

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
& DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILALI LIABES
FACULTE DE TECHNOLOGIE



DEPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE
OPTION : MECANIQUE DES MATERIAUX

SIDI BEL ABBES

THESE DE FIN D'ETUDES POUR L'OBTENTION DU DIPLOME
DE DOCTORAT 3^{EME} CYCLE (LMD)

Thème

**Etude expérimentale et modélisation micromécanique d'un
nano-composite à base de polypropylène**

Présenté par :

➤ Mr. BOUAKKAZ Ahmed Ouadah

Encadré par :

Pr. BACHIR BOUIADJRA Bel-Abbes

Membres du jury :

➤ Pr. Kacem. KADOURI

➤ Pr. Mohamed BELHOUARI,

➤ Pr. Djamel OUIINAS

➤ Pr. Mohamed Mokhtar BOUZIANE

Année universitaire : 2017/2018

Remerciements

*Ce travail de thèse a été réalisé au laboratoire de Mécanique physique des Matériaux (LMPM) à l'université de Sidi Bel Abbes. Je tiens aussi à remercier le professeur **Boualem SREIER** directeur du laboratoire pour m'avoir accueilli dans son labo.*

*Je tiens à remercier aussi mon directeur de thèse, le Professeur **Bel Abbes Bachir Bouiadja** qui a été à l'origine de ce travail et qui m'a guidé et conseillé durant la réalisation de cette thèse*

*J'exprime ma profonde gratitude et reconnaissance à monsieur le Docteur **Mohamed ELMEGUENNI** qui m'a fourni les éprouvettes ainsi que pour ces précieux conseils.*

*Je remercie aussi le professeur **Mohamed BELHOUARI** pour m'avoir aidé à réaliser les essais de traction et pour ses réponses à toutes mes interrogations.*

*Je tiens à remercier les membres du jury : **Pr. Kacem. KADOURI, Pr. Mohamed BELHOUARI, Pr. Djamel OUNAS** et le **Pr. Mohamed Mokhtar BOUZIANE** pour avoir accepté l'expertise ce travail.*

Je remercie beaucoup tous mes collègues et amies, pour leur encouragement et leur soutiens. Enfin, je voudrais exprimer à toute ma famille, ma reconnaissance pour le soutien qu'ils m'ont apporté en toute circonstance. Qu'ils trouvent dans ce travail le témoignage de mon affection.

Dédicaces

Ce travail est dédié à :

- ❖ *A mon très cher père*
- ❖ *A ma très chère maman*
- ❖ *A mes chers frères et sœur*
- ❖ *A tous mes amis*
- ❖ *A mes collègues*
- ❖ *Et à tous ceux qui me sont chers*

"Le succès c'est d'aller d'échec en échec sans perdre son enthousiasme."

"Le bonheur est souvent la seule chose qu'on puisse donner sans l'avoir et c'est en le donnant qu'on l'acquiert."

RESUME

Dans cette thèse de doctorat nous avons étudié les effets des particules de talc sur le comportement mécanique du polypropylène (PP). Nous avons caractérisé physiquement le composite PP+talc par ATG et par microscopie électronique à balayage. Différents essais mécaniques ont été faits sur des éprouvettes en pur PP en PP+talc avec différentes proportions de ce dernier : 5,10, 40 et 50% (Essais de traction à différente température, Essais de choc, Essais de flexion à trois points et essais d'analyse mécanique dynamique). Les résultats obtenus ont montré que la présence du talc améliore la rigidité du polymère mais réduit sa résistance au choc. Il a été montré aussi que la présence des particules de talc améliore la tenue des polymères à la température. Nous avons aussi étudié les effets des particules de talc sur la dégradation du polymère dans des solvants. Il a été constaté que la présence du talc a un effet sensible sur la résistance du PP dans les solvants. Le modèle GTN de l'endommagement par croissance des cavités a été utilisé pour étudier l'endommagement du PP pur et du PP+talc. Les résultats obtenus par ce modèle sont en concordance avec les essais expérimentaux.

ABSTRACT

In this doctoral thesis, we have studied the effects of talc particles on the mechanical behavior of polypropylene (PP). We physically characterized the PP+talc composite by ATG and scanning electron microscopy. Various mechanical tests were made on pure PP and PP+talc specimens with different talc proportions: 5, 10, 40 and 50% (Tensile tests at different temperatures, impact tests, three-point bending tests and dynamic mechanical analysis tests). The obtained results showed that the presence of talc improves the stiffness of the polymer but reduces its impact resistance. It has also been shown that the presence of talc particles improves the resistance of polymers to temperature. We also studied the effects of talc particles on the degradation of the polymer in solvents. It has been found that the presence of talc have a significant effect on the resistance of PP in solvents. The GTN model of damage with cavity growth was used to study the damage of pure PP and PP+talc. The obtained results by this model are in agreement with the experimental tests.

TABLE DES MATIERES

RESUME	I
REMERCIEMENT	II
TABLE DES MATIERES	III
LISTE DES FIGURES	IV
INTRODUCTION GENERALE	1

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Introduction du chapitre :	6
I.2. Nano-composites	6
I.2.1. Définitions d'un nano-composite	6
I.2.2. Effet de la taille : du micro au nano	7
I.2.3. Elaboration des nano-composites : polymère/argile	10
I.2.4. Morphologie des nano-composites	11
I.3. Renfort : l'argile	12
I.3.1. Structure des argiles	12
I.3.1.1. Quelques considérations sur les argiles	12
I.3.1.2. Structure en couches des phyllosilicates	13
I.3.2. Etude cristallographique des smectites	14
I.3.3. Classification des argiles	15
I.4. Les polymères	16
I.4.1. Définition d'un polymère	16
I.4.2. Différentes classes de polymères	16
I.4.2.1. Classification selon l'origine	16

I.4.2.2. Classification selon l'architecture	16
I.4.2.3. Classification selon la structure chimique	18
I.4.2.4. Classification selon le comportement thermique	18
I.4.3. Applications des polymères	19
I.5. Polypropylènes	20
I.5.1. Définition	20
I.5.2. Propriétés d'usage des polypropylènes	21
I.5.2.1. Propriétés physiques	22
I.5.2.2. Propriétés mécaniques	23
I.5.2.3. Propriétés chimiques- corrosion	24
I.5.2.4. Propriétés thermiques	24
I.5.2.5. Stabilité dimensionnelle	25
I.5.3. Microstructure du polypropylène	25
I.5.3.1. Les phases cristallines	25
I.5.3.2 Morphologies cristallines de α et β	26
I.5.4. Mobilité moléculaire dans les cristallites	28
I.5.4.1 Identification des phénomènes de relaxation	29
I.5.4.2 Paramètres influençant la température et l'intensité de α' en $\tan\phi$	29
I.5.5. Cristallisation du PP non chargé	30
I.5.5.1. Germination homogène des phases α et β	30
I.5.5.2 Croissance des phases α et β	31
I.5.6. Cristallisation du PP en présence des charges minérales	32
I.5.6.1. Influence des charges minérales sur la nucléation hétérogène	32
I.5.6.2. Influence des charges minérales sur la cristallinité	33
I.5.7. Comportement mécanique du PP en présence de charges minérales	33
I.5.7.1. Elasticité	34
I.5.7.2 Plasticité	35
I.6. Vieillissement du polypropylène	42

I.6.1 Vieillissement physique du polypropylène	42
I.6.2 Propriétés mécaniques du polypropylène	43
I.6.2.1 Ecoulement plastique du polypropylène	43
I.6.2.2 Déformation à la rupture du polypropylène	45

CHAPITRE II : CARACTERISATION DU MICRO-COMPOSITE PP/TALC

II-1 Introduction	49
II-2 Présentation des matériaux	50
II-3 Analyse par diffraction X	52
II-4 Analyse thermogravimétrique (ATG)	53
II-5 Essai de traction à température ambiante	56
II-6 Effet de la température sur les propriétés mécaniques du micro-composite	60
II-7 Essais de Chocs	66
II-8 Essai de flexion à trois points	68
II-9 Analyse mécanique dynamique (DMA)	71
II-10 Conclusion	76

CHAPITRE III : DEGRADATION DES PROPRIETES DU PP+TALC APRES IMMERSION DANS DES PRODUITS CHIMIQUES.

III-1 Introduction	80
III-2 Description des solutions chimiques utilisées pour le vieillissement	80
III-2-1 Anisole (Acros, 99%)	80
III-2-2 Benzène	81
III-2-3 Diluant «Décane »	82
III-3 Dégradation des propriétés mécaniques du PP+talc immergé dans l'Anisole	83
III-4 Dégradation des propriétés mécaniques du PP+talc immergé dans le Benzène	88

III-5 Dégradation des propriétés mécaniques du PP+talc immergé dans le Diluant	94
III-6 conclusion	100

CHAPITRE IV : MODELISATION MICROMECHANIQUE DE L'ENDOMMAGEMENT DU COMPOSITE PP+TALC

IV-1 Introduction	103
IV-2 Description du modèle GTN	104
IV-2-1 Généralités	104
IV-2-2 Description du modèle de Gurson-Tvergaard-Needleman (GTN)	105
IV-2-2-1 Description de la fonction d'écoulement et des fonctions d'endommagement	105
IV-2-2-1-1 Introduction de la contrainte d'écoulement σ_y	106
IV-2-2-1-2 Introduction des paramètres q_1 et q_2 dans l'expression du critère de plasticité	107
IV-2-2-1-3 Introduction de la coalescence et de la germination	108
IV-2-2-2 Notion de contrainte scalaire effective	109
IV-3 Modèle d'éléments finis	112
IV-3 Analyse de l'endommagement du PP+talc par le modèle GTN	112
IV-4 Conclusion	121
Conclusion générale & Perspectives	123
Annexe	125
Référence	131

Chapitre I :

Etude bibliographique

Figure I.1 : Comparaison du renforcement à température ambiante d'une matrice nylon 6 par une montmorillonite modifiée organiquement et par des fibres de verre [4].

Figure I.2 : Représentation des différentes morphologies des nanocomposites

Figure I.3 : structure de l'argile

Figure I.4 : Structure des particules primaires

Figure I.5 : Représentation cristallographique des feuillets [29]

Figure I.6 : Classification simplifiée d'après Caillère et Hénin [30]

Figure I.7 : polymère vinylique.

Figure I.8 : Classification des architectures macromoléculaires selon Tamolia.

Figure I.9 : Formule chimique du polypropylène

Figure I.10 : Conformation hélicoïdale de la chaîne isotactique.

Figure I.11 : Diffractogrammes et schémas des différentes phases cristallines du PP isotactique [51]

Figure I.12 : Schéma de la morphologie cristalline du PP à différentes échelles macromolécule (1Å)- cristallite (100Å) – lamelle (500Å)- fibrille (1µm)- sphérolite (1mm)

Figure I.13 : Croissance des sphérolites

Figure I.14 : Spectre de l'amortissement Tangente (φ) et du module conservatif G' du PP

Figure I-15 : Diagramme Température–temps-cristallisation du PP non chargé [60]

Figure I-16 : Vitesse de croissance cristalline

Figure I-17 : Courbe σ vraie – ε vraie d'un semi-cristallin

Figure I-18 : Cisaillement et séparation interlamellaires

Figure I-19 : Mécanisme de PETERLIN

Figure I-20 : Diagramme $\sigma_y / T(\ln \epsilon)$ d'un PP

Figure I-21 : Influence de la chaleur de fusion sur le seuil de plasticité

Figure I.22 : Influence du diamètre de CaCO₃ sur le seuil de plasticité d'un PP chargé

Figure I.23 : Influence du traitement de surface sur le seuil de plasticité d'un PP chargé

Figure I.24 : Courbe de traction typique d'un thermoplastique

Chapitre II :

Caractérisation du micro-composite PP/Talc

Figure II-1 Spectre des composants chimiques du talc détectés par EDS

Figure II-2 Observation au MEB d'un échantillon de PP+50% de Talc

Figure II-3 Diffractogrammes du PP renforcé (pour différent pourcentage de talc)

Figure II-4 Principe de l'essai ATG

Figure II-5 Appareil d'analyse ATG

Figure II-6 Perte de poids vs température pour différentes proportions de talc (ATG)

Figure II-7 Photo de la machine de traction

Figure II-8 Géométrie de l'éprouvette de l'essai de traction.

Figure II-9 Courbes contraintes déformation pour différentes proportions de talc

Figure II-10 Déformation ultime pour différent pourcentage de talc

Figure II-11 Contrainte à la rupture en fonction de la teneur en talc

Figure II-12 Courbe contrainte déformation pour le PP pur à différentes température

Figure II-13 Courbes contraintes déformations du PP+5% de talc à différentes température

Figure II-14 Courbes contraintes déformations du PP+10% de talc à différentes température

Figure II-15 Courbes contraintes déformations du PP+40% de talc à différentes température

Figure II-16 Courbes contraintes déformations du PP+50% de talc à différentes température

Figure II-17 Variation du module D'Young en fonction de la teneur en talc pour différentes température

Figure II-18 Contrainte ultime en fonction de la teneur en talc pour différentes températures

Figure II-19 Photo du mouton pendule Charpy

Figure II-20 Dispersion des résultats de l'essai de chocs

Figure II-21 Valeur moyenne de la résistance au choc pour différentes teneurs en talc

Figure II-22 Dispositif de l'essai flexion trois points

Figure II-23 Courbes charges-déplacements des essais flexion 3points pour différentes teneurs en talc

Figure II-24 Module de flexion en fonction de la teneur en talc

Figure II-25 Appareil pour analyse DMA

Figure II-26 Module E' en fonction de la température

Figure II-27 Facteur d'amortissement en fonction de la température

Figure II-28 Module de perte en fonction de la température

Chapitre III :

Dégradation des propriétés du PP+talc après immersion dans des produits chimiques

Figure III-1 Courbes contraintes-déformations du PP pur après immersion dans l'anisole

Figure III-2 Courbes contraintes-déformations du PP+10% de talc après immersion dans l'anisole

Figure III-3 Courbes contraintes-déformations du PP+40% de talc après immersion dans l'anisole

Figure III-4 Courbes contraintes-déformations du PP+50% de talc après immersion dans l'anisole

Figure III-5 La variation de module de Young en fonction de la proportion de talc pour différents temps d'immersion

Figure III-6 La variation de la contrainte à la rupture en fonction de la proportion de talc pour différents temps d'immersion

Figure III-7 La variation de la contrainte ultime en fonction de la proportion de talc pour différents temps d'immersion

Figure III-8 Courbes contraintes-déformations du PP pur après immersion dans benzène

Figure III-9 Courbes contraintes-déformations du PP+10% de talc après immersion dans le benzène

Figure III-10 Courbes contraintes-déformations du PP+40% de talc après immersion dans le benzène

Figure III-11 Courbes contraintes-déformations du PP+50% de talc après immersion dans le benzène

Figure III-12 La variation de module de Young en fonction de la proportion de talc pour différents temps d'immersion

Figure III-13 la variation de la contrainte à la rupture en fonction de la proportion de talc pour différents temps d'immersion

Figure III-14 la variation de la contrainte ultime en fonction de la proportion de talc pour différents temps d'immersion

Figure III-15 Courbes contraintes-déformations du PP pur après immersion dans diluant

Figure III-16 Courbes contraintes-déformations du PP+10% de talc après immersion dans le diluant

Figure III-17 Courbes contraintes-déformations du PP+40% de talc après immersion dans le diluant

Figure III-18 Courbes contraintes-déformations du PP+50% de talc après immersion dans le diluant

Figure III-19 La variation de module de Young en fonction de la proportion de talc pour différents temps d'immersion

Figure III-20 la variation de la contrainte à la rupture en fonction de la proportion de talc pour différents temps d'immersion

Figure III-21 la variation de la contrainte ultime en fonction de la proportion de talc pour différents temps d'immersion

Chapitre IV :

Modélisation micromécanique de l'endommagement du composite PP+talc

Figure IV-1 Fonction f^* [127]

Figure IV-2 Blanchiment de l'éprouvette du PP après rupture

Figure IV-3 Modèle éléments finis de la moitié de l'éprouvette

Figure IV-4 Courbes contraintes déformation prédite pour le PP pur

Figure IV-5 VVF en fonction de la déformation pour le PP pur

Figure IV-6 Courbes contraintes déformation prédite pour le PP + 5% de talc

Figure IV-7 VVF en fonction de la déformation pour le PP +5% de talc

Figure IV-8 Courbes contraintes déformation prédite pour le PP + 10% de talc

Figure IV-9 Courbes contraintes déformation prédite pour le PP + 40% de talc

Figure IV10 Courbes contraintes déformation prédite pour le PP + 40% de talc

Figure IV-11 VVF en fonction de la déformation pour le PP +50% de talc

Figure IV-12 Photo au MEB du composite PP+50% de talc

Figure IV-13 Distribution des micro-cavités pour différentes teneurs en talc (Prédiction numérique)

Introduction générale

Introduction générale

Le polypropylène est l'un des polymères thermoplastiques les plus utilisés dans l'industrie avec un rapport qualité / prix assez bon. Le polypropylène se classe au troisième rang parmi les polyoléfinés en termes de volume de consommation. Le polypropylène est synthétisé par la polymérisation de gaz propylène extra pur recyclé à partir de gaz produits dans des unités de fabrication d'oléfinés et des raffineries de pétrole. Le polypropylène se caractérise par ses excellentes propriétés électriques, isolantes et anti-humidité. Ce matériau a une bonne capacité à être renforcé [1–4]. Cependant, le PP a une faible dureté et une faible température de fonctionnement. Les chercheurs ont introduit un renforcement pour améliorer plusieurs propriétés du PP telles que la stabilité dimensionnelle, les propriétés de barrière et de séparation membranaire, la résistance à l'inflammabilité, la résistance et la stabilité thermique des polymères. Pour améliorer les propriétés physiques du polypropylène telles que la résistance aux chocs et à la chaleur, la formabilité, la flexibilité, la fabricabilité et la résistance au froid et à d'autres conditions atmosphériques; il est généralement composé et combiné avec différents minéraux tels que la poudre de talc, le carbonate de calcium, ou d'autres composés tels que la fibre de verre et EPDM [5–10].

L'étude de l'endommagement des polymères semi-cristallins est très complexe en raison de leur hétérogénéité. En général sous chargement mécanique, l'endommagement de ces polymères se fait par coalescence de micro-cavité. [Puisque le dommage est dû à la formation de microcavités, il s'accompagne d'une variation de volume]. Lorsque le matériau est chargé mécaniquement, les cavités dont l'origine est liée à l'existence de défauts dans la structure, amorcent dans la phase amorphe et constituent des zones de concentrations de contraintes. Farge et al ont montré que les cavitations débutent dans les premiers stades de la déformation puis se développent anisotropiquement dès que le durcissement hyper élastique devient perceptible. Ce phénomène peut être très bénéfique pour la résistance au choc du matériau car il permet de modifier l'état de contrainte dans la matrice au voisinage des cavités. Un certain nombre d'auteurs ont utilisé des expériences de traction uni-axiale pour étudier plus quantitativement le mécanisme de cavitation. En effet, l'intérêt de cette approche est double. D'autre part, nous savons que, puisque la cavitation correspond à la formation d'un certain nombre de cavités dans le matériau, elle se manifeste par une augmentation de

volume. La mesure de la variation de volume n'étant pas triviale, il convient de choisir les tests les plus simples possibles avec des spécimens de géométrie régulière afin d'espérer pouvoir quantifier de façon précise ses évolutions.

Le talc est un silicate de magnésium hydraté (en feuilles) de formule $Mg_3 Si_4 O_{10} (OH)_2$. La feuille élémentaire est composée d'une couche d'octaèdre de magnésium-oxygène / hydroxyle prise en sandwich entre deux couches de tétraèdres d'oxygène de silicium. Les surfaces basales de cette feuille élémentaire ne contiennent pas de groupes hydroxyle ou d'ions actifs, ce qui explique le caractère hydrophobe et inerte du talc. Le talc est pratiquement insoluble dans l'eau, dans les acides et bases faibles. Ce n'est ni inflammable ni explosif. Malgré sa très faible réactivité chimique, le talc présente une affinité marquée pour certains produits chimiques organiques, il est en effet organophile. Au-dessus de $900\text{ }^\circ\text{C}$, le talc perd progressivement ses groupes hydroxyle, et au-dessus de $1050\text{ }^\circ\text{C}$ il recristallise sous diverses formes d'enstatite (silicate de magnésium anhydre). Le point de fusion du talc est de $1500\text{ }^\circ\text{C}$ [11].

Le talc est l'un des renforts les plus utilisés pour améliorer la force du PP. Le talc offre de nombreux avantages au polypropylène, tels qu'une rigidité et une stabilité dimensionnelle accrues dans les pièces automobiles (sous les capots, les tableaux de bord, l'intérieur des pare-chocs et les garnitures extérieures), les applications domestiques et les appareils ménagers. Une technologie de broyage avancée est nécessaire pour obtenir les talcs les plus fins sans diminuer le pouvoir de renforcement de leur structure lamellaire.

L'association PP-talc a fait l'objet de plusieurs études [12–16]. En plus de l'effet positif des particules de talc sur les propriétés mécaniques, ces particules ont également un effet bénéfique sur l'orientation macromoléculaire du PP [12]. Parmi les autres avantages du talc, il est chimiquement inerte et hydrofuge, c'est pourquoi l'utilisation du composite PP-talc dans l'emballage alimentaire ou cosmétique peut être très utile. Concernant les propriétés mécaniques, il a été montré que les particules de talc améliorent la résistance aux chocs du PP s'il est mélangé à de l'élastomère EPDM [17]. Le talc a été mélangé avec du PP broyé et extrudé.

Dans cette thèse nous avons étudié le comportement mécanique du composite polypropylène talc ainsi que son endommagement par croissance de cavités. Dans le premier

chapitre, nous avons présenté une étude bibliographique sur les différentes classes des Nanocomposites, leurs caractéristiques mécaniques et physico-chimiques, et en particulier les nano à renforts plaquettaires. Et en fin, leurs procédures d'élaborations et de mises en œuvre (En Annexe : une description du comportement rhéologique de Nanocomposites : par exemple : Polypropylène renforcé par des nano-TALC).

Dans le second chapitre nous avons étudié expérimentalement les propriétés physiques et mécaniques du composite PP+talc différentes essais ont été réalisé : traction, choc, flexion trois points, analyse mécanique dynamique (DMA) ainsi que les analyse thermogravimétrique (ATG) et par diffraction X (RDX). Nous avons particulièrement étudié l'effet de la température sur le comportement mécanique du composite PP+talc.

Dans le quatrième chapitre nous avons étudié expérimentalement le vieillissement du composite dans trois produits chimiques : L'Anisole, le Benzène et un diluant.

Enfin, dans le quatrième chapitre, nous avons étudié l'endommagement du composite par croissance de cavités. Le modèle de Gurson-Tvergaard-Needleman (GTN) a été utilisé pour décrire cet endommagement.

Chapitre I :
Etude bibliographique

Chapitre I :

Etude bibliographique

I.1. Introduction du chapitre :	6
I.2. Nano-composites.....	6
I.2.1. Définitions d'un nano-composite :	6
I.2.2. Effet de la taille : du micro au nano	7
I.2.3. Elaboration des nano-composites : polymère/argile	10
I.2.4. Morphologie des nano-composites :	11
I.3. Renfort : l'argile	12
I.3.1. Structure des argiles :	12
I.3.1.1. Quelques considérations sur les argiles :	12
I.3.1.2. Structure en couches des phyllosilicates :	13
I.3.2. Etude cristallographique des smectites	14
I.3.3. Classification des argiles.....	15
I.4. Les polymères	16
I.4.1. Définition d'un polymère :	16
I.4.2. Différentes classes de polymères :	16
I.4.2.1. Classification selon l'origine:	16
I.4.2.2. Classification selon l'architecture :	16
I.4.2.3. Classification selon la structure chimique :	18
I.4.2.4. Classification selon le comportement thermique :	18
I.4.3. Applications des polymères :	19
I.5. Polypropylènes.....	20
I.5.1. Définition	20
I.5.2. Propriétés d'usage des polypropylènes	21
I.5.2.1. Propriétés physiques	22
I.5.2.2. Propriétés mécaniques.....	23
I.5.2.3. Propriétés chimiques- corrosion.....	24

I.5.2.4. Propriétés thermiques.....	24
I.5.2.5. Stabilité dimensionnelle.....	25
I.5.3. Microstructure du polypropylène.....	25
I.5.3.1. Les phases cristallines.....	25
I.5.3.2 Morphologies cristallines de α et β	26
I.5.4. Mobilité moléculaire dans les cristallites.....	28
I.5.4.1 Identification des phénomènes de relaxation.....	29
I.5.4.2 Paramètres influençant la température et l'intensité de α' en $\tan\phi$	29
I.5.5. Cristallisation du PP non chargé.....	30
I.5.5.1. Germination homogène des phases α et β	30
I.5.5.2 Croissance des phases α et β	31
I.5.6. Cristallisation du PP en présence des charges minérales.....	32
I.5.6.1. Influence des charges minérales sur la nucléation hétérogène.....	32
I.5.6.2. Influence des charges minérales sur la cristallinité.....	33
I.5.7. Comportement mécanique du PP en présence de charges minérales.....	33
I.5.7.1. Elasticité.....	34
I.5.7.2 Plasticité.....	35
I.6. Vieillissement du polypropylène.....	42
I.6.1 Vieillissement physique du polypropylène.....	42
I.6.2 Propriétés mécaniques du polypropylène.....	43
I.6.2.1 Ecoulement plastique du polypropylène.....	43
I.6.2.2 Déformation à la rupture du polypropylène.....	45

I.1. Introduction du chapitre :

Il s'avère que depuis ces dix dernières années, les polymères à base de nano-composites sont une source de progrès pour l'industrie mécanique ; ils ont acquis rapidement un intérêt croissant grâce aux combinaisons de propriétés intéressantes qu'ils présentent.

I.2. Nano-composites

I.2.1. Définitions d'un nano-composite :

Nano-composite, le mot est excessivement utilisé en ce moment, presque galvaudé, pourtant ces matériaux ne datent pas d'hier.

Un matériau est dit composite lorsqu'il est constitué d'au moins deux phases et qu'il combine les avantages en termes de propriétés de chacun de ses constituants pris indépendamment tout en minimisant leurs inconvénients [18,19]. Cette définition très générale permet de regrouper des matériaux aussi différents que le bois, les os, les mélanges non miscibles de polymères. Les composites sont constitués de plusieurs phases chimiquement dissemblables et séparés par une interface clairement définie.

Un nano-composite sera défini comme un composite dont l'une des phases aura au moins une dimension de l'ordre du nanomètre. La notion de nano-composite est complétée par Sanchez [20] qui définit les matériaux hybrides de la façon suivante : "Nous appellerons matériaux hybrides tout système organo-minéral ou biominéral dans lequel l'une au moins des composantes, organique ou inorganique, se situe dans un domaine de taille compris entre le dixième de nanomètre et la dizaine de nanomètres. Ces diverses composantes peuvent être des molécules, des oligomères ou des polymères, des agrégats, voire des particules. Ces matériaux sont donc des nano-composites, voire des composites à l'échelle moléculaire". Ces hybrides peuvent être classés selon plusieurs critères : ainsi, selon la composition chimique, Sanchez distingue les matériaux organiques ou minéraux dopés, comportant une composante majoritaire, des systèmes hybrides organiques-inorganiques où les fractions massiques des différents composants sont du même ordre de grandeur. On peut aussi les classer selon la nature des interactions entre les différents constituants, il propose deux grandes classes :

- La classe **I** correspond à des systèmes où les interactions entre les constituants sont faibles, de type Van der Waals, liaison hydrogène ou électrostatique.
- La classe **II** correspond à des systèmes où les constituants organiques et minéraux sont liés chimiquement par des liaisons covalentes ou iono-covalentes.

I.2.2. Effet de la taille : du micro au nano

L'introduction de particules de taille nanométrique dans une matrice polymère présente plusieurs avantages directs comparés aux charges micrométriques classiques.

Tout d'abord, du fait du faible prix au kg des nano-renforts et d'un procédé de fabrication très peu modifié, le coût global de revient d'un nano-composite diffère très peu, en général, de celui de la matrice et ce, pour des améliorations de propriétés potentiellement importantes. Ensuite, la taille du renfort rend l'utilisation des nano-composites intéressante pour de nombreuses applications qui nécessitent la transparence du matériau, un bon aspect de surface et une bonne tenue en température, comme par exemple dans l'optoélectronique et dans l'emballage alimentaire.

L'utilisation de nano-charges permet également la combinaison d'un faible poids avec de hautes performances. En effet, les grandes surfaces développées par les nano-charges (cf. Tableau I. 1),

1.1) confèrent aux nano-composites un rapport poids/performance meilleur que celui des matériaux composites classiques. Par exemple, Fornes [21] montre qu'il faut deux fois moins d'argile que de renforts à fibres de verre, pour un même module élastique (cf., figure I.1). Lors de l'ajout de renfort dans une matrice polymère, de nombreux paramètres géométriques (taille, distribution du renfort, ...), moléculaires (longueur des chaînes, motif de constitution, ...), ou encore d'interactions entre le renfort et la matrice, jouent un rôle sur le comportement macroscopique du composite.

1.2)

Géométrie	Renfort	Dimensions Caractéristiques	Facteur de forme (L/ϕ , L/e)	Surface spécifique (m^2/g)
Sphérique	Noir de carbone	250 nm	1	7 -12
	Silice pyrogénée	$\phi=5-40$ nm		50 -400
Tubulaire	Nanotube de carbone	$\phi=1-50$ nm $L=10-100\mu m$	>1000	100 -400
Lamellaire	Talc	$L=1-20\mu m$	5-20	2-35
	Montmorillonite	$L=0.6-1\mu m$	600-1000	700-800

Tableau I .1 : Comparaison des caractéristiques géométriques de différents renforts micrométriques et nanométriques [22].

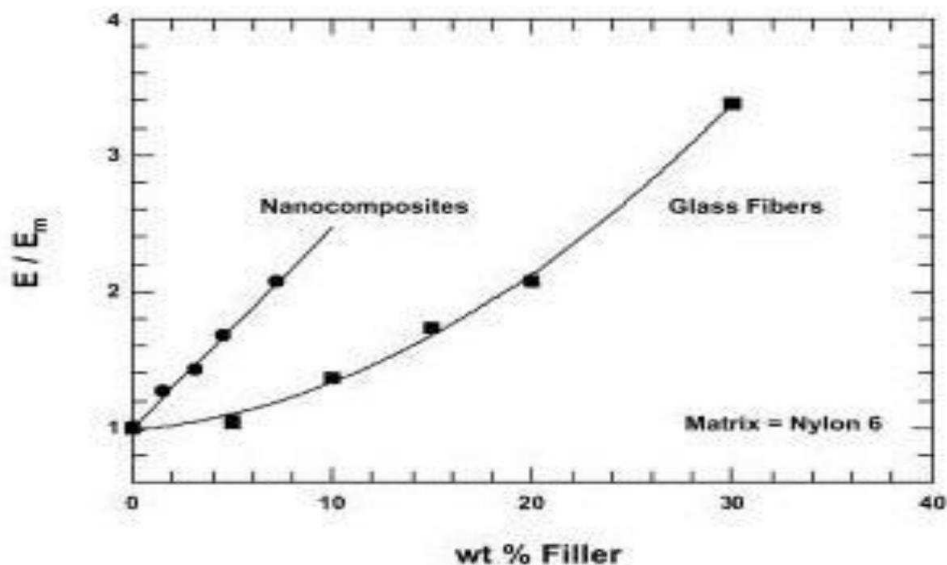


Figure I.1 : Comparaison du renforcement à température ambiante d'une matrice nylon 6 par une montmorillonite modifiée organiquement et par des fibres de verre [21].

Pour les renforts de taille micrométrique, la matrice apparaît comme une phase homogène et continue. Ainsi, seule la géométrie du renfort et les affinités qu'il aura avec la matrice influenceront les propriétés du micro-composite. Au contraire, il sera difficile de faire abstraction des paramètres moléculaires de la matrice dans le cas de renforts nanométriques. En effet, la longueur des chaînes, leur mobilité au voisinage du nano-renfort, vont devenir des éléments importants dans la compréhension des propriétés des nano-composites [23]. De même que pour une fraction volumique donnée de renfort, les interactions inter-particules seront plus nombreuses et les particules plus proches quand la taille des particules est plus petite.

De plus, la diminution de la taille des particules conduit à une augmentation de leur surface spécifique (cf. Tableau I.1). Par exemple, à un pourcentage donné de volumique de renfort introduit dans la matrice, 20 fois plus de surface est développée par un renfort nanométrique comme l'argile que par un renfort micrométrique classique comme le talc. De ce fait, les interactions qui vont avoir lieu entre les nano-charges et les chaînes macromoléculaires vont être exacerbées par le biais de ces grandes surfaces spécifiques développées. Elles pourront entre autres :

- Etre réactives vis-à-vis de la matrice, et ainsi participer à sa polymérisation, comme par exemple lors de la vulcanisation d'élastomères chargés par des particules de noir de carbone [24].
- Avoir un effet nucléant et favoriser la croissance préférentielle de phase cristalline dans le cas de matrices semi-cristallines [25].
- Provoquer la formation de liaisons covalentes à l'interface. Par exemple, Sun et col. [26] a montré que des nanotubes fonctionnalisés par des esters avaient la possibilité de former des groupements amides avec des milieux aminés comme les protéines.

Aussi, les grandes surfaces interfaciales proposées par les nano-renforts, peuvent conduire à la formation d'une troisième phase dans le composite entre le renfort et la matrice, appelée interphase [27]. Par la suite, une description plus précise de l'impact de cette troisième phase sur les propriétés macroscopiques des nano-composites sera donnée. Néanmoins, de nombreux travaux mettent en évidence de nettes améliorations des propriétés des nano-composites pour des taux de charge très faibles (<5%) [28-30]. Des travaux ont été menés pour étudier les paramètres microstructuraux à l'origine de ces améliorations.

Pour certains nano-renforts, à grande surface spécifique, le volume de l'interphase va très vite devenir non négligeable par rapport à celui de la matrice. Par exemple, dans le cas d'une matrice élastomère renforcée avec 12,5% en poids de noir de carbone ($\phi = 30\text{nm}$), Wong et col. [27] évalue le volume de l'interphase à 30% en poids de la matrice. Par conséquent, dans l'hypothèse de la formation d'une interphase continue, ou non, les propriétés macroscopiques du nano-composite devraient être rapidement contrôlées par les propriétés de cette dernière. En pratique, deux synergies extrêmes entre les nano-charges et la matrice ont été identifiées et sont utilisées pour expliquer le comportement de certains nano-composites [31-33] :

- Faible synergie ou interphase molle. De nombreux travaux ont décrit ce type d'interphase lorsqu'il y a absorption sélective par le renfort inorganique des composants minoritaires de la matrice (monomères résiduels, chaînes courtes, etc.), diminution de la densité moyenne de polymère au voisinage du renfort, ou encore création de faibles liaisons avec le renfort du fait d'une réorientation locale des chaînes dans l'interphase (proportion plus importante d'interactions Van der Waals). Ces phénomènes peuvent entraîner une plastification facile de l'interphase.

– Forte synergie ou interphase rigide. L’hypothèse de la formation d’une interphase rigide est basée sur la fixation de chaînes macromoléculaires à la surface du renfort qui induit un confinement local plus important. Ce confinement se traduit par une diminution de la mobilité au voisinage des charges et par conséquent par une modification des propriétés de la matrice dans l’interphase [28, 29]. Ainsi, de nombreux travaux ont montré une relation entre la diminution de la mobilité locale des chaînes macromoléculaires au voisinage de la charge et une augmentation de la résistance thermique des nano-composites [34-36].

Enfin, les propriétés variées des renforts (module élastique, stabilité thermique, etc.) et leur géométrie (plaquette, tubulaire, sphérique) permettent le développement de matériaux multifonctionnels promettant des combinaisons infinies des propriétés. Par exemple, l’insertion de particules rigides dans une matrice ductile peut améliorer la stabilité thermique de la matrice afin par exemple de minimiser le retrait de la matrice. À l’inverse, des particules molles dans une matrice rigide permettent d’obtenir un système plus ductile tout en gardant une bonne rigidité (ex : amélioration des propriétés choc).

De même, le facteur de forme élevé de certains renforts permet également d’améliorer les propriétés barrière aux gaz de films (O₂, CO₂) et représente une alternative aux emballages multicouches. Ainsi, dans l’industrie alimentaire, l’extrusion multicouche de matériaux barrière est remplacée par de l’extrusion monocouche, procédé économe en matières premières et plus écologique car les matériaux obtenus sont plus facilement recyclables.

I.2.3. Elaboration des nano-composites : polymère/argile

L’exfoliation d’une argile dans une matrice de polymère n’est pas une chose simple, la préparation nécessite, dans une première étape, de casser les interactions entre feuillets individuel, puis d’assurer leur dispersion dans la matrice de polymère.

Les propriétés des composites à matrice polymère dépendent de trois facteurs :

- la nature et les propriétés des matériaux constituants ;
- la géométrie et la distribution du renfort ;
- les interactions entre les constituants et la nature de l’interface matrice-renfort.

I.2.4. Morphologie des nano-composites :

Suivant la méthode envisagée pour l'élaboration, la nature de l'argile utilisée (organiquement modifiée ou non) ou encore la matrice polymère, il est possible d'obtenir principalement trois types de structures différentes :

- a) un micro-composite (structure d'un polymère chargé conventionnel), dans lequel l'argile n'est dispersée au mieux que sous forme de particules primaires ou encore d'agglomérats et le polymère ne s'intercale pas entre les feuillets d'argile ;
- b) un nano-composite intercalé, d'où l'insertion des chaînes de polymère à l'intérieur de la structure de silicate qui se produit d'une façon cristallographique régulière, et une distance de répétition de quelques nanomètres [37].
- c) Les nano-composites exfoliés, dans lesquels les feuillets sont individualisés et totalement dispersés dans la matrice [38-40].

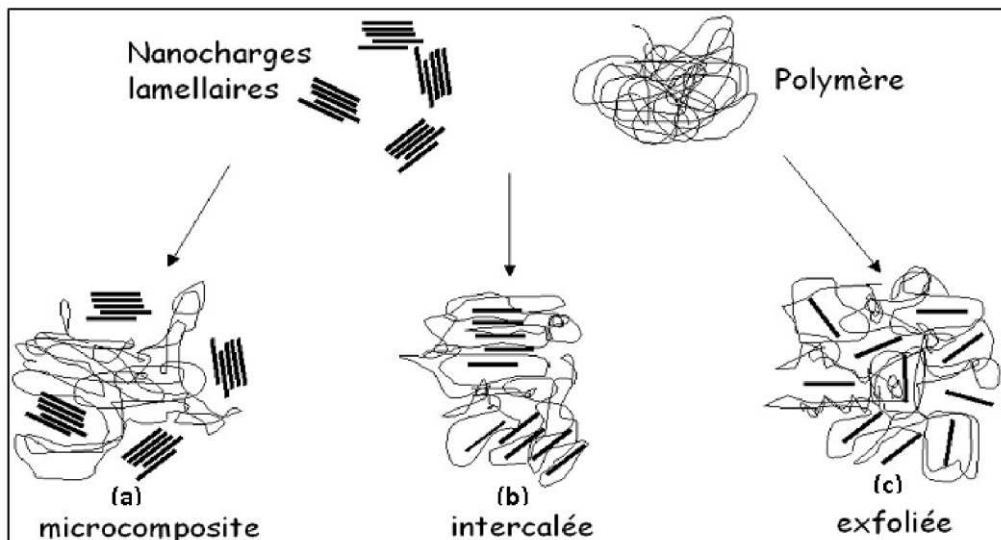


Figure I.2 : Représentation des différentes morphologies des nano-composites [37]

La dispersion individuelle des feuillets (cas de l'exfoliation) est la morphologie la plus recherchée. Cet état de dispersion conduit à l'amélioration des propriétés thermiques et surtout barrières. Dans certains cas il améliore également les propriétés mécaniques des polymères sans grandement affecter leur densité, ni leur éventuelle transparence.

I.3. Renfort : l'argile

I.3.1. Structure des argiles :

I.3.1.1. Quelques considérations sur les argiles :

Les argiles proviennent de la transformation de roches. La définition de Wentworth les distingue de par des critères granulométriques (taille des particules $< 3,9 \mu\text{m}$) [41]. Les argiles font donc partie des colloïdes.

Il existe 4 grands modes de formation des argiles [42] :

- L'héritage mécanique : une roche, souvent d'origine volcanique, s'érode et les particules sédimentent ;
- La néoformation : c'est une cristallisation en solution ;
- La dégradation : des particules argileuses se transforment en un autre type (par exemple : une biotite, du groupe des micas, peut aboutir à une montmorillonite) ;
- L'aggradation : c'est le processus inverse de la dégradation, le milieu fournit les conditions nécessaires pour évoluer d'une argile vers une autre plus élaborée.

Une argile naturelle est donc rarement pure. Elle est constituée d'un mélange de différents minéraux, voire de différentes argiles, voire même présente une inter-stratification de feuillets de différentes natures. Elles ont été regroupées en différentes classes par le biais de critères morphologiques [42]. Leur nom peut ainsi être issu du lieu d'origine de leur découverte.

Les argiles se reconnaissent et se différencient de par leur couleur (présence ou non de fer et d'autres éléments [43]), leur granulométrie, leur forme, leur réactivité, leur capacité d'échange ionique... Hydratées, certaines peuvent présenter un caractère plastique, formant dans quelques cas des gels thixotropes responsables des glissements de terrain. Ce sont de telles descriptions physiques qui ont permis de les reconnaître, appuyées au fur et à mesure par des analyses plus fines en chimie. Mais ce n'est réellement qu'à partir de 1930 que les distinctions ont été plus systématiques grâce à l'arrivée de la diffraction des rayons X. A la suite de meilleures connaissances sur la structure élémentaire, les argiles ont été classées suivant des familles cristallographiques.

I.3.1.2. Structure en couches des phyllosilicates :

Les argiles cristallines sont tout d'abord triées suivant leur aspect : fibreux ou phylliteux. Les phyllosilicates ont une structure en feuillets. Les grains visibles d'argile de quelques microns sont en réalité des agrégats à différents niveaux de particules primaires (figure I.3) [44].

