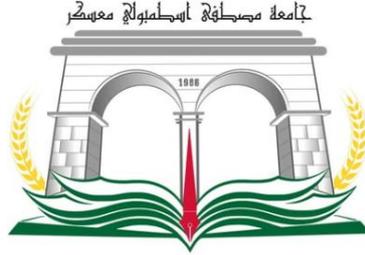


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique Et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère De L'enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique
جامعة مصطفى اسطمبولي معسكر
Université Mustapha STAMBOULI de Mascara



Faculté des Sciences et de la Technologie
Domaine : Sciences et Technologie
Département de Génie Mécanique
Filière : Génie Mécanique

**THESE DE DOCTORAT EN VUE D'OBTENTION D'UN DIPLOME DE DOCTORAT
EN SCIENCE EN GENIE MECANIQUE**

THEME

**Etude des effets des différentes charges
sur le comportement mécanique du polypropylène**

Présentée par:

- **Mr : BOUREGBA Rachid**

Soutenue le 19/06 /2025 Devant le jury composé de :

Président :	Pr. MERDJI Ali	UMS Mascara
Directeur de thèse :	Pr. BACHIR BOUIADJRA Bel Abbes	UDL Sidi Bel Abbes
Co-directeur de thèse :	Pr. BOUZIANE Mohamed Mokhtar	UMT Saida
Examineur :	Pr. GHAZI Abdelkader	UMS Mascara
Examineur :	Dr. ACHACHE Habib	UMBA Oran
Examineur :	Pr. KHELLAFI Habib	UMS Mascara

Année universitaire : 2024 / 2025

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS	I
DEDICACES	II
RESUME	III
ABSTRACT	IV
LISTE DES FIGURES	V
LISTE DES TABLEAUX	VIII
LISTE DES SYMBOLES	IX
PREAMBULE	X
INTRODUCTION GENERALE	1

CHAPITRE I : Première partie

Etude bibliographique

I.1 Introduction	3
I.2 Classification des matériaux composites	4
I.2.1 Classification suivant la forme des constituants	4
I.2.1.1 Composites à fibres	4
I.2.1.2 Composites à particules	4
I.2.2 Classification suivant la nature des constituants	5
I.2.2.1 Composites à matrice organique	5
I.2.2.2 Composites à matrice métallique	5
I.2.2.3 Composites à matrice minérale (Céramique)	5
I.2.3 Classification suivant le taux de renforcement	6
I.2.3.1 Composites de grande diffusion (GD)	6
I.2.3.2 Composites de hautes performances (HP)	6
I.3 Matrice	6
I.3.1 Polymères	7
I.3.1.1 Introduction	7
I.3.1.2 Historique	8

I.3.1.3 Données économiques sur le marché mondial des polymères	10
I.3.1.4 Classification des polymères	11
I.3.1.4.1 Classification selon la structure chimique	11
I.3.1.4.2 Classification selon l'origine	13
I.3.1.4.3 Classification selon l'architecture	13
1 Polymères linéaires	14
2 Polymères ramifiées	14
3 Polymères réticulés	14
4 Polymères dendritiques	14
I.3.1.4.4 Classification selon le comportement thermique	14
1. Polymères thermoplastiques	14
2. Polymères thermodurcissables	15
2.1 Résines polyesters insaturées	15
Propriétés principales	16
Avantages principaux	16
Inconvénients principaux	16
2.2 Résines de condensation	17
2.3 Résines phénoliques	17
Propriétés principales	17
Avantages principaux	17
Inconvénients principaux	17
2.4 Résines aminoplastes	18
2.5 Résines furaniques	18
2.6 Résines époxydes	18
Propriétés principales	18
Avantages principaux	18
Limitations principales	19
3. Elastomères	19
I.3.1.4.5 Classification selon la structure	19
I.3.1.4.6 Classification selon la stéréochimie	21

