme la racine carrée de la variance ou, de manière équivalente, comme la moyenne quadratique des écarts par rapport à la moyenne. Il se note en général avec la lettre grecque σ (« sigma »), d'après l'appellation *standard deviation en anglais*. Il est homogène à la variable

mesurée. Les écarts types sont rencontrés dans tous les domaines où sont appliquées les probabilités et la statistique, en particulier dans le domaine des sondages, en physique, en biologie ou dans la finance. Ils permettent en général de synthétiser les résultats numériques d'une expérience répétée. Tant en probabilités qu'en statistique, il sert à l'expression d'autres notions importantes comme le coefficient de corrélation, le coefficient de variation ou la répartition optimale de Neyman.

Quand l'écart type d'une population est inconnu, sa valeur est approchée à l'aide d'estimateurs.

écart-type de X , notée σ_x est La racine carrée de $\text{Var}(X)$, $\sigma_x = \sqrt{\text{Var}(X)}$

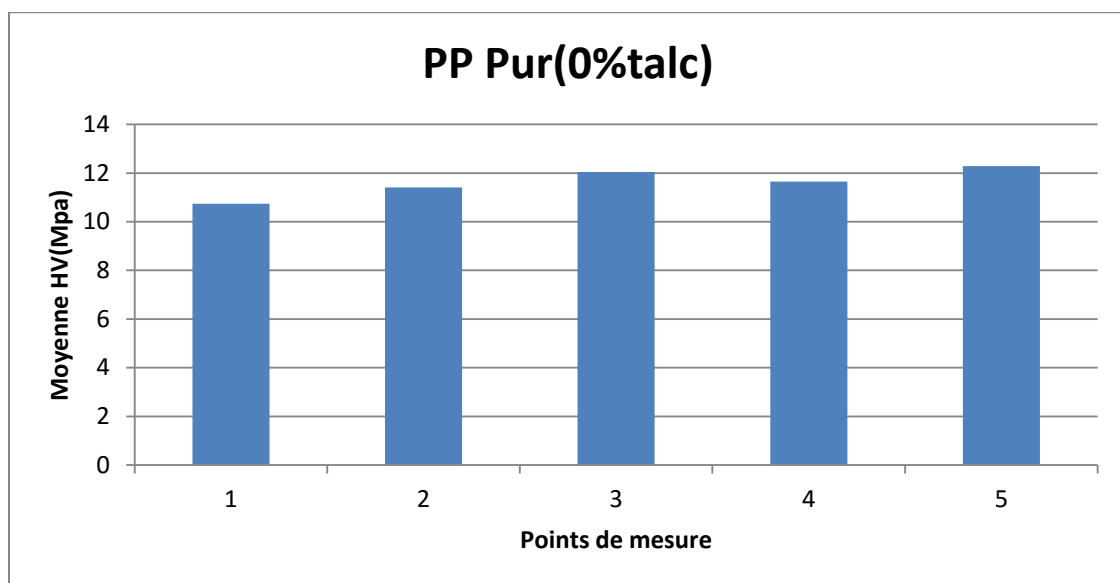


Figure IV-8 : Valeurs moyennes de micro-dureté en différents points sur des éprouvettes en PP pur.

La **Figure IV-8** montre la variation de la micro-dureté moyenne des différents points des cinq échantillons pour le PP pur (0 % en poids de talc). On peut observer que la valeur moyenne de la micro-dureté (HV) est proche de 12 MPa, qui est la valeur de référence donnée dans la littérature pour le PP pur [99]. L'exception est le point 1, où la micro-dureté moyenne est d'environ 10,6 MPa. Cette valeur relativement faible peut être attribuée aux micro-défauts qui se produisent après le moulage par injection. Globalement, on peut affirmer que la micro-dureté moyenne enregistrée est assez proche des valeurs de macro-dureté données dans la littérature pour le polypropylène.

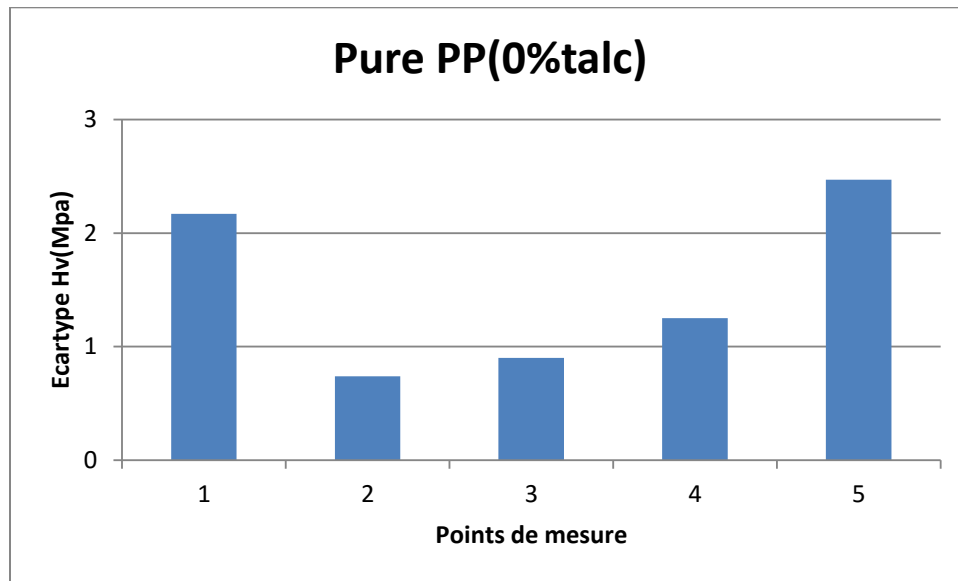


Figure IV-9: Écart-type de la micro-dureté en différents points sur des échantillons de PP pur.

La **Figure IV-9** montre la variation de l'écart-type de la micro-dureté pour les différents points de mesure de la micro-dureté sur les éprouvettes. On peut remarquer que l'écart-type est relativement faible au milieu des éprouvettes et relativement important aux extrémités des éprouvettes. Ceci s'explique par le fait que pendant le moulage par injection du PP pur, les défauts s'accumulent aux extrémités des éprouvettes en raison du retrait du polymère après refroidissement. Ce retrait crée des microcavités et un durcissement local à l'intérieur de l'éprouvette, ce qui entraîne une différence notable dans les valeurs de micro-dureté. A l'écart des zones de retrait (au milieu des échantillons), il y a moins de défauts et l'écart-type est donc plus faible.

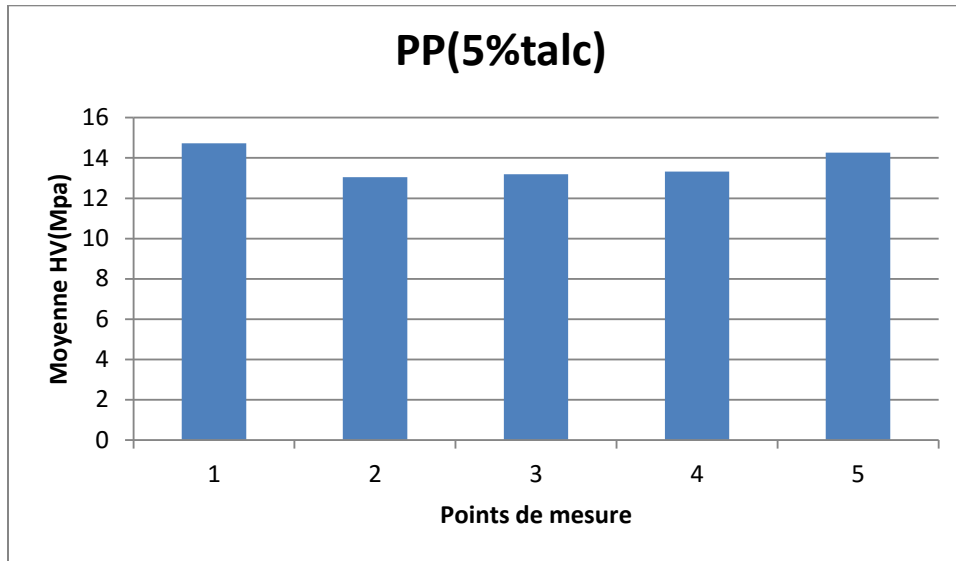


Figure IV-10 : Valeurs moyennes de la micro-dureté en différents points des échantillons de PP+5 % en poids de talc.

Dans la **Figure IV-10**, nous présentons les moyennes de la micro-dureté aux différents points sur les spécimens composés de polypropylène renforcé avec 5 % en poids de talc. Sur cette Figure, des différences significatives peuvent être observées entre les moyennes des différents points par rapport au cas du PP pur. En effet, la moyenne minimale est proche de la valeur de la micro-dureté du PP pur, alors que la moyenne maximale est 20% plus élevée que la dureté du PP. Cette différence peut être attribuée à la différence entre la dureté du talc et celle du polypropylène.

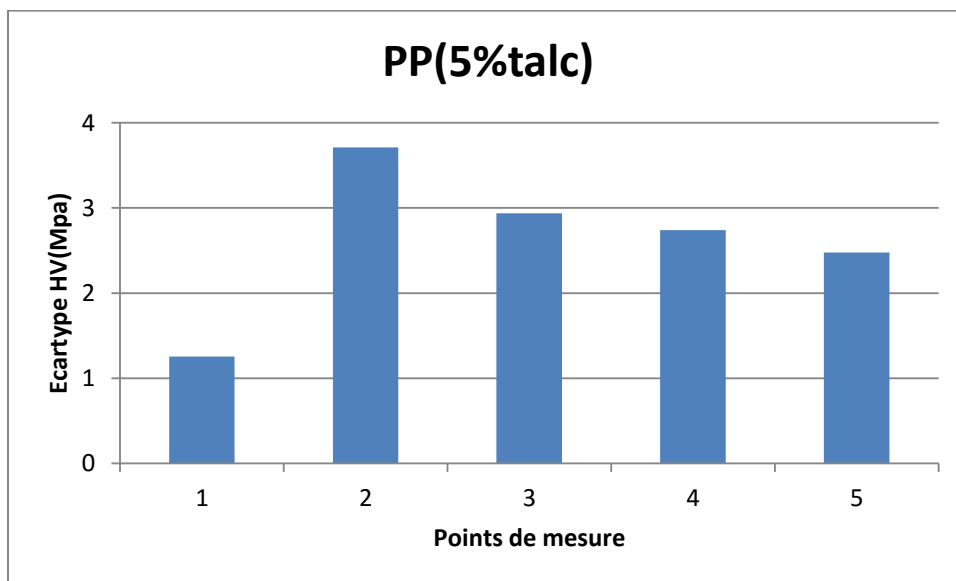


Figure IV-11 : Valeurs de l'écart-type de la micro-dureté à différentes positions sur des échantillons de PP+5 % en poids de talc.

La **Figure IV-11** montre l'évolution de l'écart-type de la micro-dureté aux différents points des échantillons composés de PP+5% en poids de talc. On constate une nette augmentation de l'écart-type par rapport au cas du PP pur. Cette augmentation est due à la différence entre la dureté des deux composants (PP et talc). De plus, avec 5 % en poids de talc (une faible teneur), le micro-composite est fortement hétérogène, ce qui entraîne une grande dispersion des valeurs de micro-dureté.

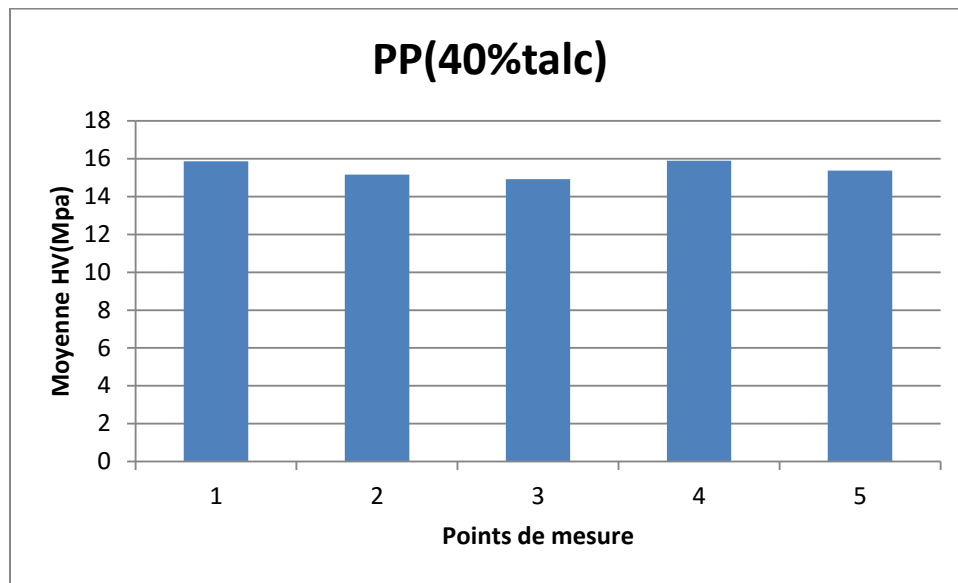


Figure IV-12 : Valeurs moyennes de la micro-dureté en différents points des échantillons de PP+40 % en poids de talc.

La **Figure IV-12** montre l'évolution de la micro-dureté moyenne aux différents points sur les éprouvettes polypropylènes+40% en poids de talc. On voit bien que les valeurs moyennes des différents points ont significativement augmenté par rapport à celles enregistrées pour le polypropylène pur et pour le micro-composite avec 5% en poids de talc.