Ces particules primaires sont des objets anisotropes. Ils ressemblent à des disques ou des plaques de plusieurs centaines de nanomètres d'extension latérale sur quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur.

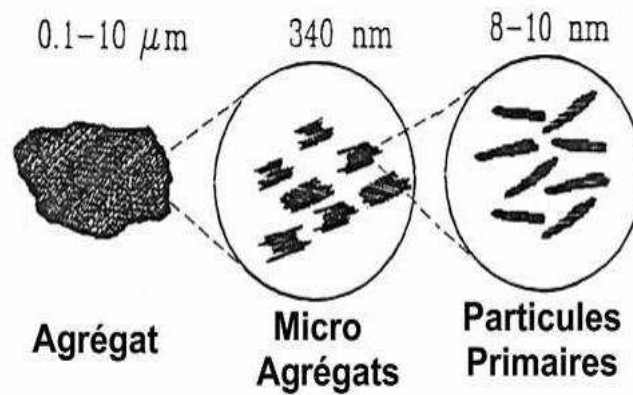


Figure I .3 : structure de l'argile [44]

Ce n'est qu'à l'échelle de ces particules primaires que l'on voit apparaître la structure en couches : une alternance de feuillets rigides séparés par un petit espace (figure I.4) [44].

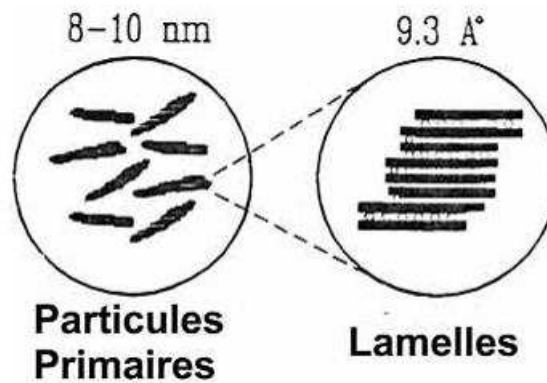


Figure I .4 : Structure des particules primaires [44]

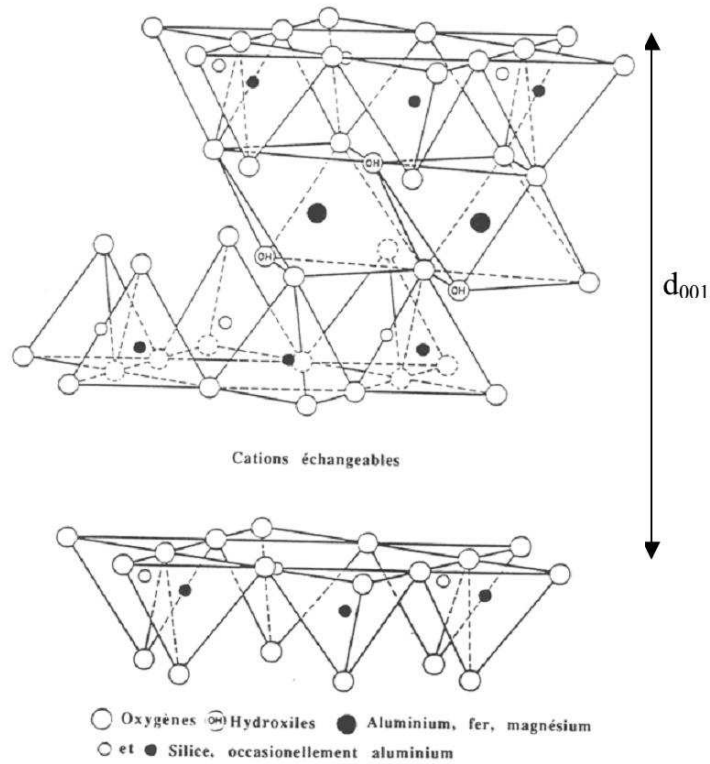


Figure I.5: Représentation cristallographique des feuillets [46]

I.3.3. Classification des argiles

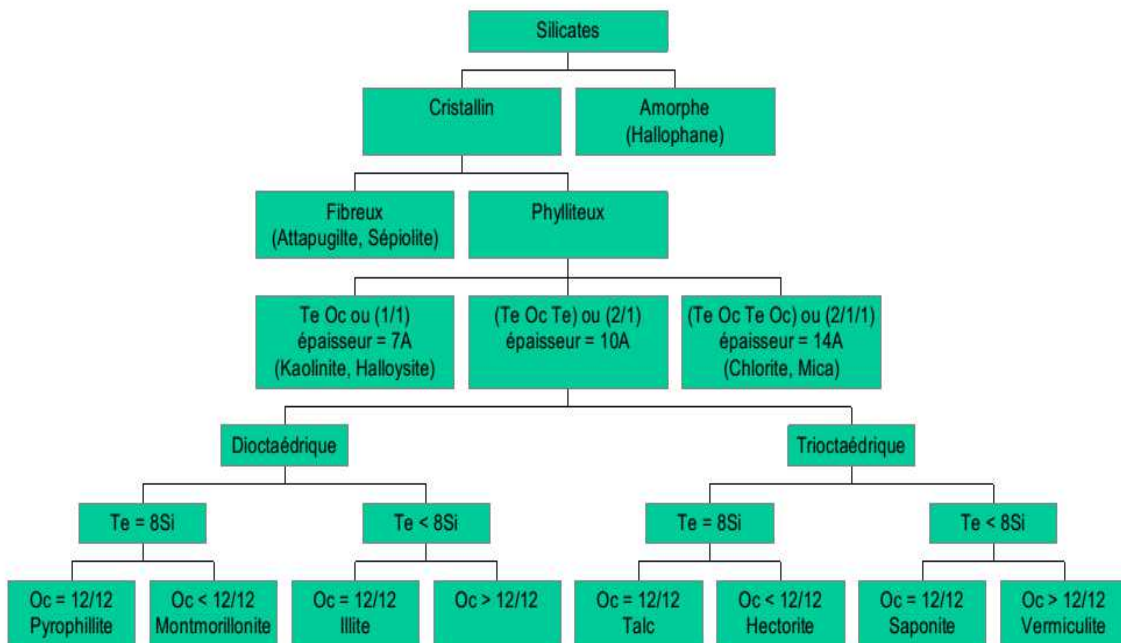


Figure I.6 : Classification simplifiée d'après Caillère et Hénin [47]

I.4. Les polymères

I.4.1. Définition d'un polymère :

Un polymère est une macromolécule formée de l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition qui dérivent d'un ou de plusieurs monomères (également appelés motifs) et préparée à partir de molécules appelées monomères.

La figure (I-7) montre un exemple d'un polymère vinylique, l'une des plus importantes classes des polymères industrielles. Dans l'unité de répétition, X est l'une des unités monofonctionnelles comme H, CH₃, Cl, et C₆H₅ (phényl). [48]

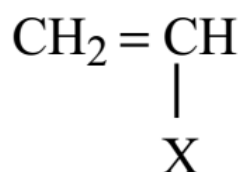


Figure I.7 : polymère vinylique [48]

I.4.2. Différentes classes de polymères :

Plusieurs classifications des composés macromoléculaires peuvent être proposées selon qu'on choisit l'origine, le type d'architecture, la structure chimique des motifs ou le type de polymérisation, comme base de la classification.

I.4.2.1. Classification selon l'origine :

Les polymères classés selon l'origine peuvent être :

- Des polymères naturels : ce sont des composés organiques formant la matière vivante, comme les protéines, les acides nucléiques, la cellulose, la chitine...
- Des polymères obtenus par modification chimique d'un polymère naturel, exemple : méthylcellulose.
- Des polymères synthétiques : ce sont les matières plastiques, les élastomères, les fibres, les adhésifs. [49]

I.4.2.2. Classification selon l'architecture : [50]

Selon Tomalia [51], les architectures macromoléculaires peuvent être divisées en quatre grandes familles : les polymères linéaires, ramifiés, réticulés et plus récemment, les polymères dendritiques.

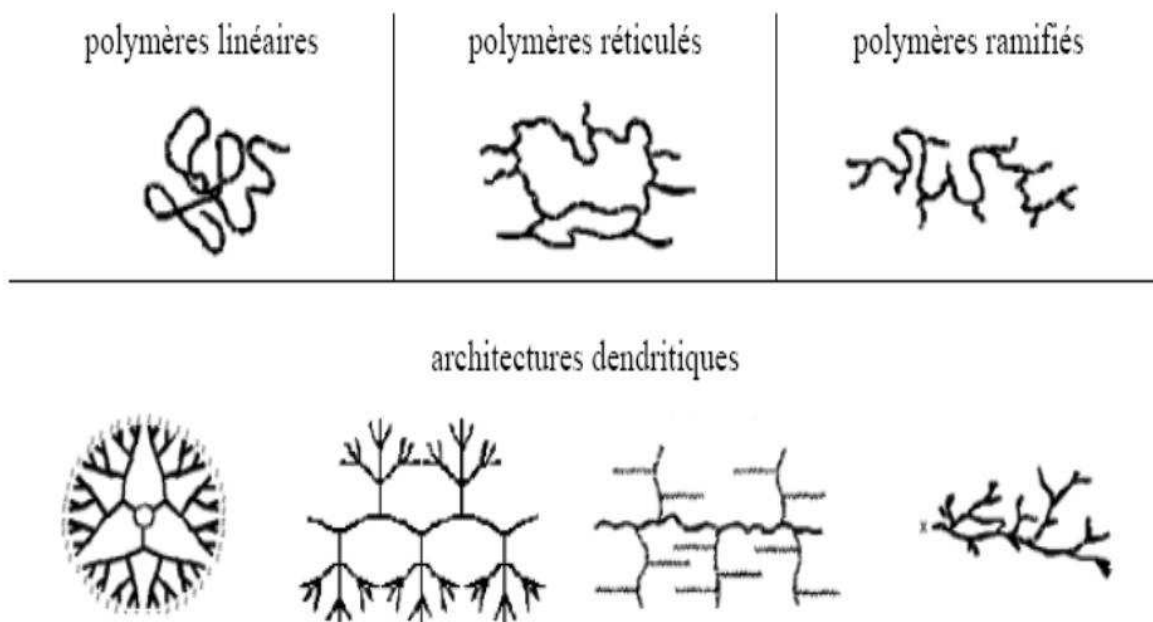


Figure I.8 : Classification des architectures macromoléculaires selon Tamolia [51]

-Les polymères d'architecture linéaire sont essentiellement obtenus par des techniques de polymérisation en chaîne («vivante», depuis de nombreuses années, ou radicalaire contrôlée, plus récemment) ou des réactions de polymérisation par étapes ou polycondensation (entre monomères strictement di-fonctionnels).

-Les architectures ramifiées découlent de réactions de transfert de chaîne, ou bien sont générées par des réactions de greffage. Dans tous les cas, ces architectures linéaires ou ramifiées définissent le domaine des thermoplastiques. Le Nylon, le Plexiglas (polymères linéaires), dont la production a débuté dans les années 1930, ou bien le polyéthylène basse densité (polymère branché), produit à partir des années 1960, sont des exemples de thermoplastiques.

-L'introduction de liaisons covalentes entre chaînes de polymères linéaires ou ramifiés aboutit à la troisième famille, les polymères réticulés ou «crosslinked polymers». Paul Flory a étudié le premier ces nouvelles architectures dès le début des années 1940. Elles définissent aujourd'hui le domaine communément appelé des thermodurcissables. Les résines époxy et les caoutchoucs sont des exemples de systèmes polymères réticulés.

-Les systèmes dendritiques constituent la quatrième famille d'architecture macromoléculaire. C'est Paul Flory en 1953 qui a le premier évoqué la possibilité de

synthétiser des dendrimères à partir de monomères multifonctionnels, dans son célèbre livre "Principles of Polymer Chemistry" [52]. Mais ce n'est qu'à la fin des années 1970 que Vögtle [53] a décrit la première synthèse de dendrimères (qu'il a appelé «arborols»), suivi par Tomalia [54] et Newkome [55].

I.4.2.3. Classification selon la structure chimique :

La structure chimique des motifs permet une classification des composés macromoléculaires en homopolymères et copolymères.

a- Les homopolymères: 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.[56] Il existe au sein des homopolymères différentes familles, on trouve : les homopolymères linéaires, branchés et étoilés.

b- Les copolymères : 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.4.2.4. Classification selon le comportement thermique :

Les polymères sont souvent classés d'après leurs propriétés thermodynamiques en trois types :

a- Les thermoplastiques : ramollissent sous l'effet de la chaleur, ils deviennent souples, malléables et durcissent à nouveau quand on les refroidit, ces matériaux conservent leurs propriétés et ils sont facilement recyclables. Leurs polymères de base sont constitués par des macromolécules linéaires reliées par des liaisons faibles qui peuvent être rompues sous l'effet de la chaleur ou de fortes contraintes, elles peuvent alors glisser les unes par rapport aux autres pour prendre une forme différente et quand la matière refroidit, les liaisons se reforment et les thermoplastiques gardent leurs nouvelles formes. [57]

b- Les thermodurcissables : les matières thermodurcissables sont les produits dont la transformation conduit, par une réaction chimique, à des composés macromoléculaires tridimensionnels qui sont des matières thermo-durcies ou thermo-rigides. Dans ce cas, les chaînes de départ sont beaucoup plus courtes et plus réactives, ces chaînes vont se lier

ensemble chimiquement, cette réaction conduit à des liens chimiques rigides et met en jeu toutes les molécules présentes pour former un réseau tridimensionnel, [58].

c- Les élastomères : ces polymères présentent les mêmes qualités élastiques que le caoutchouc, un élastomère au repos est constitué de longues chaînes moléculaires repliées sur elles-mêmes, sous l'action d'une contrainte, les molécules peuvent glisser les unes par rapport aux autres et se déformer. [59]

I.4.3. Applications des polymères :

Les polymères sont devenus l'élément essentiel d'un nombre très important d'objets usuels et courants, dans lesquels, ils ont souvent remplacé les substances naturelles.

Les cinq familles les plus utilisées sont :

- Les polychlorures de vinyles (PVC) utilisés comme pièces rigides, tuyauterie, films d'étanchéité ;
- Les polyéthylènes (PE) utilisés comme emballages transparents, pièces rigides ;
- Les polypropylènes (PP) et les polystyrènes (PS) : pièces rigides, fibres ;
- Les polyesters saturés : cosmétiques, revêtements de surface, peintures, vernis, plastifiants pour autres polymères ; les polyesters insaturés : films, fibres textiles, matériaux composites ;
- Les polyuréthanes (PU).

Citons également les élastomères, qui proviennent pour certains de ces différentes familles et ou du caoutchouc naturel, dont la principale utilisation se trouve dans le domaine des pneumatiques.

Il existe également des polymères spécialement «dessinés» pour des applications plus particulières. Parmi ceux-ci, on retrouve les grandes familles déjà citées, mais aussi les polymères fluorés comme le Téflon ou les polymères minéraux comme les silicones.

I.5. Polypropylènes

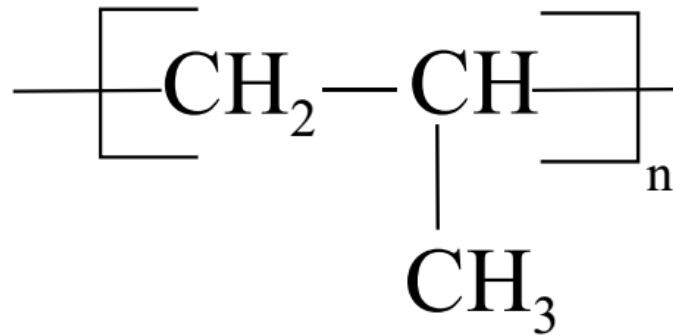


Figure I.9 : Formule chimique du polypropylène [60]

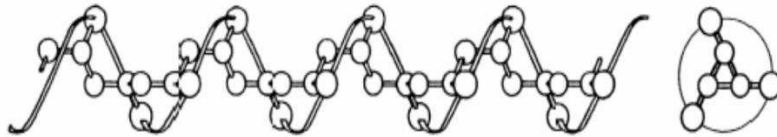


Figure I.10 : Conformation hélicoïdale de la chaîne isotactique. [60]

I.5.1. Définition

Les polypropylènes (PP) sont des matériaux thermoplastiques semi-cristallins obtenus par la polymérisation du propylène. Ils existent sous trois formes, suivantes, qui dépendent du mode d'organisation des groupes méthyle par rapport au plan de la chaîne :

- Polypropylène isotactique : les groupes méthyles sont répartis du même côté de la chaîne macromoléculaire ;
- Polypropylène syndiotactique : les groupes méthyles sont disposés alternativement de part et d'autre de la chaîne macromoléculaire ;
- Polypropylène atactique : dans ce cas, la répartition des groupes méthyles est aléatoire. Le polypropylène n'est intéressant industriellement que sous sa forme isotactique dont le taux d'isotacticité se situe entre 90 et 98%. Le polypropylène atactique a quelques applications industrielles limitées.

L'isotacticité est obtenue par l'emploi de catalyseurs ioniques de Ziegler (chlorure de titane/dérivé de chlorures d'aluminium) dits stéréospécifiques. Les polypropylènes isotactiques se répartissent en trois familles, qui sont les suivantes :

- Les homopolymères : ils sont obtenus par polymérisation d'un seul monomère, le propylène. On recherche l'isotacticité maximale, les homopolymères ont une grande rigidité et une faible tenue au choc à froid.
- Les copolymères : ils sont obtenus par copolymérisation du propylène et de l'éthylène. L'ordre de succession des unités monomères dans la chaîne obéit aux lois du hasard. Ces copolymères, plus souples, sont caractérisés par de bonnes propriétés optiques en film et une tenue au choc moyenne sous forme de pièces injectées.
- Les copolymères séquencés (à blocs) : ils sont obtenus par la polymérisation successive du propylène puis de l'éthylène. Le matériau obtenu est un alliage réalisé in-situ matrice polypropylène / nodules de polyéthylène. Ces matériaux sont caractérisés par une excellente tenue au choc à froid, au détriment de la rigidité.

I.5.2. Propriétés d'usage des polypropylènes

Les propriétés des polypropylènes sont étroitement liées à leur structure. Les paramètres caractéristiques sont le degré de cristallinité ou l'indice d'isotacticité et leur composition chimique : homopolymère, copolymère statistique ou séquencé, leur masse moléculaire et leur distribution en masse moléculaire.

I.5.2.1. Propriétés physiques

TABLEAU I.2 : propriétés du PP

Type des propriétés	Méthode	Valeur	Unité
Physique			
Densité	IOS 1183	0.9	g/cm ³
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 ³ /10min
Mécanique			
Module de traction	IOS 572-1, -2	2300	MPa
La contrainte de traction à la limite élastique	IOS 572-1, -2	41	MPa
La déformation de traction à la rupture	IOS 572-1, -2	12	%
La déformation de traction à la limite élastique	IOS 572-1, -2	6	%
Impact			
Résistance aux chocs Charpy sans entaille (23°C, Type 1, de côté)	IOS 179	65	KJ/m ²
(0°C, Type 1, de côté)		25	KJ/m ²
Charpy résistance aux chocs (23°C, Type 1, de côté, entailler A)	IOS 179	2	KJ/m ²
Dureté			
Dureté à la bille (H 358/30)	IOS 2039-1	95	MPa
Thermique			
Température de déformation à la chaleur B (0.45 MPa)	IOS 75B-1, -2	110	°C
Température de ramollissement Vicat A/50	IOS 306	158	°C
Température de ramollissement Vicat B/50	IOS 306	104	°C
Optique			
Brume (1mm)	ASTM D 1003	40	%
Brillant (60°)	ASTM D 2457	95	%

- Le polypropylène, abrégé PP, avec un grade d'injection, est très facilement recyclable, alors que le PP «film» est au contraire beaucoup plus délicat à recycler surtout s'il est imprimé. Le PP film imprimé est sûrement l'un des plastics usuels les plus difficiles à recycler.

Le polypropylène est dur, rigide et résistant à l'abrasion. Pour augmenter ses propriétés physiques, il est courant qu'il soit chargé en fibre de verre, à hauteur de 10 à 30% en général. Le polypropylène expansé, abrégé EPP (sigle anglais), est une mousse blanche ressemblant au polystyrène expansé, mais avec une mémoire de forme lui permettant de se déformer sans casser et de conserver sa structure.

I.5.2.2. Propriétés mécaniques

1- Elasticité

Le polypropylène (PP) est un matériau complexe de par 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 l'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 [61]. Il est admis que le diamètre sphérolitique influe peu sur le module d'élasticité, sauf dans le cas de très gros sphérolites : des chaînes défectueuses ségrègent aux frontières inter-sphérolitiques, ce qui a pour effet d'abaisser le module.

2- 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.

3- 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.

4- 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.

5- 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.

I.5.2.3. 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. — Les polypropylènes 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. — Les polypropylènes à l'état naturel sont sensibles à la dégradation par les rayons ultraviolets.

I.5.2.4. Propriétés thermiques

La température de fusion d'un polypropylène homopolymère 100 % isotactique est de 176 °C. En pratique, les fractions inévitables de polypropylène atactique ramènent cette température à 165-170 °C et sa température de transition vitreuse de la phase amorphe est proche de 0°C [62] pour les polypropylènes homopolymères et copolymères séquencés commerciaux. Dans le cas du co-monomère, il se traduit par une température de fusion encore

plus faible, de l'ordre de 140 °C. En l'absence de contrainte, le polypropylène homopolymère peut supporter une température de 140 °C (stérilisation répétée). Cette température décroît sous charge.

I.5.2.5. Stabilité dimensionnelle

La stabilité dimensionnelle est indépendante de la reprise d'humidité très faible, 0,03% en 24h à 23°C. Ces polymères cristallins présentent un retrait important dont il faut tenir compte au moulage.

I.5.3. Microstructure du polypropylène

La compréhension des divers mécanismes gouvernant la cristallisation du polypropylène (PP) apparaît déterminante car la maîtrise de la cristallinité est primordiale étant donné son influence sur les propriétés d'usage. De ce point de vue, une vaste revue des connaissances actuelles concernant le PP a été entreprise récemment et nous aura servi de référence [63]. Synthétisé pour la première fois par Ziegler et Natta (1954), le PP est un thermoplastique semi-cristallin formé de chaînes linéaires constituées de motifs propylène. Dans la suite de ce travail nous ne considérerons que le cas d'un polypropylène isotactique. Cette isotacticité conduit à des taux de cristallinité élevés, supérieurs à 50%. Par ailleurs, la phase amorphe du PP possède une température de transition vitreuse voisine de 0°C. Ainsi, à la température ambiante, la phase amorphe est à l'état caoutchouteux.

I.5.3.1. Les phases cristallines

La forme de plus faible énergie d'une chaîne de PP isotactique est celle d'une hélice régulière enroulée à droite ou à gauche, comportant trois monomères par tour d'hélice [Natta 1960]. Le polypropylène possède trois formes cristallines : la phase α de structure monoclinique, la phase β de structure pseudo-hexagonale, la phase γ de structure triclinique.

Phase α : structure monoclinique, est la forme la plus stable et la densité la plus compacte : 0,936g/cm³ à 23°C, donc prédominante dans le PP cristallisé à partir de l'état fondu [64]. La compacité élevée de la phase α provient de l'arrangement de ses chaînes. Les deux autres phases (β et γ) sont dites métastables : elles sont susceptibles de se transformer, de façon spontanée et irréversible, en la structure la plus stable (la phase α).

Phase β : structure hexagonale, possède une densité de 0,92 g/cm³ à 23°C ; sa maille s'organise par groupes de trois chaînes isomorphes, appelées triplets [65].

La forme β se forme de l'état fondu entre 110°C et 130 °C, à des teneurs finales ne dépassant généralement pas quelques pourcents [66]. Des teneurs plus élevées peuvent être obtenues sous certaines conditions : - Par addition d'agents de nucléation : wollastonite [67], quinacridone γ [64], carbonate de calcium traité en surface, - Par cisaillement en cours de solidification.

Phase γ : possède une structure triclinique relativement proche de la phase β et ne peut être obtenue que sous certaines conditions [64] :

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

Les plans cristallographiques associés aux phases cristallines peuvent être indexés sur un diffractogramme de rayon X (figure I.11).

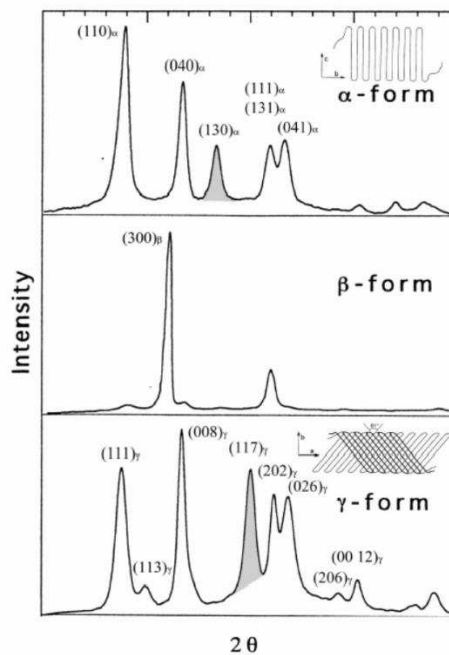


Figure I.11 : Diffractogrammes et schémas des différentes phases cristallines du PP isotactique [69]

I.5.3.2 Morphologies cristallines de α et β

Au cours de la cristallisation du PP, il se forme une superstructure sphérolitique à symétrie sphérique (de diamètre 1 à 120 μ m): les lamelles cristallines se développent à partir d'un centre de nucléation, en rayonnant sous forme de fibrilles dans toutes les directions. Les lamelles (épaisseur caractéristique : 5 à 30nm dans le PP) sont constituées de plusieurs

régions de structure très différentes (Figure I.12). Les zones cristallines (ou cristallites) du PP sont obtenues au cours du refroidissement par repliement multiple d'une même chaîne macromoléculaire en segments parallèles de longueurs voisines [70]. L'arrangement sous forme de chaînes repliées résulte d'un compromis thermodynamique : l'augmentation de l'énergie libre due aux oscillations longitudinales et torsionnelles tend à être compensée par la propension du cristal à présenter une énergie libre de surface minimale. Les zones interlamellaires ont une structure amorphe à laquelle participent : les extrémités de chaînes émergeant de la cristallite, les boucles formées par les chaînes appartenant en partie à une même cristallite, les chaînes reliant deux cristallites différentes. Les zones interfaciales, situées entre la cristallite et la zone amorphe, leur structure dépend de la régularité de repliement des chaînes de la cristallite et de la longueur des boucles qui en émergent. Les lamelles ne sont pas nécessairement planes, mais peuvent avoir une topologie complexe : leur section (normale au rayon) peut décrire une hélice dont l'axe est ce rayon, donnant lieu à une forme vrillée de lamelle.

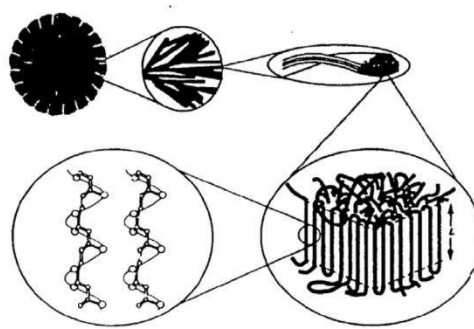


Figure I.12 : Schéma de la morphologie cristalline du PP à différentes échelles
macromolécule (1Å)- cristallite (100Å) – lamelle (500Å)- fibrille (1µm)- sphérolite (1mm)

[69]

Les sphérolites de α et β possèdent des arrangements lamellaires nettement distincts. Dans les sphérolites de phase α , le centre de nucléation est ponctuel, les lamelles s'organisent d'abord selon une structure quadratique puis croissent radialement dans toutes les directions (figure I.13a)

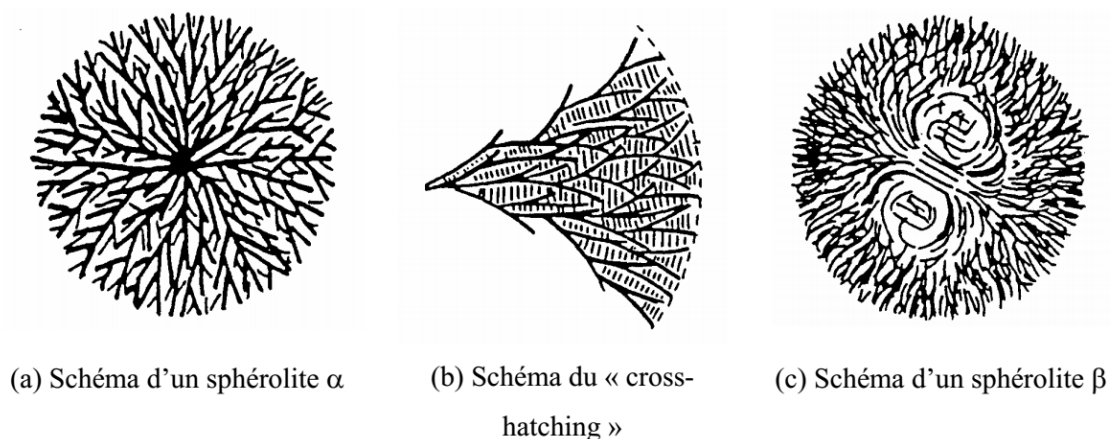


Figure I.13 : Croissance des sphérolites [69]

Cependant, lorsque α cristallise à basse température, les lamelles qui croissent radialement à partir du germe de nucléation (lamelle radiale) sont complétées par des lamelles secondaires qui croissent tangentiellement entre lamelles primaires jusqu'à les relier entre-elles (lamelles tangentes). Ce phénomène appelé « *cross-hatching* » a pu être expliqué en invoquant, soit la croissance par épitaxie des lamelles tangentes faisant un angle d'environ $80^{\circ}40'$ avec les lamelles radiales [71], soit par la formation d'une très petite quantité de phase γ permettant d'accommoder les axes cristallographiques des deux cristallites [72] (figure I.13b). Dans les sphérolites de phase β , le centre de nucléation est un agrégat unidirectionnel de cristaux, sur lequel viennent se greffer d'autres lamelles. La superstructure se développe ensuite sous forme d'un germe divergent par branchement lamellaire à environ 20° , assuré par une forte densité de dislocations vis qui n'est pas observée dans le cas de sphérolites α [73] (figure I.13c). Ainsi, aux températures où se forme la phase β se forme habituellement (à forte surfusion) la phase α possède des lamelles tangentes qui rendent la superstructure plus rigide par rapport à β . Ceci aura un effet déterminant sur les propriétés mécaniques, aussi bien sur l'élasticité que sur la plasticité, et donc la ténacité.

I.5.4. Mobilité moléculaire dans les cristallites

La spectrométrie mécanique permet d'étudier les propriétés mécaniques dynamiques des matériaux. Ainsi la détermination du module dynamique (G') et du coefficient d'amortissement ($\tan \phi$), en particulier en fonction de la température à une fréquence donnée (mesure isochrone), permet d'accéder à une caractérisation de la mobilité moléculaire au sein de la phase amorphe et de la phase cristalline.

I.5.4.1 Identification des phénomènes de relaxation

Trois types de relaxation ont été identifiés dans les spectres de l'amortissement $\tan\phi$ en fonction de la température à une fréquence de 1Hz (figure I.14).

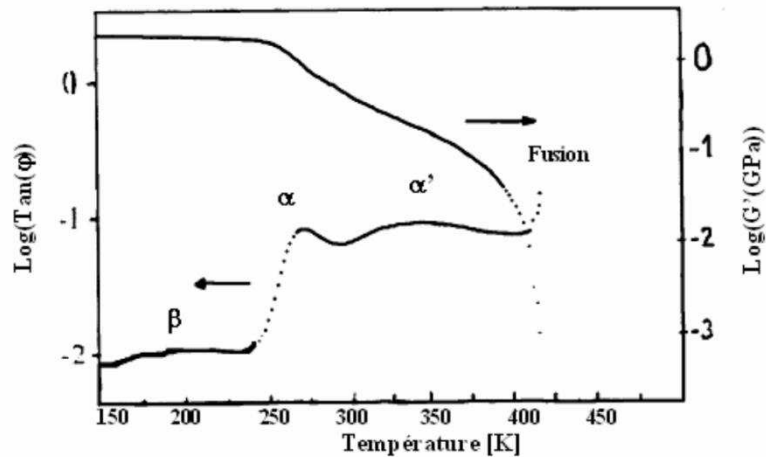


Figure I.14 : Spectre de l'amortissement Tangente (ϕ) et du module conservatif G' du PP

[74]

-la relaxation β ($T = 220$ K) est une relaxation secondaire se produisant à l'intérieur de la phase amorphe, liée à des mouvements localisés de taille réduite et à courte distance d'atomes ou de groupes d'atomes,

- la relaxation α ($T = 275$ K), liée à la transition vitreuse, fait intervenir des mouvements coopératifs dans la phase amorphe,

- la relaxation α' ($T = 350$ K) fait intervenir la diffusion de défauts cristallographiques dans la phase cristalline, plus précisément dans l'épaisseur des cristallites [75]. L'énergie d'activation, dépendant du traitement thermique, varie de 170 kJ/mol, et les entropies d'activation résultantes valent respectivement 270 J.mol⁻¹.k⁻¹ et 40 J.mol⁻¹.k⁻¹. Ces valeurs montrent que la relaxation α' peut être coopérative, mais dans une moindre mesure que la relaxation α associée à la transition vitreuse (énergie d'activation de l'ordre de 400 kJ/mol et entropie d'activation supérieure à 1 KJ. mol⁻¹.k⁻¹).

I.5.4.2 Paramètres influençant la température et l'intensité de α' en $\tan\phi$

Une augmentation de l'épaisseur ainsi que du taux de cristallinité conduit à un déplacement du pic α' vers les hautes températures. Ainsi, il a été avancé que la température de relaxation α' est directement liée à l'épaisseur des lamelles cristallines [76]. Du fait de

l'augmentation de cristallinité, la quantité de matière concernée par la relaxation α' devient plus grande et l'intensité de cette dernière augmente alors légèrement. Toutefois, une augmentation de la cristallinité accroît le niveau de module conservatif G' au-dessus de la transition vitreuse, qui va dans le sens d'une réduction de l'amortissement $\tan\phi = G''/G'$.

I.5.5. Cristallisation du PP non chargé

La cristallisation d'un polymère au refroidissement depuis l'état fondu se produit en deux étapes : la germination et la croissance. La germination dans le PP pur est considérée comme homogène. En réalité, des corps étrangers sont toujours présents dans le PP lors de sa mise-en-œuvre, ils ont pour effet de modifier considérablement les conditions de cristallisation.

I.5.5.1. Germination homogène des phases α et β

La théorie de la nucléation dans un semi-cristallin a fait l'objet de nombreuses publications depuis plusieurs décennies [65,77]. L'ensemble des données bibliographiques concernant la formation des deux phases du PP semble pouvoir se résumer par le diagramme schématique Température-Temps-cristallisation (figure I.15).

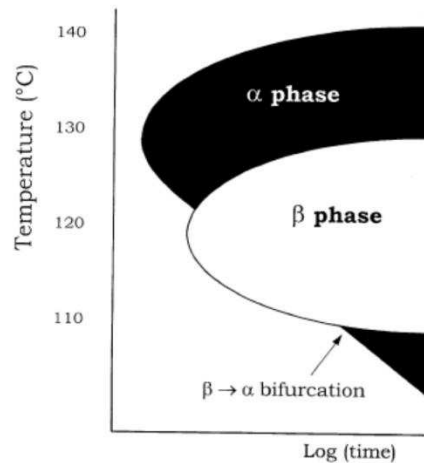


Figure I-15 : Diagramme Température–temps-cristallisation du PP non chargé [78]

La forme α a été étudiée par NATTA et COLL qui ont déterminé la structure ; ses paramètres de maille sont les suivants :

$$a = 6,65$$

$$A^\circ b = 20,96$$

$$A^{\circ} c = 6,50 A^{\circ}$$

$$\beta = (a, c) = 99^{\circ}$$

La nucléation de la phase α peut se produire à une plus haute température que celle de la phase β . Si l'on pratique des cristallisations à températures décroissantes, la phase α est généralement formée en-dessous de 140°C. En revanche, la formation de phase β ne sera observée qu'en-dessous d'une température critique voisine de 130°C. Par conséquent, si l'on refroidit le PP depuis l'état fondu, la phase α est d'abord nucléée et le refroidissement est suffisamment lent ; il se peut que l'échantillon cristallise entièrement en α avant même que ne soit atteint le domaine de température où la phase β peut être nucléée. Donc la formation de la phase β nécessite de traverser le nez de cristallisation de α , ce qui implique de refroidir le plus rapidement possible depuis l'état fondu jusqu'aux températures de nucléation de β : entre 105 et 130°C [64].

En-dessous d'une température critique, il se produit une *bifurcation de croissance*. Lors du refroidissement depuis l'état fondu, lorsque la température de l'échantillon passe en-dessous de 105°C, des germes de phase α sont formés à la surface des sphérolites β d'un échantillon partiellement cristallisé ; ces germes croissent alors sous forme de segments de sphérolites α et empêchent donc la formation de phase β [79].

I.5.5.2 Croissance des phases α et β

Les germes sont activés à une fréquence qui ne dépend que de la température. Une fois les germes activés, le cristal croît : la vitesse de croissance des sphérolites est alors constante à surfusion donnée. Ainsi, il a été observé que les sphérolites β possèdent une vitesse de croissance supérieure de 20% à 70% à celle des sphérolites α , ce qui s'explique par la plus faible énergie libre de surface latérale de β [66]. Il a été suggéré que, dans le cas de la phase β , l'addition de segments de chaînes à la cristallite déjà existante se produit par accrochage de triples préformés, d'où une vitesse de croissance plus élevée [64]. Ainsi, à faible surfusion (au-dessus de 140°C), α possède une vitesse de croissance supérieure à β ; mais cette tendance s'inverse à plus basse température. En effet, la vitesse de croissance de β augmente plus avec la surfusion que celle de α (figure I.16).

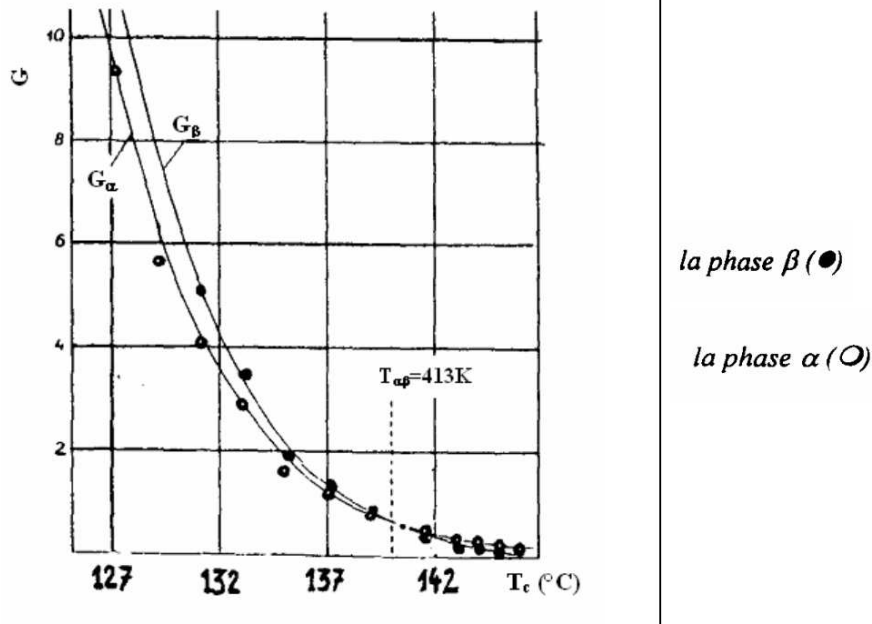


Figure I-16 : Vitesse de croissance cristalline [69]

I.5.6. Cristallisation du PP en présence des charges minérales

La cristallisation d'un polymère depuis l'état fondu se produit en deux étapes : la germination et la croissance. Dans un PP pur, la germination homogène est censée se produire. En réalité, en particulier dans la pratique de l'élaboration industrielle, des corps étrangers (acrylo-butadiène-styrène (ABS) éthylène-propylène-diène (EPDM), huiles, poussières charges minérales,...) sont toujours présents dans le PP lors de sa mise-en-œuvre, ils ont pour effet de modifier considérablement les conditions de cristallisation.

I.5.6.1. Influence des charges minérales sur la nucléation hétérogène

1- Energie d'interface

L'incorporation de charges minérales permet à la nucléation dite hétérogène de se produire toujours pour des surfusions plus faibles (donc, à des températures de cristallisation plus élevées) que la nucléation homogène. Ces charges réduisent l'énergie d'interface et permettent d'adsorber le polymère à leur surface : l'énergie libre s'opposant à la formation d'un germe critique est ainsi abaissée. L'effet de la nucléation hétérogène est d'autant plus notable que la cristallisation est pratiquée à faible surfusion : aux plus basses températures la nucléation homogène redevient en effet prépondérante. Toutefois, dans le cas par exemple du carbonate de calcium (CaCO₃), ce dernier apparaît comme un nucléant faible : seul un faible pourcentage des particules introduites sont effectivement à l'origine d'un germe se développant en une structure sphérolitique : de l'ordre du pourcent [80]. De plus, la

nucléation hétérogène assurée par des charges dépendra de l'interface totale qu'elle développe avec la matrice [81].

2- Modification des cinétiques de cristallisation

A une température de cristallisation isotherme donnée, l'introduction de charges permet d'augmenter la vitesse de nucléation, tout en conservant quasiment inchangée la vitesse de croissance sphérolitique. En d'autres termes, la courbe de la cinétique de nucléation est déplacée vers les plus hautes températures.

3- Mécanisme

Plusieurs mécanismes ont été proposés pour décrire la nucléation hétérogène du PP : l'épitaixie [82], l'immobilisation de segments de chaînes sur des irrégularités présentes à la surface de la charge (marches, entailles, dislocations, arêtes et coins) [83]. Ces mécanismes font intervenir la structure cristalline des charges, leur topologie de surface ainsi que leur dispersion.