I.4 Renfort	22
I.4.1 Fibres de verre	23
I.4.1.1 Propriétés principales	24
I.4.2 Fibres de carbone	26
I.4.2.1 Propriétés principales	27
I.4.3 Fibres de polyamides aromatiques (kevlar ^R)	28
I.5.3.1 Propriétés principales	28
I.4.4 L'Argile	29
I.4.4.1 Morphologie et structure des argiles	30
I.4.4.2 Classification des argiles	32
I.4.4.3 Propriétés des argiles	34
Références bibliographiques	35

CHAPITRE I : Deuxième partie

Etat de l'art

Références bibliographiques	48
-----------------------------	----

CHAPITRE II : Effet du vieillissement thermique sur les propriétés physiques du polypropylène et ses microcomposites

II.1. Introduction	53
II.2. Matériaux et méthodes	54
II.2.1 Fabrication des microcomposites	55
II.2.2 Caractérisation des micro-composites	56
II.2.2.1 Analyse EDS	56
II.2.2.2 Analyse DSC	59
II.2.2.3 Analyse TGA	60
II.2.2.4 Analyse DMA	60
II.3. Résultats et discussion	61
II.3.1 Effets des particules minérales sur la stabilité thermique	61
II.3.2 Effets des particules minérales sur les propriétés thermiques	63
II.3.3 Analyse DMA	65
II.3.3.1 Variation du module de conservation en élongation	65

II.3.3.2 Variation du facteur d'amortissement	66
Références bibliographiques	69

CHAPITRE III : Effet du vieillissement thermique sur les propriétés mécaniques du PP et ses microcomposites PP/Talc et PP / NC

III.1 Introduction	72
III.2 Essai de traction	72
III.2.1 Déroulement des essais de traction sur les matériaux vieillis	72
III.2.2 Résultats et discussion	73
III.3 Essai de microdureté	81
III .3.1 Déroulement de l'essai de microdureté	81
III.3.2 Résultats et discussion	81
CONCLUSION GENERALE	84

REMERCIEMENTS

Louange à Allah, Seigneur des mondes qui m'a guidé à ceci et je n'y serais guidé si Allah ne m'a pas y guidé et que la bénédiction et le salut soient sur son prophète, sur sa famille et sur ses compagnons jusqu'au jour de la rétribution.

Mes plus vifs remerciements vont, en premier lieu, à mon inspirateur et directeur de thèse monsieur le professeur, **Bel Abbes Bachir Bouiadjra**, de l'université de Sidi Bel Abbes et mon collègue et frère co-encadreur professeur, **Bouziane Mohamed Mokhtar**, de l'université de Saida de m'avoir offert l'opportunité de réaliser cette thèse de doctorat, ils m'ont dirigé tout au long de ces années par leurs apprentissage, transmission d'expériences, aide et soutien précieux. Leurs disponibilités et optimismes ont permis le déroulement de cette thèse et son achèvement malgré les difficultés et obstacles rencontrés dans des circonstances favorables

Je remercie également et vivement monsieur le professeur **Elmeguenni Mohamed, Pr. Benyoucef Abdelghani** de l'université de Mascara et le **Dr. Bellali Mohamed** de l'université de Sidi Bel Abbes pour leurs aides précieuses qu'Allah accepte comme charité courante.

Je tiens à remercier chaleureusement les membres du jury: **Pr. Merdji Ali, Pr. Bel Abbes Bachir Bouiadjra, Pr. Bouziane Mohamed Mokhtar, Pr. Ghazi Abdelkader, Dr. Achache Habib et le Pr. Khellafi Habib** d'avoir accepté l'expertise de cette thèse.

Je tiens finalement à remercier tous assistants et assistantes pour leur présence honorable.

Dédicaces

*Avec tout mon amour éternel et avec l'intensité de mes émotions, je dédie cette thèse...
A la mémoire de ma mère qui m'est un soleil dont la lumière et la chaleur se propagent dans
mon âme et mon cœur, je te dédie aujourd'hui cette réussite et ce fruit de mon labeur.*

*Qu'Allah le très miséricordieux l'accepte comme une charité courante jusqu'au jour de la
récompense et t'accepte dans son éternel paradis.*

*A ma femme qui m'est une lune qui me passionne dans ma solitude, qui me soutient dans les
moments difficiles et qui me partage les sentiments agréables et désagréables.*