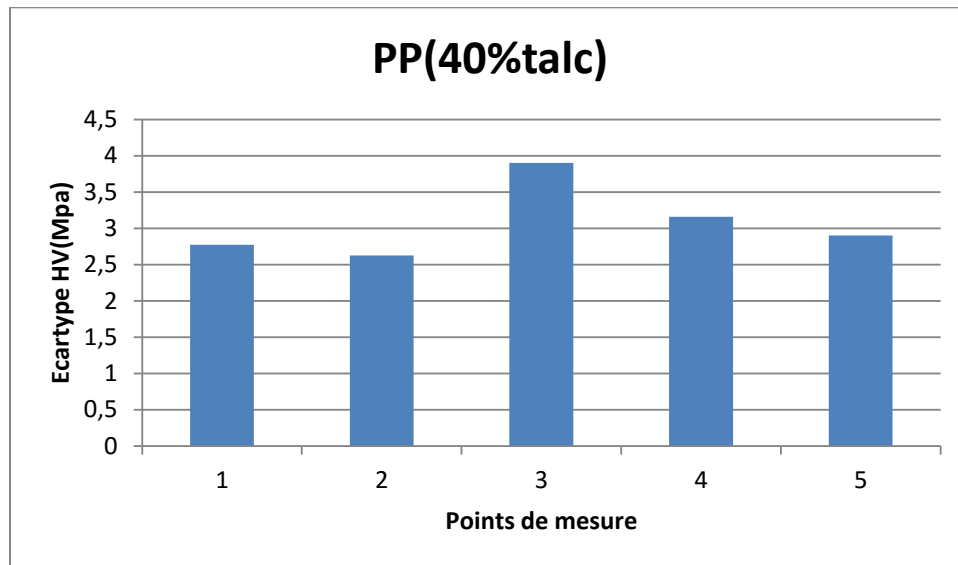


Figure IV-13 : Valeurs de l'écart-type de la micro-dureté à différentes positions sur des échantillons de PP+40 % en poids de talc.

La **Figure IV-13** présente l'évolution de l'écart type de la micro-dureté pour les différents points des éprouvettes polypropylènes+40% en poids de talc. On constate une augmentation de l'écart type de cette teneur en talc. Cette augmentation est principalement due à la grande différence entre la micro-dureté du polypropylène et celle des particules de talc. Le protocole d'essai de dureté a également été réalisé sur deux éprouvettes en polypropylène fabriquées par moulage et renforcées à 50% en poids de talc (voir **Figure IV-14**).

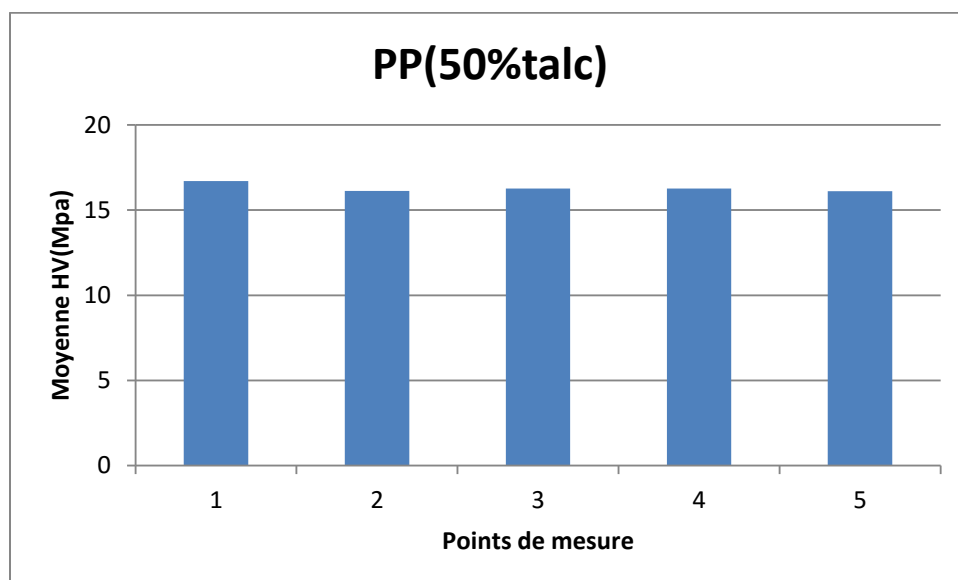


Figure IV-14 : Valeurs moyennes de la micro-dureté en différents points des échantillons de PP+50% en poids de talc.

La **Figure IV-14** montre l'évolution de la micro-dureté moyenne aux différents points sur les éprouvettes polypropylènes+50% en poids de talc. On voit bien que les valeurs moyennes des différents points ont significativement augmenté par rapport à celles enregistrées pour le polypropylène pur et pour le micro-composite avec 5% en poids de talc. Les valeurs

moyennes pour le polypropylène+50% en poids de talc sont très proches de la valeur de 16 MPa, qui est la valeur moyenne entre la dureté du PP et celle des particules de talc.

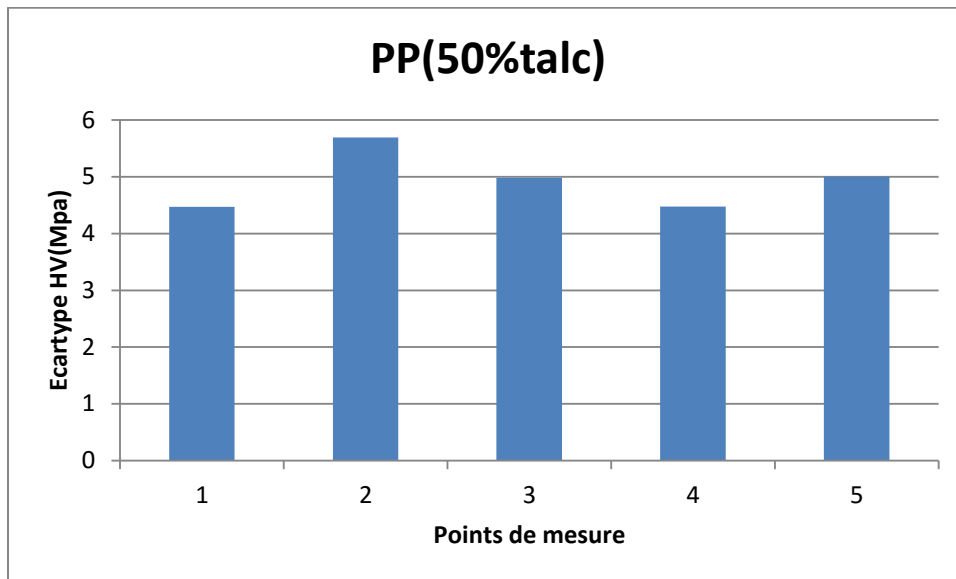


Figure IV-15 : Valeurs de l'écart-type de la micro-dureté en différents points sur les échantillons de PP+50 % en poids de talc.

La **Figure IV-15** présente l'évolution de l'écart-type de la micro-dureté pour les différents points des échantillons de PP+50 % en poids de talc. On remarque une augmentation de l'écart-type pour cette teneur en talc. Cette augmentation est principalement due à la grande différence entre la micro-dureté du PP et des particules de talc. D'autre part, on note également que l'écart est relativement stable par rapport au point de l'éprouvette. Pour compléter l'étude, il est nécessaire d'analyser l'évolution de la moyenne et de l'écart-type de la micro-dureté pour tous les spécimens en fonction de la teneur en talc.

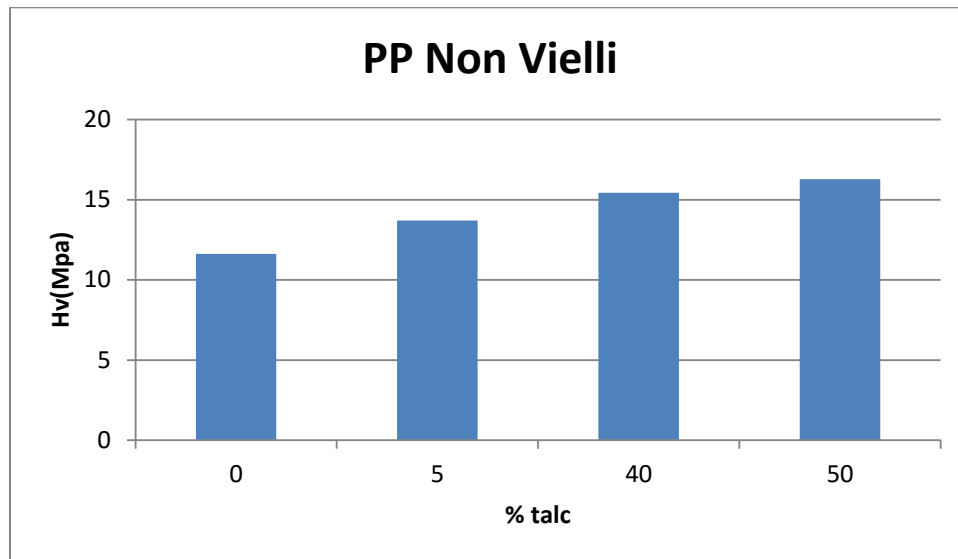


Figure IV-16 : Moyenne globale de la micro-dureté de PP Non vieilli en fonction de la teneur en talc.

La **Figure IV-16** présente la variation de la moyenne globale de la micro-dureté en fonction de la teneur en talc. On observe une augmentation de cette moyenne lorsque la teneur en talc augmente, ce qui confirme que l'ajout de talc améliore la rigidité du micro composite. On note également une proportionnalité entre la moyenne de la micro-dureté et la proportion de talc dans le micro composite.

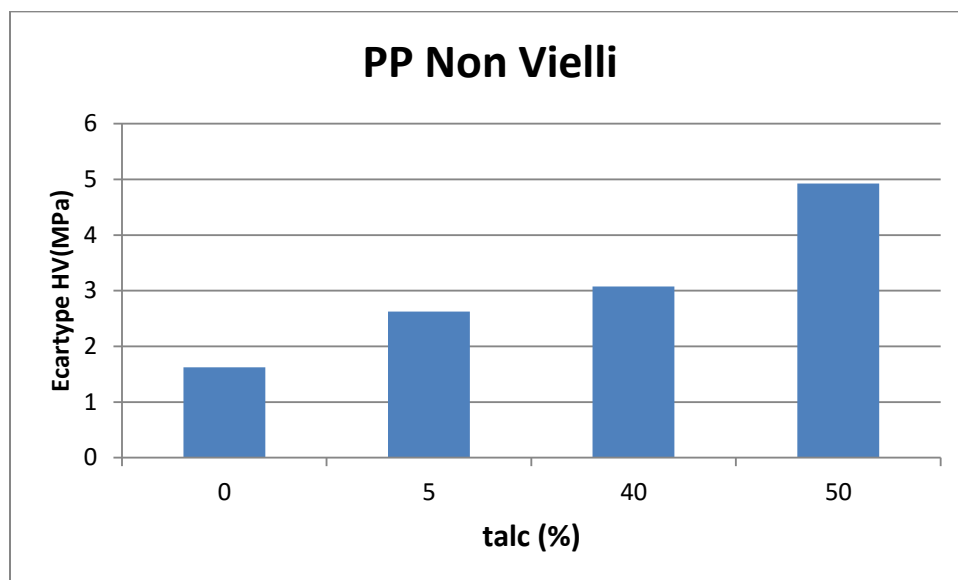


Figure IV-17 : Écart type global de la micro-dureté de PP Non vieilli en fonction de la teneur en talc.

La **Figure IV-17** montre la variation de l'écart-type global de la micro-dureté en fonction de la teneur en talc. On peut voir que l'écart-type augmente lorsque la teneur en talc augmente également. Nous pensons que la différence entre la dureté des deux composants du micro

composite est la cause de l'augmentation de l'écart-type.

De plus, les interfaces entre les particules de talc et la matrice PP augmentent la dispersion des valeurs de micro-dureté, ce qui conduit nécessairement à une augmentation de l'écart-type.

Afin d'expliquer les résultats de la micro dureté, nous avons réalisé des observations microscopiques (microscope optique) sur des échantillons de polypropylène avec 4 pourcentages de talc (0, 5,40 et 50%) avec un agrandissement de 20 fois.



Figure IV-18 : Observation microscopique sur un échantillon en PP pur.

Sur la **Figure IV-18** nous présentons une image de l'observation microscopique sur un échantillon en polypropylène pur (0% de talc). On remarque des défauts laissés par le moulage par injection, particulièrement des partie durcies après refroidissement ainsi que des microcavités ces défauts explique en partie la dispersion de la micro-dureté le long de l'éprouvette en polypropylène.

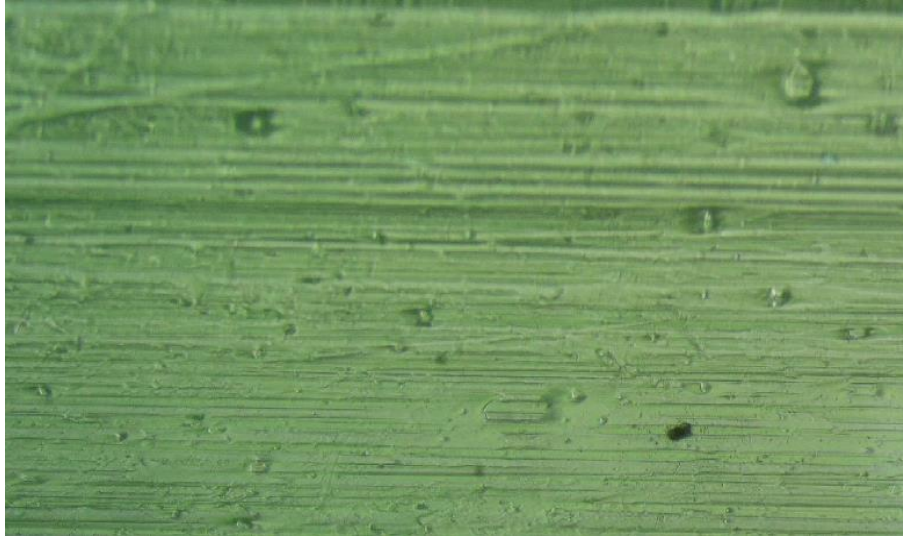


Figure IV-19 : Observation microscopique sur un échantillon en PP +5% de talc.