I.5.6.2. Influence des charges minérales sur la cristallinité

De très faibles teneurs en agent nucléant fort entraîneront une chute du diamètre sphérolitique, accompagnée d'une nette augmentation du taux de cristallinité [84]. En revanche, dans le cas d'un nucléant faible (par exemple, le CaCO_3), cette diminution de la taille de sphérolites sera faible et ne s'accompagnera que d'une très faible augmentation du niveau de cristallinité [85]. Cette augmentation du taux de cristallinité est d'autant plus forte que la nucléation hétérogène est prépondérante par rapport à la nucléation homogène, donc dans le cas du PP lorsque la cristallisation a eu lieu à faible surfusion [86].

I.5.7. Comportement mécanique du PP en présence de charges minérales

Le premier effet des charges minérales est d'agir comme toute inclusion dure introduite dans une matrice souple : accroître la rigidité du matériau composite et créer des concentrations de contraintes dans le PP, situées à leur périphérie. Mais le principal facteur de la plasticité semble être le phénomène de décohésion à l'interface matrice/renfort.

I.5.7.1. Elasticité

1- Module des constituants

A température ambiante, le talc comme les fibres de verre ($E_{\text{long}}(\text{verre}) = 73 \text{ GPa}$) possède un module élastique largement supérieur à celui de la matrice de PP ($E \sim 0,65 \text{ GPa}$ pour $X_c = 65\%$). L'application d'une simple loi des mélanges montre qu'une augmentation du taux de charges dans le PP entraîne nécessairement une augmentation du module d'élasticité, quelle que soit la taille des charges [87]. Le module varie quasi-linéairement avec la fraction de charges. Cependant, l'augmentation de module, due aux charges, est plus forte au-dessus de la transition vitreuse, qu'en-dessous, car le rapport des modules $E(\text{cristal}) / E(\text{amorphe})$ est beaucoup plus élevé quand la phase amorphe est à l'état caoutchouteux.

Pour des systèmes simples, le module élastique peut être prédit à partir de la fraction volumique et de son module de chaque constituant en supposant parfait le contact entre eux et en appliquant la continuité des propriétés mécaniques [88].

2- Adhésion entre matrice et renfort (interface)

* *Elasticité en dynamique* Au-dessus de la relaxation associée à la transition vitreuse, l'introduction de charges rigides, à amortissement quasiment nul, tend à diminuer le niveau de $\tan\phi$ du composite. Par ailleurs, la présence de charges augmente le module conservatif G' apparaissant au dénominateur de l'amortissement $\tan\phi$ qui est donc abaissé, ce qui est d'autant plus net dans le domaine caoutchouteux. Toutefois, pour un faible niveau d'adhésion polymère-renfort, un mécanisme amortissant qui tend au contraire à accroître le niveau de $\tan\phi$ est constitué par la friction se développant à l'interface : le frottement est occasionné, lors du refroidissement final à l'élaboration, par les coefficients de dilatation distincts des deux constituants [89].

* *Elasticité en statique* Le premier effet d'une forte énergie de surface des charges est de favoriser l'agrégation des particules. L'agrégation diminue la fraction maximale d'empilement des charges, ce qui entraîne une augmentation du module élastique [90]. L'agrégation sera notamment favorisée non seulement par l'absence d'un traitement diminuant l'énergie de surface, mais également par une faible taille de charges [91].

3- Couches superficielles (interphase)

L'augmentation du module du composite avec la surface spécifique des charges est généralement expliquée par la formation d'une couche interfaciale de polymère (interphase) au refroidissement depuis l'état fondu. Il se forme, à l'interface avec la particule, une couche dont les propriétés diffèrent de celles de la matrice loin des charges, du fait de l'adsorption de chaînes sur la surface du substrat. Les propriétés de cette interphase sont toutefois controversées.

Certains auteurs, notamment sur la foi d'observations microstructurales, plaident pour la formation d'une interphase souple. L'adsorption des chaînes et la réduction de leur mobilité qui en découle modifient la cinétique de cristallisation et entraînent le développement de fines cristallites imparfaites : l'interphase serait alors moins rigide que la matrice pure [92]. En revanche, nombreux sont les auteurs attestant la formation d'une interphase rigide. L'adsorption des chaînes à la surface d'une charge entraînerait leur orientation parallèlement les unes aux autres, créant une zone de densité élevée, donc de module élevé [93]. La modélisation a tenté de rendre compte de cette interphase en évaluant son épaisseur et sa dépendance vis-à-vis de l'adhésion [94].

I.5.7.2 Plasticité

Les propriétés mécaniques d'un polymère semi-cristallin sont couramment déterminées par un essai uni-axial, dont la courbe schématique est représentée ci-dessous. Ce type de comportement ne peut être décrit par la viscoélasticité linéaire, car les déformations peuvent être très importantes et inhomogènes. Cette courbe comporte 4 zones (figure I.17) :

Zone I : *déformation viscoélastique homogène.* Cette déformation ne dépasse pas quelques pourcents et est réversible dans un temps court à la température d'essai.

Zone II : *seuil de plasticité.* Le passage par un maximum sur la courbe s'accompagne d'une déformation plastique qui n'est pas réversible à la température d'essai et se manifeste par l'apparition d'une striction.

Zone III : *adoucissement.* La zone strictionnée cesse de diminuer de section, mais s'étend longitudinalement.

Zone IV : consolidation. La force augmente en fonction de l'allongement jusqu'à la rupture de l'éprouvette. Les mécanismes élémentaires de la déformation du polymère pur sont le cisaillement et le craquelage. Ces mécanismes sont compétitifs ; le processus dominant dépend des propriétés du polymère et des conditions de chargement [95].

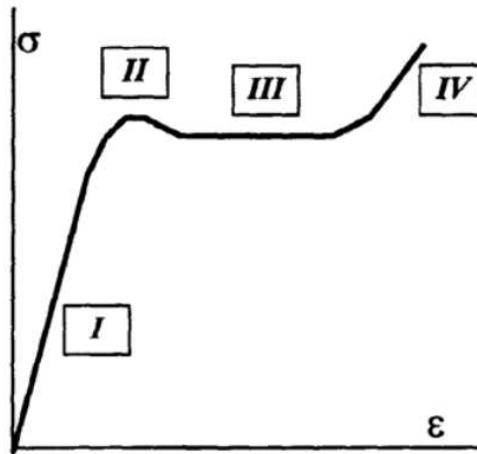


Figure I-17: Courbe σ vraie - ε vraie d'un semi-cristallin [99]

I.5.7.2.1. Compétition cisaillement / craquelage.

La contrainte de traction peut être vue comme la superposition de deux composantes : une contrainte déviatrice du tenseur σ_d (tendant à changer la forme de l'échantillon, donc à déclencher la déformation plastique par cisaillement si $\sigma_d > \sigma_{dcrit}$) et une contrainte triaxiale du tenseur (tendant à dilater le volume de l'échantillon, donc à déclencher la déformation plastique par micro-craquelage si $\sigma_t > \sigma_{tcrit}$).

1. Cisaillement

A condition que la phase amorphe soit caoutchouteuse, la déformation plastique se déclenche dans la phase amorphe séparant deux cristallites et peut suivre deux mécanismes : Le glissement inter-lamellaire et la séparation inter-lamellaire.

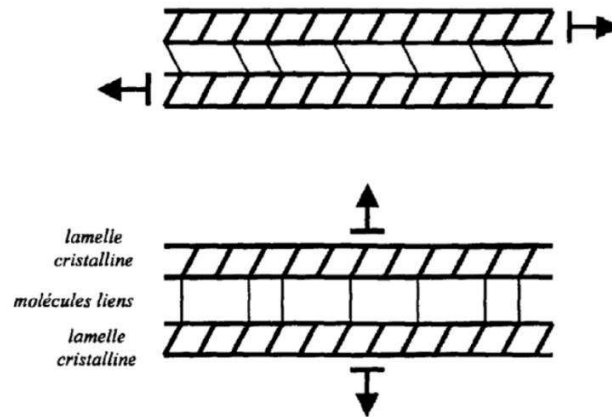


Figure I-18 : Cisaillement et séparation inter-lamellaires [99]

*** Déformation plastique initiale d'un sphérolite (glissement et séparation inter-lamellaire)**

Dans une région donnée du sphérolite le déclenchement d'un mécanisme dépend de l'orientation des cristallites par rapport à la direction d'étirage. La déformation commence au centre du sphérolite, par séparation inter-lamellaire, et se propage dans les régions équatoriales. Puis, dans les zones diagonales, les lamelles sont d'abord soumises à la fois au glissement inter-lamellaire et à la séparation inter-lamellaire, enfin se déclenche le glissement inter-lamellaire.

*** Déformation plastique ultérieure (glissement cristallographique)**

Au début de la déformation plastique, se produisent des mécanismes de type cristallographique : des glissements par mouvement de dislocations se produisent au début de la déformation et ont pour principal effet un basculement des chaînes à l'intérieur de la lamelle et leur orientation est de plus en plus prononcée dans la direction d'étirage. Aux fortes déformations, cette orientation facilite la rupture de la lamelle par fragmentation en blocs cristallins plus petits connectés dans la phase amorphe par des parties de macromolécules étirées. Au-delà, deux mécanismes de déformation ultime ont été proposés impliquant la formation d'une structure fibrillaire [96], soit la recristallisation en cristaux (orientés suivant la direction de traction) des chaînes qui préalablement sont complètement non repliées [94] (figure I.19).

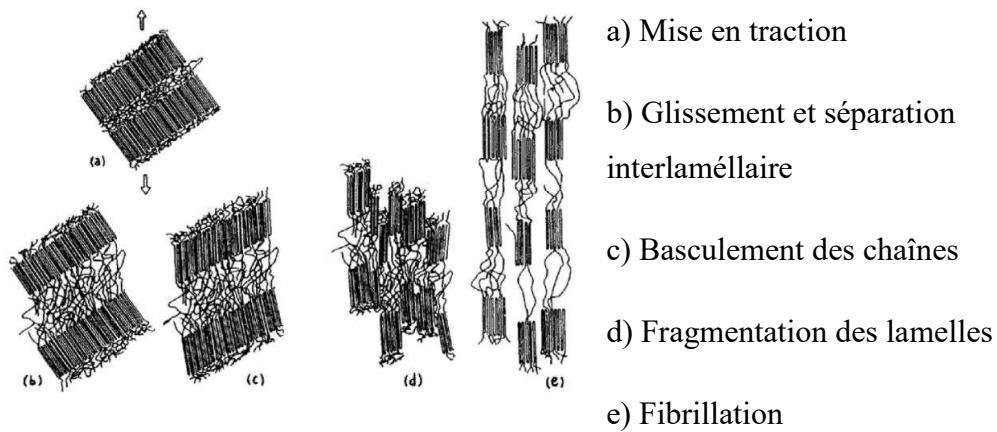


Figure I-19 : Mécanisme de PETERLIN [94]

2. Craquelage

* **Initiation.** Les polymères semi-cristallins présentent localement de forts gradients d'énergie de cohésion, qui facilitent la nucléation de porosité et donc de micro-craquelure pour des niveaux de contrainte appliquée beaucoup plus faibles que pour les amorphes : la frontière inter-sphérolitique (la porosité apparaissant en fin de cristallisation) et la zone amorphe entre deux cristallites (la porosité apparaissant lors de la séparation inter-lamellaire). C'est essentiellement en ces sites que le craquelage sera initié [97].

* **Propagation.** Dans le PP, les craquelures se propagent généralement dans le plan perpendiculaire à la direction d'étirage [98,99]. Toutefois, des déviations locales pouvant atteindre 15° ont été observées. Les craquelures se propagent selon un cheminement trans-sphérolitique, indépendamment de la morphologie rencontrée, en particulier sans privilégier nécessairement un chemin radial [100]. La propagation le long des frontières sphérolitiques n'est pas observée qu'en présence de très gros sphérolites, de taille supérieure à 200 μm [101]. La propagation instable d'une craquelure conduit à l'endommagement brutal du matériau. Le critère de stabilité de la propagation d'une craquelure est rempli quand la nucléation du craquelage en aval survient à un niveau de contrainte plus bas que la rupture des fibrilles en

amont [101]. Dans ce cas, le micro-craquelage multiple peut se développer, entraînant la relaxation des concentrations de contrainte donc particulièrement favorable pour la ténacité jusqu'à ce que les micro-craquelures forment par concentration de déformation une macro-craquelure conduisant à l'endommagement.

I.5.7.2.2 Influence de la température et de la vitesse d'essai

Généralement, le craquelage est favorisé à froid (ou à vitesse de déformation élevée), alors que le cisaillement est favorisé à chaud (ou à vitesse de déformation faible) : les deux processus sont thermiquement activés, mais le craquelage possède une énergie d'activation plus élevée que le cisaillement (337 KJ/mol contre 193 KJ/mol pour le PP), il semble que le critère déterminant le mécanisme de déformation prépondérant (cisaillement ou craquelage) dans les conditions de l'essai soit la capacité du matériau à nucléer des porosités, qui sont à l'origine du micro-craquelage [102].

Dans le cas du PP, la limite entre les deux domaines où chacun des mécanismes est prépondérant peut être tracée dans un diagramme normalisé σ_y/T en fonction de $\ln(\dot{\epsilon})$ [98] (figure I.20).

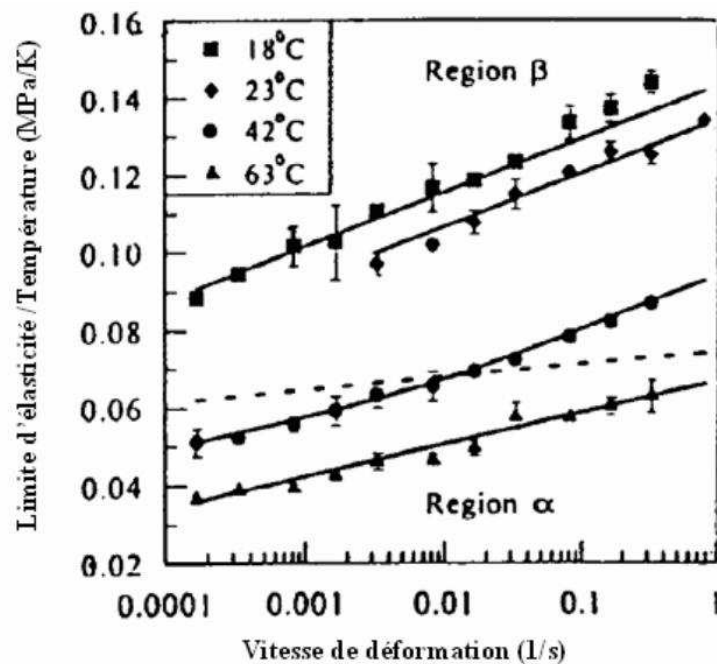


Figure I-20 : Diagramme $\sigma_y/T(\ln \dot{\epsilon})$ d'un PP [98]

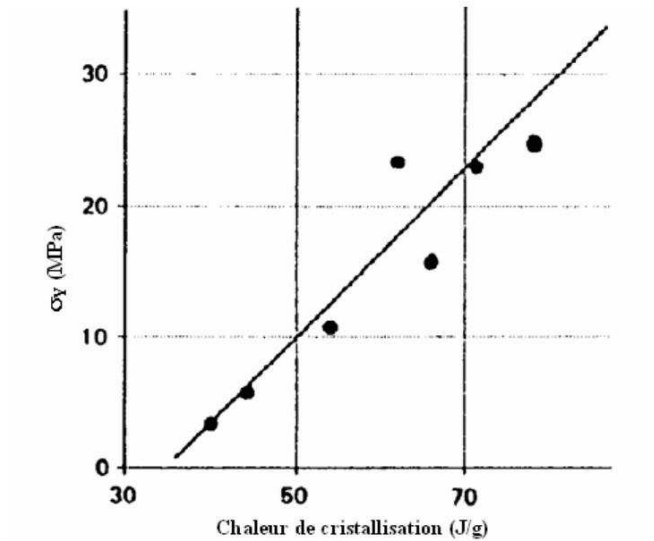


Figure I-21 : Influence de la chaleur de fusion sur le seuil de plasticité [67]

Une augmentation du taux de cristallinité entraîne une augmentation du seuil de plasticité, la dépendance ayant été décrite comme linéaire [67] (figure I.21). Cette tendance, observée dans un PP chargé par CaCO_3 ou talc, est la résultante de deux effets opposés du niveau de cristallinité. D'une part, le glissement d'une chaîne parallèlement à ses voisines requiert de rompre plus de liaison de Van der Waals. Dans le cas d'une cristallite épaisse : une augmentation de L_c entraîne donc une augmentation de la contrainte seuil [103]. D'autre part une augmentation de l'épaisseur des lamelles cristallines s'accompagne souvent d'une diminution de la densité de molécules reliant l'amorphe aux cristallites (assurant la transmission de la contrainte).

I.5.7.3.2. Influence de la fraction de charges

L'introduction des charges de renfort dans la matrice crée un système hétérogène. Sous l'effet d'un chargement extérieur, ces hétérogénéités entraînent des concentrations de contraintes, dont l'intensité dépend : de la géométrie des inclusions, des propriétés relatives (notamment thermiques) des deux composants, de l'adhésion interfaciale. La contrainte seuil décroît généralement lorsque l'on augmente la fraction de charges. Deux mécanismes expliquent cette tendance : d'une part les concentrations de contraintes se produisant à la périphérie d'une charge isolée ou entre charges voisines, d'autre part la réduction de section efficace en raison du déchaussement des charges. Par ailleurs, une diminution de la taille des charges, qui a été interprétée par l'agrégation des particules ou par l'existence d'une interphase plus rigide que la matrice pure (notamment lorsque l'adhésion polymère-charge

est forte) et dont les propriétés ont été évaluées par modélisation [104]. De même, si on diminue la distance moyenne entre particules, le champ de contraintes atteint dans le polymère situé entre deux particules proches s'accroît (en revanche, la concentration de contraintes enregistrée à l'interface charge/polymère est diminuée) [105].

I.5.7.3.3. Influence des paramètres particuliers

Dans le cas d'une adhésion de la matrice à des charges rigides, une part significative du chargement est supportée par ces dernières et la contrainte seuil peut augmenter lorsque l'on augmente la fraction de charges [106] (figure I.22). En réalité, le niveau d'adhésion évolue avec la taille des charges et avec un traitement de surface. D'une part, la diminution de l'énergie de surface des charges améliore la dispersion : ainsi, le traitement de surface fait baisser la contrainte seuil [107] (figure I.23). D'autre part, une diminution de l'adhésion facilite la décohésion, qui a également pour effet d'abaisser la contrainte seuil [104].

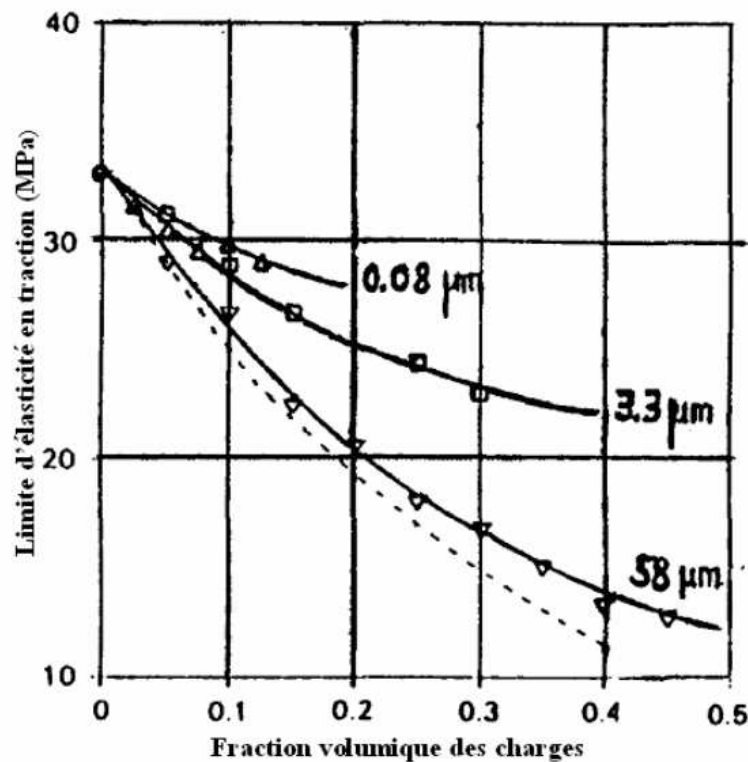


Figure I.22 : Influence du diamètre de CaCO₃ sur le seuil de plasticité d'un PP chargé [106]

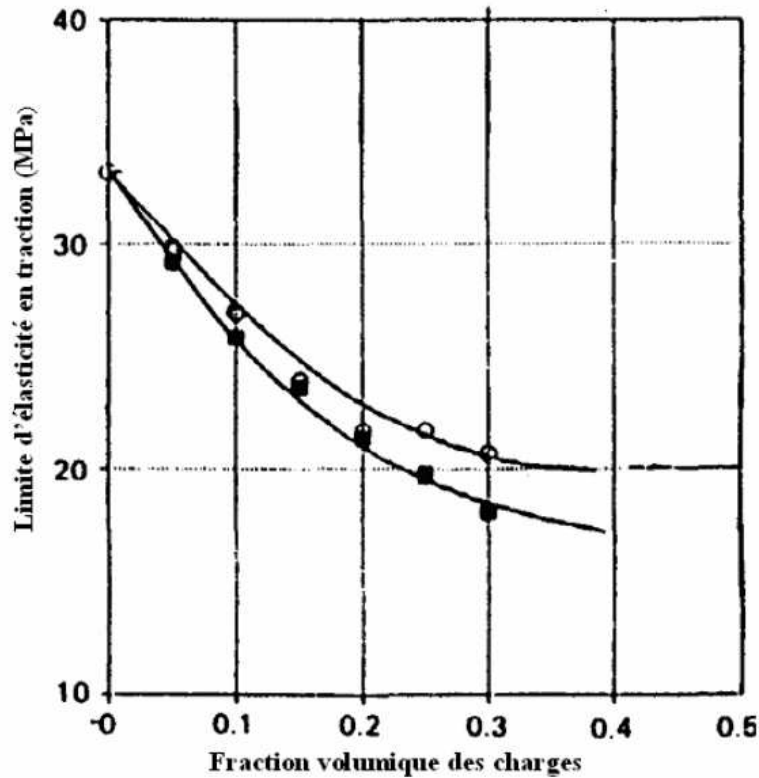


Figure I.23 : Influence du traitement de surface sur le seuil de plasticité d'un PP chargé [107]

I.6. Vieillissement du polypropylène

I.6.1 Vieillissement physique du polypropylène

Le vieillissement physique d'un polymère est uniquement lié à des causes internes au matériau [120-121], 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 [122, 123]. 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 [124]. 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 [170, 149] 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 [150]. Dans son étude sur le vieillissement, Vittoria [151] 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 [152] 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.

I.6.2 Propriétés mécaniques du polypropylène

Les effets du vieillissement physique et chimique sur l'évolution des performances du polypropylène sont variables et dépendent de l'environnement en service. Jusqu'à présent, les connaissances de ces phénomènes sont extrêmement limitées. Ainsi, pour établir de manière plus précise la durée de vie utile des matériaux à base de polypropylène, l'effet du vieillissement physique et du vieillissement chimique sur ses propriétés mécaniques doit être caractérisé de manière rigoureuse.

I.6.2.1 Ecoulement plastique du polypropylène

Le test approprié pour mesurer les différents modules et l'écoulement plastique des polymères est le test de traction. Ce test consiste à fixer les deux extrémités de l'échantillon et à exercer une force à vitesse constante jusqu'à la rupture du polymère. Les courbes contrainte/déformation présentent de fortes non-linéarités dans le cas des polymères viscoélastiques comme le polypropylène. En particulier, cette non-linéarité est plus accentuée lorsque la contrainte maximale est atteinte. La plupart des polymères ductiles montrent une diminution immédiate de la charge après que la contrainte maximale soit atteinte. A ce point,

la déformation plastique se localise dans la zone de striction qui se forme et la contrainte décroît vers une valeur plateau correspondant à un écoulement plastique. La contrainte qui induit l'écoulement est appelée contrainte d'écoulement du polymère et se note σ_y .

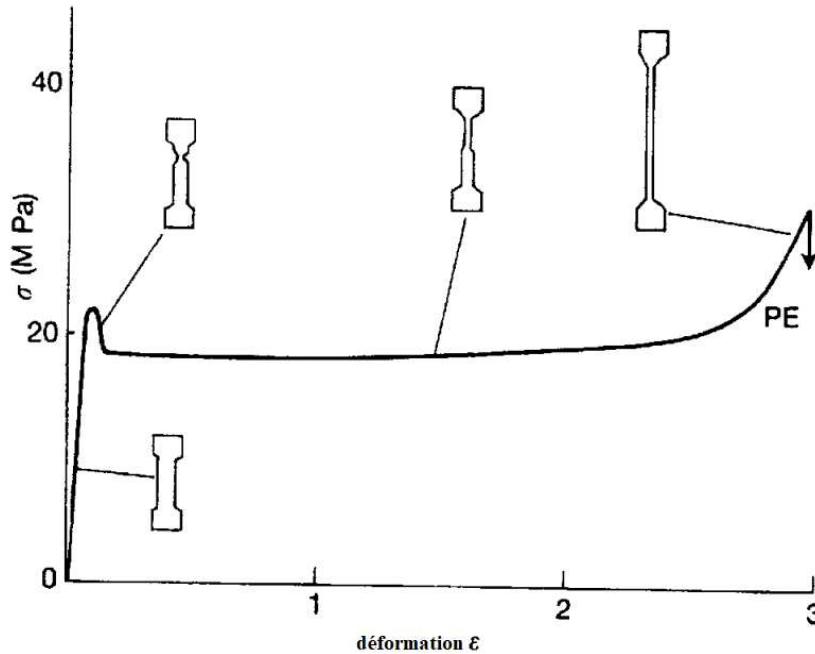


Figure I.24 : Courbe de traction typique d'un thermo-plastique [158,159]

D'un point de vue moléculaire, l'écoulement est associé au glissement des segments de chaînes [158,159]. On observe ainsi une orientation préférentielle des chaînes dans la direction d'étirement. D'un point de vue structural, Dijkstra [160] a pu mettre en évidence l'évolution de la microstructure durant la déformation du polymère grâce à la microscopie électronique à transmission (MET). Les sphérolites sont déformés sous l'effet de la tension. Ils observent une déformation anisotrope des sphérolites due à l'orientation radiale des lamelles. Au point d'écoulement, la structure sphérolitique est détruite et est transformée en une structure formée de fibres. En outre, durant l'écoulement, il se produit un phénomène de microfissure (crazing). Ces microfissures apparaissent dans la direction perpendiculaire de la force appliquée. La présence de ces microfissures entraîne une coloration blanche de la zone d'étirement.

L'écoulement observé lors du test de traction fait donc intervenir les mouvements de chaînes, ce qui entraîne une sensibilité du matériau aux conditions expérimentales comme la

température et le taux de déformation [158]. Plusieurs théories et modèles ont été proposés pour décrire le processus d'écoulement des polymères viscoélastiques. La plupart de ces théories sont basées sur la théorie de la viscosité d'Eyring [157, 161], qui suppose que la déformation d'un polymère se traduit par le mouvement des chaînes macromoléculaires ou des parties de chaînes macromoléculaires au-delà d'une barrière d'énergie. L'importance de cette théorie est également due au fait qu'elle intègre les deux principaux paramètres dans l'étude des matériaux viscoélastiques, à savoir la température d'essai et le taux de déformation. En plus de la température et du mode de sollicitation, la contrainte d'écoulement peut également dépendre d'un traitement thermochimique. Compte tenu de l'influence de ces différents phénomènes, il existe encore des ambiguïtés sur l'évolution de la valeur de la contrainte d'écoulement en fonction du mode de vieillissement. Dans l'étude d'Uzomah [162] sur le vieillissement du polypropylène, il a été montré que la contrainte d'écoulement est une fonction de la température et de la durée de vieillissement physique. Il a observé que la contrainte d'écoulement diminuait avec la durée du traitement thermique. Dans l'étude réalisée par Yue [163] sur le vieillissement physique du polypropylène, un lien direct entre l'évolution de la contrainte d'écoulement et le vieillissement physique n'a pu être mis en évidence. Pour cet auteur, le vieillissement physique n'agit pas sur l'évolution du volume d'activation, une conclusion non partagée par d'autres auteurs [164] qui pensent que le volume d'activation, donc la contrainte d'écoulement, est relié au volume libre et à l'espace vide à travers lesquels les segments de molécules pourraient être en mouvement durant la déformation.

Plus récemment, dans son projet de thèse portant sur l'influence du vieillissement physique sur l'écoulement plastique du polypropylène, El Madjoubi [157] a montré que la contrainte d'écoulement du polypropylène dépend essentiellement de sa cristallinité car les fortes contraintes sont supportées par les parties cristallines du polymère. Ainsi, comme le vieillissement physique du polypropylène n'a aucune influence sur sa cristallinité, la contrainte d'écoulement reste constante tout au long du vieillissement physique. Ce résultat important sera considéré comme un critère de vieillissement physique du polypropylène lors des tests élastiques.

I.6.2.2 Déformation à la rupture du polypropylène

La déformation à la rupture est le critère de vieillissement chimique pour les polymères linéaires comme le polypropylène. Son évolution en fonction du vieillissement a ainsi été largement décrite dans la littérature. Avec le vieillissement, la valeur de la contrainte

à la rupture peut demeurer constante, augmenter ou diminuer plus rapidement que prévu alors que la dégradation progresse de manière régulière et que la masse moléculaire subit une diminution monotone [172]. Par contre, l'allongement à la rupture diminue constamment, sans que sa vitesse d'évolution soit liée de façon évidente à la cinétique chimique de dégradation [153, 154, 171].

L'évolution de la déformation à la rupture du polypropylène suit l'influence de deux facteurs qui sont [173] :

1. les extrémités de chaînes dans le polymère qui jouent le rôle d'amorçage de la rupture,
2. les enchevêtrements qui inhibent la propagation des fissures.

Les échantillons non dégradés ont les extrémités de chaînes et les enchevêtrements qui sont distribués de manière homogène. Le vieillissement chimique du polypropylène entraîne une augmentation du nombre d'extrémités de chaîne et une diminution du taux d'enchevêtrement de chaînes à la surface et dans certains domaines ou micro-domaines particuliers de la morphologie de l'échantillon, en particulier dans sa phase amorphe. La diminution de la masse moléculaire observée suite à ces coupures de chaînes, va influencer la valeur de la déformation à la rupture [166-168].

La déformation à la rupture est une propriété du matériau qui ne dépend pas uniquement de la morphologie et de la conformation moléculaire du polymère, elle peut dépendre également de la température de vieillissement et de la vitesse de déformation [166, 167, 169].

Dans les paragraphes précédents, il est noté que tout au long de son utilisation, le polypropylène subit des sollicitations chimiques, physiques ou mécaniques qui altèrent ses propriétés. Ces sollicitations entraînent un vieillissement prématuré important en plus de l'inévitable vieillissement naturel du polypropylène. D'où la nécessité de pouvoir prédire le comportement mécanique du polypropylène tout au long de son service afin de garantir la sécurité des équipements faits à base de polypropylène.

Chapitre II :
Caractérisation du micro-
composite PP/Talc

Chapitre II :

Caractérisation du micro-composite PP/Talc

II-1 Introduction	49
II-2 Présentation des matériaux	50
II-3 Analyse par diffraction X	52
II-4 Analyse thermogravimétrique (ATG).....	53
II-5 Essai de traction à température ambiante	56
II-6 Effet de la température sur les propriétés mécaniques du micro-composite	60
II-7 Essais de Chocs	66
II-8 Essai de flexion à trois points.....	68
II-9 Analyse mécanique dynamique (DMA)	71
II-10 Conclusion.....	76

II-1 Introduction

On désigne par nano-composites ou micro-composites les matériaux biphasés constitués d'une matrice dans laquelle sont dispersées des particules nanométriques ou micrométriques. Leur particularité, comparée aux matériaux composites classiques, est de présenter une interface importante (de l'ordre de $10^8 \text{ m}^2/\text{m}^3$). Le talc est l'un des renforts les plus utilisés dans les domaines des nano et micro-matériaux, il présente la particularité d'être très abondant dans la nature. En outre, il se trouve sous forme infiniment petite ce qui rend la fabrication de nano ou microparticules de talc relativement facile avec un coût faible. Le polypropylène (PP) est l'un des polymères thermoplastiques les plus utilisés dans l'industrie, il possède un assez bon rapport qualité/prix. Le PP est classé troisième dans la famille des polyoléfinés en terme de volume de consommation. Le polypropylène des excellentes propriétés diélectriques et il présente une très bonne résistance à l'humidité. Ce matériau possède une bonne capacité à être renforcé. Cependant, le PP a une rigidité relativement faible et une température de service relativement basse.

Le talc est un phyllosilicate aussi appelé silicate lamellaire du fait de sa structure en lamelles qui sont décomposées en feuillets. Sa formule est la suivante : $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Le feuillet élémentaire est composé d'une couche d'octaèdres magnésium/(oxygène-hydroxyle), emprisonné entre deux couches de tétraèdres de silicium-oxygène d'où son nom de phyllosilicate de type 2. Le talc est insoluble dans l'eau, sa température de fusion est d'environ 1500°C et les minéraux qui lui sont les plus communément associés sont les chlorites qui présentent de nombreuses propriétés identiques au talc (phyllosilicate, structure en feuillets). Le talc est l'un des matériaux les plus utilisés pour renforcer le PP en augmentant particulièrement sa rigidité et en réduisant le retrait du polymère lors de sa polymérisation.

L'objectif de ce chapitre est de caractériser mécaniquement et physiquement un micro-composite formé de talc et PP. Cinq proportions de talc ont été utilisées : 5, 10, 30, 40 et 50%. Nous avons réalisé les caractérisations suivantes sur ce micro-composite :

- Analyse microscopique (au MEB) en surface et en volume ;
- Analyse par diffractomètre (DRX) ;
- Analyse Thermo-gravométrique (TGA) ;
- Essais de traction à température ambiante ;
- Essais de traction sous différentes températures ;
- Essais de choc ;
- Essais de flexion à trois points ;
- Analyse dynamique mécanique.

II-2 Présentation des matériaux

Le PP utilisé dans cette étude est l'AdstifHA840R, c'est un homopolymère qui présente une rigidité extrêmement élevée et un brillant élevé. Adstif HA840R a été spécialement développé pour la production d'articles moulés par injection où une grande rigidité est nécessaire. Les propriétés d'Adstif incluent une cristallinité élevée, une grande rigidité et une bonne stabilité dimensionnelle. L'Adstif HA840R est utilisé dans la fabrication des récipients d'emballage pour nourriture, des articles ménagers, de petits appareils et des pièces techniques. Aucun agent de nucléation n'a été ajouté à ce polypropylène. Les principales caractéristiques physiques du PP sont : $0,9\text{g/cm}^3$, débit de fusion ($230^\circ\text{C} / 2,169\text{kg}$): $20\text{g}/10\text{min}$. La température de ramollissement Vicat de ce PP sans talc est d'environ 158°C . Une machine de moulage par injection Romer a été utilisée pour l'élaboration du micro-composite. Afin d'améliorer les propriétés du PP, 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 original avec une densité de $2,78\text{g/cm}^3$. Les analyses de sédimentation ont montré une taille de particule moyenne de $1\mu\text{m}$. La

spectrométrie à dispersion d'énergie avec rayon X (EDS) a été utilisée pour analyser les particules de talc renforçant le PP (figure II-1). Les composés chimiques détectés sont : CaCO₃ (C sur la figure II-1), SiO₂ (O sur la figure II-1), (MgO Mg sur la figure II-1), SiO₂ (Si sur la figure 2) et Pt (Pt sur la figure II-1). Le tableau 1 donne la proportion en poids de chaque composé.

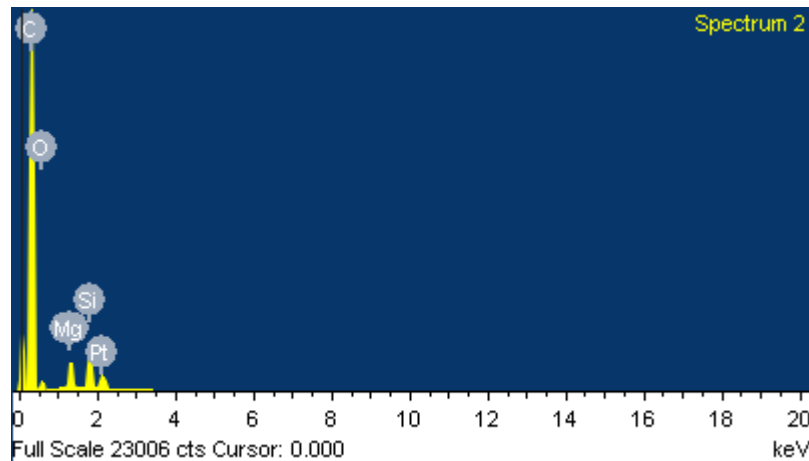


Figure II-1 Spectre des composants chimiques du talc, détectés par EDS

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

Élément	Weight %	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
Totals	100.00	

Nous avons réalisé des observations au MEB sur des échantillons du micro-composite PP+talc avec 50% du renfort comme le montre la figure II-2. On remarque une répartition uniforme des particules de talc dans la matrice. Cette concentration du renfort peut donner un composite plus ou moins homogène dont les propriétés mécaniques seront relativement bonnes. En plus on peut voir sur la figure II-2 que la taille moyenne des particules de talc est de l'ordre de 1 μ m.

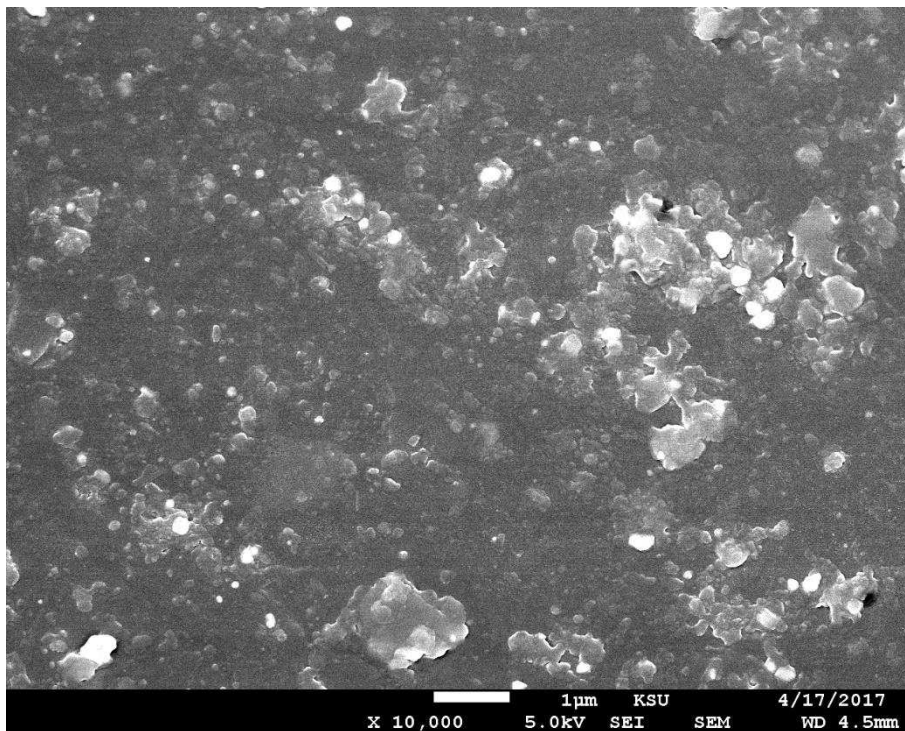


Figure II-2 Observation au MEB d'un échantillon de PP+50% de Talc

II-3 Analyse par diffraction X

Afin d'analyser l'effet de la présence de particules de talc sur la cristallinité du PP renforcé, la diffraction à rayons X (XRD) a été réalisée sur des échantillons de PP et de PP + talc avec différentes proportions de talc. La caractérisation a été faite sous un angle de 2 θ de 5 à 80 degrés avec une vitesse de balayage de 5 degrés / min. avec un incrément de 0,02. La figure II-3 présente différents diffractogrammes aux rayons X (XRD) de polypropylène pur hautement cristallin et avec différentes proportions de talc (5, 10, 40 et 50%). Les séries de pics

observés sur ces diffractogrammes correspondent à la diffraction au niveau des cristallites (généralement caractérisées par la forme alpha-monoclinique). Les différents pics observés sur cette figure indiquent la distance inter-couche et l'organisation de la structure à plus grande échelle avec l'impact du talc sur cette matrice PP. Qualitativement, aux différents niveaux, les mêmes distances inter-foliaires sont observées et les deux phases (amorphe et cristalline) sont affectées par l'ajout de talc dans le PP. Sur la phase cristalline, ces effets s'expliquent par le niveau d'intensité du pic : il est plus important lorsque le pourcentage de talc est augmenté, ce qui explique la diffusion de cette phase cristalline dans le PP. Après l'ajout du talc, nous aurons moins de rétrécissement sur le plastic après traitement.