*A mes enfants qui me sont les étoiles dont je me distrais de leurs esquisses dans le ciel qui
traduisent mes rêves, mes ambitions que je n'arrivais pas à vivre à leurs âges, j'espère que ce
modeste travail vous rend fiers de votre père ! et qu'Allah fait la vie vous sourira.*

A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

RESUME

L'utilisation de composites en polypropylène dans divers domaines industriels s'est considérablement développée ces dernières années. Nombreuses sont les recherches qui ont été menées pour caractériser les performances du polypropylène et de ses composites. Cependant, les effets du vieillissement sur le comportement à long terme de ce thermoplastique ne sont pas bien compris.

L'objectif de cette thèse est d'analyser les conséquences de la dégradation thermique sur les propriétés thermiques et mécaniques de trois matériaux distincts : le polypropylène vierge (PP), le polypropylène vierge + talc (PP/talc) et le polypropylène vierge + noir de carbone (PP/CB) micro-composites. Les échantillons de ces matériaux ont été exposés dans une étuve à une température de 50°C pendant 7 jours. Cette température a été choisie parce que des recherches antérieures ont montré que le PP analysé perd complètement ses propriétés mécaniques et devient inutilisable à 60°C. Un ensemble de tests et d'analyses à savoir l'analyse thermogravimétrique (TGA), l'analyse calorimétrique à balayage différentiel (DSC), l'analyse mécanique dynamique (DMA) et les essais de microdureté et de traction, ont été réalisés, avant et après le vieillissement thermique. Les résultats obtenus indiquent que le renforcement du polypropylène avec des particules minérales améliore généralement ses propriétés thermiques et mécaniques. Après vieillissement, la température de dégradation du PP augmente de 3% lorsqu'il est dopé de 4% de talc. Alors que cette augmentation est de l'ordre de 0,2 % lorsque 4 % de noir de carbone est ajouté. Ces particules atténuent les effets négatifs du vieillissement thermique sur diverses propriétés, à l'exception de la micro-dureté, pour laquelle des valeurs plus élevées ont été observées pour le polypropylène pur après le vieillissement thermique.

Les résultats montrent que l'ajout de particules de talc ou de noir de carbone améliore la stabilité thermique, la cristallinité et les propriétés mécaniques du polypropylène. En outre, cet ajout réduit les effets négatifs du vieillissement thermique sur les propriétés mécaniques et thermiques du PP. La baisse du module de conservation après vieillissement est de l'ordre de 14% pour le polypropylène pur, 11% pour le composite PP/CB et de 8 % pour le composite PP/talc.

Mots clés : Polypropylène; polypropylène / composites; talc ; noir de carbone ; propriétés thermiques ; propriétés mécaniques ; vieillissement thermique.

ABSTRACT

The use of polypropylene composites in various industrial fields has expanded considerably in recent years. A number of researches have been carried out to characterize the performance of polypropylene and its composites. However, the effects of ageing on the long-term behaviour of this thermoplastic are not well understood.

The purpose of this thesis is to analyse the consequences of thermal degradation on the thermal and mechanical properties of three distinct materials: virgin Polypropylene (PP), virgin Polypropylene + talc (PP/talc), and virgin Polypropylene +Carbon Black (PP/CB) micro-composites. Specimens of these materials underwent exposure in an oven at a temperature of 50°C for 7 days. This temperature was chosen because previous research has shown that the PP analyzed completely loses its mechanical properties and would be unusable at 60°C.

A comprehensive set of tests and analyses, including Thermo-gravimetric Analysis (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC) analysis, Tensile, Dynamic Mechanical Analysis (DMA), and micro- hardness tests, were conducted both before and after thermal ageing. The obtained results indicate that reinforcing polypropylene with mineral particles generally enhances its thermal and mechanical properties. After ageing, the degradation temperature of PP increases by 3% when 4% talc is added, whereas this increase is of the order of 0.2% when 4% carbon black is added. These particles mitigate the adverse effects of thermal ageing on various properties, with the exception of micro-hardness, where higher values were observed for pure polypropylene after thermal ageing. The results show that the addition of talc or carbon black particles improves polypropylene's thermal stability, crystallinity and mechanical properties. In addition, this addition reduces the negative effects of thermal ageing on the mechanical and thermal properties of PP. The drop in storage modulus after ageing, ageing is of the order of 14% for pure polypropylene, 11% for PP/CB composite and 8% for PP/talc composite.