La **Figure IV-19** présente une image de l'observation microscopique sur du polypropylène avec 5% de talc. On remarque la distribution non uniforme des particules de talc ainsi que l'apparition de plusieurs défauts dus au moulage entraînant une distribution non-homogène de la micro dureté le long de l'éprouvette.

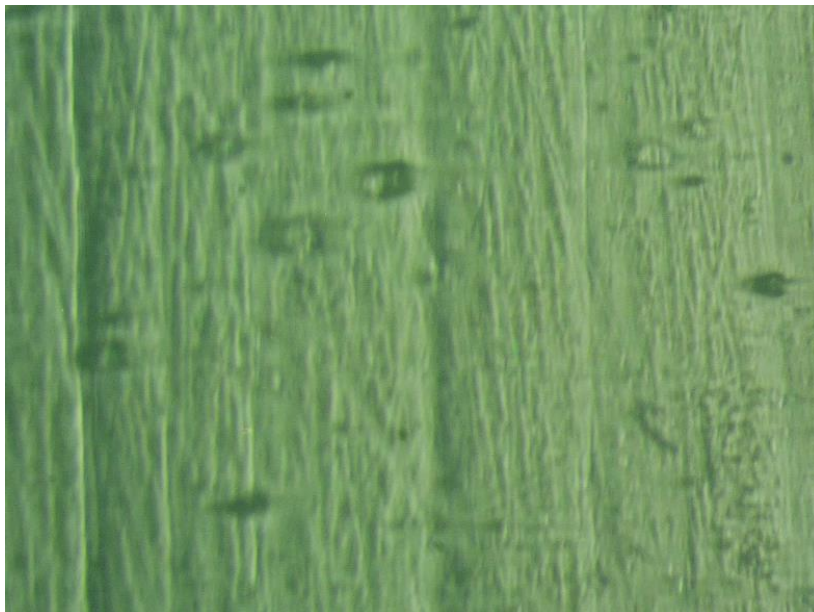


Figure IV-20 : Observation microscopique sur un échantillon en PP +40% de talc.

Sur la **Figure IV-20** on présente une image de l'observation microscopique sur le polypropylène+40% de talc. On remarque clairement une forte densité des particules de talc ainsi que la présence de défauts dus au moulage plastique. La non homogénéité de la distribution de la dureté a nettement diminué à cause de l'augmentation de la proportion des particules de talc.

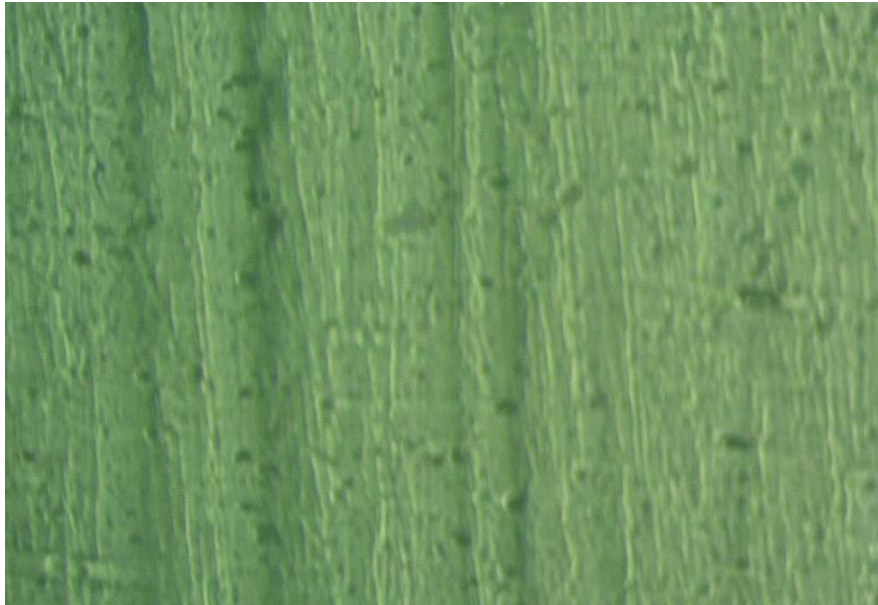


Figure IV-21 : Observation microscopique sur un échantillon en PP +50% de talc.

La Figure IV-21 présente une image de l'observation microscopique sur un échantillon en polypropylène+50% de talc. L'homogénéité de la distribution est assez nette. En plus les défauts du moulage plastique sont nettement moins importants. Cette configuration explique la distribution plus ou moins homogène de la micro dureté lorsque les proportions de la matrice et du renfort sont égales.

IV-3-2 Distribution de la micro-dureté du polypropylène après immersion dans un Diluant (Décane)

IV-3-2-1 Polypropylène pur (0%talc)

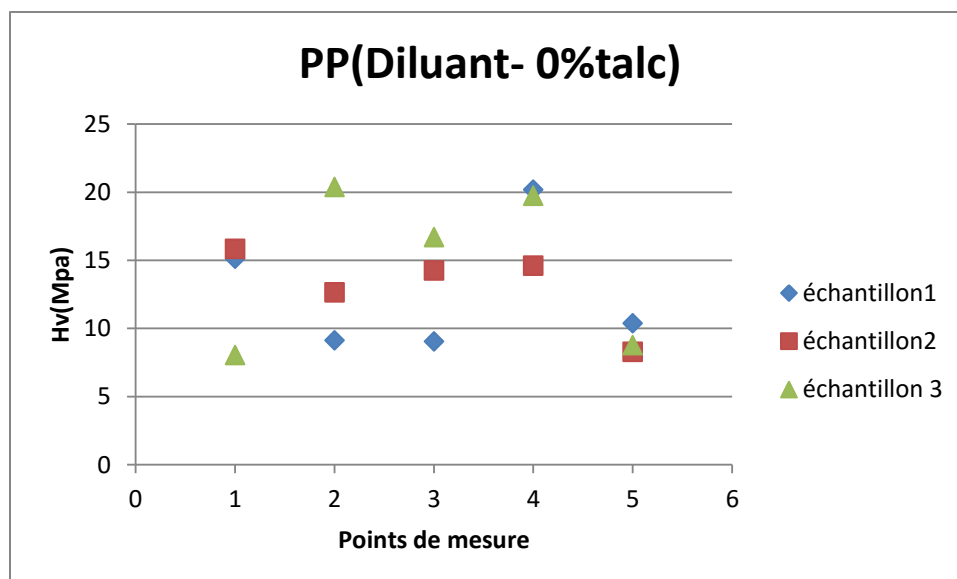


Figure IV-22 : Distribution de la micro dureté du PP Pure après immersion dans le décane.

La **Figure IV-22** présente la distribution de la micro-dureté dans le micro-composite pur après immersion pendant 60 minutes dans le décane. On remarque que globalement l'immersion dans le diluant n'a beaucoup modifié d'une manière significative la dureté du polymère sauf dans certaines zones où on remarque une augmentation de la micro-dureté due probablement à des plastifications locales à cause de l'infiltration du diluant à l'intérieure des porosités du polymères. D'autre part on ne remarque pas dans la **Figure IV-22** une grande dispersion des valeurs de la micro dureté du PP après une heure d'immersion.

IV-3-2-2 Polypropylène+5%talc

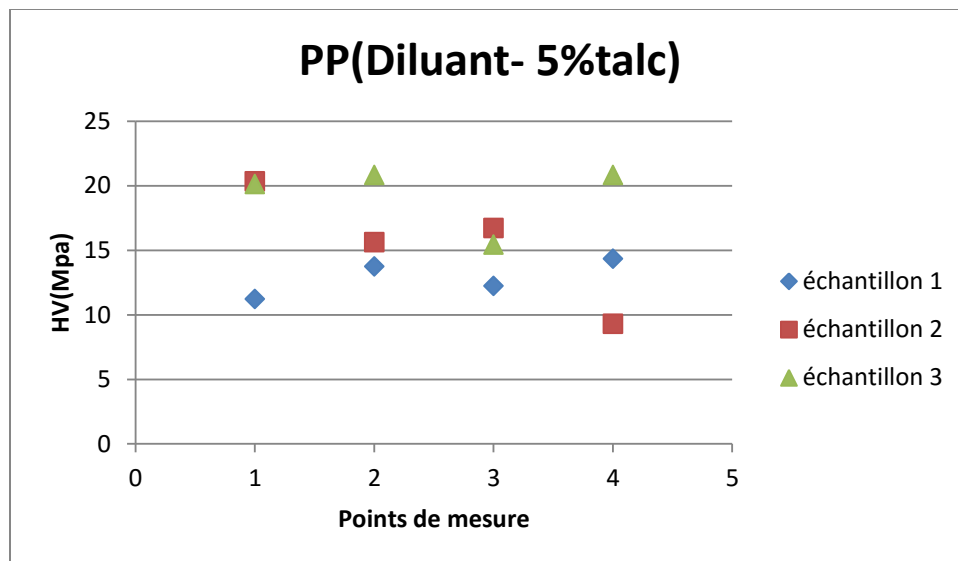


Figure IV-23 : Distribution de la micro dureté du PP+5% de talc après immersion dans le décane.

La **Figure IV-23** présente la distribution de la micro-dureté du micro-composite avec 5% de talc après une heure d'immersion dans le décane. On remarque une dispersion plus importante comparée au cas du polypropylène pur après immersion. On remarque une faible réduction des valeurs minimales ce qui montre une légère réduction de la dureté du composite après immersion. La faible teneur en talc dans ce cas est la cause de l'influence non sensible de l'immersion dans le diluant comparé au cas du polypropylène pur.

IV-3-2-3 Polypropylène+40%talc

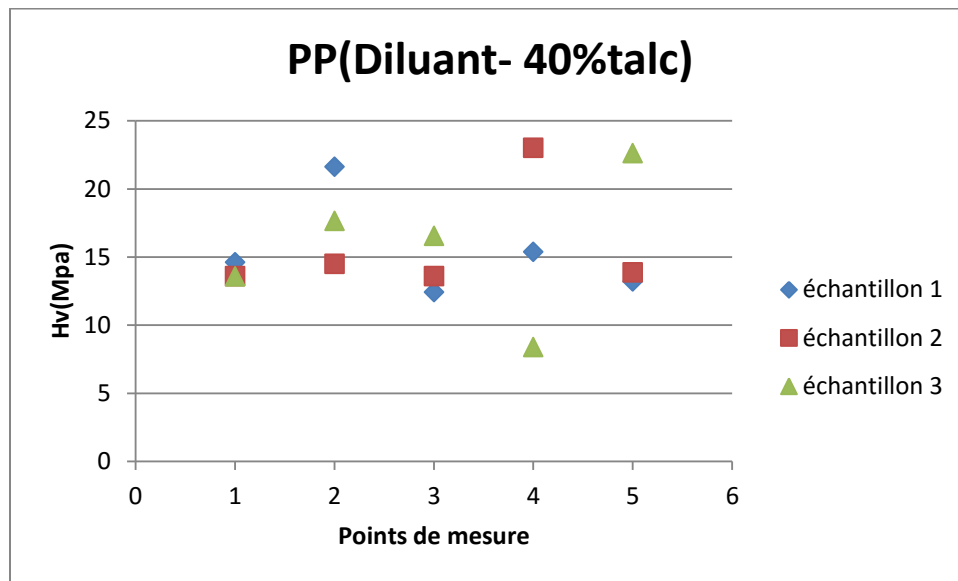


Figure IV-24 : Distribution de la micro dureté du PP+40% de talc après immersion dans le décane.

Dans la **Figure IV-24** nous présentons la distribution de la micro-dureté du polypropylène+40% de talc après 1 heure d'immersion dans le décane. Il est très clair d'après cette figure que l'hétérogénéité due après immersion augmente avec l'augmentation de la teneur en talc. On remarque des dispersions plus importantes des valeurs de la micro-dureté entre les différents points de mesure. Cette différence énorme entre la micro-dureté des particules de talc et les zones de gonflement à l'interface talc/polypropylène explique les grandes dispersions dans les valeurs de la micro dureté.

IV-3-2-4 Polypropylène+50%talc

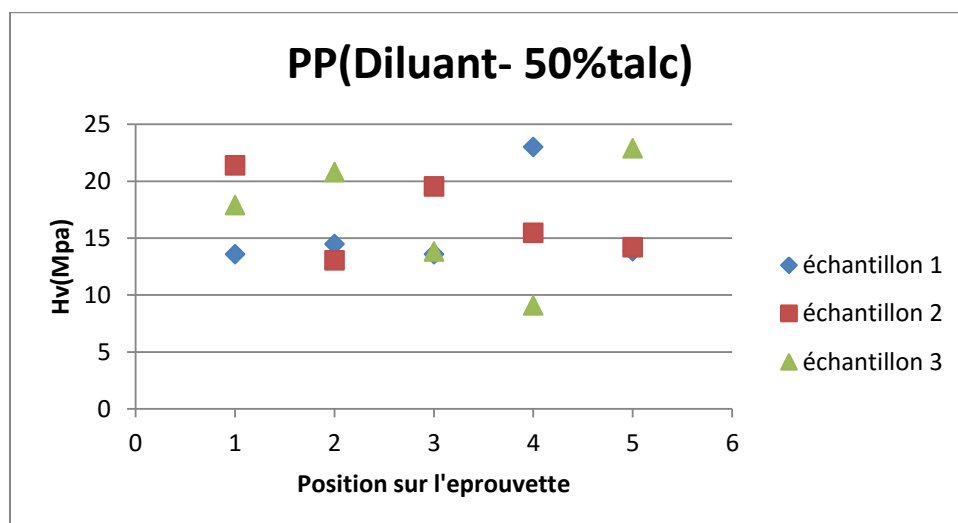


Figure IV-25 : Distribution de la micro dureté du PP+50% de talc après immersion dans le décane.