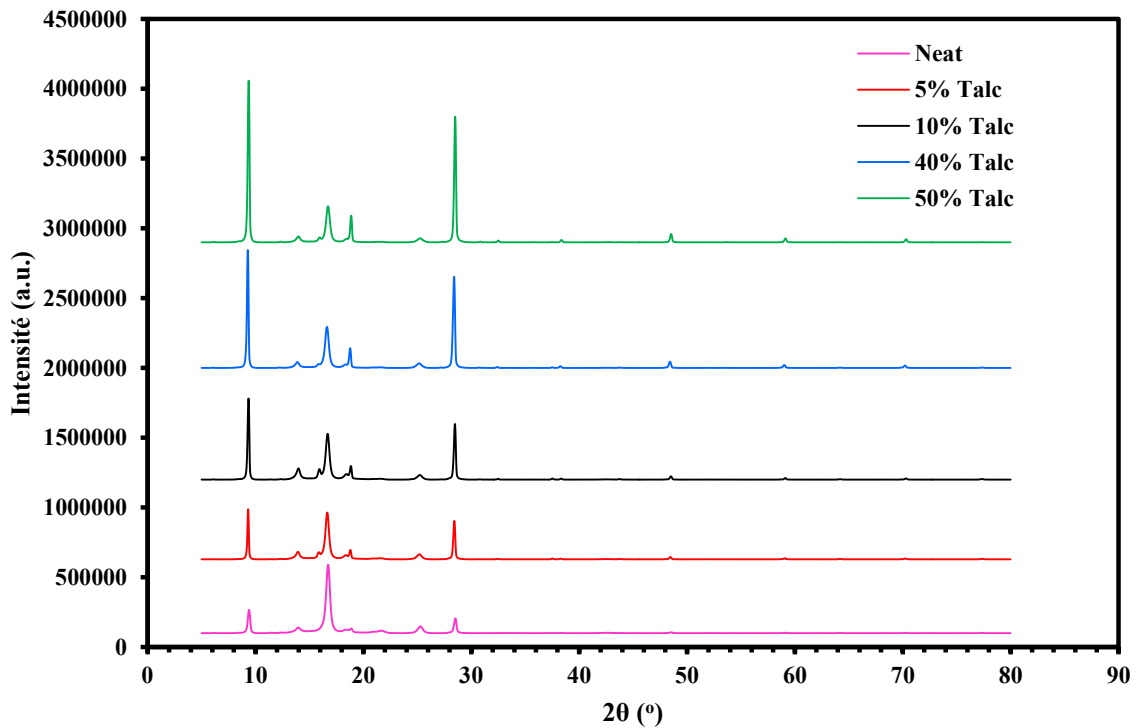


Figure II-3 Diffractogrammes du PP renforcé (pour différents pourcentages de talc)

II-4 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG), en anglais *thermogravimetric analysis* (TGA), est une technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, pour une température ou un profil de température donné.

Une telle analyse suppose une bonne précision pour les trois mesures : masse, température et variation de température. Comme les courbes de variations de masse sont souvent similaires, il faut souvent réaliser des traitements de ces courbes afin de pouvoir les interpréter. La dérivée de ces courbes montre à quels points ces variations sont les plus importantes. Cette technique d'analyse consiste à connaître la composition massique d'un mélange de caoutchouc en le soumettant à un cycle thermique particulier sous atmosphère gazeuse donnée. La variation de masse de l'échantillon enregistrée en fonction de la température conduit à un diagramme thermique exploitable quantitativement, constituant une empreinte caractéristique du matériau. Nous avons utilisé cette technique pour évaluer l'effet des particules de talc sur la stabilité thermique du micro-composite. La figure II-4 présente un schéma sur le principe de l'essai ATG et la figure II-5, présente une photo de l'appareil d'analyse par ATG.

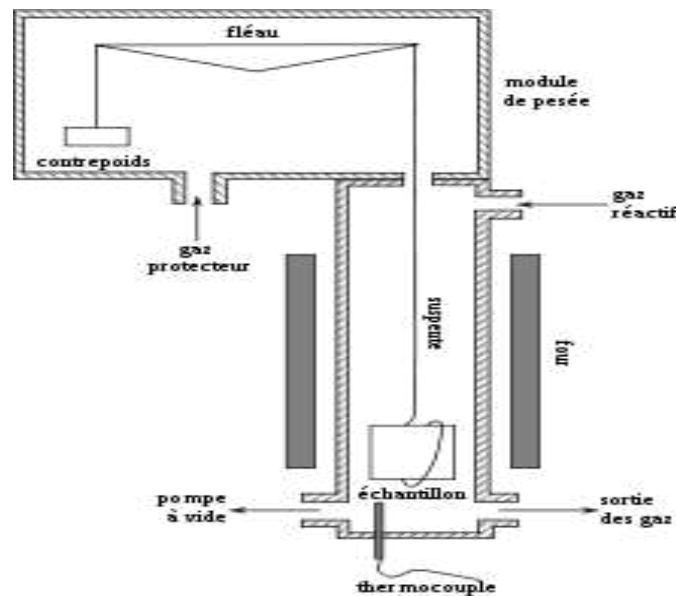


Figure II-4 Principe de l'essai ATG



Figure II-5 Appareil d'analyse ATG

Conditions expérimentales :

- Gaz :
 - Balance : N_2 ; 10 mL/min
 - Four : O_2 ; 25 mL/min
- Creuset : Platine HT
- Programme de chauffe : de T_{amb} jusque $700^{\circ}C$ à $10^{\circ}C/min$

Cet essai est régi par la norme NF EN ISO 11358.

La figure II-6, présente la variation de la perte de poids en (%) en fonction de la température de chauffe déterminée à partir de l'analyse ATG pour le PP pur et pour le PP avec différents pourcentages de talc (5,10, 40 et 50%). On remarque sur cette figure que la présence de talc augmente la température de dégradation du PP. Ainsi, on peut lire sur la figure II-6, que la température du PP pur est de l'ordre de $206^{\circ}C$ alors que cette température est de l'ordre de

300°C pour le PP avec 50% de talc. On peut donc confirmer que la présence du renfort améliore la stabilité thermique du PP. Cependant, on remarque aussi sur cette figure que la variation de la proportion du talc n'a pas une influence significative sur la variation de la température de dégradation du polymère. Si on veut améliorer la stabilité thermique du PP, il n'est donc pas nécessaire d'avoir de grands pourcentages de talc.

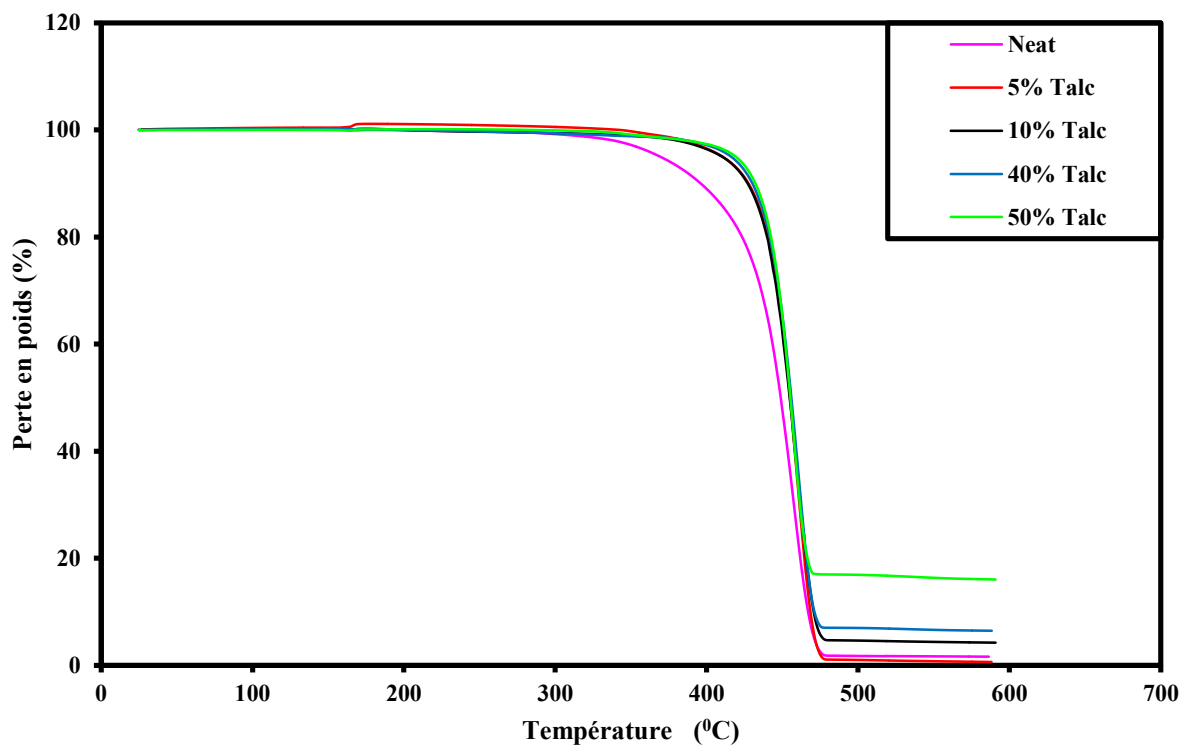


Figure II-6 Perte de poids vs température pour différentes proportions de talc (ATG)

II-5 Essai de traction à température ambiante

Des essais de traction uni-axiale 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 II-7). 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 5mm/mn. Des éprouvettes de forme allongée en PP et PP+ talc avec différentes proportions du renfort (5, 10, 40

et 50%) ont été réalisées par injection pour assurer une bonne dispersion du talc dans le PP. Les essais de traction ont été réalisés selon la norme NF EN ISO 527. Les dimensions des éprouvettes sont présentées dans la figure II-8.



Figure II-7 Photo de la machine de traction

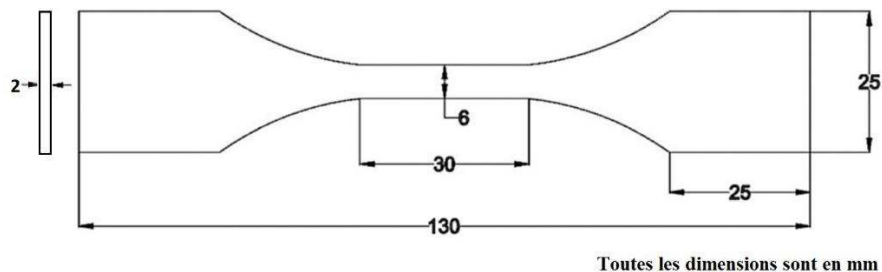


Figure II-8 Géométrie de l'éprouvette de l'essai de traction.

A partir de l'essai de traction nous avons tracé les courbes contraintes-déformations du PP pur et du micro-composite (PP+talc) pour différentes proportions du renfort. Les propriétés mécaniques du composites tels que le module d'élasticité, la contraintes à la rupture et la déformation à la rupture ont été déduites des courbes contraintes-déformations.

La figure II-9 présente les courbes contrainte-déformation à température ambiante du composite PP + talc pour différentes teneurs en poids de la charge : 5, 10, 30, 40 et 50%. Nous avons également présenté la courbe du PP pur comme référence. A partir de cette figure, nous pouvons voir que la présence du talc dans le polymère a des influences significatives sur les propriétés mécaniques. Nous pouvons confirmer que toutes ces propriétés sont affectées par la présence des particules de talc, en particulier la déformation ultime. En effet, cette propriété est fortement réduite par la présence de particules de talc. Par exemple, la déformation ultime du PP pur est d'environ 0,227, la présence de 5% en poids de talc réduit cette propriété avec un taux de 17%. Avec 50% en poids de talc, la déformation ultime est réduite avec un taux de 57% (figure II-10).

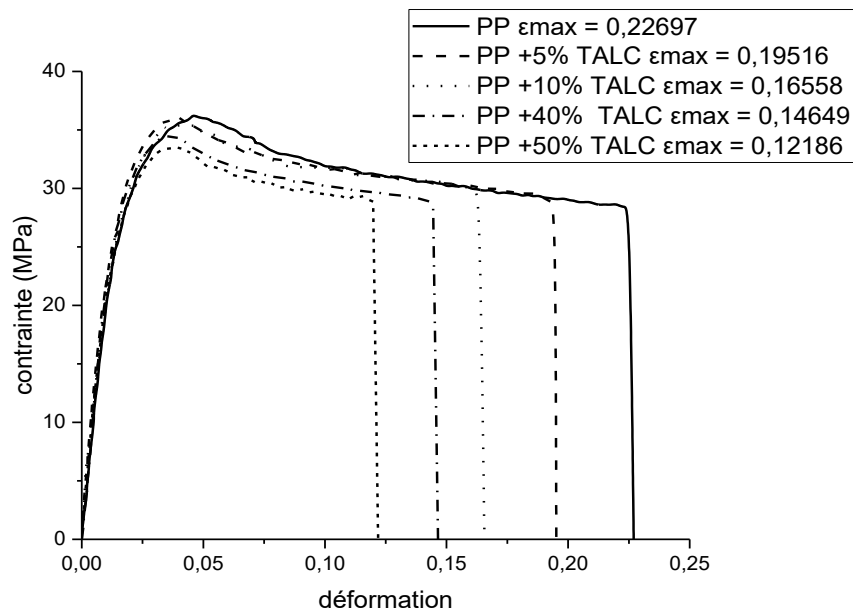


Figure II-9 Courbes contraintes-déformation pour différentes proportions de talc

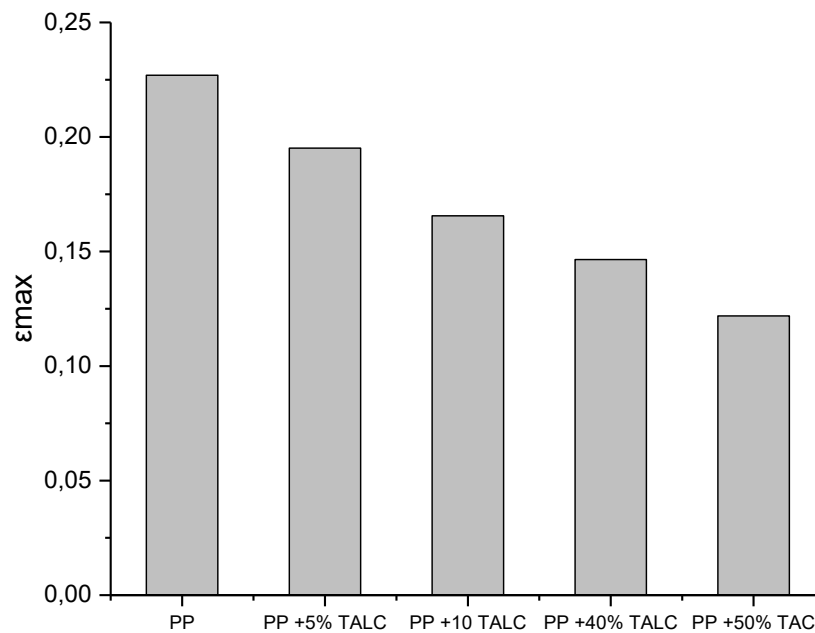


Figure II-10 Déformation ultime pour différents pourcentages de talc

D'autre part, et toujours selon les résultats de la figure II-9, la présence du talc réduit la contrainte ultime du PP mais le taux de cette réduction dépend de la teneur en talc. Ce taux est moins important que celui enregistré pour de la déformation ultime. La réduction de la contrainte et de la déformation ultime par le talc est due essentiellement à la grande rigidité des particules de talc. Nous pouvons conclure que la plasticité du polymère est significativement réduite par le talc. Le module d'élasticité du PP est augmenté par les particules de talc d'après les résultats la figure II-11, ce qui confirme que la rigidité du PP est améliorée par l'introduction de particules de talc.

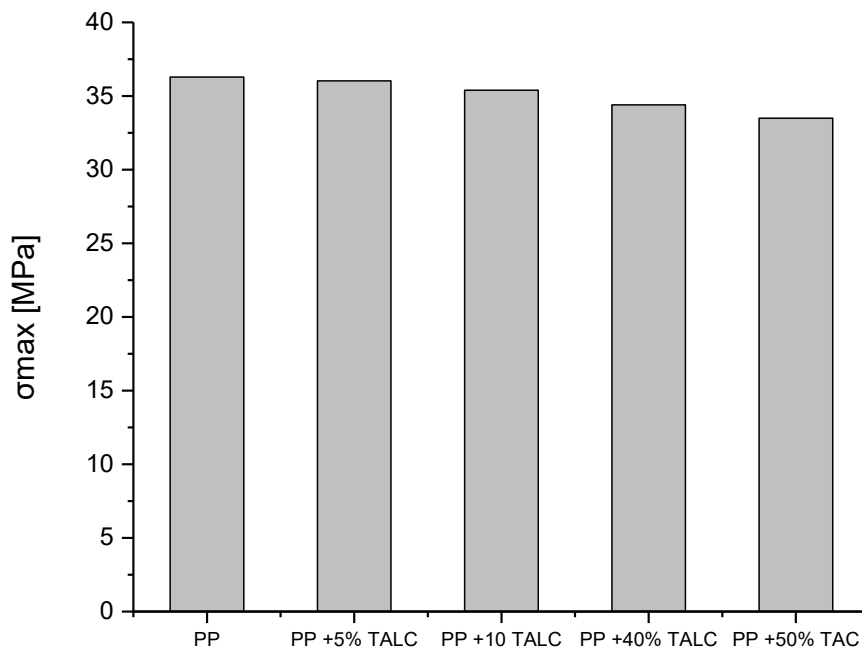


Figure II-11 Contrainte à la rupture en fonction de la teneur en talc

II-6 Effet de la température sur les propriétés mécaniques du micro-composite

Nous avons effectué des essais de traction sur des éprouvettes avec différents teneurs en talc à différentes températures de 20, 30 et 50 ° avec une vitesse de 5mm/min. Nous avons répété chaque test trois fois, les différences entre les résultats mesurés dans les différents essais n'ont pas excédé les 5%.

La figure II-12, présente les courbes contrainte-déformation du PP non chargé à différentes températures. Nous pouvons voir que les propriétés mécaniques du PP non chargé sont affectées par l'augmentation de la température. La contrainte ultime diminue considérablement avec l'augmentation de la température. Le module de Young du PP non chargé est également réduit par l'augmentation de la température. Ces résultats confirment que les propriétés mécaniques du PP sont significativement affectées par la température de

fonctionnement puisque la résistance de ce polymère diminue avec l'augmentation de la température. Concernant la déformation ultime, on remarque que cette propriété augmente d'une manière significative avec l'augmentation de la température. On peut déduire donc qu'une faible augmentation de la température réduit considérablement la résistance du PP et fait augmenter largement sa plasticité. Le renforcement du PP avec des particules minérales peut atténuer l'effet de la température.

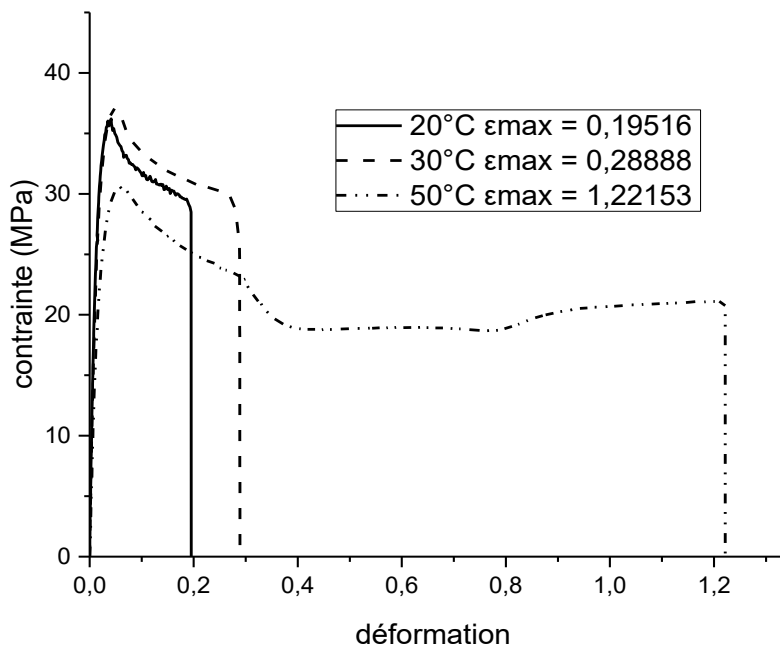


Figure II-12 Courbe contrainte-déformation pour le PP pur à différentes températures

La figure II-13 présente les courbes contrainte-déformation du PP + 5% en poids de talc à différentes températures. On peut noter que l'effet de température est atténué pour 5% en poids de talc mais cette proportion n'est pas suffisante pour améliorer significativement les propriétés mécaniques du PP par rapport à l'augmentation de température.

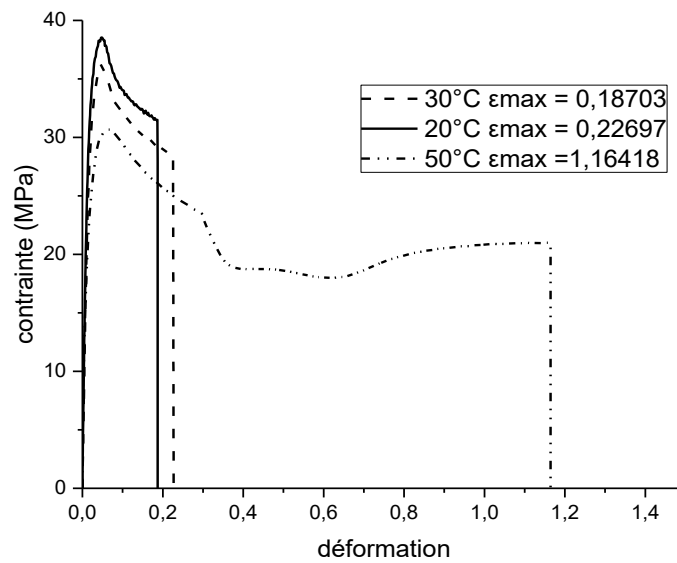


Figure II-13 Courbes contraintes-déformations du PP+5% de talc à différentes températures

La figure II-14, présente les courbes contraintes-déformations du PP + 10% de talc à différentes températures. Nous pouvons voir que l'augmentation de la teneur en talc améliore la résistance mécanique du PP malgré l'augmentation de la température. Cette amélioration se traduit nettement par la réduction de la déformation ultime.

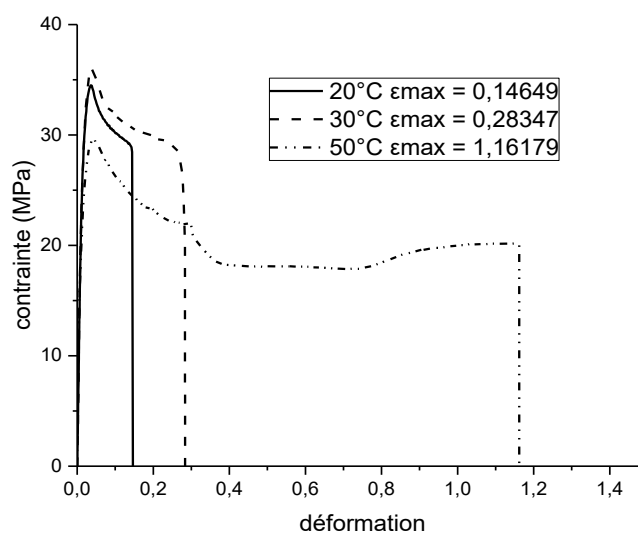


Figure II-14 Courbes contrainte-déformation du PP+10% de talc à différentes températures

En augmentant encore la teneur en talc à 40% en poids, % (figure II-15), nous pouvons observer une amélioration de la résistance du PP même avec l'augmentation de la température. La résistance du PP est réduite lorsque la température de fonctionnement augmente, cette réduction se traduit par une réduction de la rigidité du polymère. Le renforcement du PP par des particules de talc augmente la rigidité du polymère et réduit l'effet négatif de la température. Le talc est un matériau minéral et ses propriétés ne sont pas affectées par des températures proches de 50°C.

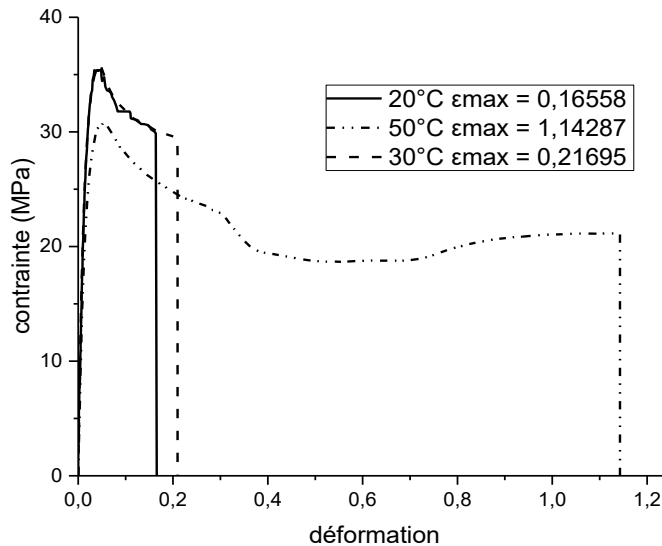


Figure II-15 Courbes contrainte-déformation du PP+40% de talc à différentes températures

À 50% en poids en (%) de talc (figure II-16), l'amélioration de la résistance mécanique du PP est très significative. La déformation ultime est égale à 1,07 pour cette teneur en talc à une température de 50°C, alors que la déformation ultime est supérieure à 1,2 pour le PP non chargé à la même température. Ces résultats permettent de déduire que la présence de particules de talc améliore l'utilisation du PP à plus haute température.

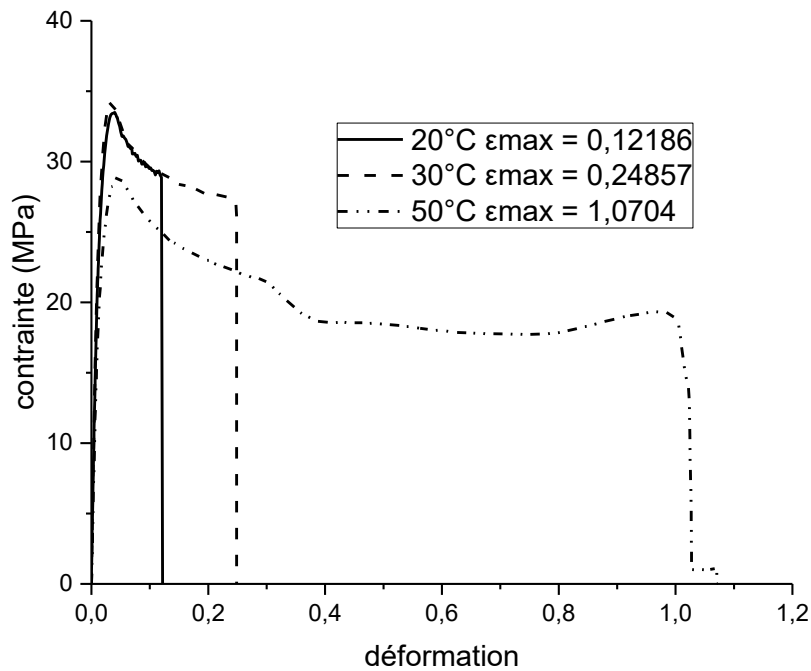


Figure II-16 Courbes contrainte-déformation du PP+50% de talc à différentes températures

Afin de clarifier les effets combinés de la température et de la teneur en talc sur les propriétés mécaniques du composite, PP-talc, nous avons extrait des courbes de contrainte-déformation, les valeurs de deux paramètres : le module de Young et la contrainte ultime pour différentes températures et teneurs en talc.

La figure II-17, présente la variation du module de Young du composite PP + talc, en fonction de la teneur en talc pour différentes températures. Le module d'élasticité du composite augmente avec l'augmentation de la teneur en talc mais diminue à mesure que la température augmente. Cependant, l'effet de la température sur la variation du module de Young dépend de la concentration du talc dans PP. Par exemple, la valeur du module d'élasticité du PP pur à 20°C,

est de 2034MPa, elle est égale à 1412MPa à 50°C. La différence relative entre les deux valeurs est d'environ 31%. Avec 50% de talc, la valeur du module de Young à 20°C est de 2588MPa, et à 50°C, cette valeur est réduite à 2074MPa, la différence relative est de 8%. On peut donc affirmer que la présence du talc améliore la rigidité du PP même lorsque la température augmente.

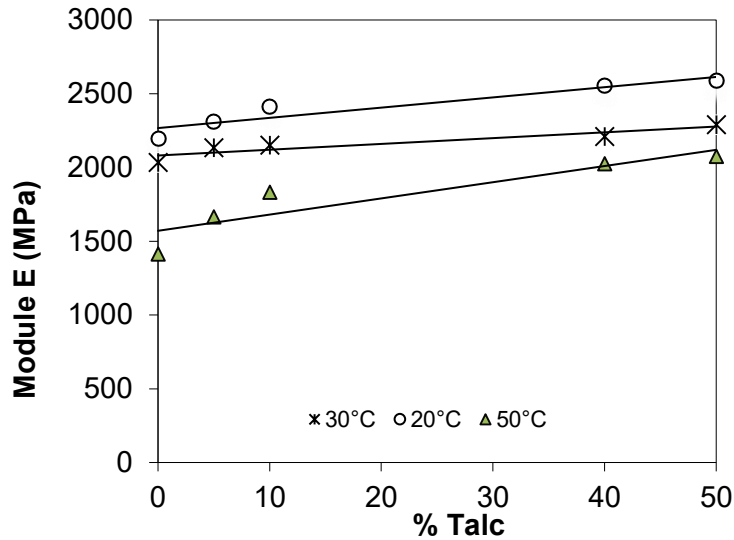


Figure II-17 Variation du module de Young en fonction de la teneur en talc pour différentes températures

La figure II-18, présente la variation de la contrainte ultime du composite en fonction de la teneur en talc pour différentes températures. Les particules de talc réduisent la contrainte ultime du PP. Ceci est dû la grande rigidité de ces particules. L'augmentation de la température réduit également la contrainte ultime du PP, mais cette réduction n'est sensible qu'entre les températures de 20°C et 50°C. Les valeurs de la contrainte ultime sont approximativement les mêmes pour $T = 20^{\circ}\text{C}$ et $T = 30^{\circ}\text{C}$. Cependant, on peut observer sur la figure II-18, que la réduction de la contrainte ultime par la température est légèrement atténuée lorsque la teneur en talc augmente. A titre d'exemple, la valeur de la contrainte ultime du PP pur à 20°C est de 38MPa, elle est de 30MPa à 50°C, la réduction relative de la contrainte ultime est d'environ

21% entre 20°C et 50°C. Pour le cas de PP avec 50% de talc, la contrainte ultime est de 33MPa à 20°C et de 28MPa à 50°C, la différence relative est de 15%. L'effet négatif de la température sur la contrainte ultime est également réduit par la présence du talc dans la matrice PP.

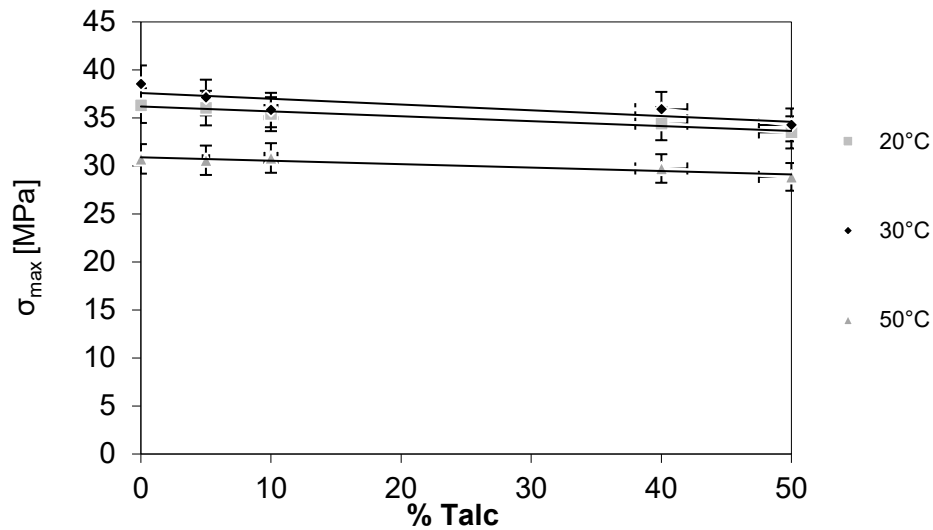


Figure II-18 Contrainte ultime en fonction de la teneur en talc pour différentes températures

II-7 Essais de Chocs

Des tests d'impact à température ambiante ont également été réalisés sur un échantillon de PP-talc en utilisant un testeur Charpy (figure II-19) pour polymère afin d'analyser l'effet des particules de talc sur la résistance au choc du composite PP.



Figure II-19 Photo du mouton pendule Charpy

Les conditions de l'essai de choc sont : - les tailles d'échantillon : 12x10x3mm ; Distance entre le support : 62mm ; Angle : 150°. La vitesse d'impact utilisée est de 3,5m/s, Marteau : 7600.005 Charpy ISO 5 Joules. Cet essai est régi par la norme NF EN ISO 179.

Les tests de chocs ont été réalisés sur des éprouvettes en PP pur et en PP+talc avec : 10, 20 et 30% de talc. En répétant les tests, nous avons observé une très grande dispersion des résultats, comme le montre la figure II-20. Nous avons décidé de faire six tests pour chaque teneur en talc et de prendre la valeur moyenne de l'énergie d'impact des six tests. La figure II-21 présente l'énergie d'impact moyenne en fonction de la teneur en talc. On peut noter que l'augmentation de la teneur en talc réduit l'énergie d'impact du PP et par conséquent la résistance aux chocs sera également réduite. La valeur moyenne de l'énergie d'impact est réduite de 2,6J pour le PP pur à 0,8J pour le PP + 30% en poids de talc, le taux de réduction est donc de 70%. Ces résultats confirment que les particules de talc réduisent la résistance au choc du PP, mais on peut limiter cette réduction en mélangeant ce polymère avec un matériau élastomère.

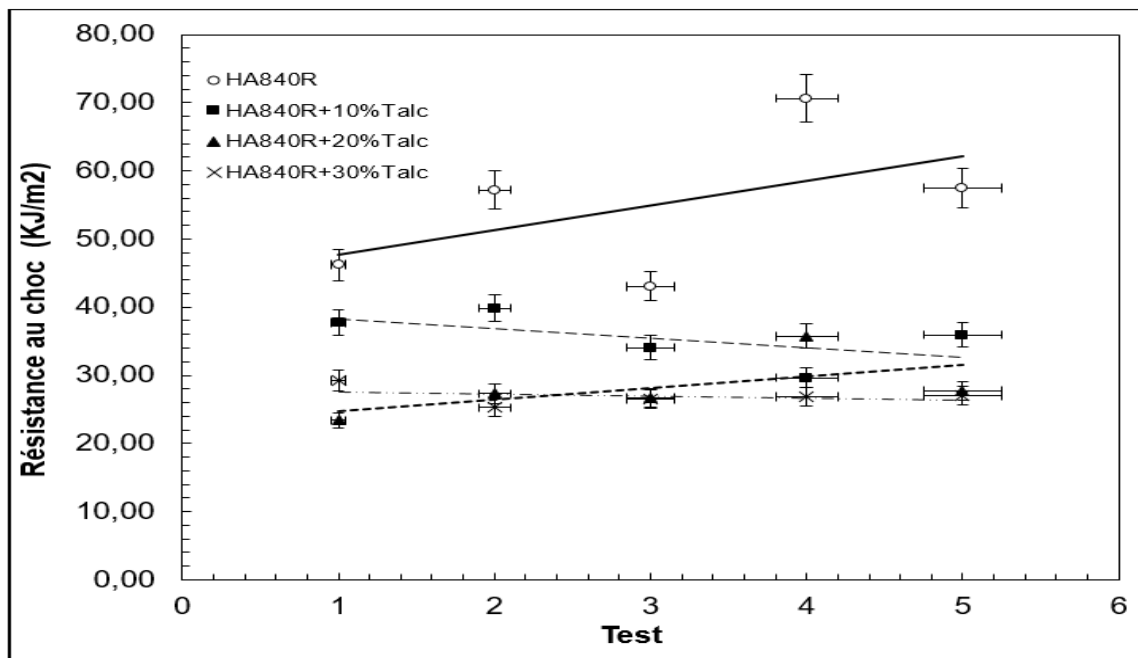


Figure II-20 Dispersion des résultats de l'essai de chocs

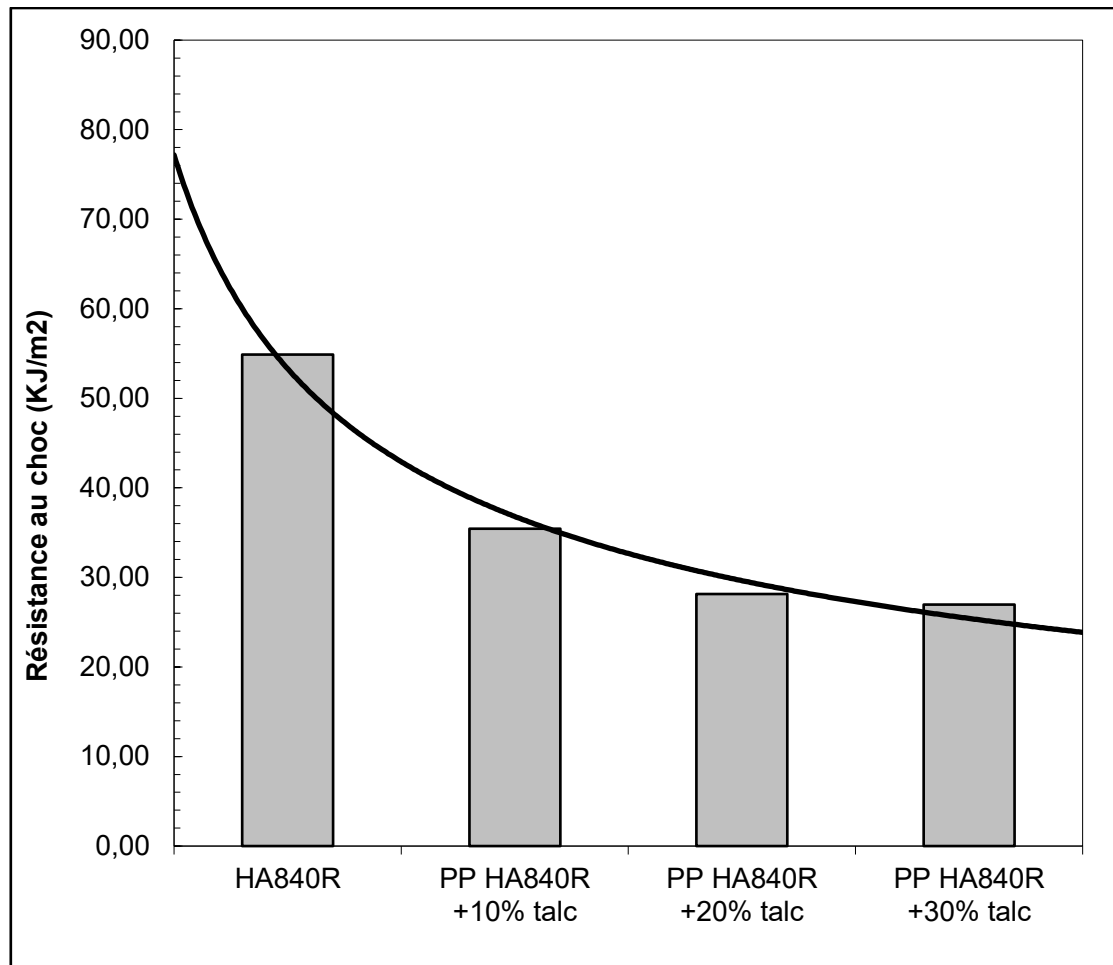


Figure II-21 Valeur moyenne de la résistance au choc pour différentes teneurs en talc

II-8 Essai de flexion à trois points

Pour effectuer ces tests à température ambiante, nous avons utilisé une machine de presse Instron avec un ensemble de cintrage spécial à trois points (figure II-22). Les conditions expérimentales sont :

- Taille des éprouvettes : Longueur = 120mm, Largeur = 10mm et Epaisseur = 3mm.
- Distance entre les supports : 60mm.
- vitesse de déplacement : 2 mm/s.

Ce test a été fait selon la norme s NF EN ISO 178 ;

A partir des essais de flexion, les courbes Charges en fonction des déplacements ont été tracées pour différentes teneurs en talc et le module de flexion du PP et du talc PP + a été calculé à partir de la tangente de la courbe charge-déplacement en utilisant l'expression suivante :

$$E_f = \frac{D^3}{4.b.h^3} \frac{F}{Y} \quad (\text{II.1})$$

Où :

F: charge

D: Déplacement

D: distance entre les supports

b: largeur de l'échantillon

h: épaisseur de l'échantillon.



Figure II-22 Dispositif de l'essai flexion trois points

La figure II-23 présente les courbes charge-déplacement des essais de flexion pour le PP pur et le PP avec 10, 20 et 30% en poids de talc. De cette figure, nous pouvons voir que la présence de talc affecte de manière significative le comportement du PP sous des charges de flexion. En effet, la déflexion ultime est significativement réduite par la présence du talc. Le taux de réduction est d'environ 40% entre le PP pur et le PP avec 30% en poids de talc. De plus, le module de flexion est augmenté par la présence du talc (figure II-24). Ce module augmente de 1500MPa pour le PP pur à 2300MPa pour une teneur en talc de 30% en poids. Le taux d'augmentation est d'environ 35%. Nous pouvons donc conclure que la rigidité à la flexion est fortement améliorée par la présence des particules de talc.

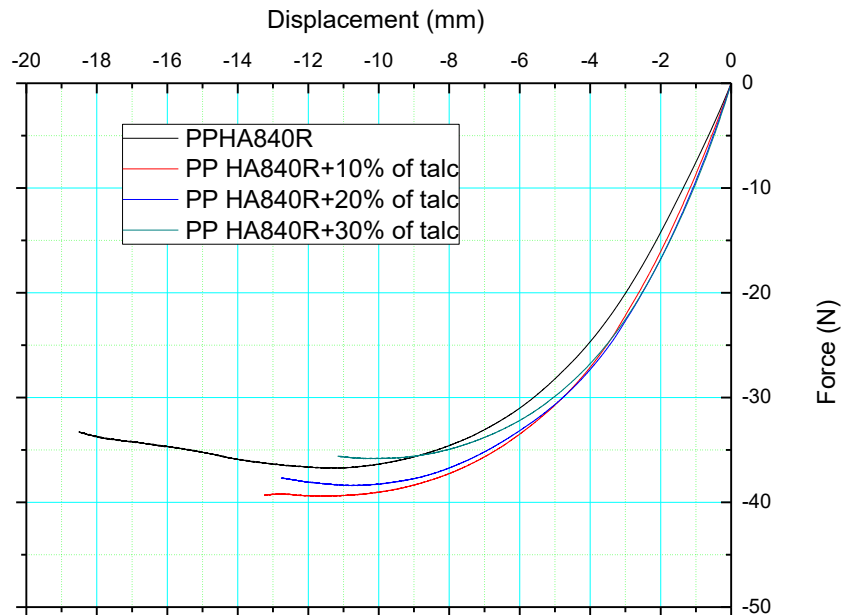


Figure II-23 Courbes charges-déplacements des essais flexion 3points pour différentes teneurs en talc

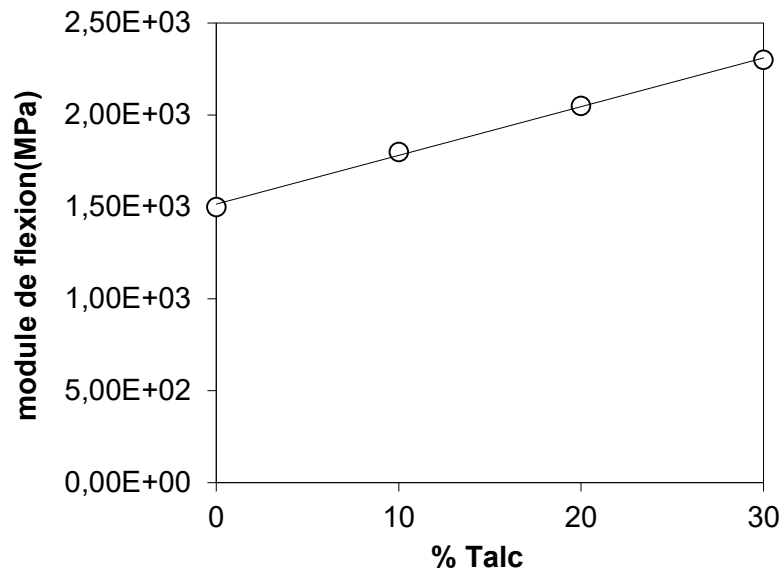


Figure II-24 Module de flexion en fonction de la teneur en talc

II-9 Analyse mécanique dynamique (DMA)

L'analyse mécanique dynamique (AMD), ou spectrométrie mécanique dynamique, est une méthode de mesure de la viscoélasticité. Cette méthode d'analyse thermique permet l'étude et la caractérisation des propriétés mécaniques de matériaux viscoélastiques, tels les polymères.

Un instrument d'AMD (ou de DMA, de *Dynamic mechanical analysis* en anglais) permet de déterminer les grandeurs physiques intrinsèques suivantes :

- les modules complexes de Young (noté E^*) et de Coulomb (G^*), et la viscosité complexe (η^*) ;

$$E^*(\omega) = E'(\omega) + iE''(\omega) \quad (\text{II.2})$$

- le facteur d'amortissement aussi appelé facteur de perte, tangente delta ($\tan \delta$) ;

- la température de transition vitreuse (T_g) qui dépend de la fréquence. La DMA est plus sensible que d'autres techniques d'analyse thermique pour la détermination de T_g et la détection de transitions dans les composites.

En analyse mécanique dynamique, un échantillon est soumis à une contrainte ou à une déformation oscillatoire (sinusoïdale). La grandeur complémentaire est mesurée. Les expériences de viscoélasticité sont réalisées dans le domaine du comportement *linéaire*. En régime dynamique, les propriétés mécaniques d'un matériau dépendent de la déformation, de la fréquence d'excitation et de la température ; ces paramètres sont contrôlés par l'instrument de DMA.

Le type de sollicitation, tel la traction-compression, le cisaillement ou la flexion, dépend du porte-échantillon choisi et des dimensions de l'échantillon. Le montage est disposé dans une enceinte thermo-régulée. Un logiciel de calcul approprié est utilisé.

Contrairement aux métaux et aux matériaux structuraux rigides, les polymères thermoplastiques et les élastomères présentent des modules élastiques et des facteurs de perte qui varient fortement avec la température et la fréquence. Par ailleurs, ces propriétés dynamiques dépendent beaucoup de leur composition et du procédé de fabrication. La technique DMA permet donc de caractériser finement un échantillon de matériau viscoélastique. Elle représente un outil d'évaluation bien adapté aux polymères et s'intègre à l'ensemble des méthodes d'analyse thermique (DSC, TGA, TMA, thermo-dilatométrie, etc.).

Les applications de la DMA sont nombreuses et concernent différents secteurs d'activité : acoustique (produits insonorisant) ; industries textiles, papetière, agroalimentaire ; transports (pneumatiques, sièges, adhésifs, composites, etc.) ; R&D, etc.

Pour notre analyse DMA, des échantillons rectangulaires de $20\text{mm} \times 5\text{mm} \times 0,8\text{mm}$ ont été utilisés. Deux matériaux ont été utilisés dans ces essais : PP pur et PP avec 30% en poids de talc. Les tests DMA ont été réalisés dans un analyseur RS3 d'instruments TA (figure II-25). La gamme de température sur laquelle les propriétés ont été mesurées était de 25°C à 120°C . L'écart était de 15mm et la contrainte maximale a été recalculée pour chaque matériau. A partir de l'analyse DMA, nous avons évalué le module de conservation en élongation (E') et le facteur d'amortissement ($\tan\delta$) : δ est l'angle de perte mécanique.



Figure II-25 Appareil pour analyse DMA

La figure II-26 présente la variation du module de conservation en élongation (E') en fonction de la température pour le PP pour le micro-composite avec 30% en poids de talc. Ce module représente la rigidité et la composante élastique du matériau. Il exprime la capacité du corps à stocker l'énergie mécanique et de la restituer intégralement sous forme de déformation élastique (réversibilité). A partir de la figure II-26, on peut noter que la présence du talc améliore le module de conservation en élongation quelle que soit la température. En

général, ce module est presque doublé lorsque le PP est chargé de 30% en poids de talc. Ces résultats confirment que la présence de talc améliore la rigidité du PP.

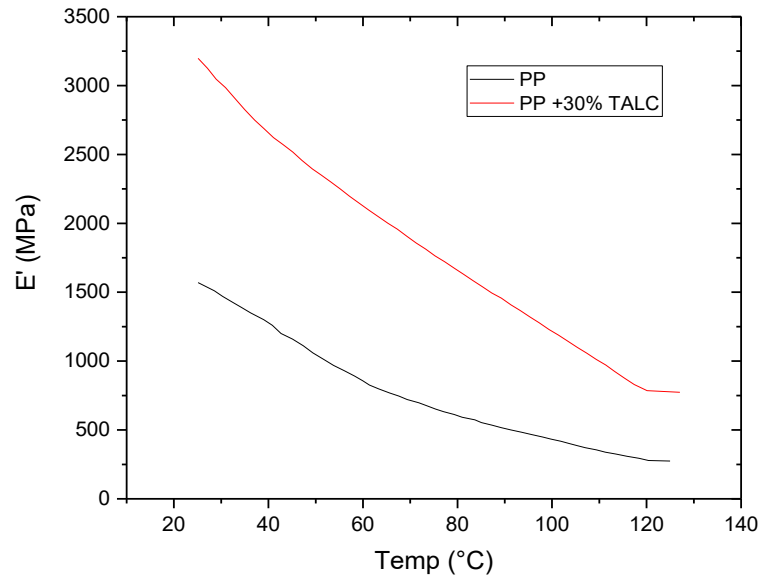


Figure II-26 Module E' en fonction de la température

La figure II-27, présente la variation du facteur d'amortissement mécanique ($\tan\delta$) en fonction de la température pour le PP pur et le PP avec 30% en poids de talc. L'angle de perte mécanique (ou facteur d'amortissement) $\tan\delta$ est une mesure du rapport de l'énergie dissipée par l'amortissement (E'') à l'énergie élastique conservée puis restaurée lors d'un cycle de déformation sinusoïdale (E')

$$\tan\delta = E'' / E' \quad (\text{II.3})$$

Le facteur d'amortissement mesure l'amortissement pendant la déformation dynamique, c'est-à-dire, la capacité du corps viscoélastique à dissiper l'énergie mécanique en chaleur. Un $\tan\delta$ supérieur conduit à un meilleur amortissement des vibrations. Nous pouvons voir sur la figure II-27 que le facteur d'amortissement n'est pas significativement affecté par la présence de talc. En effet, sauf pour des températures plus élevées ($T > 100^\circ\text{C}$), le facteur d'amortissement

est à peu près le même pour le PP pur et le PP + 30%, de talc. On peut donc déduire qu'avec la présence de talc, le module de conservation (E') et le module de perte (E'') augmente et diminue dans la même proportion (figure II-28). En conséquence, leur rapport ($\tan\delta$) reste presque inchangé. Le module de perte E'' représente la composante visqueuse du matériau. La viscosité reflète sa capacité à dissiper l'énergie mécanique (irréversiblement perdue sous forme de chaleur). Ce phénomène est associé au frottement des chaînes de molécules et à leur écoulement. La présence de talc améliore le module de conservation et augmente en même temps la dissipation d'énergie dans le matériau.

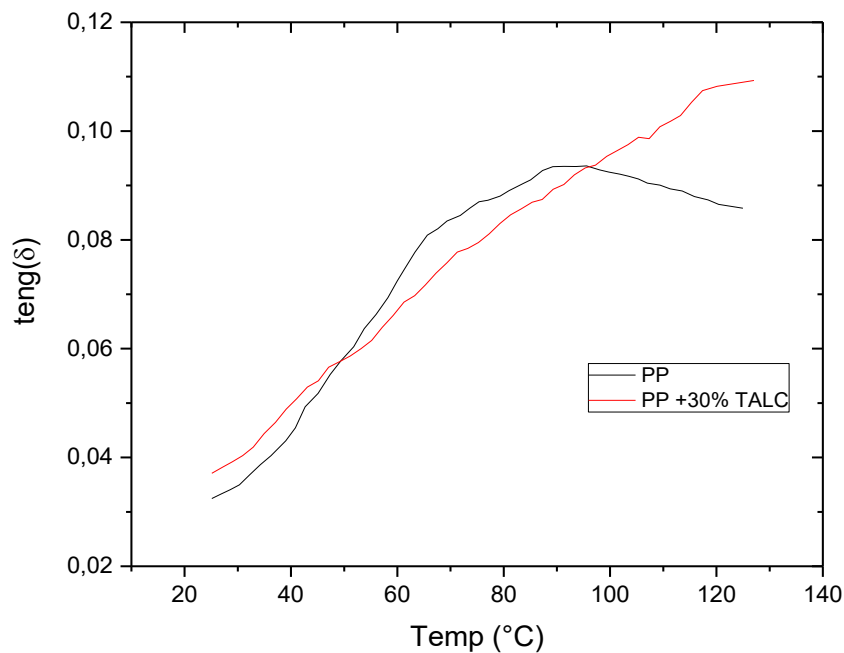


Figure II-27 Facteur d'amortissement en fonction de la température

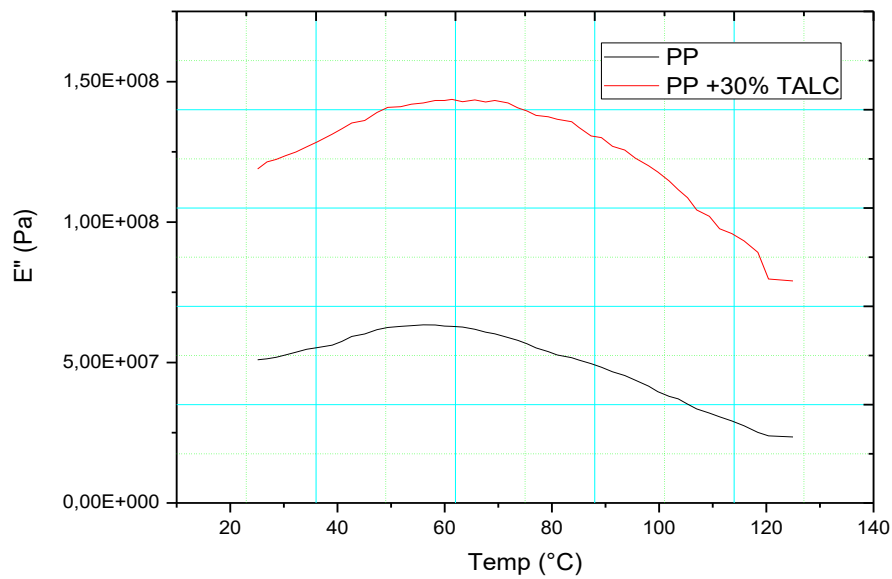


Figure II-28 Module de perte en fonction de la température

II-10 Conclusion

Il a été montré dans ce chapitre que l'addition de particules de talc à un polymère thermoplastique tel que le polypropylène augmente les rigidités en traction et en flexion du polymère mais réduit sa résistance au choc. Globalement, la présence de particules de talc augmente les propriétés élastiques et en même temps réduit la plasticité du polymère. L'augmentation de la température a un effet négatif sur toutes les propriétés mécaniques du composite talc PP. Cependant, la présence de particules de talc dans la matrice thermoplastique réduit significativement l'effet négatif de l'augmentation de la température. L'accroissement de la teneur en talc dans le PP atténue simultanément la réduction de la rigidité et l'augmentation de la plasticité du polymère provoquée par la température. La présence de talc peut améliorer la température de fonctionnement des polymères thermoplastiques. Les tests DMA ont montré que la présence de particules de talc augmente simultanément le module de conservation en

élongation et le module de perte, ce qui conduit au même facteur d'amortissement pour le PP et le composite PP + talc.

Chapitre III :

*Dégradation des propriétés du
PP+talc après immersion dans
des produits chimiques.*

Chapitre III :

Dégradation des propriétés du PP+talc après immersion dans des produits chimiques.

III-1 Introduction.....	80
III-2 Description des solutions chimiques utilisées pour le vieillissement.....	80
III-2-1 Anisole (Acros, 99%).....	80
III-2-2 Benzène.....	81
III-2-3 Diluant «Décane »	82
III-3 Dégradation des propriétés mécaniques du PP+talc immergé dans l'Anisole	83
III-4 Dégradation des propriétés mécaniques du PP+talc immergé dans le Benzène	88
III-5 Dégradation des propriétés mécaniques du PP+talc immergé dans le Diluant	94
III-6 conclusion	100

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, . . .) [155]. 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. [155].

Dans ce chapitre nous avons analysé la dégradation des propriétés mécanique du micro-composite PP+talc dans trois produits chimiques : L'Anisole, le Benzène et le décane. Nous avons choisi ces trois produits compte tenu de la faible résistance du PP lorsqu'il est immergé dans ces solutions chimiques (Annexe).

III-2 Description des solutions chimiques utilisées pour le vieillissement

III-2-1 L'Anisole (Acros, 99%)

L'anisole ou méthoxybenzène est un composé de formule $C_6H_5OCH_3$. C'est l'ether-oxyde méthylié du phénol. Elle se présente sous la forme d'un liquide incolore, à l'odeur proche de l'anis.

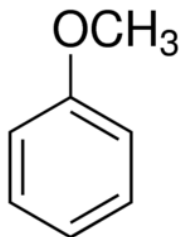
Etat physique : Liquide

Formule : C_7H_8O

Masse volumique : 995 kg/m^3

Point d'ébullition : $153,8 \text{ }^\circ\text{C}$

Masse molaire : $108,14 \text{ g/mol}$



III-2-2 Benzène

Le benzène est un composé organique de formule brute C_6H_6 , 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

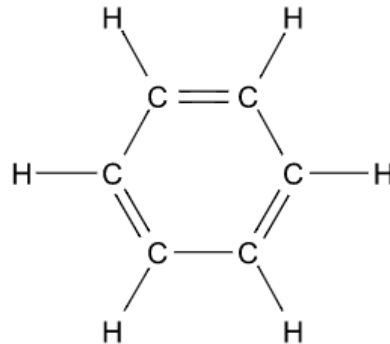
Formule : C_6H_6

Masse molaire : $78,11 \text{ g/mol}$

Point d'ébullition : $80,1 \text{ }^\circ\text{C}$

Masse volumique : 876 kg/m^3

Nom IUPAC : Benzene



III-2-3 Diluant «Décane »

Les diluants à peintures sont des solvants capables de remettre des peintures à l'état liquide une fois séchées. 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.

Mises 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.

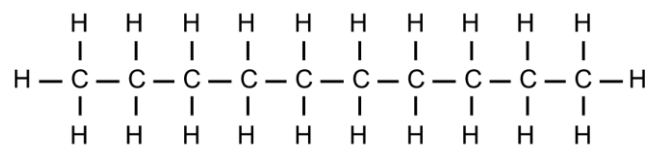
Etat physique : Liquide

Formule : C₁₀H₂₂

Point d'ébullition : 174,1 °C

Masse molaire : 142,29 g/mol

Masse volumique : 730 kg/m³



III-3 Dégradation des propriétés mécaniques du PP+talc immergé dans l'Anisole

Nous avons immergé des éprouvettes de traction en PP pur et en PP+talc avec différentes teneurs en talc dans l'anisole pendant 40 minutes et pendant 60 minutes. Après immersion les éprouvettes ont été testées en traction avec une vitesse de 5 mm/mn. Le but de l'étude est d'analyser l'effet de la présence du talc sur la dégradation des propriétés du polymère.

La figure III-1, présente les courbes contraintes-déformation du PP pur non vieilli, après immersion durant 40 mn dans l'anisole et après immersion pendant 60 mn dans ce produit chimique. On peut constater une dégradation importante des propriétés mécaniques du polymère après immersion dans l'anisole. En effet, le polymère devient moins résistant et plus plastique après immersion. On remarque que la déformation ultime du PP augmente considérablement après immersion dans l'anisole et plus le temps d'immersion augmente, plus la dégradation des propriétés du PP est significative. La déformation ultime du PP augmente de 2% pour un temps d'immersion de 40 mn ; cette augmentation est de l'ordre de 7% lorsque le temps d'immersion est de 1 heure. Le PP a tendance à perdre complètement sa rigidité lorsqu'il est immergé dans l'anisole.

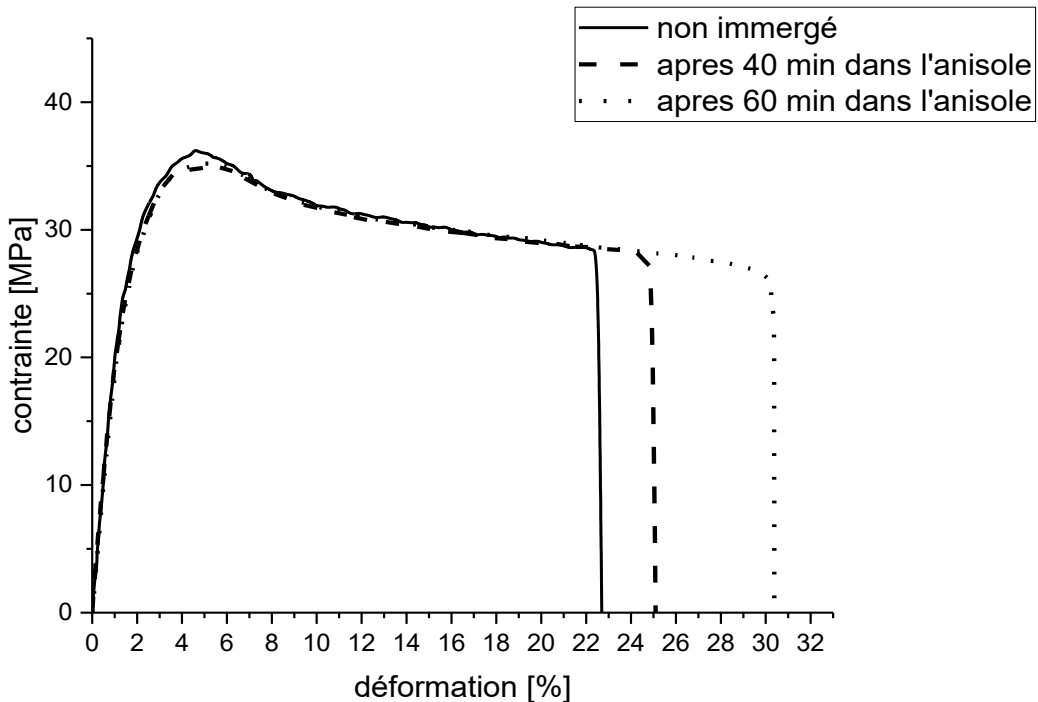


Figure III-1 Courbes contrainte-déformation du PP pur après immersion dans l'anisole

La figure III-2, présente les courbes contraintes-déformations pour le PP+10% de talc après immersion dans l'anisole. Le taux d'augmentation de la déformation ultime entre le composite non vieilli et après immersion durant 60 mn est de l'ordre de 6%. On remarque que pour 10% de talc dans le PP, la présence du renfort atténue de manière assez faible l'effet de la dégradation de ses propriétés mécaniques dans l'anisole.

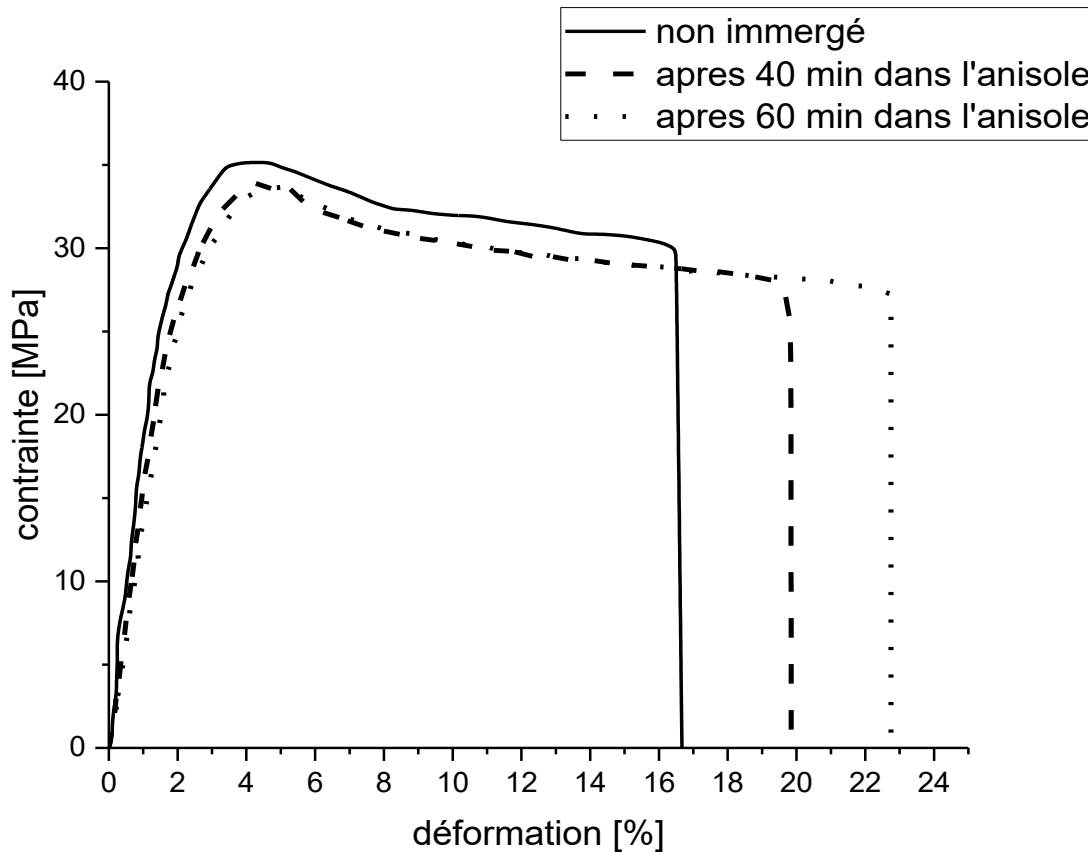


Figure III-2 Courbes contrainte-déformation du PP+10% de talc après immersion dans l'anisole

En augmentant la teneur en talc à 40% (figure III-3), la déformation ultime du composite augmente de 4% après immersion durant 60 mn dans l'anisole. On peut donc confirmer que l'augmentation de la teneur en talc réduit la dégradation des propriétés mécaniques du composite immergé dans l'anisole.

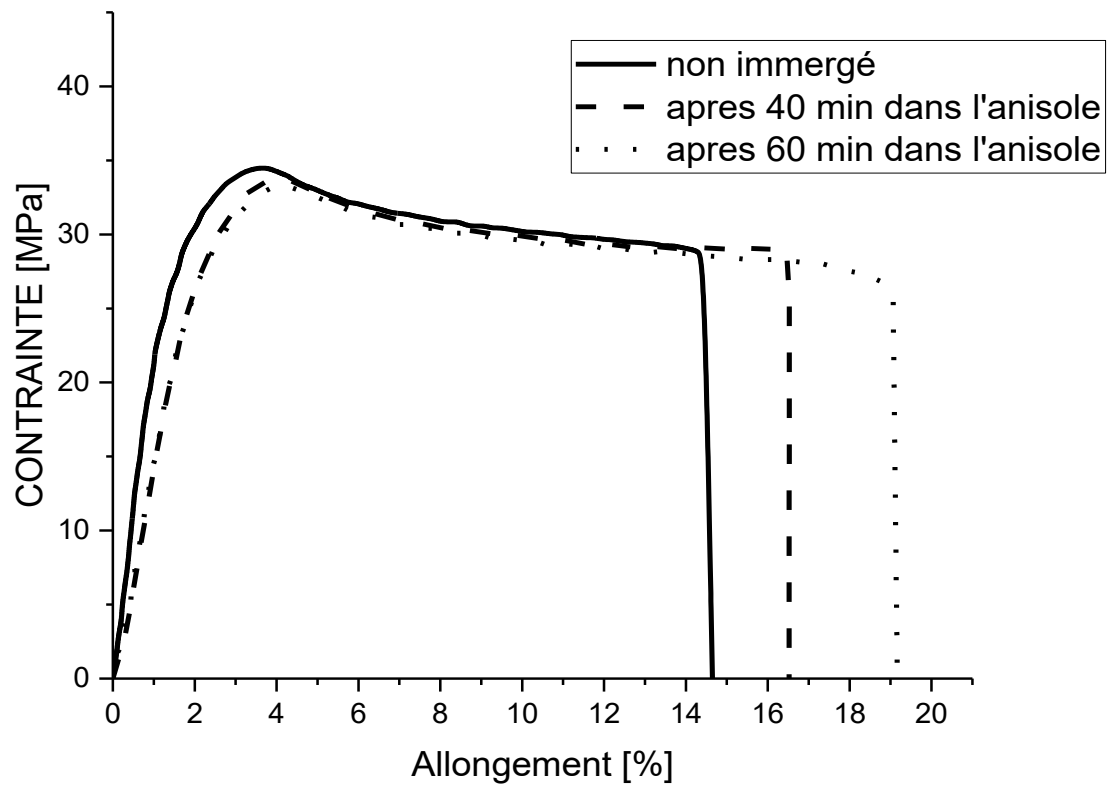


Figure III-3 Courbes contrainte-déformation du PP+40% de talc après immersion dans l'anisole

Pour une teneur en talc de 50%, on remarque sur la figure III-4 que la déformation ultime n'augmente que de 1% après immersion pendant 60 mn dans l'anisole. Ceci montre que la dégradation des propriétés mécaniques est presque stoppée avec 50% de talc. Le vieillissement du PP dans l'anisole peut être limité lorsque les deux proportions de la matrice et du renfort sont équilibrées.

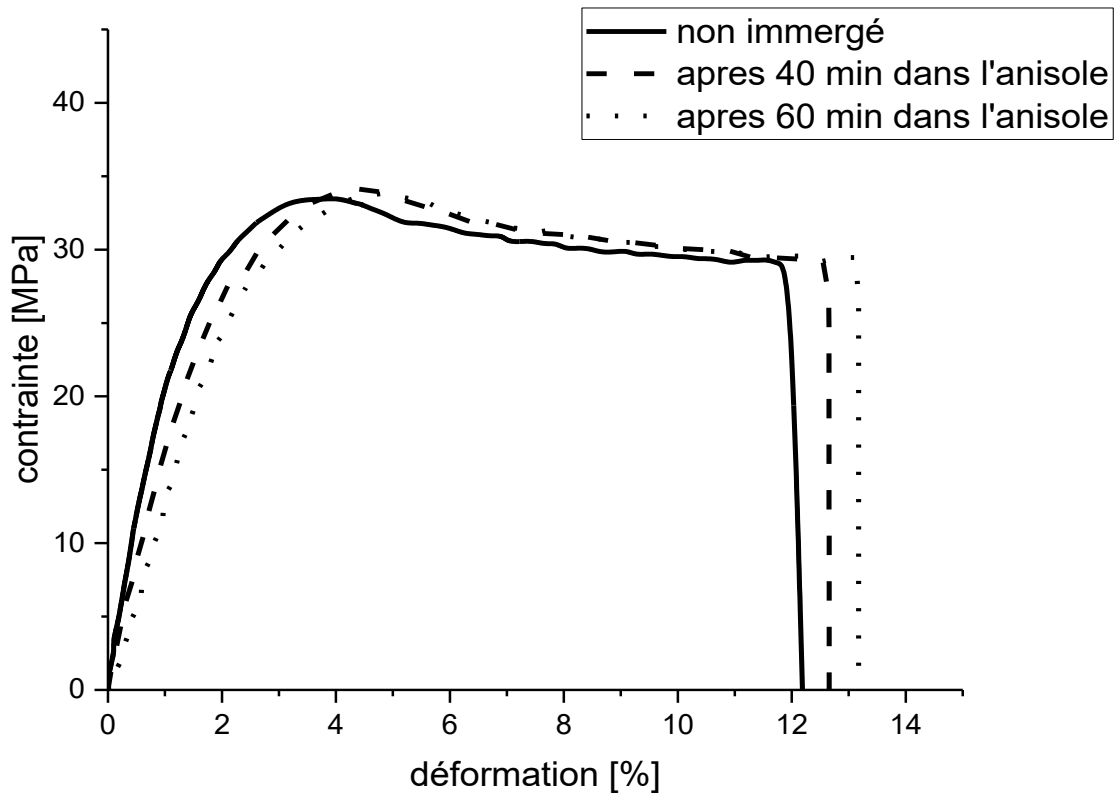


Figure III-4 Courbes contrainte-déformation du PP+50% de talc après immersion dans l'anisole

Nous avons présenté dans la figure III-5 la variation du module de Young du composite en fonction de la teneur en talc pour différents temps d'immersion dans l'anisole. On remarque que le module d'élasticité décroît en fonction de la teneur en talc lorsque le composite est immergé dans l'anisole. Cette réduction est relativement plus importante lorsque le temps d'immersion augmente. On remarque que la présence du talc affaiblit la rigidité du composite dans un milieu chimique tel que l'anisole. Concernant la contraintes de rupture (figure III-6), on remarque aussi une réduction de cette propriété en fonction de la teneur en talc lorsque le composite est immergé dans l'anisole mais cette réduction est assez faible on peut donc affirmer que l'immersion dans l'anisole n'a pas un effet sensible sur la contrainte à la rupture du composite PP+talc.

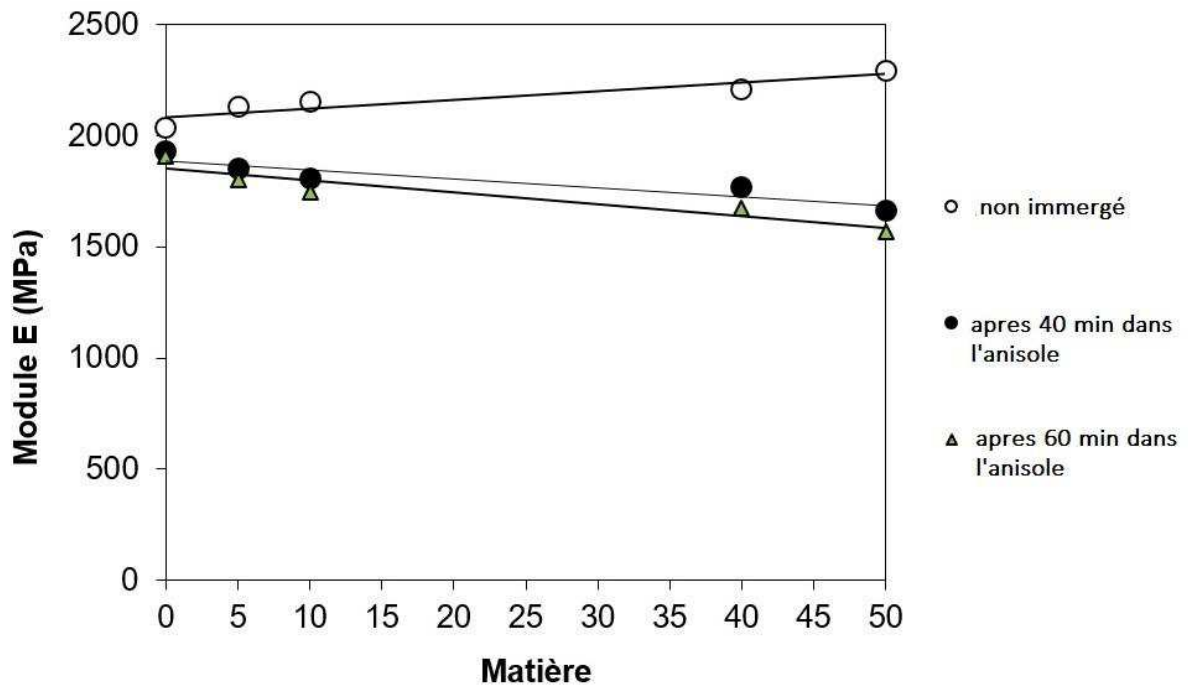


Figure III-5 variation de module de Young en fonction de la proportion de talc pour différents temps d'immersion

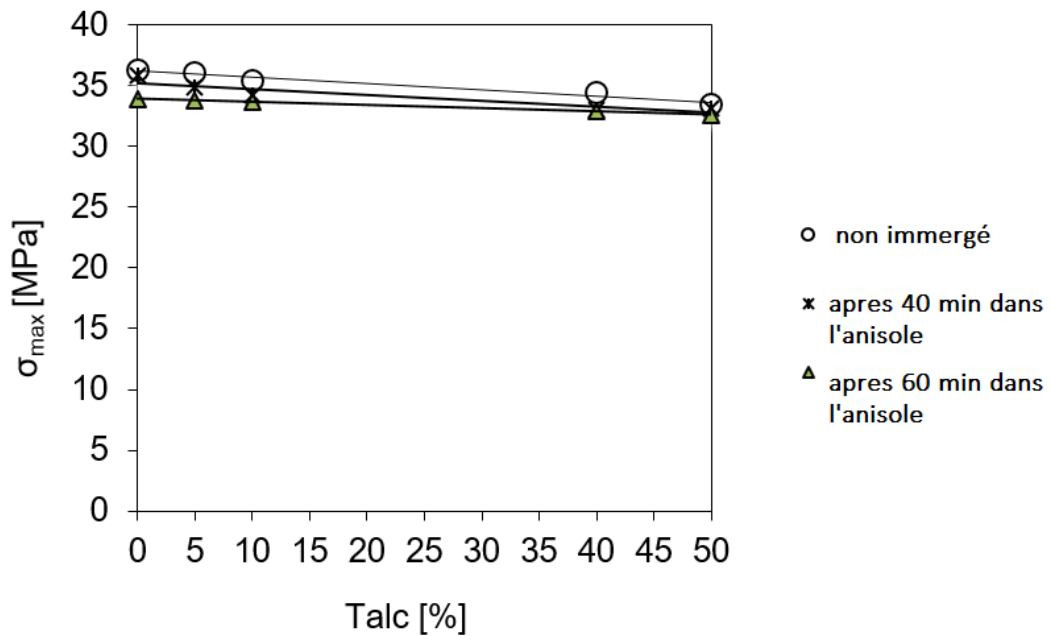


Figure III-6 variation de la contrainte à la rupture en fonction de la proportion de talc pour différents temps d'immersion

La figure III-7, présente la variation de la déformation ultime en fonction de la proportion de talc pour différents temps d'immersion dans l'anisole. Nous pouvons confirmer que l'effet de l'immersion dans l'anisole est fortement réduit par l'augmentation de la proportion de talc. La dégradation du PP par l'immersion dans l'anisole est atténuée lorsqu'on charge ce polymère par du talc.

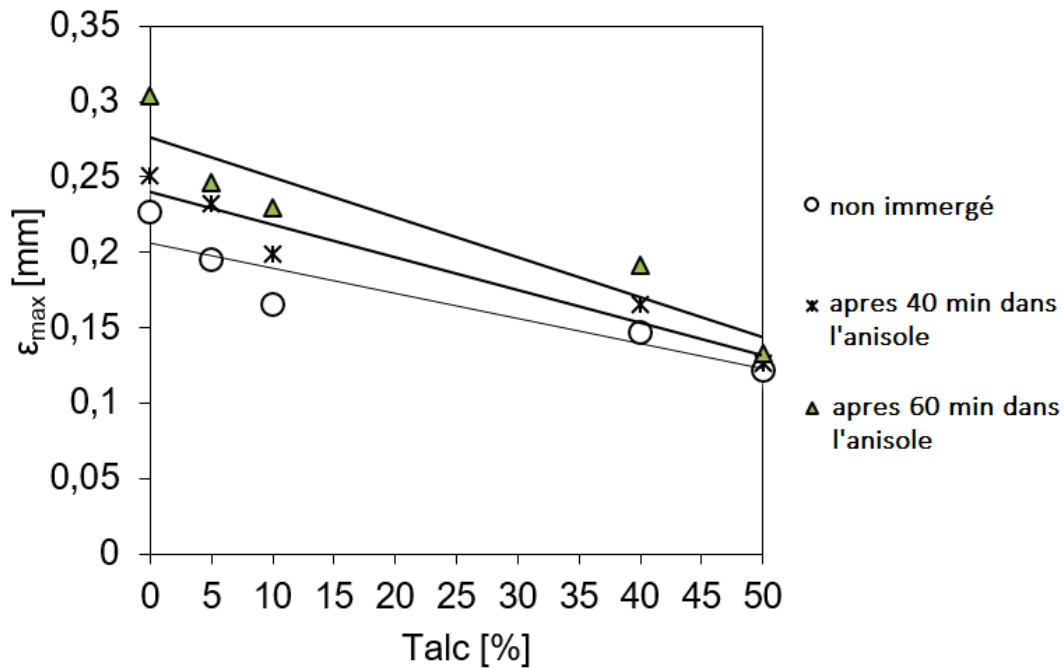


Figure III-7 variation de la déformation ultime en fonction de la proportion de talc pour différents temps d'immersion

III-4 Dégradation des propriétés mécaniques du PP+talc immergé dans le Benzène

Après avoir immergé des éprouvettes dans l'anisole on a fait la même chose pour le benzène. Après immersion les éprouvettes on a refait le même test de traction avec une vitesse de 5mm/mn.

La figure III-8, présente les courbes contraintes-déformation du PP pur non vieilli, après immersion durant 40 mn et 60 min dans le benzène. On peut remarquer une dégradation importante des propriétés mécaniques du polymère après immersion dans ce produit chimique. Cela a eu pour effet de le rendre moins résistant et plus plastique après immersion.

On remarque une augmentation de la déformation ultime du PP après immersion dans le benzène. Ainsi, plus le temps d'immersion augmente, plus la dégradation des propriétés du PP est significative. Une augmentation de 2% de la déformation ultime du PP après 40 mn d'immersion et de 7% pour 1 heure d'immersion a été observée. Le PP a aussi tendance à perdre complètement sa rigidité lorsqu'il est immergé dans le benzène.

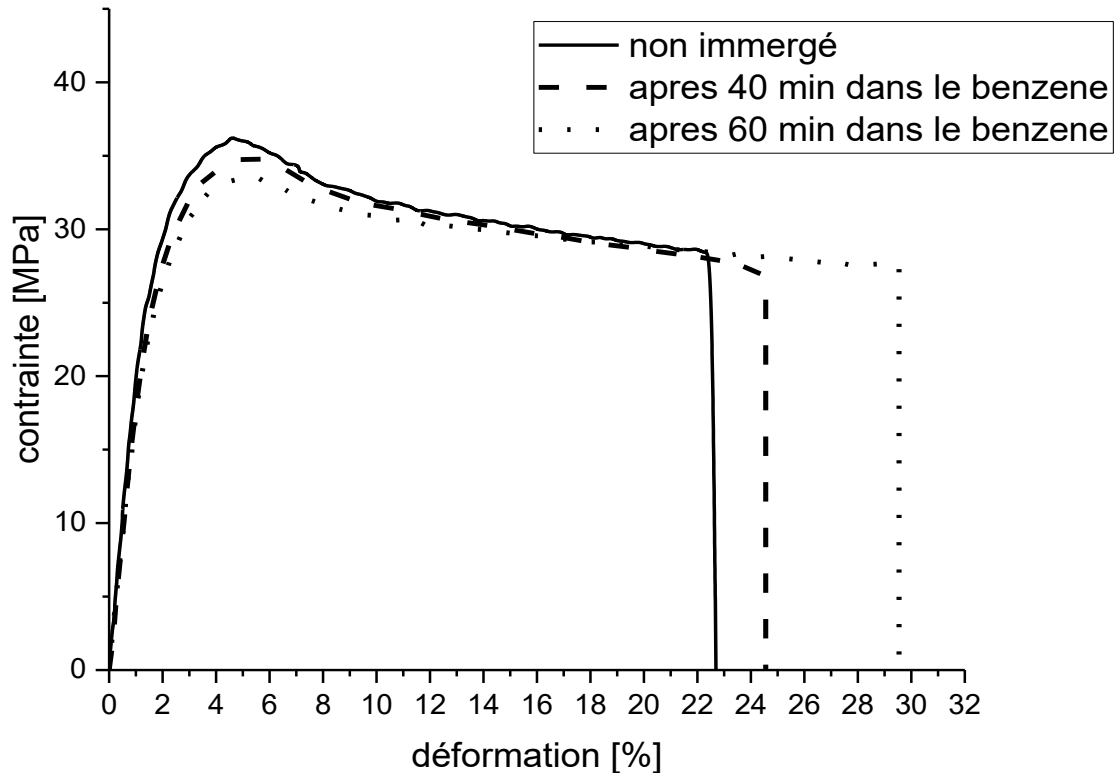


Figure III-8 Courbes contrainte-déformation du PP pur après immersion dans le benzène

La figure III-9, présente les courbes contrainte-déformation pour le PP+10% de talc après immersion dans le benzène. On remarque un faible taux d'augmentation de la déformation ultime après 40 mn d'immersion, de l'ordre de 0.5% ; alors qu'il est plus important dont le cas de 60mn d'immersion, de l'ordre 2.5%. Ainsi, la présence de «10%» de Talc donne une résistance importante contre le benzène.