Ces dernières constatations sont confirmées par la **Figure IV-25** où est présentée la distribution de la micro dureté pour le micro-composite avec 50% de talc immergé pendant 60 minutes dans le diluant. Les dispersions des valeurs sont plus importantes ce qui engendre une hétérogénéité plus marquée.

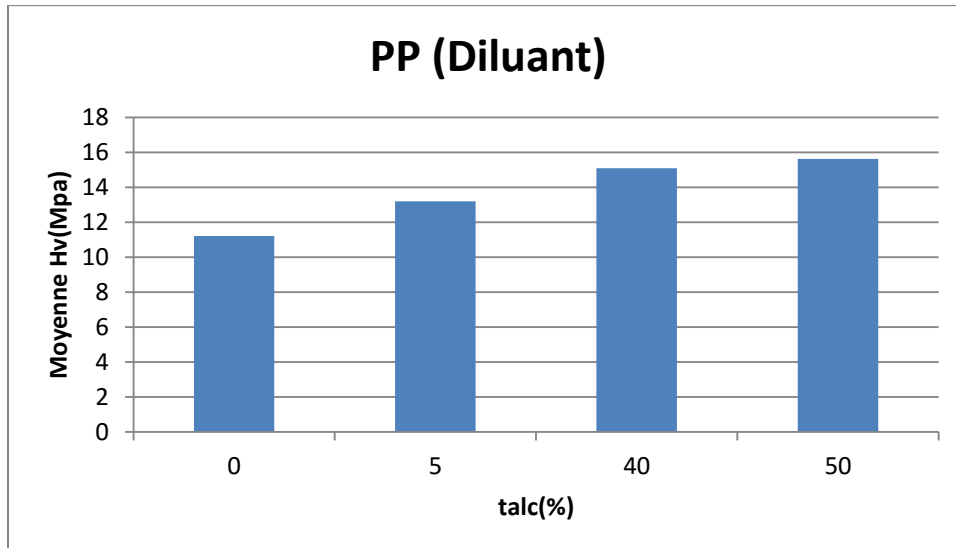


Figure IV-26 : Moyenne globale de la micro dureté du PP immergé dans le Diluant en fonction de la teneur en talc.

La **Figure IV-26**, présente la variation de la moyenne globale de la micro-dureté du Polypropylène immergé dans le Diluant en fonction de la teneur en talc. On remarque aussi que la moyenne du Polypropylène reste augmenter après l'augmentation de la teneur en talc et l'immersion dans le Diluant, ce qui confirme que l'ajout de talc améliore la rigidité du micro-composite à la présence de Diluant.

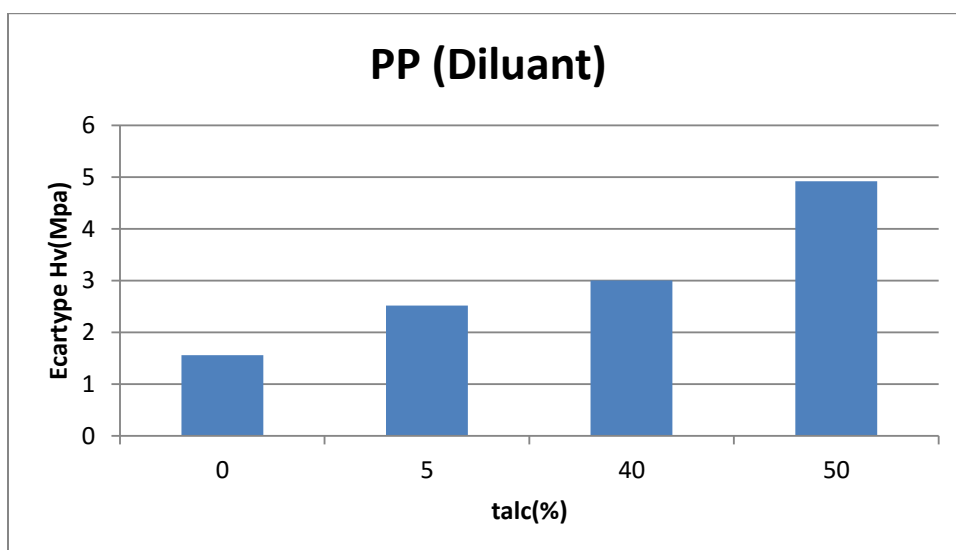


Figure IV-27 : Écart type global de la micro dureté du PP immergé dans le Diluant en fonction de la teneur en talc.

La **Figure IV-27** montre la variation de l'écart type global de la micro-dureté du Polypropylène immergé dans le Diluant en fonction de la teneur en talc. On peut voir que l'écart type continue à l'augmentation lorsque la teneur en talc augmente également et après l'immersion dans le Diluant à cause que la différence entre la dureté des deux composants du micro-composite.

On peut affirmer que l'immersion dans le Diluant n'a pas un effet sensible sur la micro dureté du Polypropylène chargé avec le talc.

IV-3-3 Distribution de la micro-dureté du polypropylène après immersion dans le Benzène

IV-3-3-1 Polypropylène pur (0%talc)

Nous avons utilisé un deuxième solvant qui est le Benzène pour essayer de mieux comprendre le teneur du micro composite après immersion dans un solvant.

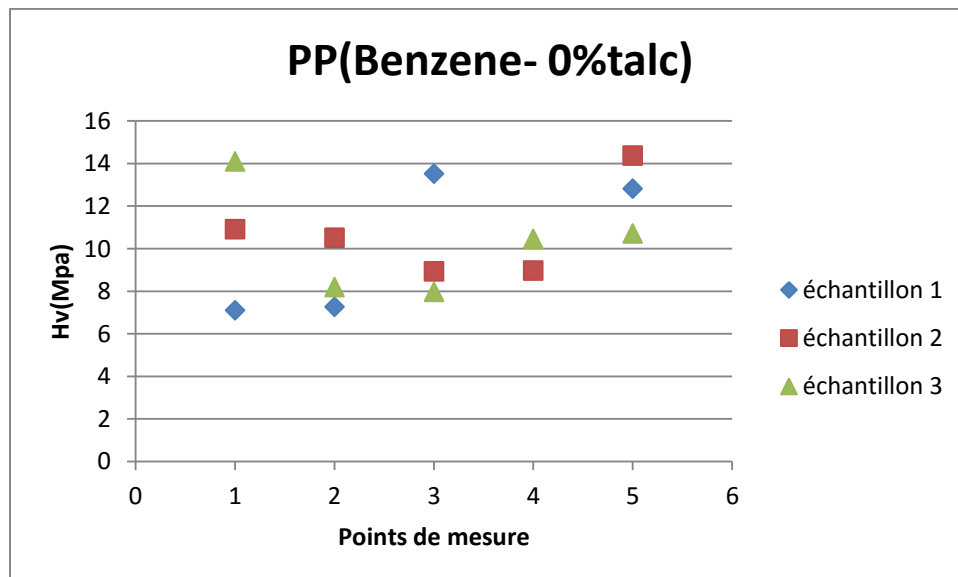


Figure IV-28 : Distribution de la micro dureté du PP pure après immersion dans le Benzène.

La **Figure IV-28** montre la distribution de la micro-dureté dans le polypropylène pur après une heure d'immersion dans le benzène. On remarque d'après cette figure que les dispersions entre les valeurs de la micro-dureté ont augmentée comparé aux cas du polypropylène non vieilli et du polypropylène immergé dans le décane. En effet, les valeurs minimales de la micro-dureté ont légèrement diminuées sensiblement. Ce ci prouve que l'effet de l'immersion dans le benzène sur la micro-dureté est plus importante que celui du décane. Le benzène étant un solvant plus fort, il attaque directement les chaines moléculaires du polypropylène.

IV-3-3-2 Polypropylène+5%talc

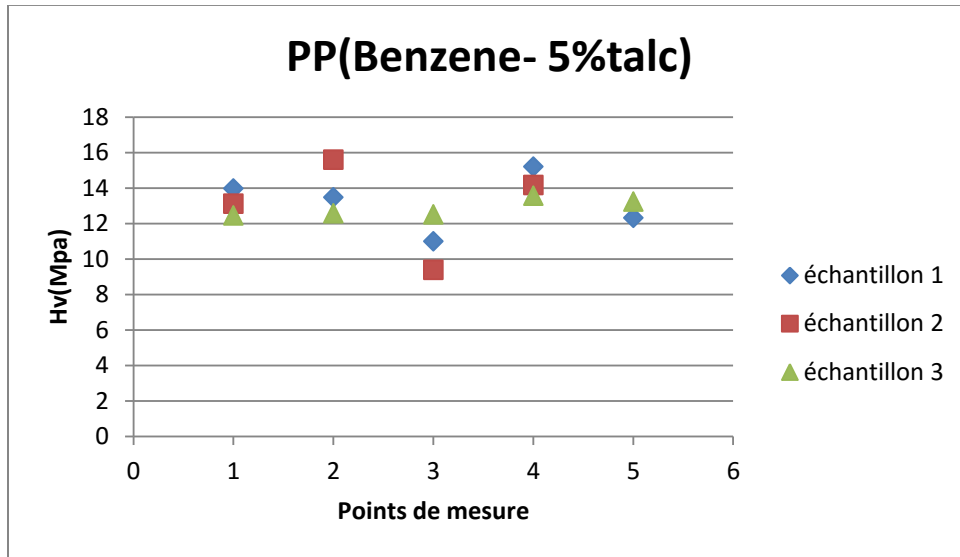


Figure IV-29 : Distribution de la micro dureté du PP+5% de talc après immersion dans le Benzène.

La Figure IV-29 montre la distribution de la micro-dureté dans le polypropylène+5% de talc après immersion dans le benzène. On remarque que les différences entre les valeurs extrémales ont augmenté après l'ajout du talc. Malgré que la teneur en talc soit relativement faible, on remarque une nette augmentation des valeurs maximales. Cette augmentation est due principalement aux effets du benzène sur les aditifs et l'attaque du solvant à l'interface ainsi que son absorption par le matériau composite entrainant une croissance des porosités.

IV-3-3-3 Polypropylène+40%talc

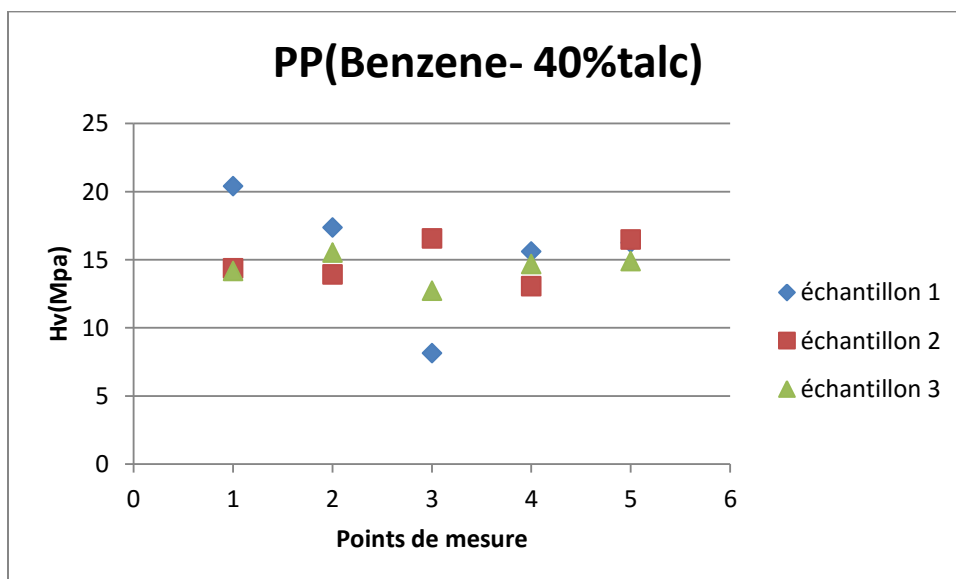


Figure IV-30 : Distribution de la micro dureté du PP +40% de talc après immersion dans le Benzène.

La **Figure IV-30** présente la distribution de la micro-dureté Vickers dans le polypropylène+40% de talc après immersion dans le benzène. Il est clairement observé que l'effet de l'absorption du benzène par le micro-composite est plus significative après l'augmentation de la proportion de la charge. En effet, on remarque une augmentation des valeurs maximales et une petite réduction des valeurs minimales de la micro-dureté et une assez importante dispersion des valeurs de cette grandeur physique. On peut donc conclure que la dégradation par immersion dans le solvant est plus importante lorsque la teneur du renfort augmente. La ductilité du micro-composite augmente à cause de l'augmentation de la proportion des microcavités dans le micro-composite. Ces microcavités s'initient principalement à l'interface polypropylène/talc et peuvent se propager lorsque le matériau sera mécaniquement sollicité. On aura dans ce cas un endommagement par croissance de microcavités.