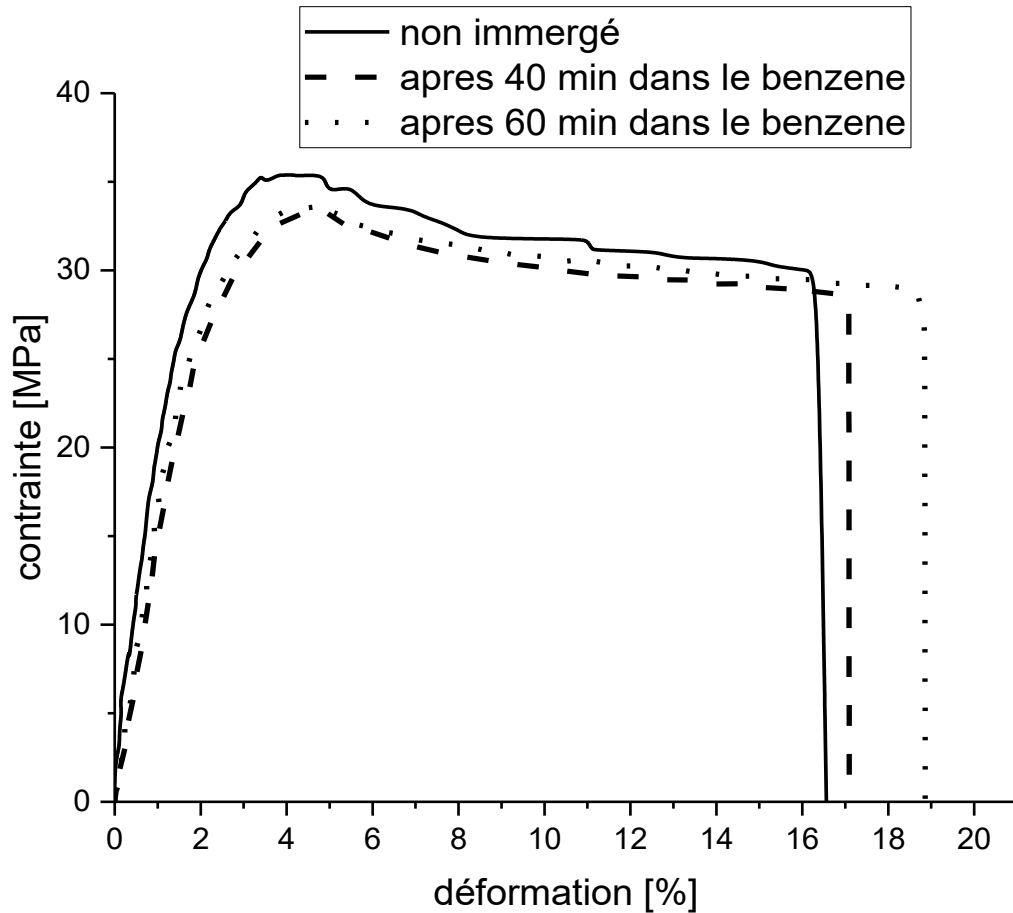


Figure III-9 Courbes contrainte-déformation du PP+10% de talc après immersion dans le benzène

Dans le cas de PP+40%, du talc illustré sur la figure III-10, la déformation ultime augmente de 2.5% après immersion durant 60 mn dans le benzène. On peut donc constater que l'augmentation du pourcentage de talc réduit la dégradation des propriétés mécaniques du PP immergé dans le benzène.

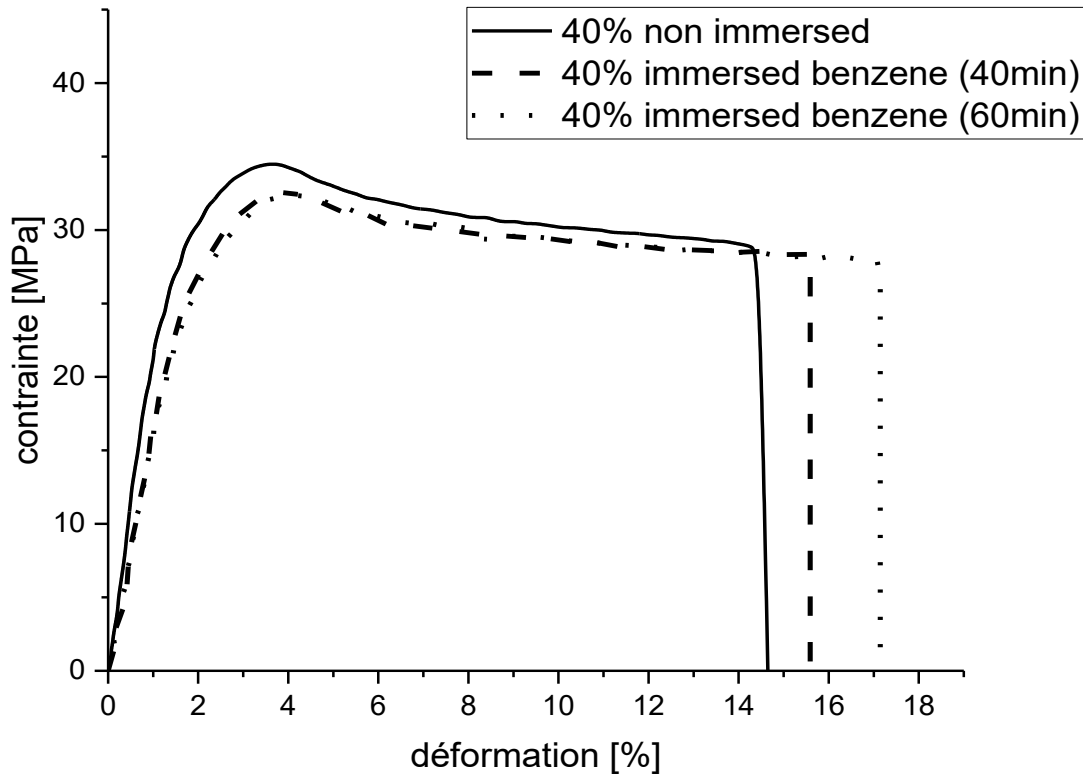


Figure III-10 Courbes contrainte-déformation du PP+40%, de talc après immersion dans le benzène

La figure III-11, représente les courbes contrainte-déformation du PP+50%, de talc avant et après immersion dans le benzène durant 40 et 60 mn. On remarque que la dégradation des propriétés mécaniques est presque stoppée avec 50% de talc puisque la déformation ultime n'augmente que de 1 %, après immersion pendant 60 mn dans le benzène. Le vieillissement du PP dans le benzène peut être limité lorsque les deux proportions de la matrice et du renfort sont équilibrées.

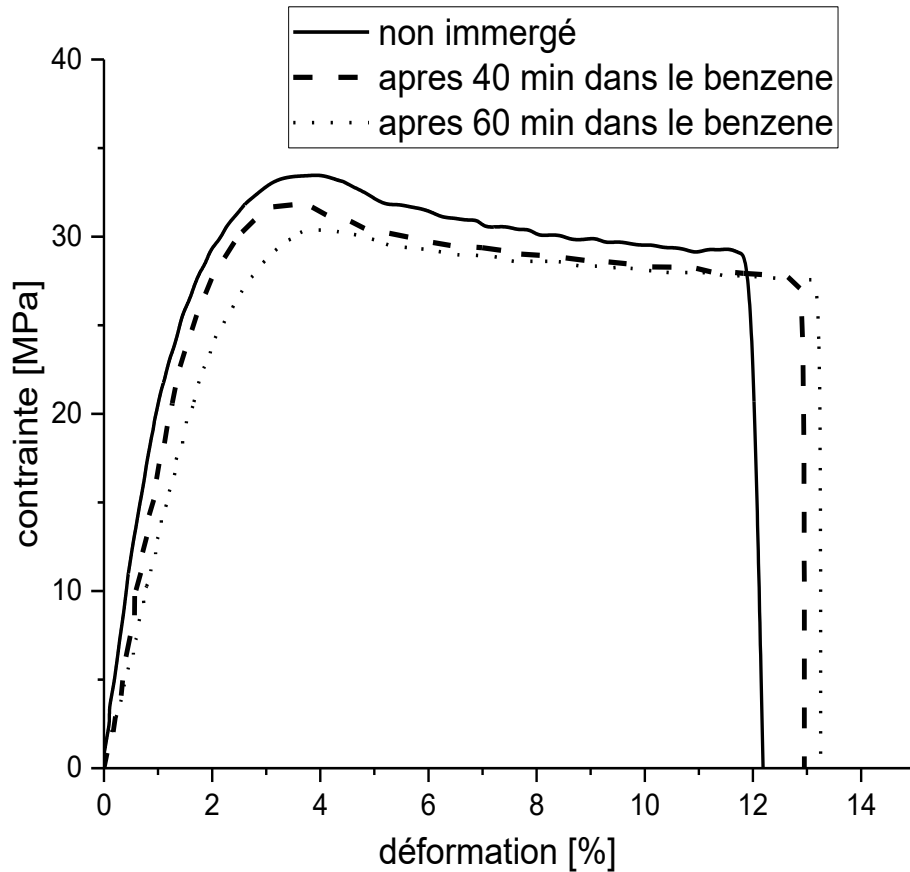


Figure III-11 Courbes contrainte-déformation du PP+50% de talc après immersion dans le benzène

La figure III-12 présente la variation du module de Young du composite en fonction de la teneur en talc pour différents temps d'immersion dans le benzène. On remarque une décroissance du module d'élasticité en fonction de la teneur en talc lorsque le composite est immergé dans le benzène. Cette réduction est relativement plus importante lorsque le temps d'immersion augmente. La présence du talc affaiblit la rigidité du composite dans un milieu chimique tel que le benzène. Concernant la contrainte de rupture (figure III-13), on observe aussi une réduction de cette propriété en fonction de la teneur en talc lorsque le composite est immergé dans le benzène. Elle est plus importante que celle dans l'anisole mais cette réduction est assez faible. On peut donc affirmer que l'immersion dans le benzène n'a pas un effet sensible sur la contrainte à la rupture du composite PP+talc.

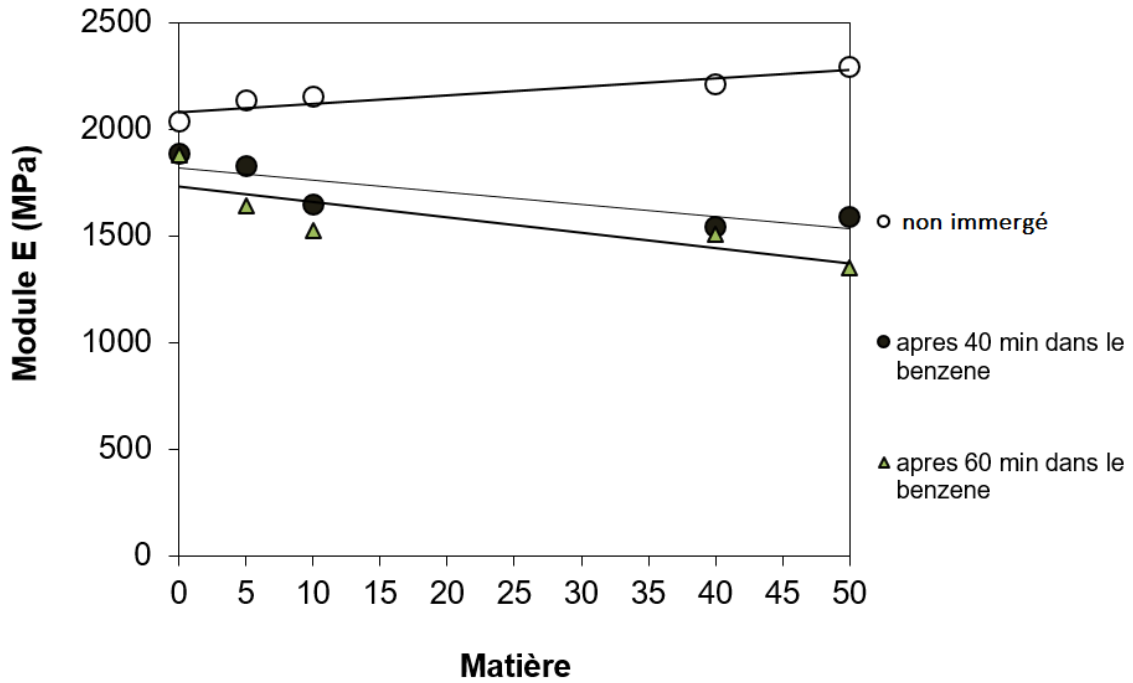


Figure III-12 variation du module de Young en fonction de la proportion de talc pour différents temps d'immersion

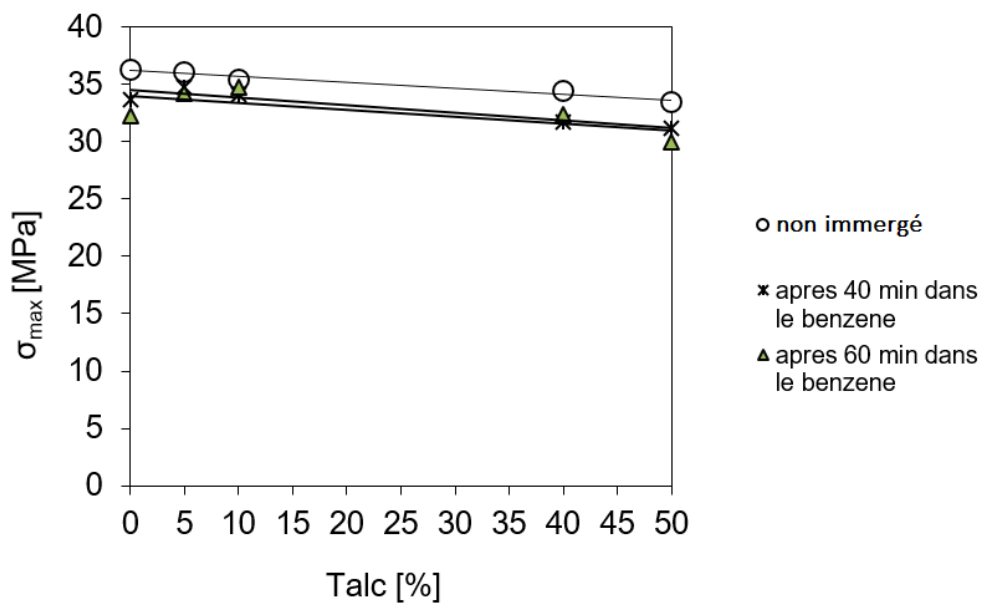


Figure III-13 variation de la contrainte à la rupture en fonction de la proportion de talc pour différents temps d'immersion

La figure III-14, montre la variation de la contrainte à la rupture et la déformation ultime en fonction de la proportion de talc pour différents temps d'immersion. Là on peut dire que la présence de talc a un effet positif contre le benzène puisque l'effet de l'immersion est fortement réduit par l'augmentation de la proportion de talc. La dégradation du PP par l'immersion dans l'anisole est atténuée lorsqu'on charge ce polymère par du talc.

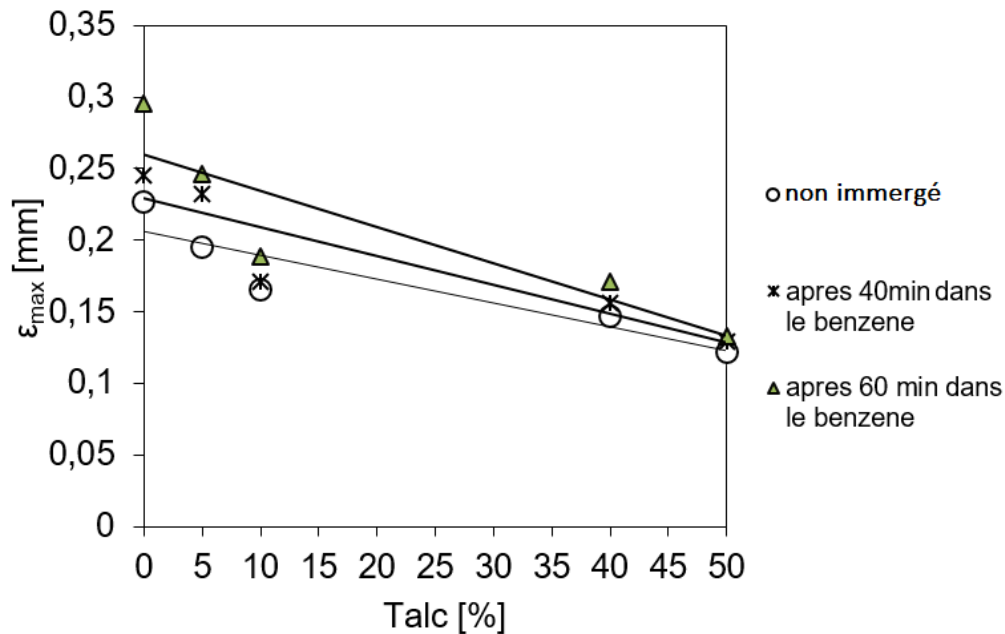


Figure III-14 variation de la déformation ultime en fonction de la proportion de talc pour différents temps d'immersion

III-5 Dégradation des propriétés mécaniques du PP+talc immergé dans le Diluant

Après l'anisole et le benzène on a choisi le diluant pour refaire les mêmes tests précédents. La figure III-15, illustre les courbes contrainte-déformation du PP pur non vieilli, après immersion durant 40 mn et 60 min dans le diluant. La dégradation des propriétés mécaniques de PP après immersion dans le diluant est moins importante que celle dans l'anisole et le benzène mais reste assez importante. Pour 40mn d'immersion la déformation ultime augmente de 2% et de 4.5% pour 1 heure d'immersion. Le PP a aussi tendance à perdre

sa rigidité lorsqu'il est immergé dans le diluant mais cette perte reste moins importante que celle dans l'anisole ou le benzène.

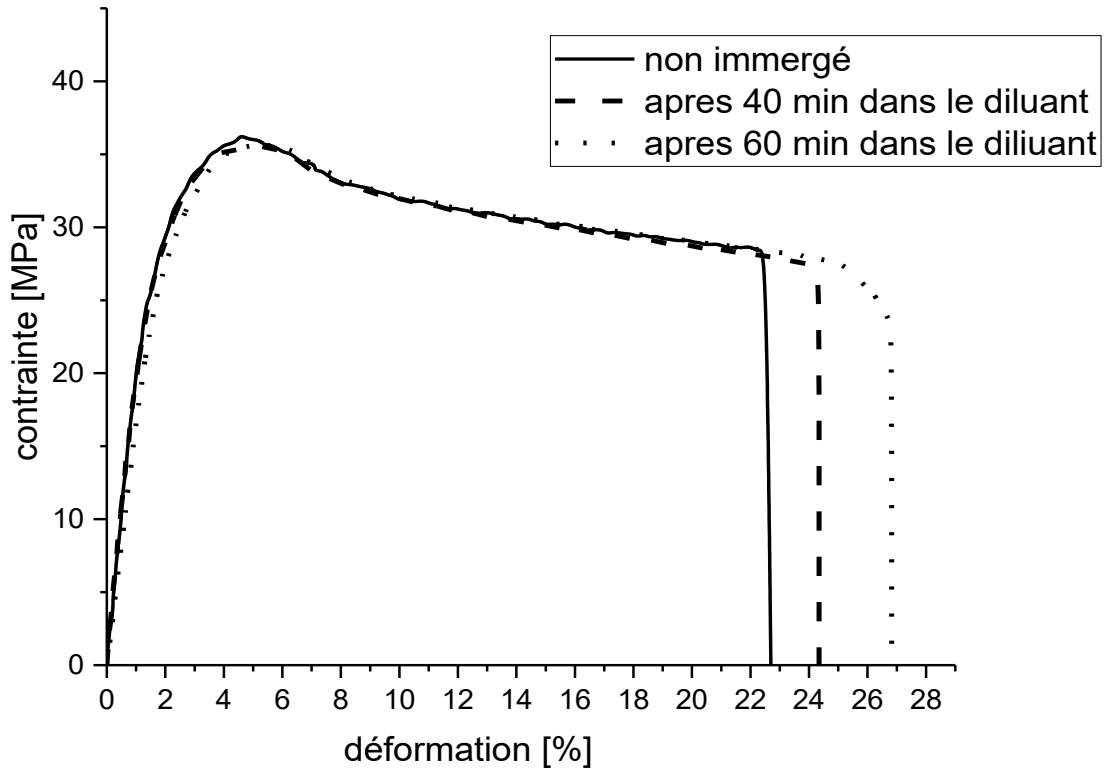


Figure III-15 Courbes contrainte-déformation du PP pur après immersion dans diluant

La figure III-16, montre les courbes contrainte-déformation pour le PP+10% de talc après immersion dans le diluant. Le taux d'augmentation de la déformation ultime est faible après 40 mn d'immersion, de l'ordre de 1.5% ; il est plus important après 60mn d'immersion environ 4%. L'ajout de talc a donné une résistance contre le diluant.

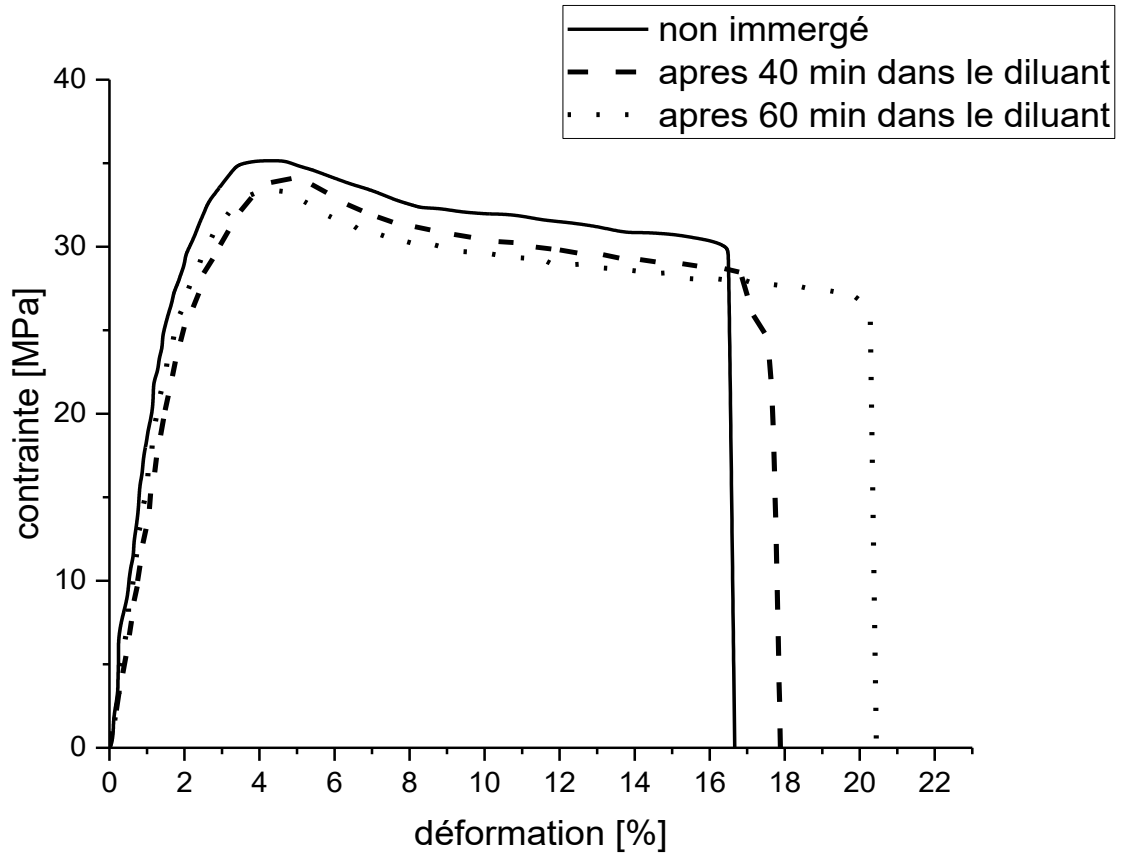


Figure III-16 Courbes contrainte-déformation du PP+10% de talc après immersion dans le diluant

Après 60 minutes d’immersion dans le diluant «figure III-17», on remarque une augmentation importante de la déformation ultime presque 2.5%. Ainsi, on peut dire que l’augmentation de pourcentage de talc réduit la dégradation des propriétés mécaniques du polymère immergé dans le diluant.

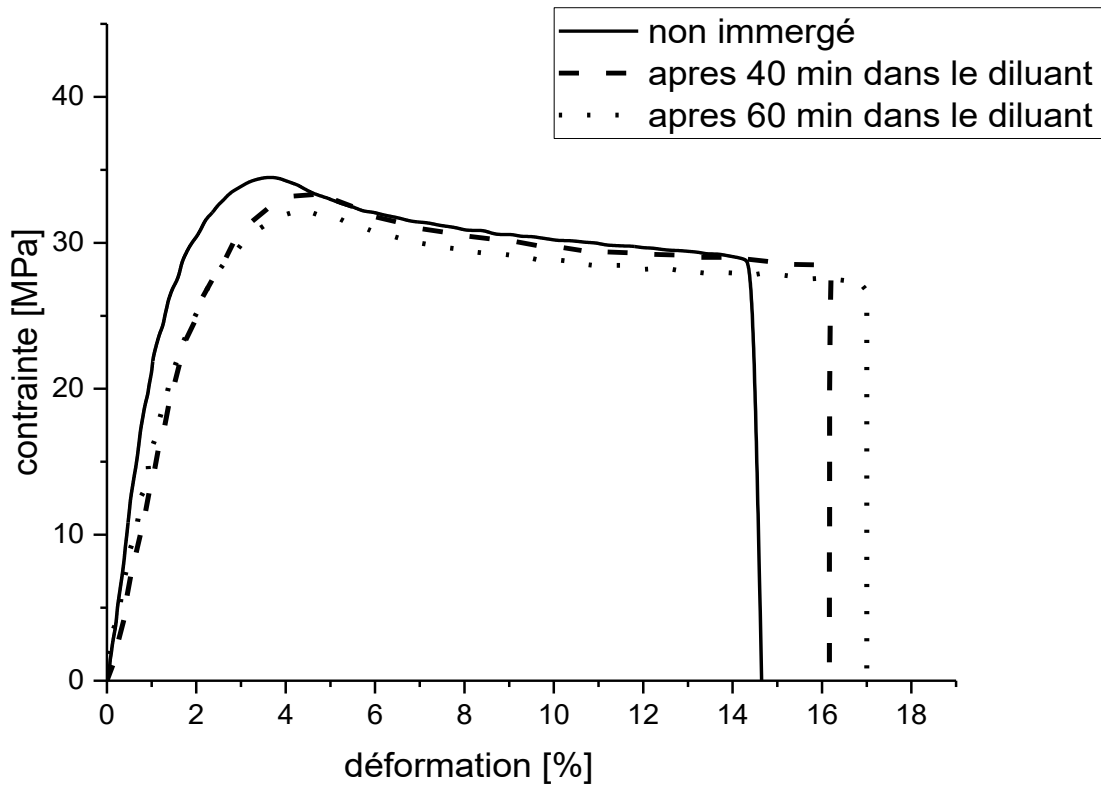


Figure III-17 Courbes contrainte-déformation du PP+40% de talc après immersion dans le diluant

La figure III-18, montre que le talc est efficace dont le cas de diluant tout comme dans l'anisole ou le benzène puisque la déformation ultime n'augmente que de 1.25% après immersion pendant 60mn dans diluant. Ainsi, on peut dire que le vieillissement du PP dans le diluant peut être limité lorsque les deux proportions de la matrice et du renfort sont équilibrées.

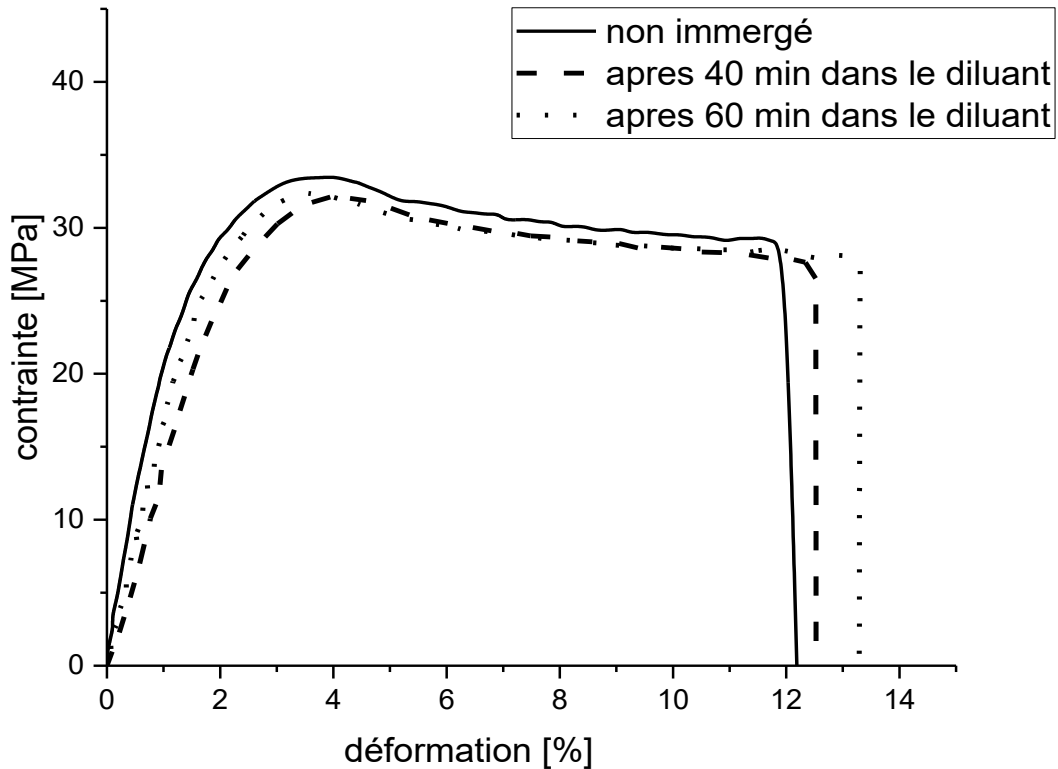


Figure III-18 Courbes contrainte-déformation du PP+50% de talc après immersion dans le diluant

La figure III-19, illustre la variation du module de Young du composite en fonction de la teneur en talc pour différents temps d'immersion dans le diluant. Le diluant a le même effet que l'anisole ou le benzène puisque le module d'élasticité décroît en fonction de la teneur en talc lorsque le composite est immergé dans le diluant. Cette réduction est relativement plus importante lorsque le temps d'immersion augmente. La présence du talc affaiblit la rigidité du composite dans le diluant tout comme dans l'anisole ou le benzène. Concernant la contrainte de rupture (figure III-13), on observe une faible réduction de cette propriété en fonction de la teneur en talc lorsque le composite est immergé dans le diluant. Ainsi, on peut affirmer que l'immersion dans le diluant n'a pas un effet sensible sur la contrainte à la rupture du composite PP+talc.

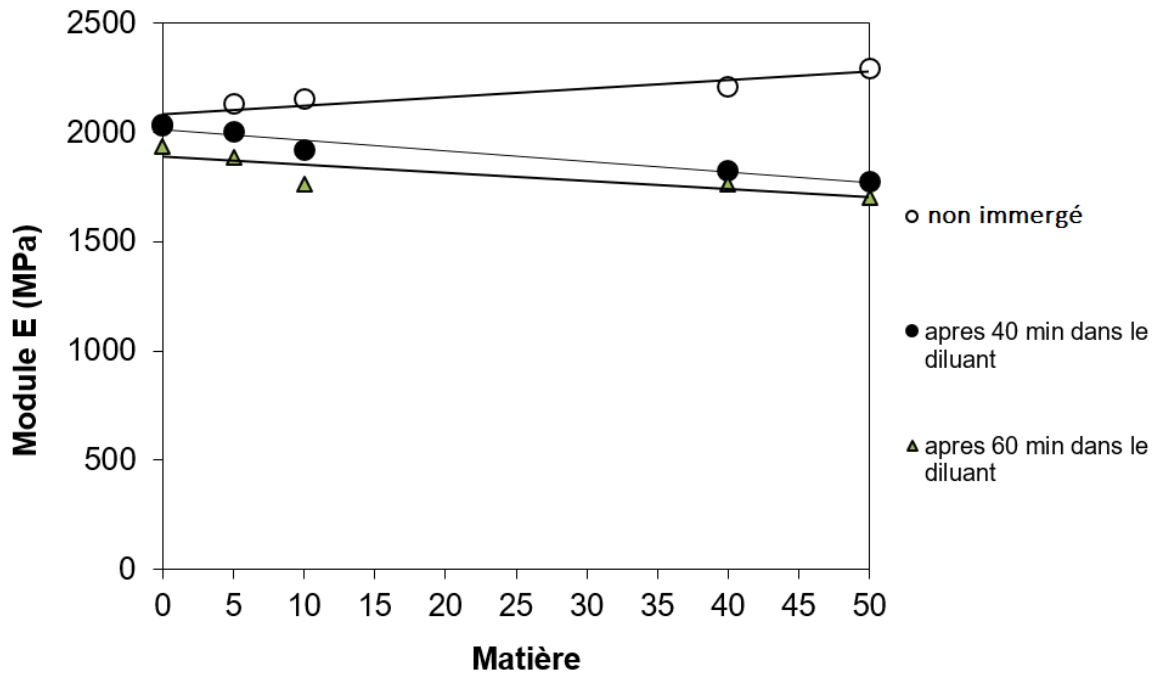


Figure III-19 variation de module de Young en fonction de la proportion de talc pour différents temps d'immersion

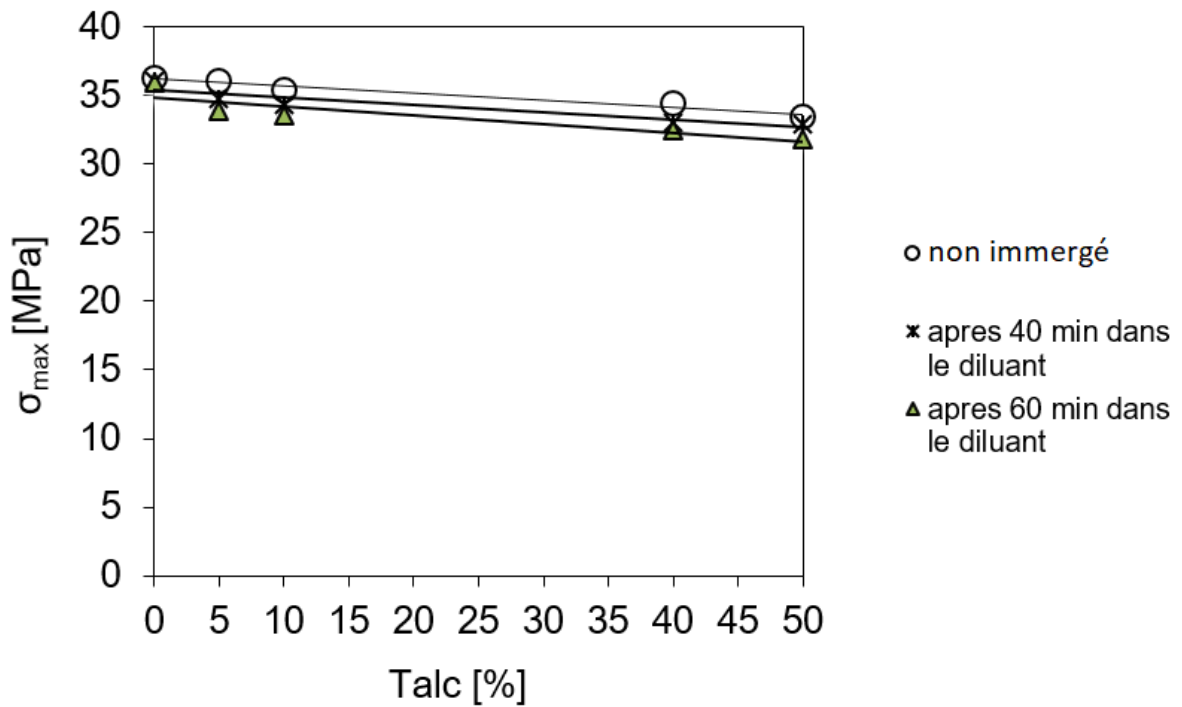


Figure III-20 variation de la contrainte à la rupture en fonction de la proportion de talc pour différents temps d'immersion

La figure III-21, montre que la présence du talc a le même effet que dans le cas de l'anisole ou le benzène. Ainsi, on peut dire que l'effet de l'immersion dans ces produits chimiques est fortement réduit par l'augmentation de la proportion de talc. La dégradation du PP par l'immersion dans l'anisole est atténuée lorsqu'on charge ce polymère par du talc.

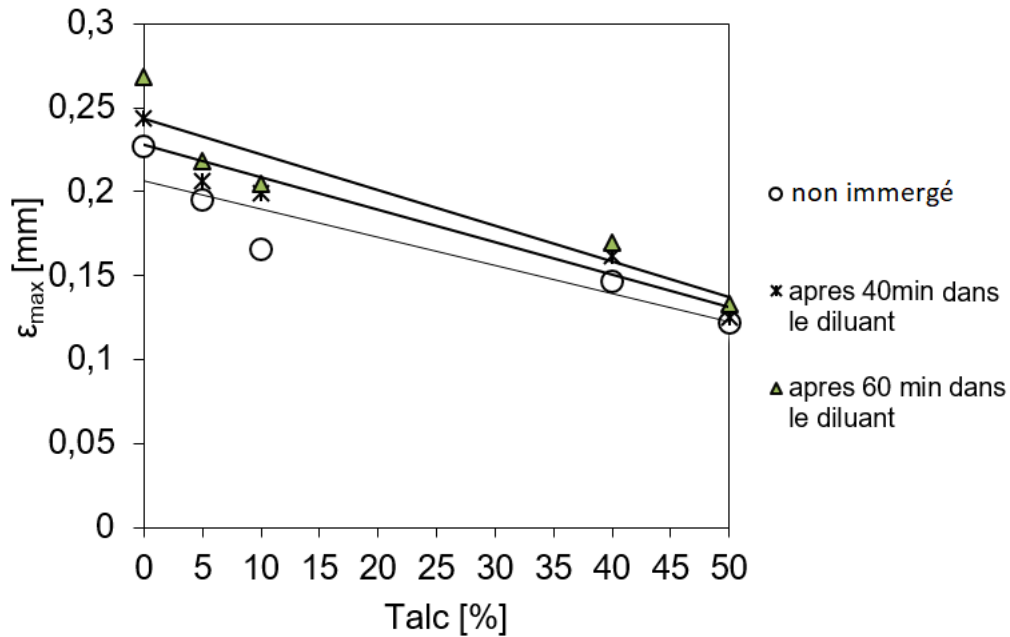


Figure III-21 variation de la déformation ultime en fonction de la proportion de talc pour différents temps d'immersion

III-6 conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre que les propriétés mécaniques du PP se dégradent dans des solutions chimiques telles que l'anisole, le benzène ou le diluant. La plasticité du polymère augmente et sa rigidité diminue 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 l'anisole, le benzène ou le diluant.

Chapitre IV :
Modélisation micromécanique
de l'endommagement du
composite PP+talc

Chapitre IV :

Modélisation micromécanique de l'endommagement du composite PP+talc

IV-1 Introduction	103
IV-2 Description du modèle GTN	104
IV-2-1 Généralités	104
IV-2-2 Description du modèle de Gurson-Tvergaard-Needleman (GTN).....	105
IV-2-2-1 Description de la fonction d'écoulement et des fonctions d'endommagement	105
IV-2-2-1-1 Introduction de la contrainte d'écoulement σ_y.....	106
IV-2-2-1-2 Introduction des paramètres q_1 et q_2 dans l'expression du critère de plasticité	107
IV-2-2-1-3 Introduction de la coalescence et de la germination	108
IV-2-2-2 Notion de contrainte scalaire effective	109
IV-3 Modèle d'éléments finis	112
IV-3 Analyse de l'endommagement du PP+talc par le modèle GTN.....	112
IV-4 Conclusion	121

IV-1 Introduction

Le polypropylène (PP) est un matériau complexe de nature semi-cristalline. Comme tout système polyphasé, son comportement mécanique dépend d'une part, du comportement de chaque phase et d'autre part, de leur disposition et de leur couplage. Cependant, le comportement mécanique des particules semi-cristallines n'est pas seulement dû à leur aspect composite (souvent traité comme une matrice amorphe renforcée par des cristallites à module élevé) mais aussi à la modification de la phase amorphe qui apparaît plus ou moins réticulée par les lamelles cristallines [108-111].

L'étude de l'endommagement des polymères semi-cristallins est très complexe en raison de leur hétérogénéité. En général sous chargement mécanique, l'endommagement de ces polymères se fait par coalescence de microcavités. Puisque le dommage est dû à la formation de microcavités, il s'accompagne d'une variation de volume [111-115]. Lorsque le matériau est chargé mécaniquement, les cavités dont l'origine est liée à l'existence de défauts dans la structure, amorcent dans la phase amorphe et constituent des zones de concentrations de contraintes. Farge et al. [116], ont montré que les cavitations débutent dans les premiers stades de la déformation puis se développent anisotropiquement dès que le durcissement hyper-élastique devient perceptible. Ce phénomène peut être très bénéfique pour la résistance au choc du matériau car il permet de modifier l'état de contrainte dans la matrice au voisinage des cavités. Un certain nombre d'auteurs ont utilisé des expériences de traction uni-axiale pour étudier quantitativement le mécanisme de cavitation. En effet, l'intérêt de cette approche est double [117-119]. D'autre part, nous savons que, puisque la cavitation correspond à la formation d'un certain nombre de cavités dans le matériau, elle se manifeste par une augmentation de volume. La mesure de la variation de volume n'étant pas triviale, il convient de choisir les tests les plus simples possibles avec des spécimens de géométrie régulière afin d'espérer pouvoir quantifier de façon précise ses évolutions. Parmi les modèles les plus couramment cités pour décrire la rupture ductile avec coalescence de cavités, le modèle de Gurson-Tvergaard-Needleman (GTN) a été largement utilisé dans la littérature. Le modèle GTN est disponible dans de nombreux codes commerciaux de calcul par éléments finis. Plusieurs auteurs ont utilisé ce modèle pour analyser l'endommagement des polymères semi-cristallins, nous pouvons citer : Sedlacek et al. [120], Kossakowski [121-124].

Le talc améliore la rigidité des polymères thermoplastiques tels que le PP, le polyéthylène et le polyamide. Parmi les renforts les plus utilisés pour le PP, le talc présente un grand intérêt dans ce domaine pour plusieurs raisons. En effet, le talc a un effet de nucléation positif sur la cristallisation du PP [125-127]. Le talc est très abondant dans la nature, son coût est donc très faible. Cependant, l'interaction entre les particules de talc et la matrice PP peut avoir un effet significatif sur le comportement du composite. Le délaminage de l'interface talc/PP, peut influencer négativement les propriétés mécaniques du composite. La répartition des particules de talc dans la matrice PP affecte également la résistance mécanique du composite. Une dispersion non-uniforme des particules de talc génère des zones de faible résistance qui entraînent des dommages et des défaillances du matériau.

Dans ce chapitre, le modèle Gurson-Tvergaard-Needleman (GTN) a été mis-en-œuvre dans un modèle éléments finis pour analyser l'endommagement ductile du PP chargé de particules de talc. La relation entre la fraction volumique des cavités et la contrainte ultime a été établie pour différentes proportions en poids du talc. Les contraintes ultimes du micro-composite avec différentes proportions de talc ont été déterminées expérimentalement dans des essais de traction uni-axiale. Nous avons déterminé les valeurs optimales de la fraction volumique de nucléation des microcavités (f_N) et la fraction volumique critique (f_c). L'évolution mécanique du composite PP + talc a été prédite en utilisant le modèle GTN et les résultats numériques ont été comparés aux observations expérimentales.

IV-2 Description du modèle GTN

IV-2-1 Généralités

Les résultats expérimentaux ont indiqué le rôle central que jouait la croissance des cavités dans la rupture ductile des métaux [128-130]. Toutes ces études ont porté sur des matériaux métalliques et ont montré que les cavités se formaient sur des particules de seconde phase, ou par décohésion entre une particule et la matrice, ou par la rupture d'une particule. La rupture finale intervient après la phase de croissance de cavités voisines jusqu'à leurs coalescences finales. Des analyses de croissance de cavités dans un matériau infini plastique montrent que cette croissance est fortement dépendante de la contrainte hydrostatique [131, 132]. Ainsi, la coalescence des cavités sera engendrée par un taux de tri-axialité élevé. Cette

prévision a été confirmée par des séries de tests sur des éprouvettes plus moins entaillées sévèrement dans le cas d'acier [133, 134].

Compte tenu des résultats expérimentaux, il y a eu un intérêt croissant sur l'utilisation de la croissance et de la coalescence des cavités pour décrire la rupture ductile des métaux. De nombreux exemples de recherche ont porté sur la croissance d'une cavité unique dans un solide élasto-plastique infini, pour différents états de contraintes [131, 132, 135]. Basé sur des analyses équivalentes pour une cavité sphérique, Gurson a développé un modèle permettant de décrire le comportement d'un solide poreux ductile [136, 137]. Dans ce modèle, le paramètre f , fraction volumique de porosités, est le seul paramètre d'endommagement et la réponse du matériau est très sensible à son évolution. Ce modèle a été étendu par Needleman et Rice pour tenir compte de la germination de cavités [138], et ensuite par Tvergaard et Needleman pour tenir compte de la coalescence de cavités [139, 140].

IV-2-2 Description du modèle de Gurson-Tvergaard-Needleman (GTN)

IV-2-2-1 Description de la fonction d'écoulement et des fonctions d'endommagement

Le modèle GTN est basé sur le modèle micromécanique développé par Gurson en 1977 [136]. Il permet de décrire la croissance d'une cavité sphérique dans une matrice rigide parfaitement plastique conduisant à l'expression du critère de plasticité donné par (IV-1) :

$$\phi(\underline{\underline{\sigma}}, f, \sigma_0) = \frac{\sigma_{eq}^2}{\sigma_0^2} + 2f \cosh\left(\frac{3\sigma_m}{2\sigma_0}\right) - (1 + f^2) \quad (\text{IV-1})$$

avec $\underline{\underline{\sigma}}$ le tenseur des contraintes macroscopiques (matrice+porosités), σ_{eq} la contrainte macroscopique équivalente, $\sigma_m = 1/3\sigma_{kk}$ la contrainte macroscopique moyenne, f la porosité du matériau, et σ_0 la limite d'élasticité de la matrice.

En appliquant la règle de normalité et en calculant la trace du tenseur des vitesses de déformation macroscopique $\underline{\underline{\dot{\epsilon}}}_p$, on obtient (IV-2) :

$$tr \underline{\dot{\underline{\varepsilon}}}_p = tr \left(\lambda \frac{\partial \phi}{\partial \underline{\underline{\sigma}}} \right) = \lambda \frac{3f}{\sigma_0} \sinh \left(\frac{3\sigma_m}{2\sigma_0} \right) \neq 0 \quad (\text{IV-2})$$

L'équation (2) est obtenue en considérant d'abord la règle de normalité telle que (IV-3) :

$$\underline{\dot{\underline{\varepsilon}}}_p = \lambda \frac{\partial \phi}{\partial \underline{\underline{\sigma}}} \quad (\text{IV-3})$$

On considère ensuite la dérivée $\frac{\partial \phi}{\partial \underline{\underline{\sigma}}}$, séparée en deux parties telles que (IV-4) :

$$\frac{\partial \sigma_{eq}^2}{\partial \underline{\underline{\sigma}}} = \frac{\partial (3/2 s : s)}{\partial \underline{\underline{\sigma}}} = 3 \underline{\underline{S}} \quad \text{et} \quad \frac{\partial \sigma_m}{\partial \underline{\underline{\sigma}}} = \frac{1}{3} \underline{\underline{I}} \quad (\text{IV-4})$$

Avec $\underline{\underline{I}}$, la tenseur identité et $\underline{\underline{S}}$, le déviateur des contraintes

Ainsi, il est possible d'avoir une variation positive ou négative du volume, donc une croissance ou une réduction de porosité. Le calcul de la trace de $\underline{\dot{\underline{\varepsilon}}}_p$ donne ensuite le résultat énoncé dans l'équation (IV-2).

IV-2-2-1-1 Introduction de la contrainte d'écoulement σ_y

L'expression (IV-1) prévoit une porosité à rupture $f = 1(\Phi = 0 \text{ si } \underline{\underline{\sigma}} = \underline{\underline{0}})$, ce qui conduit à une surestimation des ductilités à rupture et suppose un matériau rigide parfait. Le modèle a alors été modifié par Tvergaard et Needleman pour prendre en compte l'interaction entre les cavités et l'écrouissage [141]. La prise en compte de l'écrouissage est réalisée en remplaçant la limite d'élasticité σ_0 du matériau parfaitement plastique par σ_y , la résistance à l'écoulement de la matrice écrouissable avec $\sigma_y = f(p)$. L'écrouissage est supposé de nature isotrope. La

variable d'écouissage p est définie en supposant l'égalité de la dissipation plastique microscopique et de la dissipation macroscopique. La déformation plastique effective p représente l'état de la déformation microscopique dans la matrice. Son évolution est donnée par (IV-5) :

$$(1-f)\dot{p}\sigma_y = \underline{\underline{\dot{\epsilon}}}_p : \underline{\underline{\sigma}} \quad \text{(IV-5)}$$

$(1-f)\dot{p}\sigma_y$: Correspond à la puissance microscopique puisque seule une fraction $(1-f)$ est occupée par la matière. La variable d'écouissage est différente de la variable employée pour les matériaux non endommagés puisque ici on considère la déformation plastique cumulée au sens de Von-Mises telle que $\dot{p} = \left(\frac{2}{3} \underline{\underline{\dot{\epsilon}}}_p : \underline{\underline{\dot{\epsilon}}}_p \right)^{0.5}$. L'écouissage est introduit sous la forme d'un écouissage moyen d'un milieu poreux se déformant de façon uniforme [142].

IV-2-2-1-2 Introduction des paramètres q_1 et q_2 dans l'expression du critère de plasticité

Deux paramètres, q_1 et q_2 , ont été ajoutés dans le critère de plasticité. Ils permettent de tenir compte de l'interaction possible des cavités [143, 144]. Ils sont en général déterminés à partir de calcul sur des cellules élémentaires (une seule cavité dans le volume représente la fraction volumique de cavités dans la matrice). Ils ont dans un premier temps été pris égaux à l'unité, ceci pour une matrice parfaitement rigide plastique, où la déformation autour d'une cavité sphérique est parfaitement symétrique. Cependant, en considérant un matériau ayant une distribution périodique de cavités sphériques et cylindriques, un meilleur accord est obtenu avec l'expérience en prenant $q_1 = 1.5$ et $q_2 = 1$.

Le critère de plasticité du modèle GTN est alors de la forme suivante (IV-6) :

$$\phi(\underline{\underline{\sigma}}, f, \sigma_y) = \frac{\sigma_{eq}^2}{\sigma_y^2} + 2q_1 f^* \cosh\left(\frac{3q_2 \sigma_m}{2\sigma_y}\right) - (1 + q_1^2 f^{*2}) \quad \text{(IV-6)}$$

Le paramètre q_1 a un sens physique, puisque pour $\underline{\underline{\sigma}} = \underline{\underline{0}}$, c'est-à-dire à l'instant de la rupture,

$q_1 = \frac{1}{f}$ avec f la porosité à rupture. q_2 aura plutôt une influence sur l'évolution de

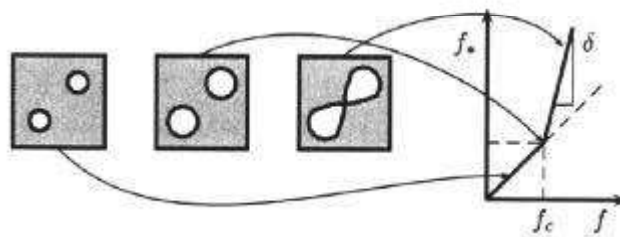
l'endommagement, puisqu'il se situe devant le terme représentatif du taux de tri-axialité.

IV-2-2-1-3 Introduction de la coalescence et de la germination

Pour une croissance donnée, il a été observé que les cavités pouvaient se rejoindre, ce qui entraîne un endommagement supplémentaire par rapport à la croissance seule. Pour représenter l'accélération de la croissance des cavités pendant le stade de coalescence, la fonction f^* est introduite [140] dans l'expression du potentiel d'écoulement. La fonction bilinéaire f^* représente la porosité effective et est justifiée pour décrire l'apparition de la coalescence au-delà d'une porosité critique f_c , la porosité est alors plus endommageante que si elle restait sphérique (IV-7).

$$f^*(f) = f \text{ Si } f \leq f_c \text{ sinon } f^*(f) = f_c + \delta(f - f_c) \quad (\text{IV-7})$$

Avec $\delta = \frac{f_U - f_c}{f_F - f_c}$, f_U est la porosité effective à rupture ($f_U = 1/q_1$), et f_F la porosité à rupture.



IV-1 Figure : Fonction f^* [145]

En cours de croissance, des cavités peuvent également apparaître en complément, on parle alors de germination. L'évolution de la porosité due à la croissance et à la germination de nouvelles cavités est telle que (IV-8) :

$$\dot{f} = \dot{f}_{\text{croissance}} + \dot{f}_{\text{germination}} \quad (\text{IV-8})$$

L'évolution de la croissance est obtenue à partir du principe de conservation de la masse telle que (IV-9) :

$$\dot{f}_{\text{croissance}} = (1-f)\text{trace}\dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}_p \quad \text{(IV-9)}$$

Cette dernière équation est obtenue à partir du raisonnement suivant : soit Ω le volume (matrice+cavités), et soit w le volume des cavités. Par incompressibilité de la matrice, on aura

$$\dot{\Omega} = \dot{w}. \text{ La porosité est définie par } f = \frac{w}{\Omega}$$

On aura donc

$$\dot{f} = \frac{\dot{\Omega}}{\Omega} \left(1 - \frac{w}{\Omega}\right) = \frac{\dot{\Omega}}{\Omega} (1-f) \text{ et } \frac{\dot{\Omega}}{\Omega} = \text{tr}\dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}_p \quad \text{(IV-10)}$$

$\dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}_p$ est obtenue par la règle de normalité

$$\dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}_p = \begin{pmatrix} \lambda \frac{\partial \phi}{\partial \underline{\underline{\sigma}}} \end{pmatrix}$$

La cinétique de germination est décrite à partir de deux coefficients supplémentaires A_n et B_n qui peuvent être associés à l'intensité de germination contrôlée en contrainte et en déformation respectivement (IV-11) [146] :

$$\dot{f}_{\text{germination}} = B_n \dot{\sigma}_{\text{eff}} + A_n \dot{p} \quad \text{(IV-11)}$$

Où

$$\dot{\sigma}_{\text{eff}} = \alpha \dot{\sigma}_{\text{eq}} + \beta \dot{\sigma}_{\text{kk}}$$

IV-2-2-2 Notion de contrainte scalaire effective

Une modification du modèle a été proposée par Besson et est utilisée dans l'implémentation de ces modèles dans le code aux éléments finis ZeBuLon [147]. La définition implicite de la contrainte effective σ_* est donnée par l'expression (IV-12) :

$$\psi(\underline{\underline{\sigma}}, f, \sigma_*) \stackrel{def. \sigma_*}{=} 0 \quad \text{(IV-12)}$$

La fonction ψ dépend des deux premiers invariants des contraintes et de la porosité. Elle s'écrit telle que **(IV-13)** :

$$\psi = \frac{\sigma_{eq}^2}{\sigma_*^2} + 2q_1 f_* \cosh\left(\frac{q_2 \sigma_{kk}}{2\sigma_*}\right) - (1 + q_1^2 f_*^2) \quad \text{(IV-13)}$$

La surface de plasticité est alors définie par $\phi = \sigma_* - \sigma_y$

On applique ensuite la règle de normalité pour obtenir la vitesse de déformation plastique telle que **(IV-14)** :

$$\dot{\underline{\underline{\epsilon}}}_p = (1-f) \dot{p} \frac{\partial \phi}{\partial \underline{\underline{\sigma}}} = (1-f) \dot{p} \frac{\partial \sigma_*}{\partial \underline{\underline{\sigma}}} \quad \text{(IV-14)}$$

L'augmentation de la fraction volumique des cavités peut être exprimée par l'ajout de la croissance des cavités existantes (df_g) et nucléation de nouvelles cavités (df_N):

$$df = df_g + df_N \quad \text{(IV-15)}$$

Le taux de croissance des cavités peut être exprimé en fonction de l'incompressibilité plastique autour des cavités :

$$df_g = (1-f).d\varepsilon^p. I \quad \text{(IV-16)}$$

Où $d\varepsilon^p$, l'incrément de déformation plastique hydrostatique et I est un tenseur d'unité du second ordre.

$$df_N = A.d\varepsilon_M^p \quad \text{(IV-17)}$$

ε_M^p est la déformation plastique équivalente.

La croissance de la nucléation des nouvelles cavités peut s'écrire comme :

L'augmentation de la fraction volumique des cavités peut être exprimée par l'addition de la croissance de cavités existantes (f_g) et la nucléation de nouvelles cavités (f_N) :

$$A = \frac{f_N}{S_N \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\varepsilon_M - \varepsilon_N}{S_N} \right)^2 \right] \quad \text{(IV-18)}$$

f_N est la fraction volumique des particules de nucléation des cavités, ε_N est la souche moyenne de rupture de nucléation des cavités et S_N est l'écart-type correspondant et ε_M est la souche équivalente.

La définition de la surface de plasticité est identique à celle proposée par Tvergaard et Needleman. L'apport de σ_* est de permettre une comparaison directe avec d'autres critères d'endommagement. Après les essais de traction sur PP pur nous avons observé un blanchiment au niveau de la zone rompue (figure IV-2), ce qui nous permet d'affirmer que la rupture du PP s'est faite par croissance de cavité. C'est pour cette raison que nous avons choisi le modèle GTN pour analyser l'endommagement du PP+talc.

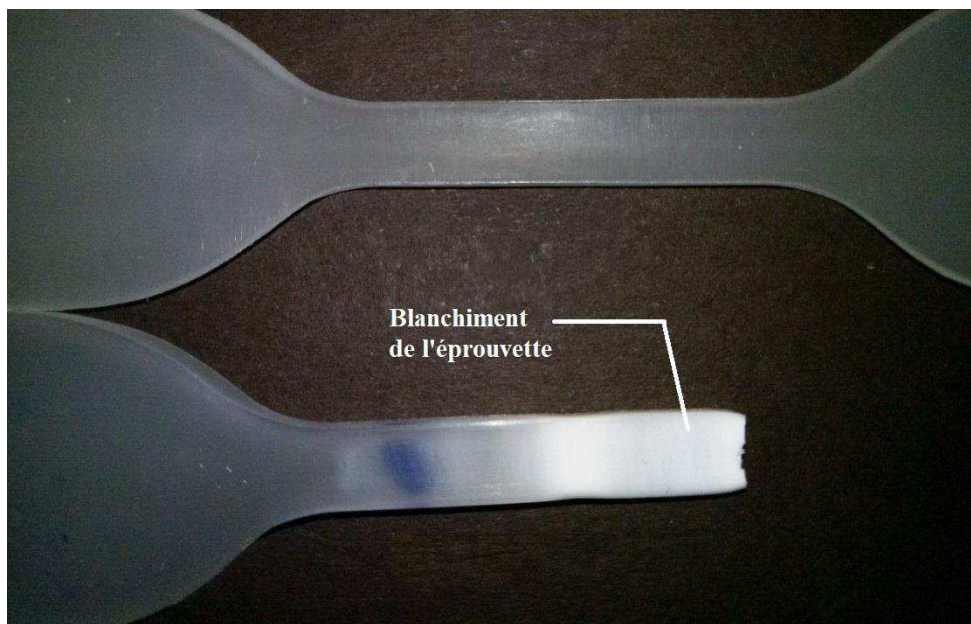


Figure IV-2 Blanchiment de l'éprouvette du PP après rupture

IV-3 Modèle d'éléments finis

Une analyse élasto-plastique par éléments finis a été réalisée pour simuler l'essai de traction en utilisant le code FE Abaqus. Le modèle GTN a été implémenté en tant que sous-routine VMAT pour la modélisation de l'endommagement du PP renforcé par des particules de talc. Le nombre d'éléments et de nœuds dans les maillages FE est respectivement de 825 éléments et 1020 nœuds. Pour des raisons de symétrie, seule la moitié de l'échantillon a été modélisée. La figure IV-3, montre un modèle de maillage typique de l'échantillon de traction.

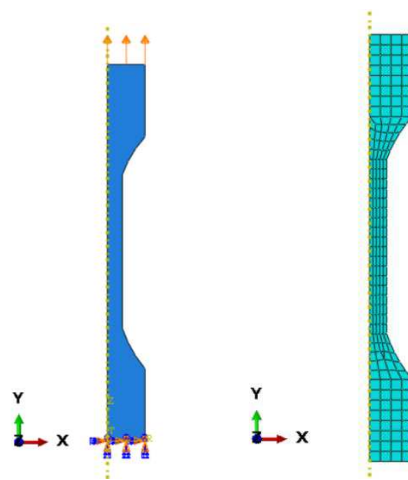


Figure IV-3 Modèle éléments finis de la moitié de l'éprouvette

IV-3 Analyse de l'endommagement du PP+talc par le modèle GTN

La rupture ductile avec croissance de cavités est un processus physique qui se déroule en trois phases : la nucléation, la croissance et la coalescence des cavités. Après l'essai de traction, nous avons pris des photos avec une caméra haute résolution de spécimens en polypropylène rompu et non rompu comme le montre la figure IV-2. Nous pouvons voir un blanchiment clair au niveau de la zone rompue qui montre que le matériau a été endommagé par croissance de cavité. C'est pour cette raison que nous avons opté pour le modèle GTN pour décrire l'évolution des dommages dans le composite PP + talc. Ce modèle a été implémenté dans la simulation FE et une étude paramétrique a été réalisée afin de faire une comparaison entre les résultats numériques et expérimentaux. . Les calculs par éléments finis avec le modèle GTN

ont été effectués pour différentes proportions de talc : 5, 10, 40 et 50%. La fraction initiale des cavités f_0 du PP est prise égale à 0,01 [148] et les paramètres de Gurson de ce matériau sont donnés dans le tableau IV-1 [148]. La nucléation de nouvelles cavités est contrôlée par les équations IV-18 impliquant les trois coefficients f_f , f_c et f_N . L'identification des dommages est réalisée avec une méthode itérative dont le but est de déterminer les valeurs des fractions f_f , f_c et f_N donnant une différence minimale entre les courbes contrainte-déformation expérimentales et numériques principalement à la phase de rupture. Différents calculs itératifs ont donné les valeurs optimales suivantes des différentes fractions de cavités pour le PP pur.

- Valeur optimale de f_f : 0.1

- Valeur optimale de f_N : 0.001

- Valeur optimale de f_c : 0.001

La figure IV-4 présente les courbes de contraintes-déformations expérimentales et numériques du PP pur. La courbe numérique est obtenue à partir du modèle GTN avec les valeurs optimales de f_f , f_c et f_N . On peut voir un accord significatif entre la courbe expérimentale et celle prédite avec le modèle d'endommagement. Une faible divergence est enregistrée pour la déformation ultime. Nous pouvons affirmer que la rupture du PP hautement cristallin se produit principalement avec la coalescence de cavités et que le modèle GTN est suffisamment efficace pour prédire cette rupture. La différence relative entre la contrainte ultime prédite et celle mesurée ne dépasse pas 11%. La figure IV-5, illustre la variation de la fraction volumique de cavités (VVF) en fonction de la déformation. Cette figure montre que la VVF présente un comportement exponentiel lorsque la déformation dépasse la valeur de 0,8. Le modèle GTN prédit que la croissance des cavités suit une fonction exponentielle lorsque la déformation du matériau endommagé augmente.

Table IV-1 : Paramètres de Gurson pour le PP pur [148]

	q_1	q_2	q_3	ϵ_N	S_N	f_N	f_c	f_F
PP	1.5	1	2.25	0.1	0.01	0.0001	18%	20%

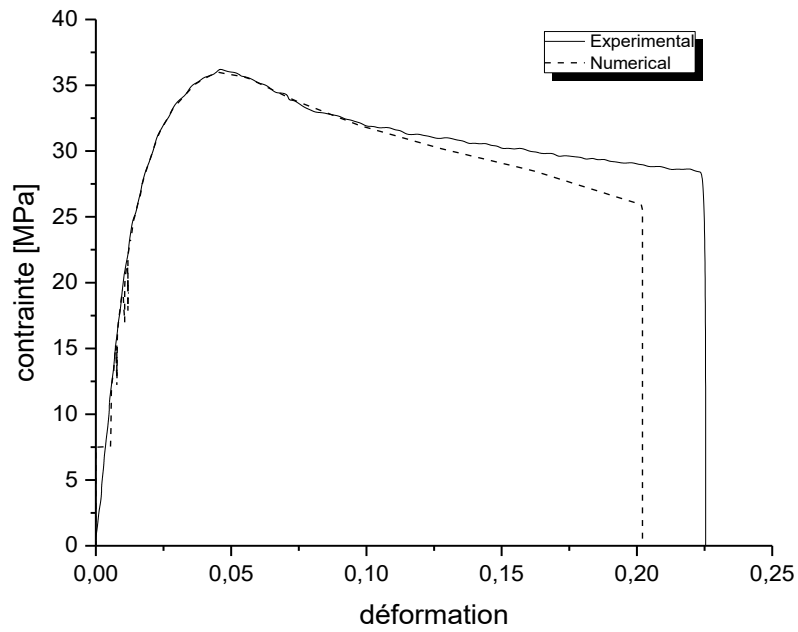


Figure IV-4 Courbes contrainte-déformation prédites pour le PP pur

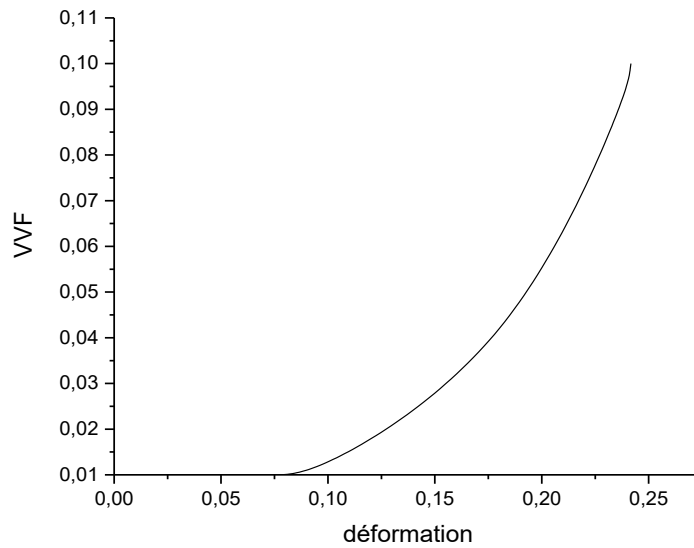


Figure IV-5 VVF en fonction de la déformation pour le PP pur

Afin d'analyser l'effet de la croissance des cavités sur l'endommagement mécanique du micro-composite PP + talc, nous avons pris les mêmes valeurs de f_0 , f_f , f_c et f_N pour le composite et nous avons effectué les calculs de l'endommagement du composite avec le Modèle GTN.

La figure IV-6 présente les courbes contrainte-déformation déterminées expérimentalement et numériquement pour le composite avec 5% de talc. Nous pouvons voir une divergence significative entre les résultats expérimentaux et les résultats numériques en particulier dans la zone de rupture totale. La différence relative entre les déformations ultimes prédites et mesurées est d'environ 29%. Cette divergence peut s'expliquer par le fait qu'avec 5% de talc, l'hétérogénéité du composite est forte car la faible proportion de talc conduit nécessairement à une répartition non-uniforme de ce renfort, l'endommagement du composite sera anisotrope. Le modèle GTN doit être corrigé pour cette proportion de talc. La fraction volumique de la cavité présente un comportement linéaire lorsque la déformation augmente (figure IV-7). Ceci confirme que le modèle GTN est moins valable pour une proportion de talc de 5% car nous avons vu que la variation de VVF est exponentielle pour le PP pur (figure IV-8).

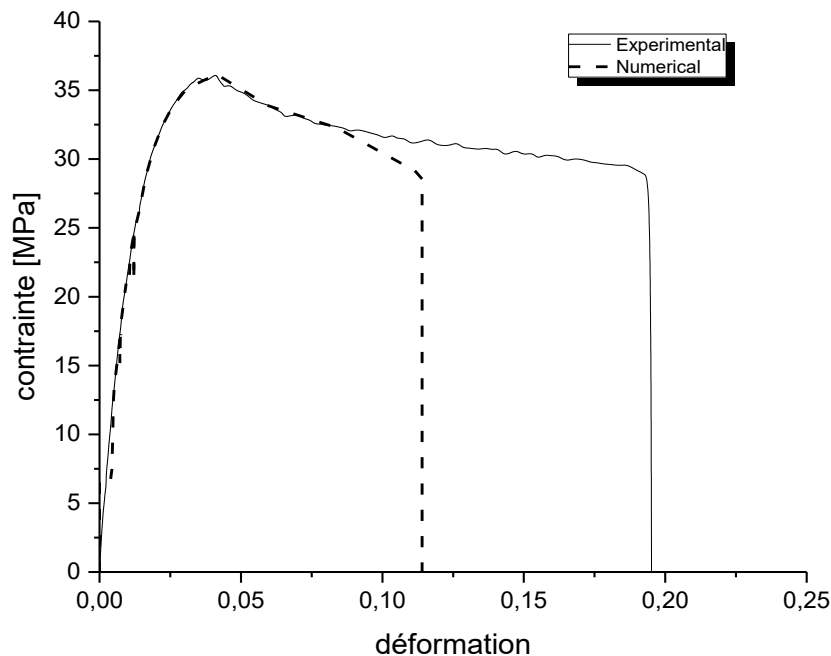


Figure IV-6 Courbes contraintes déformation prédites pour le PP + 5% de talc

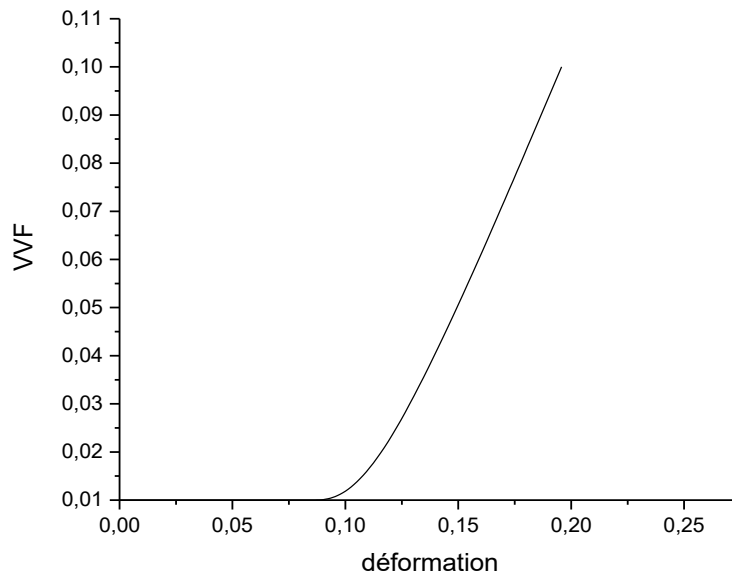


Figure IV-7 VVF en fonction de la déformation pour le PP +5% de talc

En augmentant la proportion de talc à 10%, on constate que la différence entre les courbes de contrainte-déformation numérique et expérimentale est moins significative (figure IV-8) que celle enregistrée pour le cas de 5% de talc. La différence relative entre la souche expérimentale et la souche ultime prédite est d'environ 23%. Le taux d'hétérogénéité du composite est réduit lorsque la proportion de talc est augmentée. Par conséquent, la différence entre les résultats expérimentaux et numériques devient moins importante. On peut aussi affirmer que l'augmentation de la proportion de talc réduit l'endommagement par cavité du composite.

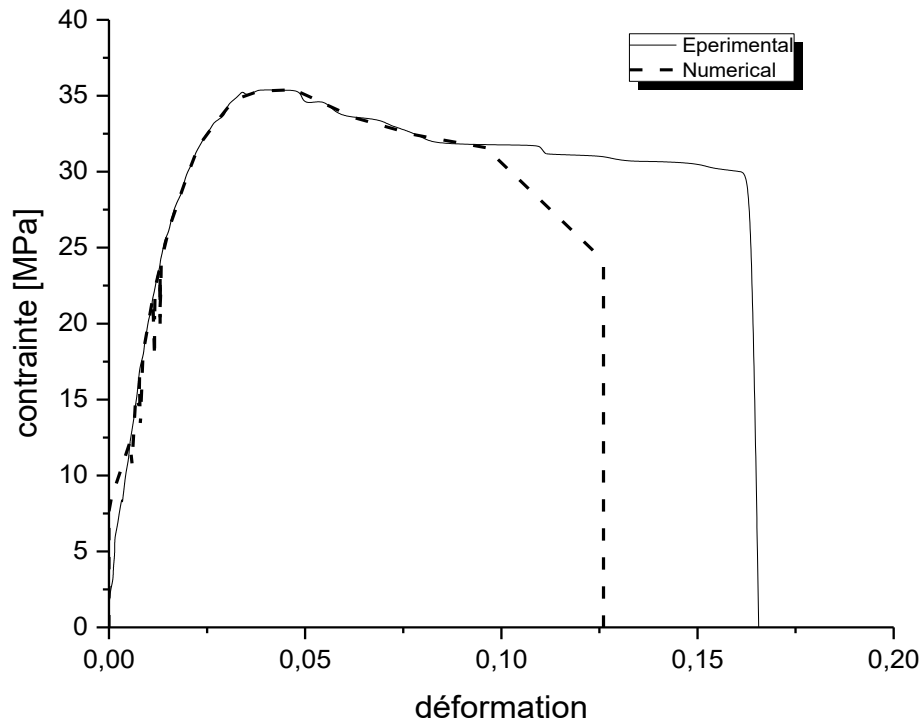


Figure IV-8 Courbes contrainte-déformation prédites pour le PP + 10% de talc

Pour 40% de talc (figure IV-9), la différence entre les courbes contrainte-déformation numérique et expérimentale diminue et l'écart entre les déformations ultimes est d'environ 18%. Le modèle GTN devient plus valide lorsque la proportion de talc est plus importante.

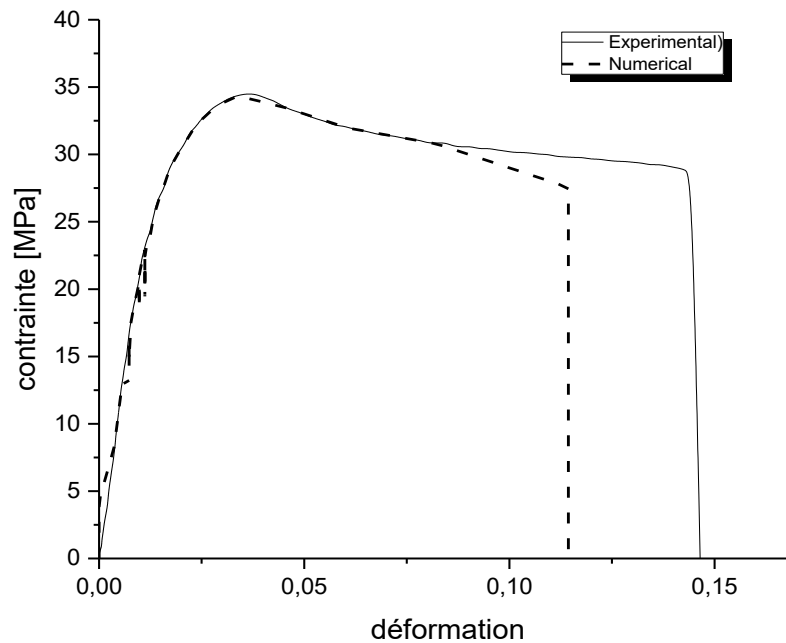


Figure IV-9 Courbes contrainte-déformation prédites pour le PP + 40% de talc

Lorsque la proportion de talc et de PP est égale (50%), la différence entre les résultats expérimentaux et numériques est réduite (figure IV-10). La différence relative entre les déformations ultimes est d'environ 15%. Cette valeur est proche de celle déterminée pour le PP pur. Avec 50% de talc, le composite sera plus proche du matériau homogène et le modèle GTN peut donner une meilleure prédiction de l'endommagement du composite. La variation de VVF en fonction de la déformation est exponentielle pour 50% de talc (figure IV-11). Elle est similaire à l'évolution de la fraction volumique des cavités pour le PP pur qui confirme la validité du modèle GTN lorsque les proportions de talc et de PP sont équilibrées.

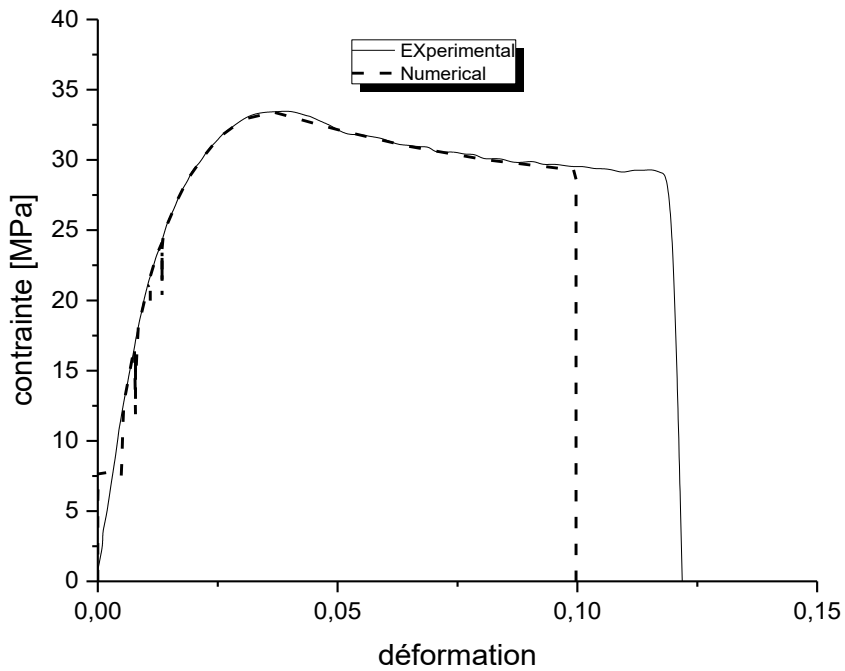


Figure IV10 Courbes contrainte-déformation prédites pour le PP + 50% de talc

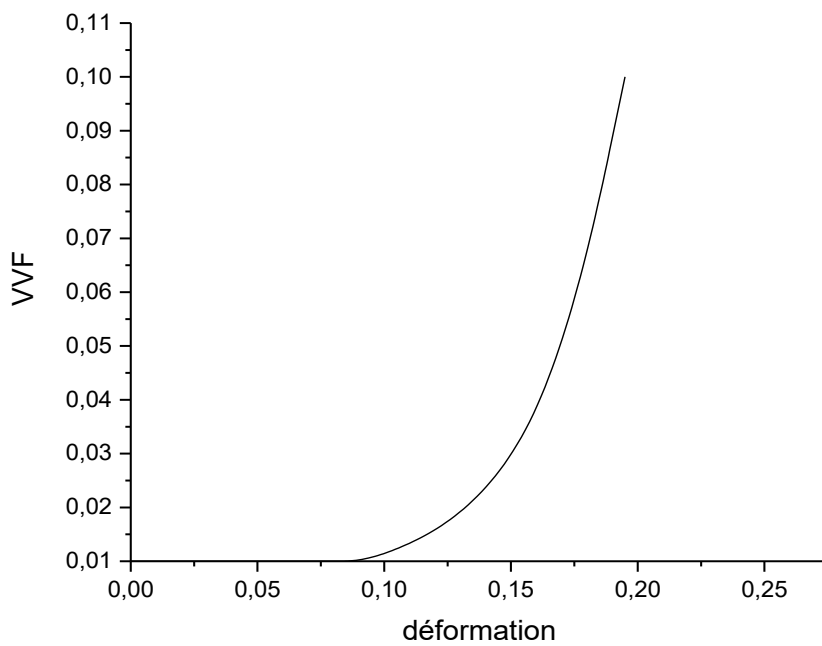


Figure IV-11 VVF en fonction de la déformation pour le PP +50% de talc

Nous avons effectué une observation au MEB sur la section transversale des échantillons de PP + talc avec 50% du renfort. L'image du MEB est présentée à la figure IV-12. On peut voir une distribution uniforme du talc dans la matrice PP. Cette observation au MEB confirme nos interprétations précédentes : le modèle GTN est plus valide lorsqu'on a une distribution plus moins uniforme des particules de talc.

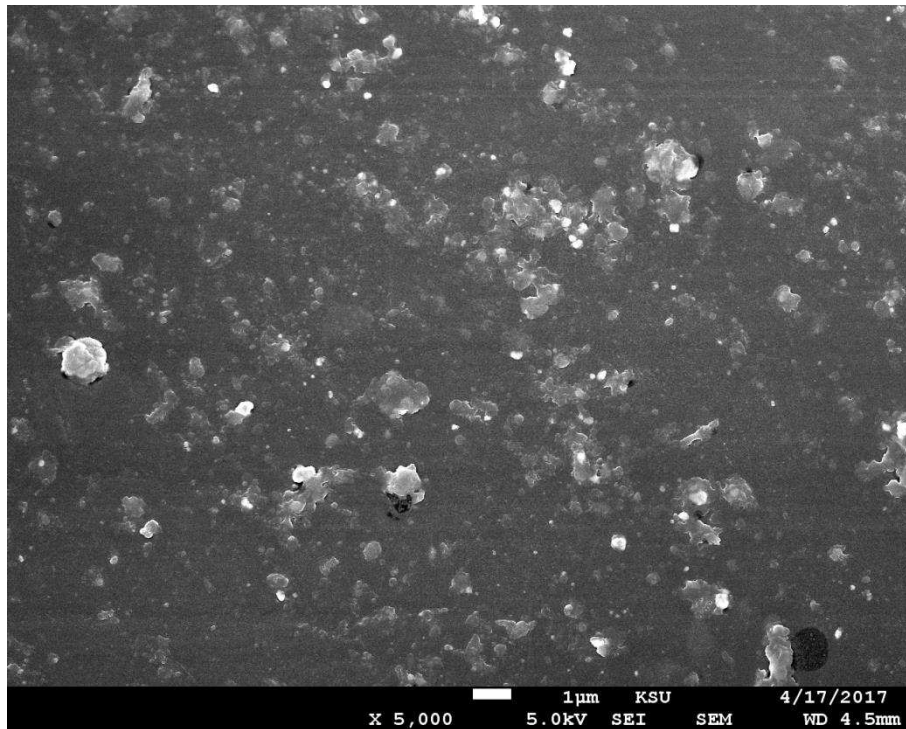


Figure IV-12 Photo au MEB du composite PP+50% de talc

La figure IV-13 montre une prédiction numérique de la distribution des cavités dans le PP pur et dans micro-composite avec différentes teneurs en talc. On peut voir que la distribution des cavités est plus importante dans le cas du PP pur. Les cavités dans ce cas occupent toute la section rompue. L'augmentation de la teneur en talc réduit considérablement la distribution des cavités dans le composite. On peut conclure que pour le PP+talc l'endommagement est mixte, il se fait par croissance de cavités en plus d'un autre mode d'endommagement qui peut être le délaminage entre la matrice PP, et les particules de talc.