IV-3-3-4 Polypropylène+50%talc

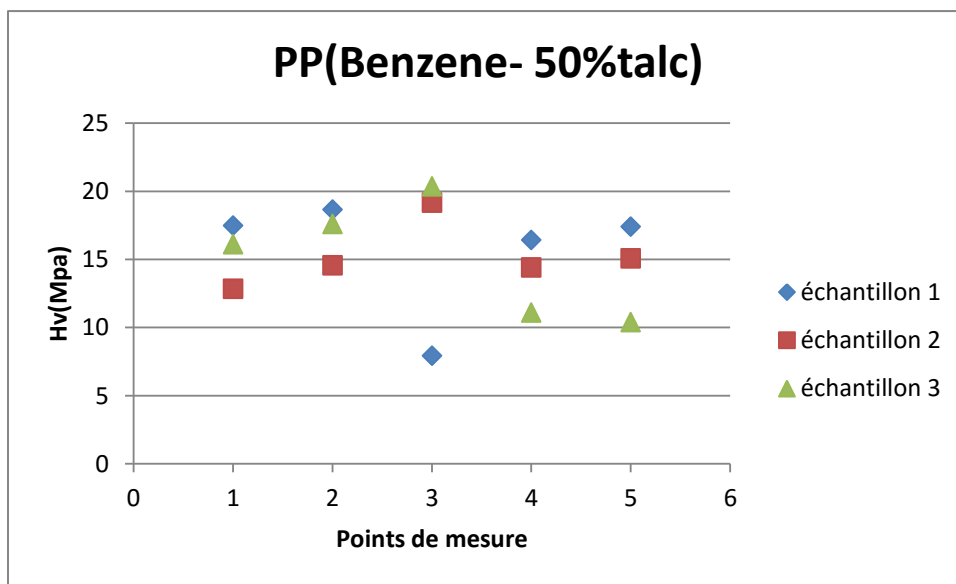


Figure IV-31 : Distribution de la micro dureté du PP +50% de talc après immersion dans le Benzène.

La **Figure IV-31** présente la distribution de la micro-dureté du micro-composite avec une teneur en talc de 50% immergé pendant 60 minutes dans le benzène. On peut voir sur la **Figure IV-31** une réduction des valeurs minimales avec une énorme dispersion des valeurs de la micro-dureté. Ce ci montre à l'augmentation de la teneur du talc entraîne une dégradation plus marquée du micro-composite par absorption du solvant. On recommande donc d'éviter l'utilisation du PP+talc en contact avec le benzène lorsque la proportion du renfort est élevée.

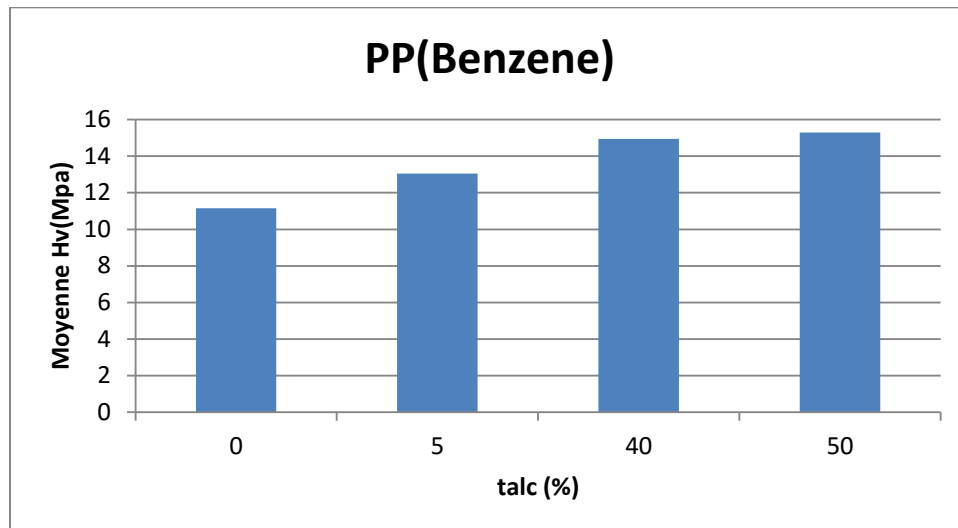


Figure IV-32 : Moyenne globale de la micro dureté du PP immergé dans le Benzène en fonction de la teneur en talc.

La **Figure IV-32**, présente la variation de la moyenne globale de la micro-dureté du Polypropylène immergé dans le Benzène en fonction de la teneur en talc. On remarque aussi l'augmentation de cette moyenne après l'augmentation de la teneur en talc, mais la micro-dureté du Polypropylène pur Non vieilli est 11,628Mpa, cette valeur est réduit à 11,15Mpa à cause de l'effet de l'immersion dans le Benzène.

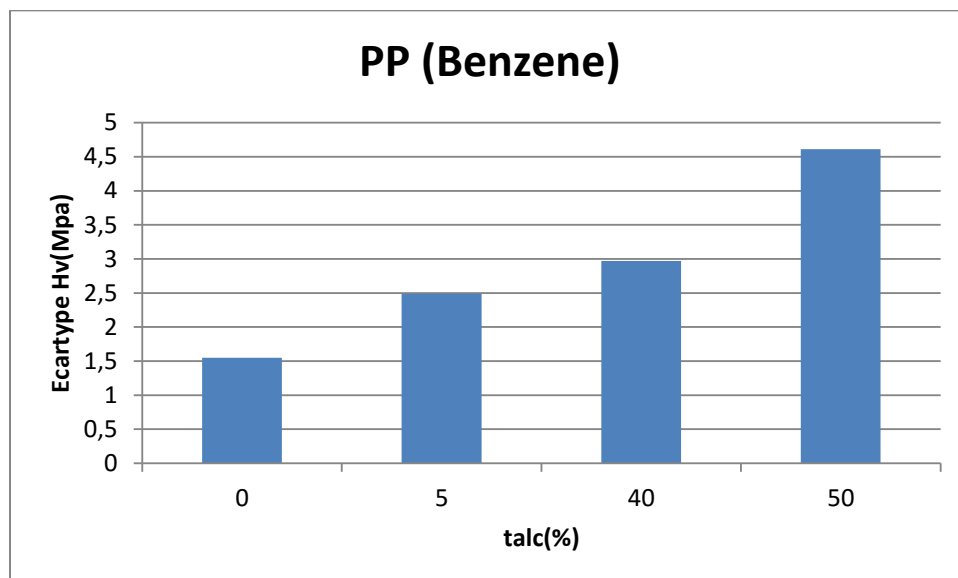


Figure IV-33 : Écart type global de la micro-dureté du PP immergé dans le Benzène en fonction de la teneur en talc.

La **Figure IV-33** montre la variation de l'écart type global de la micro-dureté du Polypropylène immergé dans le Benzène en fonction de la teneur en talc. On peut voir aussi que l'écart type augmente en fonction de l'augmentation de la teneur en talc. Et Écart type du

micro composite polypropylène+50%talc Non vieilli 4,92Mpa, cette valeur est réduite à 4,61Mpa à cause de l'effet de l'immersion dans le Benzène.

Nous pouvons confirmer que l'ajout de talc améliore la rigidité du micro-composite polypropylène+talc mais cette caractéristique réduit à la présence de Benzène.

IV-3-4 Distribution de la micro-dureté du polypropylène après immersion dans l'Anisole

IV-3-4-1 Polypropylène pur (0%talc)

Après le Diluant et Benzène Nous avons utilisé un troisième solvant qui est l'Anisole.

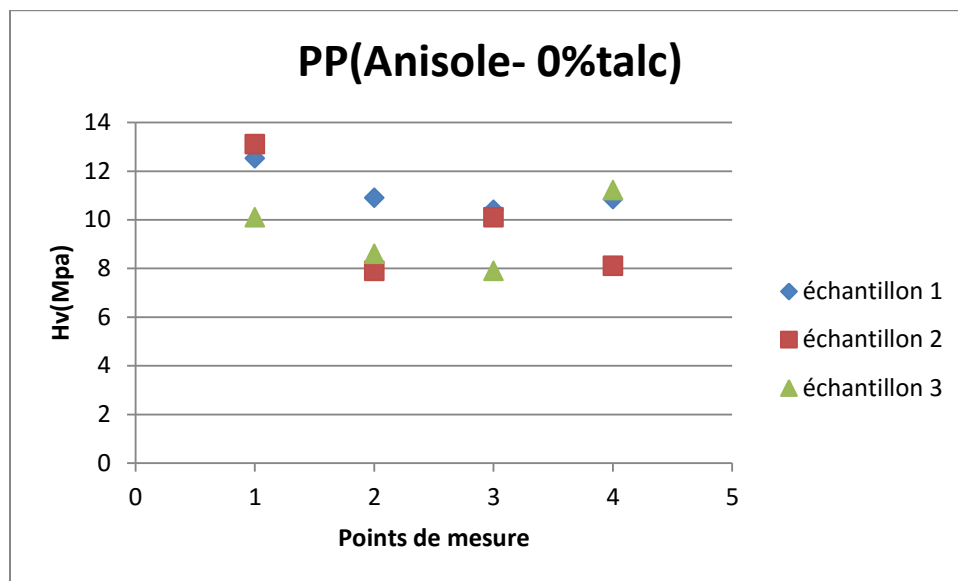


Figure IV-34 : Distribution de la micro dureté du PP Pur après immersion dans l'Anisole.

La **Figure IV-34** montre la distribution de la micro-dureté dans le polypropylène pur après une heure d'immersion dans le l'Anisole. On remarque d'après cette figure dispersion plus important entre les valeurs de la micro-dureté dans les différents points de mesures sur l'éprouvette, et les valeurs ont diminuées par rapport aux cas du polypropylène non vieilli. Ce ci prouve qu'on a un effet plus importante sur les chaines moléculaires du polypropylène après l'immersion dans l'Anisole.

IV-3-4-2 Polypropylène+5%talc

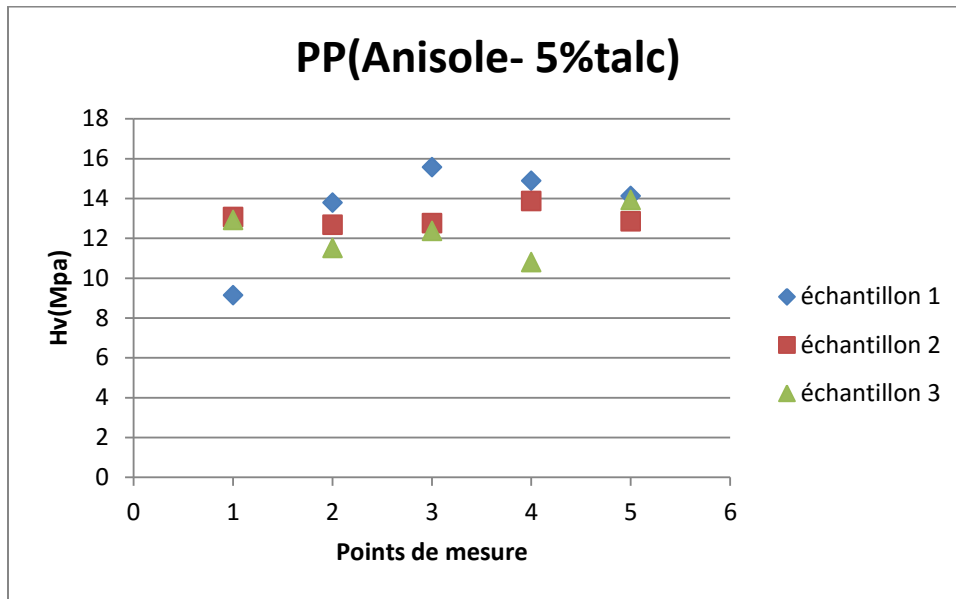


Figure IV-35 : Distribution de la micro dureté du PP+5% de talc après immersion dans l'Anisole.

La Figure IV-35 montre la distribution de la micro-dureté dans le polypropylène+5% de talc après immersion dans l'Anisole. On remarque une nette augmentation des valeurs maximales. Cette augmentation est due principalement aux effets du renfort (talc) malgré son faible. Les valeurs minimales sont restées au niveau de celles enregistrées pour polypropylène non vieilli (5% talc).

IV-3-4-3 Polypropylène+40%talc

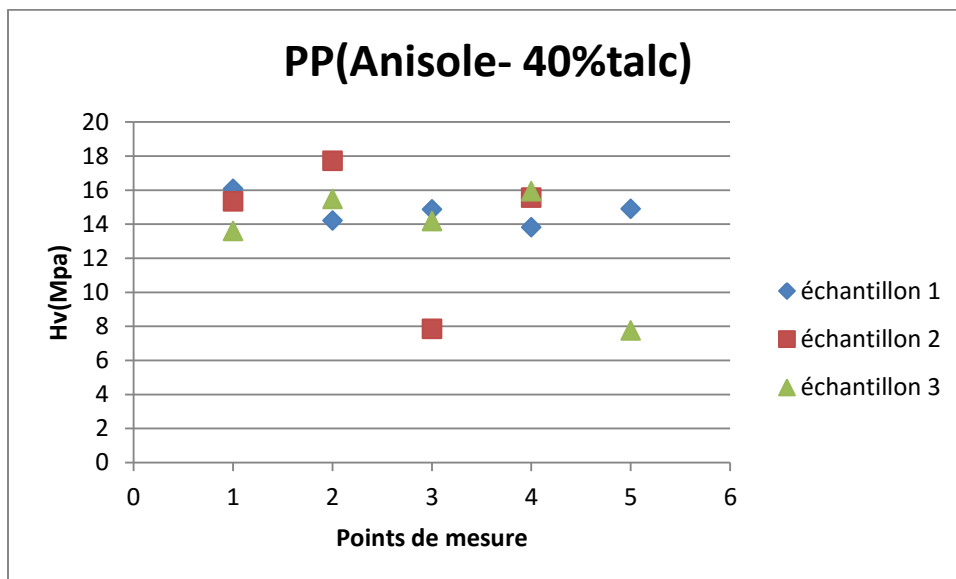


Figure IV-36 : Distribution de la micro dureté du PP+40% de talc après immersion dans l'Anisole.

La **Figure IV-36** présente la distribution de la micro-dureté du micro-composite avec 40% de talc après immersion dans l'Anisole. Les dispersions des valeurs sont encore plus importantes lorsque la teneur en talc a augmenté. En effet, on remarque une augmentation des valeurs maximales et une nette réduction des valeurs minimales de la micro-dureté et une assez importante dispersion des valeurs de cette grandeur physique. L'immersion dans l'Anisole augmente l'hétérogénéité du matériau composite lorsque la teneur en talc augmente. Donc, il y'a des zones plus affectées à l'interface entre les particules de talc et la matrice du polypropylène à cause de l'absorption de l'Anisole.