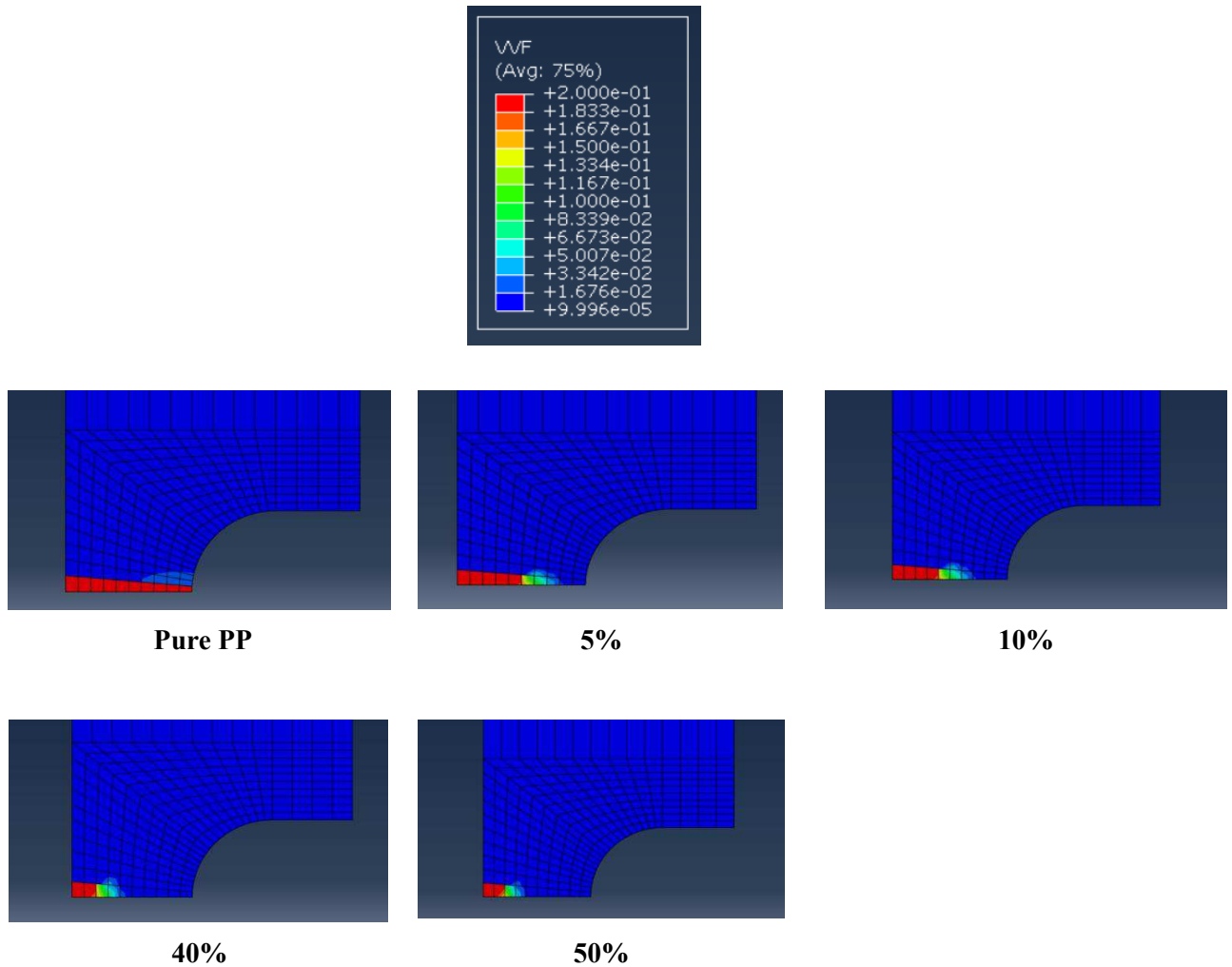


Figure IV-13 Distribution des microcavités pour différents teneurs en talc

(Prédiction numérique)

IV-4 Conclusion

Il a été montré dans ce chapitre que l'addition de talc dans la matrice PP améliore la rigidité et réduit la ductilité. La rupture de ce polymère se produit principalement par coalescence des microcavités. L'application du modèle GTN pour prédire les dommages du PP pur montre un bon accord entre les résultats expérimentaux et numériques. L'utilisation de ce modèle pour le micro-composite PP/talc est acceptable lorsque la proportion de talc est proche de celle du PP. Lorsque ces deux proportions sont assez différentes, l'application du modèle GTN ne donne pas de résultats satisfaisants. Des corrections doivent être apportées à ce modèle pour les faibles proportions de talc.

*Conclusion générale &
Perspectives*

Conclusion générale & Perspectives

Dans cette thèse nous avons étudié le comportement mécanique du polypropylène chargé de particules de talcs. La présence du talc dans les polymères thermoplastiques comme le polypropylène augmente la rigidité en traction et en flexion mais réduit légèrement la résistance au choc. Les particules de talc améliorent les propriétés élastiques tout en réduisant la plasticité du polymère.

L'augmentation de la température a un effet négatif sur toutes les propriétés mécaniques du polypropylène. Dans le cas du PP chargé de particules de talc, cet effet est beaucoup moins significatif comparé au polypropylène pur. L'accroissement de la teneur en talc dans le PP atténue simultanément la réduction de la rigidité et l'augmentation de la plasticité du polymère provoquée par la température. Les tests DMA prouvent aussi que la présence du talc augmente le module de conservation et diminue le module de perte, ce qui conduit au même facteur d'amortissement pour le PP et le composite PP + talc.

Les agents chimiques tels que l'anisole, le benzène et le diluant 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. L'augmentation de la teneur de talc s'accompagne d'une légère réduction de la rigidité lorsque le composite est immergé dans l'anisole, le benzène ou le diluant. Nous pouvons conclure que la dégradation du PP par l'immersion dans les agents chimiques est atténuée lorsqu'on charge ce polymère par du talc.

L'endommagement du PP se produit principalement par coalescence des microcavités. L'application du modèle GTN pour prédire l'endommagement du PP pur a montré un bon accord entre les résultats expérimentaux. L'utilisation de ce modèle pour le micro-composite PP/talc est acceptable lorsque la proportion de talc est proche de celle du PP. Lorsque ces deux proportions sont assez différentes, l'application du modèle GTN ne donne pas de résultats satisfaisants. Des corrections doivent être apportées à ce modèle pour les faibles proportions de talc.

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 peut 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
A cétaldéhyde	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 %	▲	▲	▲	◆
Acide chlorosulfonique	100 %	▼	▼	▼	▼
Acide chromique	Solution de 50 %	▲	▲	◆	
Acide citrique	Toutes	▲	▲	▲	▲
Acide cyanhydrique	Toutes	▲	▲	▲	▼
Acide dichloracétique	100 %	▲	▼	▼	▼

Réactifs	Concentration	Comportement aux températures suivantes			
		20°C	40°C	60°C	100°C
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		▲	▲	▲	▲
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		▼	▼	▼	

Réactifs	Concentration	Comportement aux températures suivantes			
		20°C	40°C	60°C	100°C
B enzaldéhyde	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 %	◆			
C alcium 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	▲	▲	▲	▲
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 %	▲	◆	◆	
D écaline		▼	▼	▼	▼
Dibutylphtalate	100 %	▲	◆	▼	▼
Dichloracétate de méthyle					
Dichloréthylène	100 %	▲	▼	▼	

Réactifs	Concentration	Comportement aux températures suivantes			
		20 °C	40 °C	60 °C	100 °C
Dichlorobenzène	100 %	◆	◆		
Diéthanolamine	100 %	▲	▲	▲	
Diisobutylcétone	100 %	▲	◆	▼	▼
Diméthylamine	100 %	◆	▼	▼	
Diméthylformamide	100 %	▲	▲		
Diméthylsulfate	Solution de 50 %	▲	◆	▼	
Dinonyladipate	100 %	▲			
Dioxane	100 %	▲	◆	▼	▼
E					
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		▲	▲		
F					
luor	100 %	▼	▼	▼	
Formaldéhyde	Solution de 10 à 40 %	▲	▲	▲	▲
Fréon (fluoro chloro alcanes)	100 %	◆	▼		
G					
az chlorhydrique	Toutes	▲	◆	◆	▼
Glycerol	100 %	▲	▲	▲	▲
Glycocolle	Solution de 10 %	▲	▲		
H					
exane	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 %	▲	▲	◆	
I					
ode		▲	▼	▼	
Iodure de potassium	Saturé	▲	▲	▲	
Isobutyraldéhyde	100 %	◆			

Réactifs	Concentration	Comportement aux températures suivantes			
		20°C	40°C	60°C	100°C
M enthol		▲	▲	▲	
Mercur	100 %	▲	▲	▲	▲
Méthyléthylcétone	100 %	▲	▲	◆	▼
Méthylamine	100 %	▲	▲		
Méthyl ester monochloracétique	100 %	▲	▲	▲	
Morpholine		▲	▲	▲	
N aphta		▼	▼		
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		▲	▲	◆	
O ctylcrésol	100 %	◆	▼	▼	
Oléum	Toutes	▼	▼	▼	▼
Oxychlorure de phosphore	100 %	▲	▲	◆	
Oxyde d'éthylène	100 %	◆	▼	▼	
Oxygène	Toutes	▲	▲	◆	
P almitate 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 %	▲	◆	▼	
S els 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		▲	▲	▲	

Réactifs	Concentration	Comportement aux températures suivantes			
		20°C	40°C	60°C	100°C
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	▲	▲	▲	▲
T étrabromométhane					
Tétrachloréthane	100 %	◆	▼	▼	
Tétrachloréthylène	100 %	◆	▼	▼	
Tétrachlorure de carbone	100 %	▼	▼	▼	
Tétrahydrofurane	100 %	◆	▼	▼	
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 %	▲	▲	◆	
Triocylphosphate		▲	▲	◆	

PRODUITS ALIMENTAIRES USUELS

Réactifs	Concentration	Comportement aux températures suivantes			
		20°C	40°C	60°C	100°C
H uile de palme		▲	▲	◆	
Huile de table végétale		▲	▲	◆	
L ait		▲	▲	▲	◆
S el		▲	▲	▲	▲
Sucre en solution aqueuse		▲	▲	▲	
V in		▲	▲	▲	

Référence

Références

- [1] GRELLMANN W AND SEIDLER S, Mechanical properties of polymers. 2nd ed. Germany: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, Polymer Testing, pp. p. 73–231, 2013
- [2] MENEGHETTI G, RICOTTA M, SANITA` M., et al. Fully reversed axial notch fatigue behaviour of virgin and recycled polypropylene compounds. Proc Struct Integrity; 2, p. 2255–2262, 2016
- [3] SAQ'AN S, ZIHLIF AM AND RAGOSTA G. Thermal, elastic, and electrical properties of talcpolypropylene composite. J Thermoplast Compos Mater; 21, p. 457–467, 2008
- [4] ZHU W, YAN C, SHI Y, ET AL, Investigation into mechanical and microstructural properties of polypropylene manufactured by selective laser sintering in comparison with injection molding counterparts. Mater Des; 82, p. 37–45, 2015
- [5] ESSABIR H, BENSALAH MO, RODRIGUE D, ET AL, A comparison between bio- and mineral calcium carbonate on the properties of polypropylene composites. Constr Build Mater; 134, p. 549–555, 2017
- [6] IKRAM S, DAS O AND BHATTACHARYYA D. A parametric study of mechanical and flammability properties of biochar reinforced polypropylene composites. Compos Part A Appl Sci Manuf ; 91, p. 177–188, 2016
- [7] GHASEMI FA, GHASEMI I, MENBARI S, ET AL. Optimization of mechanical properties of polypropylene/talc/graphene composites using response surface methodology. Polym Test; 63, p. 283–292, 2016
- [8] MOTAMEDI P AND BAGHERI R. Modification of nanostructure and improvement of mechanical properties of polypropylene/polyamide 6/layered silicate ternary nanocomposites through variation of processing route. Compos Part B Eng ; 85, p. 207–215, 2016
- [9] LIU R, SUN W, CAO J, ET AL. Surface properties of in situ organo-montmorillonite modified wood flour and the influence on mechanical properties of composites with polypropylene. Appl Surf Sci; 361, p. 234–241, 2016

- [10] PARPARIT ,AE, DARIE RN, POPESCU CM, ET AL, Structure–morphology–mechanical properties relationship of some polypropylene/lignocellulosic composites. *Mater Des*; 56, p. 763–772, 2014
- [11] RAYNER, J. et BROWN, G. The crystal structure of talc. *Clays and Clay Minerals*, 21, p. 103–114, 1973
- [12] ZHOUA Y, RANGARI V, MAHFUZA H, ET AL. Experimental study on thermal and mechanical behavior of polypropylene, talc/polypropylene and polypropylene/clay nanocomposites. *Mater Sci Eng A*; 402, p.109–117, 2005
- [13] WANG K, BAHLOULI N, ADDIEGO F., ET AL. Effect of talc content on the degradation of re-extruded polypropylene/talc composites. *Polym Degrad Stab*; 98, p. 1275–1286, 2013
- [14] YOUSFI M, LIVI S, DUMAS A, ET AL. Use of new synthetic talc as reinforcing nanofillers for polypropylene and polyamide six systems: Thermal and mechanical properties. *J Colloid Interface Sci*; 403, p. 29–42, 2013
- [15] PALUTKIEWICZ P AND POSTAWA P. The investigation of selected properties of the porous moulded parts from talc-filled PP composites. *J Cell Plast*; 52(4), p. 399–418, 2016
- [16] LOPEZ OV, CASTILLO LA, ALEJANDRA GARCI ´A M, ET AL, Food packaging bags based on thermoplastic cornstarch reinforced with talc nanoparticles. *Food Hydrocoll*; 43, p. 18–24, 2015
- [17] HADAL RS AND MISRA RDK. Effect of wollastonite and talc on the micromechanisms of tensile deformation in polypropylene composites. *Mater Sci Eng A*; 295, p. 315, 2004
- [18] KELLY A., *Concise Encyclopedia of Composite Materials*, New York, 1994
- [19] CALLISTER W.D., *Materials Science and engineering an introduction*, chapter 16, Wiley, 2003
- [20] SANCHEZ C., *Design of organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry*, *N. J.Chem.*, 18, p. 1007-1047, 1994

- [21] FORNES T.D. Paul D.R., Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories, *Polymer*, 44, p. 4993–5013, 2003
- [22] WYPUCH G. Handbook of fillers, Chem.Tec. Publishing edition, 2nd ed., Toronto, 1999
- [23] MARCADON V., Effets de taille et d'interphase sur le comportement mécanique de nanocomposites particuliers. Thèse de doctorat, Écolepolytechnique, Palaiseau, 2005
- [24] BORROS S., VIDAL E., AND AGULLO N., Time of flight sims as useful technique for the study of the influence of carbon black in natural rubber vulcanization, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 53, p. 711–715, 2000
- [25] MATHIAS L.J., DAVIS R.D., AND JARRETT W.L. Observation and crystal forms and amorphous regions of nylon 6-clay nanocomposites using solid state ¹⁵N nuclear magnetic resonance. *Macromolecules*: 32, p. 7958–7960, 1999
- [26] SUN Y.P., FU K., AND HUANG W., Functionalized carbon nanotubes: properties and applications. *Accounts. chem. res.*, 35, p.1096–1104, 2002
- [27] WONG W.K., OURIEVA G., TSE M.F., AND WANG H.C. Filler-filler interaction and filler-polymer interaction in carbon black and silica filled epoxy polymer., *Macromol. Symp.*, 194, p.175–184, 2003
- [28] ALEXANDRE M., AND DUBOIS P., Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, *Mater. Sci. and Eng.*, 28, p. 1–63, 2000
- [29] SINHA R.S., AND OKAMOTO M., Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing., *Prog. Poly. Sci*, 28, p. 1539–1641, 2003
- [30] LIU L., ZONGNENG Q.I., AND XIAO GUANG Z., Studies on nylon 6/clay nanocomposites by melt intercalation process, *J.Appl. Polym. Sci.*, 71, p. 1113–1139, 1999
- [31] CHABERT E., Propriétés mécaniques de nanocomposites à matrice polymère : Approche expérimentale et modélisation., thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Villeurbanne, 2002

- [32] BERRIOT J., MONTES H., LEQUEUX F., LONG D., AND SCOTTA P., Condensed matter : Structural, mechanical and thermal properties - gradient of glass transition temperature in filled elastomers., Euro.Phy. Lett, 64, p. 50, 2003
- [33] ALBÉROLA N.D., BENZARTI K., BAS C., AND BOMALY. , Interface effects in elastomers reinforced by modified precipitated silica, Polym. Compo, 22, p. 312–325, 2001
- [34] PEREZ-LIMINANA M.A., TORRO-PALAU A., AND ORGILES-BARCELO A.C., Modification of the rheological properties of polyurethanes by adding fumed silica, Influence of the preparation procedure, Macromol. Symp., 194, p. 161–167, 2003
- [35] FAVIER V., CHANZY H., AND CAVAILLE J.Y., Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers, Macromolecules, 28, p. 6365 –6367, 1995
- [36] GOPAKUMAR T.G., KONTOPOULOU J.A., AND PARENT J.S., Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites, Polymer, 43, p. 5483–5491, 2002
- [37] L LE PLUART, Nanocomposites epoxyde/ amine/ montmorillonite, thèse de doctorat, INSA de Lyon, p 45, 2002
- [38] M BASHIR., Effect of nanoclay dispersion on the processing of polyester nanocomposites, these de doctorat, Université de MCGILL Canada, P 8, 2008
- [39] L XU, Integrated analysis of liquid composite molding (LCM) processes, thèse de doctorat, Université d'Etat de l'Ohio, Canada, P60, 2004
- [40] L PRIYA., Polyvinylidene fluoride/clay nanocomposites: preparation and characterization thèse de doctorat, Université de Pune, India, p 11, 2005
- [41] KELLER W.D. in Encyclopedia of chemical technology. John Wiley & Sons, p.190-206, 1979
- [42] MILLOT G. Géologie des argiles, Masson et Cie, 1964
- [43] LAGALY G., Fernandez Gonzalez M., Weiss A. Problems in layer-charge determination of montmorillonites. Clay Minerals, 11, p.173-187, 1976

- [44] AKELAH A., SALAHUDDIN N., HILTNER A., BAER E., MOET A. Morphological Hierarchy of Butadieneacrylonitrile/Montmorillonite Nanocomposite. *Nanostructured Materials*, 4(8), p.965-978, 1994
- [45] PINNAVAIA T.J., BEALL G.W. *Polymer-Clay Nanocomposites*, John Wiley & Sons, 2000
- [46] GHERARDI B. Organisation multiéchelle et stabilité colloïdale de suspension d'argiles en milieu organique. Thèse, Université d'Orléans, 170p, 1998
- [47] CAILLIERE S., HENIN S. *Minéralogie des argiles*, Masson et Cie, 1963
- [48] I. TERAOKA, *Polymer Solutions, An introduction to physical properties*, Ed. Polytechnic University Brooklyn, New York, 2002
- [49] "Polymère" Microsoft® Encarta® 2007. [CD]. Microsoft Corporation.
- [50] F. MOINGEON ; Thèse de Doctorat ; option chimie ; Université Louis Pasteur Strasbourg I, 2006
- [51] D.A. TOMALIA, J. M. J. FRECHET. *Dendrimers and other Dendritic Polymers*; Wiley, New York, 2001
- [52] P.J. FLORY. *Principles of Polymer Chemistry*; Ithaca, NY: Cornell University Press, 1953
- [53] BUHLEIER, E., WEHNER, W., VÖGTLE, F., *Synthesis*, 155, 1978
- [54] TOMALIA, D. A., BAKER, H., DEWALD, J., HALL, M., KALLOS, G., MARTIN, S., ROECK, J., RYDER, J., SMITH, P., *POLYM. J.*, 17, 117, 1985
- [55] G.R. NEWKOME, Z.Q. YAO, BAKER, V.K.G. GUPTA. *J. Org. Chem.* 1985, 50, 2003.
- [56] S. JOUENNE, Thèse de Doctorat ; option chimie et physicochimie des polymères; Université Pierre et Marie Curie, 2005.
- [57] "Différents types de matières plastiques"
http://:capsciences.net/upload/differents_plastiques.

- [58] "Aucun titre de diapositive "http://www.civil.usherbrooke.Ca/cours/gci116/notes cours/5.2polymères.pp6.
- [59] M. FONTANILLE, P. VAIRON ; Polymérisation ; Techniques de l'ingénieur, Traité plastiques et composites ; (A3 040).
- [60] http://sii-technologie.ac-rouen.fr/Microtechnique/BTS_CIM/Moule_Attache_Pin/export/visu53.html
- [61] L.E. NIELSEN, R.T.LANDEL, Mechanical properties of polymer and composites. Cleveland : Marcel Dekker Inc , 325, 1994
- [62] A. VERMOGEN, Genèse des microstructures et conséquences sur les propriétés mécaniques dans les polymères semi-cristallins renforcés par des charges lamellaires. Thèse n° d'ordre : 2006-ISAL-0054, 2006
- [63] J.KARGER-KOCSIS, Microstructural aspects of fracture in polypropylene and its filled, chopped fiber and fiber mat reinforced composites, polypropylene: structure, blends and composites. London: Chapman & Hall, vol. 3, Composites, p.10-41, 1995
- [64], A.TURNER-JONES, J.M. AIZLEWOOD, D.R. BECKETT, Crystalline forms of isotactic polypropylene. Die Makromolekulare Chimie, 75, p. 134-158, 1964
- [65] B. WUNDERLICH, Macromolecular physics, vol. 1. Edited by Academic Press, New York, 450, 1973
- [66] F.J. PADDEN, H.D. KEITH, Spherulitic crystallization in polypropylene. Journal of Applied Physics, 30, p. 1479-1484, 1959
- [67] Y. LIU, C.H.L. KENNARD, R.W. TRUSS, N.J. CALOS, Characterization of stresswhitening of tensile yielded isotactic polypropylene. Polymer, 38, p. 2797-2805, 1997
- [68] H.J. LEUGERING, Einflub der Kristallstruktur und der Überstruktur auf einige Eigenschaften von polypropylene. Die Makromolekulare Chimie, 109, p. 204-216, 1967
- [69] FRANC VAN DER BURGT, crystallization of isotactic polypropylene "the influence of stereo defects", Phd, Dutch Polymer Institute, Eindhoven University of technology. 149, 2002
- [70] D.C. BASSETT, R.H. OLLEY, On the lamellar morphology of isotactic polypropylene spherulites. Polymer, 25, p. 935-943, 1984

- [71] A. KHARE, A. MITRA, S. RADHAKRISHNAN, Effect of CaCO₃ on the crystallization behaviour of polypropylene. *Journal of materials Science*, p. 5691-5695, 1996
- [72] F.J. PADDEN, H.D. KEITH, Mechanisme for lamellar branching in isotactic polypropylene. *Journal of Applied Physics*, 44, p. 1217-1223, 1973
- [73] J.VARGA, G.W. EHRENSTEIN, High temperature hedritic crystallization of the β -modification of isotactic polypropylene. *Colloïd and polymer science*, 257, p. 511- 519, 1997
- [74] R. SCHALLER, G. FANTOZZI, G. GREMAUD, Mechanical spectroscopy Q-1 with applications to materials science, trans tech Publications, 2001
- [75] L. JINGJIANG, W. XIUFEN, G. QIPENG, The β -crystalline form of wollastonite- filled polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 41, p. 2829-2835, 1990
- [76] R. POPLI, M. GLOTIN, L. MANDELKERN, Dynamic mechanical studies of and b relaxations of polypropylenes. *Journal of Polymer science, Polymer Physics*, 8, p. 1040-1042, 1984
- [77] J.I. TURNBULL, J.C. FISCHER, Rate of nucleation in condensed systems. *Journal of Chemical Physics*, 37, 71-95, 1949
- [78] Labour T., Microstructure et comportement mécanique du polypropylène chargé, Thèse de l'INSA de Lyon, N° 99ISAL0012, 1999.
- [79] J. VARGA, Crystallization, melting and supermolecular structure of isotactic polypropylene. *Polypropylene: structure, blends and composites*. London: Chapman & Hall, vol. 1, Structure and morphology, p. 212-230, 1995
- [80] T. KAWALEWSKI, A. GALESKI, Influence of chalk and its surface treatment on crystallization of filled polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 32, p. 2919-2934, 1986
- [81] K. MITSUISHI, S. UENO, S. KODAMA, H. KAWASAKI, Mechanical properties of polypropylene filled with surface-modified calcium carbonate. . *Journal of Applied Polymer Science*, 43, p. 2043-2049, 1991
- [82] F. RYBNIKAR, Interactions in the system isotactic polypropylene-calcite. *Journal of Applied Polymer Science*, 42, p. 2727-2737, 1991

- [83] M. MUCHOVA, F. LEDNICKY, investigation of heterogenous nucleation using the induction time of crystallization; theory of induction time. *Polymer*, 37, p. 3031- 3036, 1996
- [84] H.N. BECK, Heterogeneous nucleating agents for polypropylene crystallization. *Journal of Applied Polymer Science*, 11, p. 673-685. 150, 1967
- [85] M. OUEDERNI, P.J. PHILIPS. Influence of morphology on the fracture toughness of isotactic polypropylene. *Journal of Polymer science*, 33, p. 1313-1322, 1995
- [86] A.M. RILEY, C.D. PAYNTER, P.M. Mc GENTY, J.M. ADAMS. Factors affecting the impact properties of mineral filled polypropylene. *Plastics and Rubber Processing and Applications*, 14, p. 85-93, 1990
- [87] P.H.T. VOLLENBERG, D. HEIKENS, H.C.B. LADAN, Experimental determination of thermal and adhesion stress in particulate filled thermoplasts. *Polymer Composites*, 9, 6, p. 382-387, 1988
- [88] S. AHMED, F.R. JONES, A review of particulate reinforcement theories for polymer composites. *Journal of Material Science*, 25, p. 4933-4942, 1990
- [89] L.E. NIELSEN, Dynamic mechanical properties of polymers filled with agglomerates particles. *Journal of Polymer science, Polymer Physics*, 17, p. 1897-1901, 1979
- [90] G. MACHADO, E.L.G. DENAEDIN, E.J. KINAST, M.C. GONCALES, M.A. DE - LUCA, Crystalline properties and morphological changes in plastically deformed isotactic polypropylene evaluated by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. *European Polymer Journal*, 41, p. 129-138, 2005
- [91] P.H.T. VOLLENBERG, D. HEIKENS, Particle size dependence of the Young's modulus of filled polymers. 1. Preliminary experiments. *Polymer*, 30, p. 1656-1662, 1989
- [92] V.P. CHAKO, F.E. KARASZ, R.J. FARRIS, E.L. THOMAS, morphology of CaCO₃ – filled polyethylenes. *Journal of Polymer science, Polymer Physics*, 20, p. 2177- 2195, 1982
- [93] S.N. MAITI, P.K. MAHAPATRO, Essential work of fracture and J-Integral measurements for ductile polymers. *Journal of Polymer science, Polymer Physics*, 29, p. 785-793, 1991

- [94] B. PUKANSZKY, F. TUDOS, J. JANCAR, J. KOLARIK, The possible mechanisms of polymer-filler interaction in polypropylene-CaCO₃composites. *Journal of Polymer science, Polymer Physics*, 8, p. 1040-1042, 1989
- [95] T. Labour, C. Gauthier, R. Séguéla, G. Vigier, Y. Bomal, G. Orange, influence of the β crystalline phase on the mechanical properties of unfilled and CaCO₃ filled polypropylene. I. Structural and mechanical characterisation ; *Polymer* 42 p. 7127-7135. 2001
- [96] A. PETERLIN, Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene. *Journal of Materials Science*, 6, p. 49-508, 1971
- [97] H.H. KAUSCH, polymer fracture. Edited by Springer Verlag, Hamburg, 325, 1983
- [98], B.Z. JANG, D.R. UHLMANN, J.B. VAN DER SANDE, Crazing in polypropylene. *Polymer Engineering and Science*, 25, 2, p. 98-104. 151, 1985
- [99] H.G. OLF, A. PETERLIN, *Journal of Polymer science, Polymer Physics*, 12, p. 2209-2219, 1974
- [100] M. SUGIMOTO, M. ISHIKAWA, K. HATADA, Toughness of polypropylene. *Polymer*, 36, p. 3675-3682, 1995
- [101] K. FRIEDRICH, A. KARSCH, Failure processes in particulate filled polypropylene. *Journal of Material Science*, 16, p. 2167-2175, 1981
- [102] Y. LIU, R.W. TRUSS, A study of tensile yielding of isotactic polypropylene. *Journal of Polymer science, Polymer Physics*, 32, p. 2037-2047, 1994
- [103] J.M SCHULTZ, Microstructural aspects of failure in semi-cristalline polymers. *Polymer Engineering and Science*, 24, 10, p. 770-785, 1984
- [104] B. PUKANSZKY, E.FEKETE, F.TUDOS, Surface tension and mechanical properties in polyolefin composites. *Die MakromolekulareChimie, Makromolekular Symposia* (1989), 28, p. 165-186.
- [105] B. PUKANSZKY, M. VAN ES, F.H.J. MAURER, G. VOROS, Micromechanical deformations in particulate filled thermoplastics: volume strain measurements. *Journal of Material Science*, 29, p. 2350-2358, 1994

- [106] J. JANCAR, A.T. DIBENEDETTO, A. DIANSELMO, The yield strength reinforced thermoplastic composites. . Polymer Engineering and Science, 32, 18, p. 1394- 1399, 1992
- [107] P. CHAKO, F.E. KARASZ, R.J. FARRIS, Tensile properties of CaCO₃ –filled polyethylenes. Journal of Applied Polymer Science, p.28, 2177-2195, 1983
- [108] A. MENYHÁRD, P. SUBA, ZS. LÁSZLÓ, H. M. FEKETE, Á. O. MESTER, ZS. HORVÁTH, GY. VÖRÖSI, J. VARGA, J. MÓCZÓ, Direct correlation between modulus and the crystalline structure in isotactic polypropylene, eXPRESS Polymer Letters, 9, p. 308–320, 2015
- [109] A. MAKHLOUF, H. SATHA, D. FRIHI, S. GHERIB, R. SEGUELA, Optimization of the crystallinity of Polypropylene / submicronic-talc composites: The role of filler ratio and cooling rate, eXPRESS Polymer Letters, 10, 237–247, 2016
- [110] STERN C., FRICK A., WEICKERT G.: Relationship between the structure and mechanical properties of polypropylene: effects of the molecular weight and shear-induced structure. Journal of Applied Polymer Science, 103, p. 519–533, 2007
- [111] MENYHÁRD A., VARGA J., MOLNÁR G.: Comparison of different -nucleators for isotactic polypropylene, characterization by DSC and temperature-modulated DSC (TMDSC) measurements. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 83, p. 625–630, 2006
- [112] ALPAYORRAL, GUNAYANLAS, Determination of Gurson_Tvergaard_Needleman Model Parameters for Failure of a Polymeric Material, International journal of damage, 21, p. 3-25, 2012
- [113] SPRINGMANN, M. AND KUNA, M.. Identification of Material Parameters of the Gurson-Tvergaard-Needleman Model by Combined Experimental and Numerical Techniques, Computational Materials Science, 33, p. 501-509, 2005
- [114] ZAIRI, F., AOUR, B., GLOAGUEN, J.M., NAÏT-ABDELAZIZ, M. AND LEFEBVRE, J.M. , Steady Plastic Flow of a Polymer During Equal Channel Angular Extrusion Process: Experiments and Numerical Modeling, Polymer Engineering and Science, 48, p. 1015-1021, 2008

- [115] TVERGAARD V, Material failure by void coalescence in localized shear bands. *Int J Solids Struct*, 18, p. 659–672, 1982
- [116] L. FARGE, S. ANDRÉ, F. MENEAU, J. DILLET, C. CUNAT, A Common Multiscale Feature of the Deformation Mechanisms of a Semicrystalline Polymer, *Macromolecules*, 46, p. 9659–9668, 2013
- [117] WALIDAYADI, LUCIEN LAIARINANDRASANA, KACEM SAI, Anisotropic (Continuum Damage Mechanics)-based multi-mechanism model for semi-crystalline polymer, *International journal of damage*, In press DOI : 0.1177/1056789516679494, 2016
- [118] BENZERGA A , LEBLOND J-B , Ductile fracture by void growth to coalescence. In: Aref H and van der Giessen E (eds) *Advances in Applied Mechanics*. Netherlands: Elsevier, p. 169–305, 2010
- [119] BOISOT G, LAIARINANDRASANA L, BESSON J, ET al, Experimental investigations and modeling of volume change induced by void growth in polyamide 11. *International Journal of Solids and Structures* 48, p. 2642–2654, 2011
- [120] HUTCHINSON, J.M. AND U. KRIESTEN, Physical aging and enthalpy relaxation in polypropylene. *non-crystalline solids*, 172-174, p. 592-596, 1994
- [121] 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
- [122] TOMLINS, P.E. AND B.E. READ, Creep and physical ageing of polypropylene: A comparison of models. *Polymer*, 39(2), p. 355-367, 1998
- [123] STRUIK, L.C.E., On the rejuvenation of physically aged polymers by mechanical deformation. *Polymer*, 38(16), p. 4053-4057, 1997

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

[125] FARAMARZASHENAIGHASEMI, ISMAIL GHASEMI, SAMANMENBARI, MOHSEN AYAZ, ALIREZAASHORI, Optimization of mechanical properties of polypropylene/talc/graphene composites using response surface methodology, *Polymer Testing*, 63, P.283-292, 2016

[126] YUANXINZHOUA, VIJAY RANGARI , HASSAN MAHFUZA, SHAIK JEELANI , P.K. MALLICK , Experimental study on thermal and mechanical behavior of polypropylene, talc/polypropylene and polypropylene/clay nanocomposites, *Materials Science and Engineering A* , 402, P.109–117, 2005

[127] K. WANG , N. BAHLOULI , F. ADDIEGO , S. AHZI , Y. RÉMOND , D. RUCH , R. MULLER , Effect of talc content on the degradation of re-extruded polypropylene/talc composites, *Polymer Degradation and Stability*, 98, P. 1275-1286, 2013

[128] PUTTICK D.E, Ductile fracture in metals, *Philosophical magazine*, 4, p. 964-969, 1959

[129] ROGERS H.C, The tensile fracture of ductile metals, *Transactions AIME*, 218, p. 498-506, 1960

[130] BROWN L.M, EMBURY J.D, The initiation and growth of voids at second phase particles, in : *Microstructure and design of alloys*, Proc. 3rd International conference on strength of metals and alloys, Cambridge, p. 164-169, Inst. of metals, 1973

[131] F.A. MCCLINTOCK, A criterion for ductile fracture by growth of holes, *Journal of applied mechanics*, 35, p. 363-375, 1968

[132] J.R. RICE, D.M. TRACEY, on the ductile enlargement of voids in triaxial stressfields, *Journal of the mechanics and physics of solids*, 17, p. 201-217, 1969

[133] J.W. HANCOCK, A.C. MACKENZIE, On the mechanisms of ductile failure in high strength steels subjected to multi-axial stress-states, *Journal of the mechanics and physics of solids*, 24, p. 147-160, 1976

[134] J.W. HANCOCK, D.K. BROWN, On the role of strain and stress-state in ductile failure, *Journal of the mechanics and physics of solids*, 31, p. 1-24, 1983

- [135] B. BUDIANSKY, J.W. HUTCHINSON, S. SLUTSKY, Void growth and collapse in viscous solids, in : Mechanics of solids, The Rodney Hill 60th anniversary volume, ed. H.G. Hopkins and M.J. Sewell, Pergamon, p. 13-45, 1982
- [136] A.L. GURSON, Continuum theory of ductile rupture by void nucleation and growth-I. Yield criteria and flow rules for porous ductile media, Journal of engineering materials and technology, 99, p. 2-15, 1977
- [137] A.L. GURSON, Porous rigid-plastic materials containing rigid inclusions-yield function, plastic potential, and void nucleation, in : Fracture 1977, international conference of fracture, ed. D.M.R. Taplin, 2A, p. 357-364, 1977
- [138] A. NEEDLEMAN, J.R. Rice, Limits to ductility set by plastic flow localization, in : Mechanics of sheet metal forming, ed. D.P. Koistinen et al., Plenum, p. 237-267, 1978
- [139] V. TVERGAARD, Material failure by void coalescence in localized shear bands, International journal of solids and structures, 18, p. 659-672, 1982
- [140] V. TVERGAARD, A. Needleman, Analysis of the cup-cone fracture in a round tensile bar, Acta metallurgica, 32, p. 157-169, 1984
- [141] V. TVERGAARD, Influence of void nucleation on ductile shear fracture at a free surface, Journal of the mechanics and physics of solids, 30, p. 399-425, 1982
- [142] J.B. LEBLOND, G. Perrin, J. Devaux, An improved Gurson-type model for hardenable ductile metals, European journal of mechanics A./solids, 14, p. 499-527, 1995
- [143] V. TVERGAARD, Influence of voids on shear band instabilities under plane strain conditions, International journal of fracture, 17, p. 389-407, 1981
- [144] V. TVERGAARD, On localization in ductile materials containing spherical voids, International journal of fracture, 18, p. 237-252, 1982
- [145] B. TANGUY, Modélisation de l'essai Charpy par l'approche locale de la rupture. Application au cas de l'acier 16MND5 dans le domaine de la transition, Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2001

- [146] Z. ZHANG, H. HAUGE, On the Gurson micro-mechanical parameters. In Panotín, T. and Shepard, S., editors, in Fatigue and Fracture mechanics: twenty-ninth volume, p. 364-383. ASTM STP 1332, 1999
- [147] J. BESSON, D. STEGLICH, W. BROCKS, Modeling of crack growth in round bars and plane strain specimens, International journal of solids and structures, 38, p. 8259-8284, 2001
- [148] REFFAS, S. AHMED; ELMEGUENNI MOHAMED; BENGUEDIAB MOHAMED, Analysis of void growth and coalescence in porous polymer materials” Technology & Applied Science Research, 3, 213, 452-460
- [149] STRUIK, L.C.E., Physical aging in plastics and other glassy materials. Polymer Engineering and Science, 17(3), p.165-173, 1977
- [150] WITOLDBROSTOW AND R.D. Comeliussen, Failure of Plastics, New York: Hanser. 486, 1986
- [151] VITTORIA, V., Ageing effects on the transport properties of crystalline isotactic polypropylene. Polymer Communications (Guildford, England), 28(7), p.199-201, 1987
- [152] MITCHELL, G.R. AND AH. WINDLE, Measurement of molecular orientation in thermotropic liquid crystalline polymers. Polymer, 24(12), p. 1513-1520, 1983
- [153] GIROIS, S., ET AL., Weight loss mechanism in the photo oxidation of polypropylene. Polymer Degradation and Stability, 51(2), p. 133-141, 1996
- [154] MASSEY, S., D. ROY, AND A. ADNOT. Study of natural ageing of polypropylene by X-ray photoelectron spectroscopy. Ionizing Radiation and Polymers. Sep 21- 16 2002. 2003. Sainte-Adele, QUE, Canada: Elsevier.10
- [155] GIROIS, S., ET AL., Oxidation thickness profiles during photooxidation of nonphotostabilized polypropylene. Polymer Degradation and Stability, 56(2), p. 169-177, 1997
- [156] COLOM, X., ET AL., Natural and artificial aging of polypropylene-polyethylene copolymers. Journal of Applied Polymer Science, Transactions ASME, 87(10), p. 1685-1692, 2003

- [157] M.EL MAJDOUBI, Influence du vieillissement physique sur le comportement en rupture et l'écoulement plastique du polypropylène, Thèse de Doctorat, Université de Sherbrooke, Sherbrooke: p. 110, 2006
- [158] YAN LIU, COLIN H. L. KENNARD AND ROWAN W. TRUSS, AND N.J. CALOS, Characterization of stress-whitening of tensile yielded isotactic polypropylene. Elsevier Science Ltd, 38(11), p. 2797-2805, 1996
- [159] YAN LIU AND ROWAN W. TRUSS, A study of tensile yielding of isotactic polypropylene. Polymer Science, 32, p. 2037-2047, 1994
- [160] P.T.S. DIJKSTRA, D.J. VAN DIJK, AND A.J. HUETINK, a microscopy study of the transition from yielding to crazing in polypropylene. Polymer Engineering and Science, 42(1), p. 152-160, 2002
- [161] YUE, C.Y. AND W.F. MSUYA, Changes in yield in polypropylene of different morpho/ogy caused by physical ageing. Journal of Materials Science Letters, 9(8), p. 985-988, 1990
- [162] UZOMAH, T.C. AND S.C.O. UGBOLUE, TIME and temperature effects on the tensile yield properties of polypropylene. Journal of Applied Polymer Science, 65(4), p. 625-633, 1997
- [163] C.Y.YUE AND W.F.MSUYA, Changes in yield in polypropylene of different morpho/ogy caused by physical ageing. Journal of Applied Science, 9, p. 985-988, 1990
- [164] A.S. KRAUSZ AND H. EYRING, Deformation kinetics. John Willey & Sons, 1975.
- [165] YEE, A.F., ET AL., Strain and temperature accelerated relaxation in polycarbonate. Journal of Polymer Science, Part 8: Polymer Physics, 26(12), p. 2463-2483, 1988
- [166] R.J. ROLANDO, D.L.KRUEGER, AND H.W.MORRIS, Strain rate dependence of the tensile properties of polypropylene. Plastics Rubber Proc., II, p. 657-660, 1986
- [167] ROLANDO RICHARD J, KRUEGER DENNIS L., AND M.H. W, influence of temperature on the tensile properties of polypropylene. Plastics, Rubber Processing, and Applications, 10, p. 245-248, 1988

- [168] R. N. HAWARD, KRUEGER DENNIS L., AND H.W. Morris, Influence of morphology on the tensile properties of polypropylene. *Polymeric Materials Science and Engineering*, p. 657-660, 1985
- [169] A.DASARI, ET AL., Phenomenological behaviour of long and short chain polypropylenes under tension. *Materials Science and Technology*, 20, p.275-284, 2004
- [170] SCHAEEL, G.W., Study of morpho/ogy and physical properties of polypropylene films. *Journal of Applied Polymer Science*, 10(6), p. 901-915, 1966
- [171] OSWALD, H.J. AND E. TURI, Deterioration of polypropylene by oxidative degradation. *Polymer Engineering and Science L2* <http://dx.doi.org/10.1002/pen.760050312>, 5(3), p. 152-158, 1965
- [172] VERDU, J., *Vieillissement des plastiques*, ed. A.f.d. normalisation. Vol. 1, Paris. 387, 1984
- [173] THESE FERHOUM RABAH « Etude Expérimentale et Modélisation Numérique du comportement mécanique du PEHD à l'état vierge et après vieillissement thermique »