IV-3-4-4 Polypropylène+50%talc

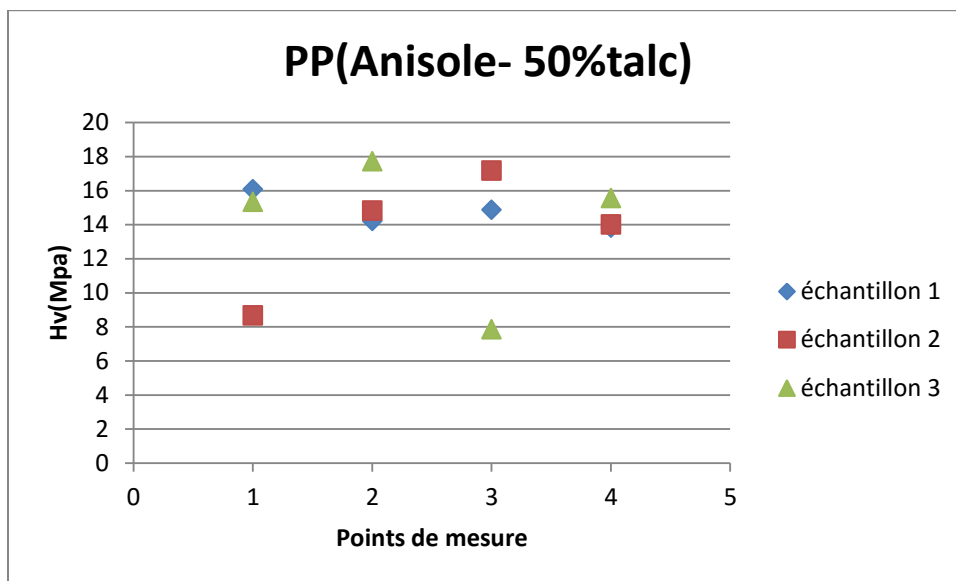


Figure IV-37 : Distribution de la micro dureté du PP+50% de talc après immersion dans l'Anisole.

D'après la **Figure IV-37** on peut voir la distribution de la micro-dureté du micro-composite avec une teneur en talc de 50% immergé pendant 60 minutes dans l'Anisole. On remarque une dispersion entre les valeurs de la micro-dureté et une réduction des valeurs maximales de cette grandeur physique. Ce ci montre que l'effet de l'absorption de l'Anisole par le micro-composite est plus significative après l'augmentation de la proportion de la teneur en talc, il est nécessaire donc de faire fonctionner le polypropylène renforcé par du talc dans une solution contenant un solvant comme l'Anisole.

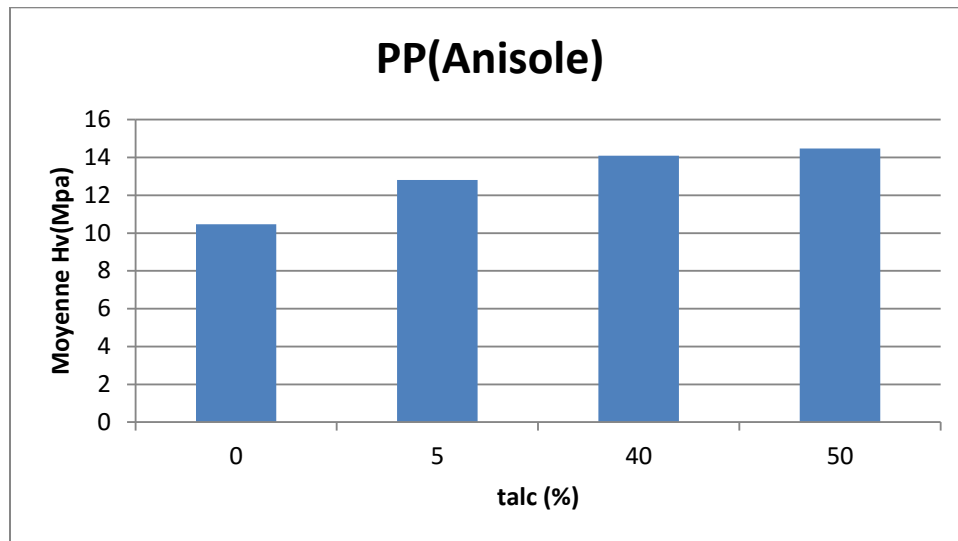


Figure IV-38 : Moyenne globale de la micro dureté du PP immergé dans l'Anisole en fonction de la teneur en talc.

La **Figure IV-38**, montre la variation de la moyenne globale de la micro-dureté du Polypropylène immergé dans l'Anisole en fonction de la teneur en talc. On remarque aussi que la micro dureté du Polypropylène augmente après l'ajoute de talc mais réduit après l'immersion dans l'Anisole.

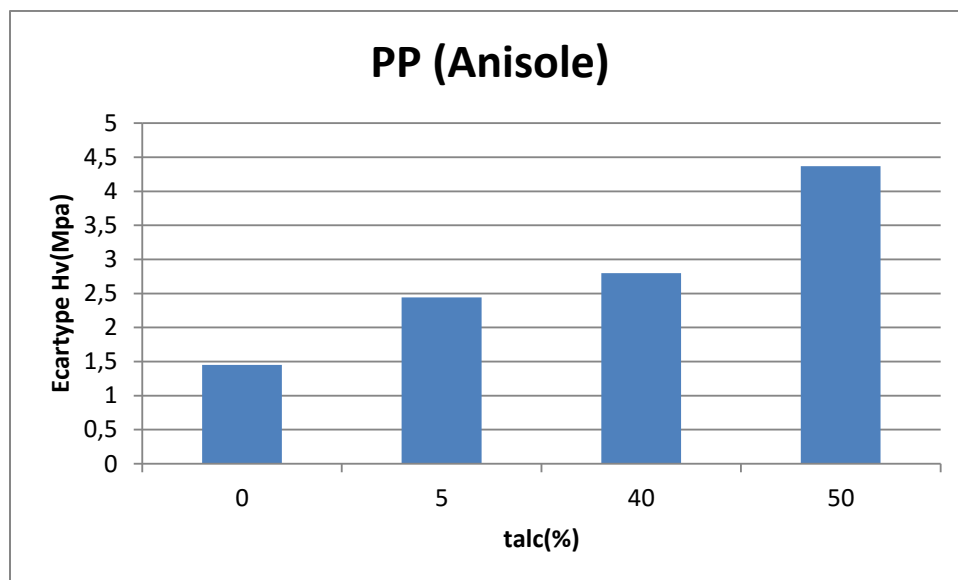


Figure IV-39 : Écart type global de la micro dureté du PP immergé dans l'Anisole en fonction de la teneur en talc.

La **Figure IV-39** présente la variation de l'écart type global de la micro-dureté du Polypropylène immergé dans l'Anisole en fonction de la teneur en talc. On peut voir aussi que l'écart type augmente en fonction de l'augmentation de la teneur en talc et réduit à la présence

de l'Anisole.

On peut affirmer que l'ajout de talc améliore la rigidité du micro-composite Polypropylène+talc mais cette caractéristique est réduite à la présence de l'Anisole comme le Benzène.

Conclusion

Il a été montré dans ce chapitre que la micro-dureté dans le Polypropylène pur ne suit pas une évolution stable du fait de la présence de micro défauts et de des aditifs dans ce polymère thermoplastique. En ajoutant du talc la dispersion des valeurs devient plus importante du fait de la dureté élevée de ces particules minérales. L'immersion du Polypropylène pur et du Polypropylène renforcé dans un solvant augmente la dispersion des valeurs de la micro dureté car l'absorption du solvant détériore la structure du polymère.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans cette thèse nous avons étudié le comportement mécanique du polypropylène chargé de particules de talc. La présence du talc dans les polymères thermoplastiques comme le polypropylène augmente la rigidité en traction. Il a également été montré que la micro-dureté du polypropylène augmente lorsque la proportion du renfort augmente également. Cependant, une distribution aléatoire de la micro-dureté dans le micro composite a été trouvée surtout avec une augmentation de la proportion de talc. La présence de particules de talc ainsi que les interfaces entre le plastique et le renfort sont les causes des dispersions dans la distribution de la micro-dureté. Les particules de talc améliorent les propriétés élastiques tout en réduisant la plasticité du polymère.

Les solutions chimiques tels que le Diluant, le Benzène, l'Anisole ont des effets négatifs sur le polypropylène. La plasticité du polypropylène augmente et sa rigidité diminue dans ces agents chimiques. On a remarqué que la présence de talc réduit considérablement le taux d'augmentation de la plasticité après immersion dans ces produits chimiques. Nous pouvons conclure que la dégradation du polypropylène par l'immersion dans les agents chimiques est atténuée lorsqu'on charge ce polymère par du talc.

Annexe

Annexe

RÉSISTANCE DU POLYPROPYLENE AUX AGENTS CHIMIQUES ET AUX PRODUITS ALIMENTAIRES USUELS

Le polypropylène présente une très grande résistance aux produits chimiques, et les solvants usuels en dessous de 60° C ont peu d'influence sur ses propriétés. Les hydrocarbures (*aromatiques ou halogénés*) et les oxydants puissants (*acide nitrique, oléum et halogènes*) sont les plus agressifs. Les renseignements suivants sont donnés pour information mais dépendent, pour une large part, des conditions opératoires. Il est donc recommandé aux utilisateurs de tester les articles produits en polypropylène dans des conditions réelles d'utilisation.

- ▲ : Résistance **SATISFAISANTE**
- ◆ : Résistance **LIMITÉE**
- ▼ : Résistance **NON SATISFAISANTE**

Réactifs	Concentration	Comportement aux températures suivantes			
		20°C	40°C	60°C	100°C
Acétaldéhyde	Solution de 40 %	▲	▲	◆	
Acétate d'amyle	100 %	◆			
Acétate d'ammonium	Toutes	▲	▲	▲	▲
Acétate de butyle	100 %	◆	▼		
Acétate d'éthyle	100 %	▲	◆		
Acétate de méthyle	100 %	▲	▲	▲	
Acétate de plomb	Saturé	▲	▲	▲	
Acétate de sodium	Saturé	▲	▲	▲	▲
Acétone	100 %	▲	▲	▲	
Acétophénone	100 %	▲	◆		
Acétylène	100 %	▲			
Acide acétique	Solution de 10 %	▲	▲	▲	▲
Acide acétique	Solution de 50 %	▲	▲	▲	▼
Acide acétique glacial	Glacial	▲	▲	◆	▼
Acide adipique	100 %	▲	▲	▲	
Acide benzène mono sulfonique	Solution de 10 %	▲	▲	▲	◆
Acide benzoïque	Toutes	▲	▲	▲	
Acide borique	Toutes	▲	▲	▲	▲
Acide bromhydrique	Solution de 50 %	▲	▲	◆	
Acide butyrique	100 %	▲	▲		
Acide carbonique	100 %	▲	▲	◆	◆
Acide chlorhydrique	Solution de 36 %	▲	▲	◆	
Acide chlorhydrique	Solution de 10 %	▲	▲	▲	◆

Annexe

Acide chlorosulfonique	100 %	▼	▼	▼	▼
Acide chromique	Solution de 50 %	▲	▲	◆	
Acide citrique	Toutes	▲	▲	▲	▲
Acide cyanhydrique	Toutes	▲	▲	▲	▼
Acide dichloracétique	100 %	▲	▼	▼	▼
Acide diglycolique	100 %	▲	▲	◆	
Acide fluorhydrique	Solution de 70 %	▲	◆		
Acide fluorhydrique	Solution de 40 %	▲	▲	◆	
Acide formique	100 %	▲	◆		
Acide formique	Solution de 85 %	▲	▲		
Acide glycolique	Solution de 37 %	▲	▲	▲	
Acides gras > C6	100 %	▲	▲	▲	
Acide lactique	Solution de 50 %	▲	▲	▲	▲
Acide maléique	100 %	▲	▲	▲	
Acide monochloracétique		▲	◆		
Acide nitrique	Solution de 10 %	▲	▲	▲	◆
Acide nitrique	Solution de 50 %	◆	◆	▼	▼
Acide nitrique fumant	Solution de 50 %	▼	▼	▼	▼
Acide oléique concentré	100 %	▲	▲	◆	▼
Acide oxalique	Saturé	▲	▲	◆	
Acide perchlorique	Solution de 10 %	▲	▲	◆	
Acide perchlorique	Solution de 70 %	▲	◆	▼	
Acide phosphorique	Solution de 10 %	▲	▲	▲	▲
Acide phosphorique	Solution de 85 %	▲	▲	◆	▼
Acide phtalique	Solution de 50 %	▲	▲	▲	
Acide picrique	100 %	▲	▲		
Acide propionique	Solution de 50 %	▲	▲	▲	
Acide propionique					
Acide salicylique					
Acide silicique		▲	▲		
Acide stéarique	100 %	▲	▲	◆	
Acide succinique	Solution de 50 %	▲	▲	▲	
Acide sulfhydrique	Toutes	▲	▲	▲	
Acide sulfureux					
Acide sulfurique	Solution de 10 %	▲	▲	▲	▲
Acide sulfurique	Solution de 60 %	▲	▲	▲	◆
Acide sulfurique	Fumant	◆	▼	▼	▼
Acide tannique	Solution de 10 %	▲	▲	▲	▲
Acide tartrique	Saturé	▲	▲	▲	
Acide trichloracétique	Solution de 50 %	▲	▲	▲	▲
Acide trichloracétique	100 %	▲	▲	▲	
Acrylique (émulsion)		▲	▲	▲	
Acrylonitrile		▲	▲		
Alcool allylique		▲	▲	◆	
Alcool amylique		▲	▲	▲	▲

Annexe

Alcool benzylique		▲	▲	◆	
Alcool butylique		▲	▲	▲	◆
Alcool éthylique	Solution de 96 %	▲	▲	▲	▲
Alcool furfurylique		▲	▲	◆	
Alcool isopropylique	100 %	▲	▲	▲	◆
Alun	Saturé	▲	▲	▲	▲
Ammoniac	100 %	▲	▲	▲	
Ammoniaque	Solution de 10 à 30 %	▲	▲	◆	
Anhydride acétique	100 %	▲	◆	▼	▼
Anhydride sulfureux	Faible	▲	▲	▲	
Anhydride phosphorique	100 %	▲	▲		
Aniline	100 %	▲	▲	▲	
Anisol		▼	▼	▼	
Benzaldéhyde	100 %	▲	◆	▼	
Benzène	100 %	◆	▼	▼	
Benzoate de sodium	Saturé	▲	▲	▲	▲
Bichlorure d'étain		▲	▲	▲	
Bichromate de potassium	Saturé	▲	▲	▲	▲
Bisulfite de sodium	Saturé	▲	▲	▲	▲
Blanc de baleine (Spermaceti)		▲	▲		
Borate de sodium	Saturé	▲	▲	▲	▲
Borax	Saturé	▲	▲	▲	▲
Brome liquide	100 %	▼	▼	▼	▼
Bromochlorométhane		▼	▼	▼	
Butanediol	100 %	▲	▲	▲	
Butylène glycol	100 %	▲	▲	▲	
Butyraldéhyde	100 %	◆			
Calcium tous sels en solution	Toutes	▲	▲	▲	
Carbonate de sodium	Saturé	▲	▲	▲	▲
Cétones		▲	▼	▼	
Chlore liquide	100 %	▼	▼		
Chlore gazeux	100 %	▼	▼	▼	▼
Chloroéthanol	100 %	▲	▲	▲	
Chlorhydrate de phénylhydrazine		▲	▲	◆	
Chlorite de sodium	Dilué	▲	▲	◆	▼
Chlorobenzène	100 %	▲	◆	▼	
Chloroforme	100 %	◆	▼	▼	
Chlorure d'aluminium	Saturé	▲	▲	▲	▲
Chlorure d'ammonium	Toutes	▲	▲	▲	▲
Chlorure d'antimoine	Solution de 90 %	▲	▲	▲	◆
Chlorure de benzoyle	100 %	◆			
Chlorure de calcium	Saturé	▲	▲	▲	▲

Annexe

Chlorure d'éthylène	100 %	▼	▼	▼	▼
Chlorure de magnésium	Saturé	▲	▲	▲	▲
Chlorure de méthyle	100 %	◆	▼	▼	
Chlorure de méthylène	100 %	◆	▼	▼	
Chlorure de potassium	100 %	▲	▲	▲	▲
Chlorure de sodium	Saturé	▲	▲	▲	▲
Chlorure de sulfuryle	100 %	▼			
Chlorure de thionyle	100 %	▲	▼	▼	
Chlorure de zinc		▲	▲	▲	▲
Chlorure ferrique		▲	▲	▲	▲
Chlorure mercurique		▲	▲	▲	▲
Chromate de potassium	Solution de 40 %	▲	▲	▲	▲
Créosote					
Crésol	100 %	▲	▲	◆	▼
Cyanure de potassium	100 %	▲	▲	▲	▲
Cyclohexane	100 %	▲	◆	▼	
Cyclohexanol	100 %	▲	◆	◆	
Cyclohexanone	100 %	▲	◆	◆	
Décaline		▼	▼	▼	▼
Dibutylphtalate	100 %	▲	◆	▼	▼
Dichloracétate de méthyle					
Dichloréthylène	100 %	▲	▼	▼	
Dichlorobenzène	100 %	◆	◆		
Diéthanolamine	100 %	▲	▲	▲	
Diisobutylcétone	100 %	▲	◆	▼	▼
Diméthylamine	100 %	◆	▼	▼	
Diméthylformamide	100 %	▲	▲		
Diméthylsulfate	Solution de 50 %	▲	◆	▼	
Dinonyladipate	100 %	▲			
Dioxane	100 %	▲	◆	▼	▼
Eau de brome	Saturé	▼	▼	▼	▼
Eau de chlore	Saturé	◆	▼	▼	
Eau oxygénée	30 volumes	▲	▲	◆	▼
Eau régale		◆	▼	▼	
Epichlorhydrine		▲	▲		
Esters aliphatiques		▲	▲		
Ether dibutylique		◆	▼	▼	
Ether diéthylique		◆	◆		
Ether éthylacétique	100 %	▲	◆	▼	
Ether isopropylique	100 %	▲	◆	▼	
Ether de pétrole	100 %	▲	▲	◆	
Ethylbenzène	100 %	◆	◆	▼	
Ethylhexanol	100 %	▲	▲		
Ethylèneglycol	100 %	▲	▲	▲	▲
Ethylène diamine		▲	▲		

Annexe

Fluor	100 %	▼	▼	▼	
Formaldéhyde	Solution de 10 à 40 %	▲	▲	▲	▲
Fréon (fluoro chloro alcanes)	100 %	◆	▼		
Gaz chlorhydrique	Toutes	▲	◆	◆	▼
Glycerol	100 %	▲	▲	▲	▲
Glyocolle	Solution de 10 %	▲	▲		
Hexane	100 %	▲	▲	◆	
Hexanetriol	100 %	▲	▲	▲	▲
n-Heptane	100 %	◆	◆	◆	
Huile de paraffine	100 %	▲	▲	◆	▼
Huile de ricin		▲	▲	▲	
Huile de silicone	100 %	▲	▲	▲	◆
Hydrate de chloral					
Hydrate d'hydrazine		▲	▲	◆	
Hydrogène	100 %	▲	▲	▲	
Hydroquinone	100 %	▲	▲		
Hydroxyde de baryum	Toutes	▲	▲	▲	
Hydroxyde de potassium	Solution de 25 %	▲	▲	▲	
Hydroxyde de sodium	Toutes	▲	▲	▲	
Hypochlorite de calcium	Toutes	▲	▲	◆	
Hypochlorite de sodium	Solution de 20 %	▲	▲	◆	
Iode		▲	▼	▼	
Iodure de potassium	Saturé	▲	▲	▲	
Isobutyraldéhyde	100 %	◆			
Menthol		▲	▲	▲	
Mercure	100 %	▲	▲	▲	▲
Méthyléthylcétone	100 %	▲	▲	◆	▼
Méthylamine	100 %	▲	▲		
Méthyl ester monochloracétique	100 %	▲	▲	▲	
Morpholine		▲	▲	▲	
Naphta		▼	▼		
Naphtalène		▲	▲	◆	▼
Nitrate d'ammonium	Saturé	▲	▲	▲	▲
Nitrate d'argent	Solution de 20 %	▲	▲	▲	
Nitrate de calcium	Solution de 50 %	▲	▲	▲	▲
Nitrate de sodium	Saturé	▲	▲	▲	▲
Nitrobenzène	100 %	◆	▼	▼	
o-Nitrotoluène		▲	▲	◆	
Octylcrésol	100 %	◆	▼	▼	
Oléum	Toutes	▼	▼	▼	▼
Oxychlorure de phosphore	100 %	▲	▲	◆	
Oxyde d'éthylène	100 %	◆	▼	▼	

Annexe

Oxygène	Toutes	▲	▲	◆	
Palmitate de sodium	Solution de 5 %	▲	▲	▲	▲
Paraffine	100 %	▲	▲	◆	▼
Pectine					
Pentoxyde de phosphore	100 %	▲	◆	▼	
Perborate de sodium	Saturé	▲	▲	▲	▲
Perchloréthylène		▼	▼	▼	▼
Permanganate de potassium	Saturé	▲	◆	▼	▼
Phénol		▲	▲	▲	
Phénylsulfonate					
Phosgène	100 %	◆	▼	▼	
Phosphate	Toutes	▲	▲	▲	▲
Phtalate de butyle	100 %	▲	▲	◆	▼
Phtalate de dihexyle	100 %	▲	▲	◆	
Plomb tétraéthyle	100 %	▲	▲		
Propane	100 %	▲	▲	▲	
Propylène glycol	100 %	▲	▲	▲	
Pseudocumène		◆			
Pyridine	100 %	▲	◆	▼	
Sels d'aluminium	Toutes	▲	▲	▲	▲
Sels d'argent	Saturé	▲	▲	▲	
Sels de baryum	Toutes	▲	▲	▲	▲
Sels de chrome	Saturé	▲	▲	▲	
Sels de cuivre	Saturé	▲	▲	▲	
Sels de fer	Saturé	▲	▲	▲	
Sels de magnésium	Saturé	▲	▲	▲	▲
Sels de mercure	Saturé	▲	▲	▲	
Sels de nickel	Saturé	▲	▲	▲	
Sels de zinc	Saturé	▲	▲	▲	
Sebaçate de dibutyle	100 %	▲	▲	◆	
Soude caustique		▲	▲	▲	
Soufre	100 %	▲	▲	▲	▲
Sulfate d'ammonium	Toutes	▲	▲	▲	▲
Sulfate de potassium	Saturé	▲	▲	▲	▲
Sulfate de sodium	Saturé	▲	▲	▲	▲
Sulfite de sodium	Saturé	▲	▲	▲	
Sulfure d'ammonium	Toutes	▲	▲	▲	▲
Sulfure de carbone	100 %	◆	▼	▼	
Sulfure de sodium	Saturé	▲	▲	▲	▲
Tétrabromométhane					
Tétrachloréthane	100 %	◆	▼	▼	
Tétrachloréthylène	100 %	◆	▼	▼	
Tétrachlorure de carbone	100 %	▼	▼	▼	
Tétrahydrofurane	100 %	◆	▼	▼	

Annexe

Tétraline	100 %	▼	▼	▼	
Thiophène	100 %	◆	▼	▼	
Thiosulfate de sodium	Saturé	▲	▲	▲	
Toluène	100 %	◆	◆	▼	
Tributylphosphate					
Trichloréthylène	100 %	▼	▼	▼	
Trichlorotriazine		▲	▲		
Trichlorure d'antimoine	100 %	▲	▲	▲	
Trichlorure de phosphore	100 %	▲	◆	▼	
Tricrésylphosphate	100 %	▲	◆	◆	
Triéthanolamine	100 %	▲	▲	◆	
Triocetylphosphate		▲	▲	◆	

PRODUITS ALIMENTAIRES USUELS

Réactifs	Concentration	Comportement aux températures suivantes			
		20°C	40°C	60°C	100°C
Huile de palme		▲	▲	◆	
Huile de table végétale		▲	▲	◆	
Lait		▲	▲	▲	◆
Sel		▲	▲	▲	▲
Sucre en solution aqueuse		▲	▲	▲	
Vin		▲	▲	▲	

<https://www.Nicoll.com>.

Références

Références

Chapitre I : Généralités sur les polymères

- [1]: <http://dSPACE.univbiskra.dz:8080/jspui/bitstream/123456789/4326/3/chapitre%20%2001.pdf>
- [2]: 3^{ème} édition Chimie et physico-chimie des polymères
- [3] : Généralités sur les polymères ; Chapitre I, 01 .PDF
- [4] : Identification des matériaux http://stockage.univ-valenciennes.fr/EcoPEM/BoiteA/co/A_2_C_2.html
- [5] : <https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Petrochimie.html>
- [6]: [http://stice.ac-montpellier.fr/ABCDORGA/Famille Polymere.html](http://stice.ac-montpellier.fr/ABCDORGA/Famille_Polymere.html)
- [7] : SYNTHÈSE DE POLYMÈRES - PARTIE THÉORIQUE
- [8] : Terme récemment proposé par la commission de nomenclature de l'IUPAC
- [9] : S. JOUENNE, Thèse de Doctorat ; option chimie et physicochimie des polymères; Université Pierre et Marie Curie, 2005
- [10] : [http : www.septiemecontinent.com/Polymères thermoplastiques](http://www.septiemecontinent.com/Polymères_thermoplastiques)
- [11] : [http : www.septiemecontinent.com/Polymères Thermodurcissables](http://www.septiemecontinent.com/Polymères_Thermodurcissables)
- [12] : [http : www.septiemecontinent.com/Polymères élastomères](http://www.septiemecontinent.com/Polymères_élastomères)
- [13] : Propriétés physiques des polymères ; Chapitre I.pdf
- [14] : Propriétés thermiques des polymères ; Chapitre I.pdf
- [15] : Technique de l'ingénieur AM 3620
- [16] : Oudet C. *Polymère: Structure et Propriétés – Introduction*. Masson, Paris, 1994
- [17] : G'sell C., Haudin J.M. *Introduction à la mécanique des polymères*, chapitre loi de comportement thermique des polymères solides, Ed. INPL-MECAMAT-GFP APPLORFIRTECH, 1995
- [18] : LEMAITRE J., CHABOCHE J.L. *Mécanique des matériaux solides*, Dunod, Paris, 1985
- [19] : Noëlle Billon. *Comportement mécanique des polymères*. Cours à l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2007, mms2.ensmp.fr
- [20] : Structures et comportement des polymères
- [21]: <http://ecoroute.uqcn.qc.ca/educ/etiquettes.html>
- [22] : <http://stockage.univ-valenciennes.fr/EcoPEM/BoiteA>
- [23] : [http : www.septiemecontinent.com/MobiScience-Briand](http://www.septiemecontinent.com/MobiScience-Briand)

Chapitre II : Polypropylène

- [24] : Gehring, F. (2013). *Étude du comportement mécanique et de l'endommagement de composites thermoplastiques renforcés de fibres courtes de chanvre: approche expérimentale et modélisation*. Thèse, Université de Lorraine, Metz, France, pp 151
- [25] : Holbery, J. et Houston, D. (2006). Natural-fiber-reinforced polymer composites in automotive applications. *JOM*, 58(11), 80-86. doi:10.1007/s11837-006-0234-2
- [26] : [https:// www.plastiservice.comFRproduits_detailspid=27&id=7](https://www.plastiservice.comFRproduits_detailspid=27&id=7)
- [27] : http://sii.technologie.acrouen.fr/Microtechnique/BTS_CIM/Moule_Attache_Pin/export/visu53.html
- [28] : J. P. TROTIGNE, J. VERDU, A. DOBRACZ et M. PIPERAND, « Matières plastiques, structures, propriétés, mise en œuvre, normalisation », Nathan, Paris,(1996), pp : 53-156
- [29] : <https://www.lelementarium.fr/product/polypropylene>
- [30] : <https://www.plastiques-agricoles.com/la-plasticulture/industrie-des-plastiques-agricoles/les-matieres-plastiques-utilisees/les-polyolefines/>
- [31] : https://technologie.ac-rouen.fr_Microtechniques/BTS_CIMMoule_Attache_Pinexportmedias640
- [32] : <https://www.lelementarium.fr/product/polypropylene/>
- [33]: A. AMASH et P. ZUGENMAIER - *Journal of Applied Polymer Science*, 63 (9), p. 1143-1154 (1997),
- [34]: Y. W. LEONG, M. B. ABU BAKAR, Z. A. MOHD. ISHAK et al. - *Journal of Applied Polymer Science*, 91 (15), p. 3315 - 3326 (2004)
- [35] : D. C. MILES et J. H. BRISTON, «Technologie des polymères», Traduit par P. T. MAC et D. V. QUANG, Dunod, Paris, (1968), pp : 133-160
- [36] : J. R. TROTTER et F. D. PETKE - *Hot melt pressure-sensitive adhesives* - U.S. Patent N° 4, 022,728 (1977)
- [37] : [http:// www.ultimaker.com/download67840TDS%20PP%20v1.006-fre-FR.pdf](http://www.ultimaker.com/download67840TDS%20PP%20v1.006-fre-FR.pdf)
- [38] : « Polypropylène », [en ligne]. Disponible sur : <http://fr.wikipedia.org/wiki/Polypropylène>
- [39] : <https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Polypropylene-page-2.html>
- [40] : MERCIER J-P, MARECHAL E. - *Chimie des polymères. Synthèse, réactions, dégradations*. Presses polytechniques et universitaires romandes, 1996. 466 p
- [41] : VOVELLE C, DELFAU JL. - *Combustion des plastiques. Techniques de l'Ingénieur*, AM3170, 2007. 25 p
- [42] : N. Temimi-Maaref, « Comportement thermomécanique et rupture de polypropylènes : étude expérimentale et modélisation », Thèse de Doctorat, Ecole Supérieure des Mines de

Références

Paris, (France), (2006)

[43]: J. G. Speight, Norbert Adolph Lange, *Lange's handbook of chemistry*, M cGraw-Hill, 2005, 16e éd. , 1623p

[44]: A.Pabedinkas, W.R. Cluet, S.T. Blake, Poly, « Process control for polypropylene degradation during reactive extrusion», Eng. Sci, Vol.29, PP 993-998, (1998)

[45] : <http://www.chem.qmul.ac.uk> 2007

[46] : E. Duguet, J. L. Pariente, P. Conord, «Aspects physico-chimiques des biomatériaux utilisés en urologie», Progrès en urologie, Dunod, (2005)

[47] : CARREGA M. - Aide mémoire. Matières plastiques. Dunod 2 ed. 2009.247 p

[48] : TROTIGNON JP, VERDU J, DOBRACZYNSKI A, PIPERAUD M. Matières plastiques, Structures propriétés, mise en œuvre, normalisation. Nathan 2 éd., 2006. 231

[49]: L.E. NIELSEN, R.T.LANDEL, Mechanical properties of polymer and composites. Cleveland: Marcel Dekker Inc (1994), 325 p

[50] : Marc. Carrega, matériaux industriels, matériaux polymères, pp 161-172, DUNOD, PARIS, 2000

[51] : J.M. Haudin, « Structure et morphologie des polymères semi-cristallins : Introduction à la mécanique des polymères », Institut National Polytechnique de Lorraine : G'Sell et Haudin, (France), (1995)

[52] : <https://www.lelementarium.fr/product/polypropylene/> Secteurs d'utilisations

[53] : <http://www.psrc.usm.edu/french/pp.html>

[54] : <https://www.lelementarium.fr/product/polypropylene/consommation>

[55]: S.I. Naqui et I.M. Robinson, "Review tensile dilatometric studies of deformation in polymeric materials and their composites", Journal of Materials Science, 28, 1421-1429, 1993

[56] : Dominique FRANÇOIS, *Essais mécaniques : Essais de dureté*, Technique de l'ingénieur

[57]: ASTM International, ASTM E384-11 Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials. 2011

[58]: GORDON ENGLAND, Hardness Testing. 1999

[59]: disponible sur ; « www.rocdacier.com/pdf.n.165/»

[60] : Dupeux. M. Aide – Mémoire. Science Des Matériau. Dupond. Paris, 2005

[61] : Cours : Détermination de la résistance aux chocs izod NF EN ISO 180 disponible sur :

Références

« plasturgiejp.free.fr/Laboratoire/.../Choc/Cours-Choc%20IZOD.pdf »

[62] : MINES DE PARIS - CENTRE DE MISE EN FORME DES MATERIAUX - UMR CNRS 7635

[63]: MC NAUGHTON. J. L, MORTIMER. C. T, " Analyse thermogravimétrique", (traduit de l'anglais par G. Garrabe) IRS: Physical Chemistry Série 2, Vol. 10, 1975

[64] : Ferrandez P. *Adaptation de l'essai bipoinçonnement à l'étude des polymères. Influence des conditions de cristallisation sur le comportement rhéologique et tribologique d'un polypropylène. Thèse de doctorat, 1987*

[65] : Devisme S., "Contribution à l'étude de l'extrusion couchage du polypropylène sur l'aluminium", Thèse de doctorat de l'Ecole des Mines de Paris, Spécialité «Sciences et Génie des Matériaux», (2006)

[66] : M .Fontanille et Y.Ganou – Structure moléculaire et morphologie des polymères

[67]: Kausch H.H., "Polymer fracture", Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (Germany), (1978)

[68] : Rocardier, « Essai de spectromètre Infrarouge », Cours technologie

[69] : M.CADIO, M. VALLA « Présentation de caractérisation MFI (Melt Flow Index) Indice De Fluidité », Licence Professionnel plasturgie 2009-2010

[70] : C. Carrot, J. Guillet. Viscoélasticité non linéaire des polymères fondus. AM3630

[71]: HO, C.H. AND T. VU-KHANH, Physical aging and time-temperature behavior concerning fracture performance of polycarbonate. Theoretical and Applied Fracture Mechanics, 41 (1-3), p. 103-114.2, 2004

[72]: TOMLINS, P.E. AND B.E. READ, Creep and physical ageing of polypropylene: A comparison of models. Polymer, 39(2), p. 355-367, 1998

[73]: SCHAEEL, G.W., Study of morphology and physical properties of polypropylene films. Journal of Applied Polymer Science, 10(6), p. 901-915, 1966

[74]: STRUIK, L.C.E., Physical aging in plastics and other glassy materials. Polymer Engineering and Science, 17(3), p.165-173, 1977

[75]: VITTORIA, V., Ageing effects on the transport properties of crystalline isotactic polypropylene. Polymer Communications (Guildford, England), 28(7), p.199-201, 1987

[76]: WITOLDBROSTOW AND R.D. Comeliussen, Failure of Plastics, New York: Hanser. 486, 1986

[77]:https://www.inrs.fr/dms/plastiques/DocumentCompagnonPlastiques/PLASTIQUES_Doc_Compagnon_13-1/Protocole%20Thermod%20A9gardation.pdf

- [78] : W. Gottfried, Ehrenstein- Fabienne Montagne –Matériaux polymères (structure, propriétés et applications), pp 59, 61, 66, 83, - HERMES Science Publications, paris, 2000
- [79] : J. Ramier, « Comportement mécaniques d'élastomères, influence de l'adhésion charge – polymère, influence de la morphologie», Thèse de doctorat: INSA, Lyon, (France), P 272, (2004)
- [80] : F. Zoukrami. «Comportement rhéologique et propriétés thermophysiques, mécaniques et microscopiques des polymères chargés en relation avec l'interface et la taille des particules». Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas, Sétif, (Algérie), P197, (2009)
- [81] : M. Carrega, les polymères, de la molécule à l'objet, pp 104-120, edp science, Grenoble, 1999
- [82] : M. Dietemann. Etude de la précipitation du silicate de magnésium amorphe assistée par ultrasons, synthèse concrétisation et modélisation, thèse de doctorat, Toulouse, 2012
- [83] : G.Goalard. Étude physico-chimique du procédé de dispersion des poudres libres et agglomérées en milieu liquide, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France, pp 68- 71
- [84] : Déterre Rémi et Froyer Gérard, introduction aux matériaux polymères, p22, Technique & Documentation, PARIS, 1997
- [85]: R.Rothon, « Particulate-filled polymer composites », Longman Scientific & Technical, UK, Vol. 582, N° 08782, P 1, (1995)
- [86]: Ellis T.S., D'Angelo J.S. Thermal and Mechanical Properties of a Polypropylene Nanocomposite, J. Appl. Polym. Sci., 90 : 1639-1647, (2003)
- [87] : D.C.Miles, J.N.Briston, « Technologie des polymères», Double, Paris, (1968).

Chapitre III: Dégradation des propriétés du polypropylène/talc après immersion à différents solvants

- [88]: Chan C.M., Wu J., Li J.X., Cheung Y.K., Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites, Polymer 2002, 43, 2981-2992
- [89]: Singer R., Ollick A.M., Elhadary M., Effect of cross-head speed and temperature on the mechanical properties of polypropylene and glass fiber reinforced polypropylene pipes, Alexandria Engineering Journal 2001, 60, 4947-4960
- [90]: Carvalho G.B., Canevarolo S.V., Sousa J.A., Influence of interfacial interactions on the mechanical behavior of hybrid composites of polypropylene/short glass fibers/hollow glass beads, Polym. Test. 2020, 85, 106418
- [91]: Nikmatin S., Syafiuddin A., Hong Kueh A.B., Maddu A., Physical, thermal, and mechanical properties of polypropylene composites filled with rattan nanoparticles, J. Appl. Res. Technol. 2017, 15, 386-395

- [92]: Lin J.-H., Huang C.-L., Liu C.-F., Chen C.-K., Lin Z.-I., Lou C.-W., Polypropylene/short glass fibers composites: effects of coupling agents on mechanical properties, *Thermal Behaviors Morphology Materials* 2015, 8, 8279-8291
- [93]: Maddah H.A., Polypropylene as a promising plastic: a review, *Am. J. Polym. Sci.* 2016, 6, 1-11
- [94]: Chen J., Yan Y., Sun T., Qi Y., Li X., Probing the roles of polymeric separators in lithium-ion battery capacity fade at elevated temperatures, *J. Electrochem. Soc.* 2014, 161(9), 1241-1246
- [95]: Jeenchan R., Suppakarn N., Jarukumjorn K., Effect of flame retardants on flame retardant, mechanical, and thermal properties of sisal fiber/polypropylene composites, *Compos. B Eng.* 2014, 56, 249-253
- [96]: Yu L., Ma Y., Loading rate and temperature dependence of flexural behavior in injection-molded glass fiber reinforced polypropylene composites, *Compos. B Eng.* 2019, 161, 285-299
- [97]: Shubhra Q.T., Alam A., Quaiyyum M., Mechanical properties of polypropylene composites: a review, *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 2013, 26, 362-391
- [98]: Eiras D., Pessan L.A., Influence of calcium carbonate nanoparticles on the crystallization of polypropylene, *Mater. Res.* 2009, 12, 523-527
- [99]: Hadal R.S., Dasari A., Rohrmann J., Misra R.D.K., Effect of wollastonite and talc on micromechanisms of tensile deformation in polypropylene composites, *Materials Science and Engineering A* 2004, 372, 296
- [100]: Md. Gafur A., Nasrin R., Md. Mina F., Md. Bhuiyan A.H., Tamba Y., Asano T., Structures and properties of the compression-molded isotactic-polypropylene/talc composites: Effect of cooling and rolling, *Polymer degradation and Stability* 2010, 95, 1818-1825
- [101]: Bouakkaz O., Albedah A., Bachir Bouiadjra B., Sohail MA Khan, Benyahia F., Elmequenni M., Effect of temperature on the mechanical properties of polypropylene-talc composites, *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 2018, 31(7), 896-912
- [102]: Premalal H.G.B., İsmail H., Azahari B., Comparison of the mechanical properties of rice husk powder filled polypropylene composites with talc filled polypropylene composites, *Polymer Testing* 2002, 21, 833-839.

CHAPITRE IV : Distribution de la micro-dureté du micro-composite polypropylène/talc vieilli dans différents solvants

- [103] : Dominique FRANÇOIS , *Essais mécaniques des métaux : Essais de dureté*, Technique de l'ingénieur
- [104] : J-L. Halary, « *Introduction à la mécanique des polymères* », INPL (1995) 169
- [105] : Robert L., *Etude des propriétés mécaniques du nickel utilisé dans la technologie*,

Références

LIGA – Réalisation d'un micropréhenseur, Thèse Université de Franche Comté, 1997

[106]: K.L.Dahm, W.G.Ferguson, R.Murakami, P.A.Dearnley, *Carbon coatings*, Surface engineering(1994) vol .10 N° : 03 199

[107] : Jean-Luc. Bucaille, *Simulation Numérique de L'indentation et de La Rayure des Verres Organiques*, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2001.