Keywords: Polypropylene; polypropylene / composites; talc; carbon black; thermal properties; thermal ageing.

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Figure I.1 Formules chimiques du propène et du polypropylène	08
Figure I.2 Marché international des polymères entre 2020 et 2029	10
Figure I.3 Consommation internationale des polymères par régions en 2021	11
Figure I.4 a. Homopolymère, b. Copolymère statistique, c. Copolymère alterné, d. Copolymère séquencé	12
Figure I.5 Topologie des copolymères	12
Figure I.6 Classification des architectures macromoléculaires	13
Figure I.7 Schéma des chaînes macromoléculaires dans un polymère amorphe	20
Figure I.8 Structure sphérolitique d'un polymère semi-cristallin	20
Figure I.9 Types de stéréo-isomères	21
Figure I.10 Structure en anneaux de la cristobalite (association des tétraèdres en anneaux)	23
Figure I.11 Esquisse à deux dimensions de la silice amorphe	23
Figure I.12 Structure en anneaux de la cristobalite modèle proposé par Zachariassen	23
Figure I.13 Courbe de traction de différentes fibres de renfort	25
Figure I.14 Structure cristallographique du graphite	27
Figure I.15 Coupe transversale de la fibre de carbone	27
Figure I.16 Motifs structuraux caractéristiques des polyamides aromatiques	28
Figure I.17 Organisation multi-échelles des argiles	30
Figure I.18 Structure cristallographique du feuillet de la montmorillonite	31
Figure I.19 Eléments structuraux des feuillets d'argile	31

CHAPITRE II

Figure II.1.a Elaboration des microcomposites	55
Figure II.1.b Echantillons de micro-composites	55
Figure II.2 Spectromètre S2-PUMA Bruker	56
Figure II.3 Spectre des composants chimiques du PP pur	56
Figure II.4 Spectre des composants chimiques du composite PP / talc	57
Figure II.5 Spectre des composants chimiques du composite PP/ CB	57
Figure II.6 Analyseur DSC 131 evo	58
Figure II.7 Analyseur ATG LABSYS evo	59
Figure II.8 Analyseur METRAVIB DMA 50	60
Figure II.9 Courbes TG du PP pur, PP/talc et PP/CB non vieillis	61
Figure II.10 Courbes TG du PP pur, PP/talc et PP/CB vieillis	62
Figure II.11 Courbes DSC pour les trois matériaux avant vieillissement: chauffage vs. refroidissement	63
Figure II.12 Courbes DSC pour les trois matériaux après vieillissement: chauffage vs. refroidissement	64
Figure II.13 Module de conservation en fonction de la température pour matériaux non vieillis	65
Figure II.14 Module de conservation en fonction de la température pour matériaux vieillis	66
Figure II.15 Facteur d'amortissement vs. température pour matériaux non vieillis	67
Figure II.16 Facteur d'amortissement vs. température pour matériaux vieillis	67

CHAPITRE III

Figure III.1	Machine de traction Zwick- Roller	72
Figure III.2	Géométrie de l'éprouvette de l'essai de traction	72
Figure III.3	Courbes Force - allongement pour les trois matériaux non vieillis	73
Figure III.4	Courbes Force - allongement pour les trois matériaux vieillis à 35°, 1j	74
Figure III.5	Courbes Force - allongement pour les trois matériaux vieillis à 35°, 3j	75
Figure III.6	Courbes Force - allongement pour les trois matériaux vieillis à 35°, 7j	75
Figure III.7	Courbes Force - allongement pour les trois matériaux vieillis à 40°, 1j	76
Figure III.8	Courbes Force - allongement pour les trois matériaux vieillis à 40°, 3j	77
Figure III.9	Courbes Force - allongement pour les trois matériaux vieillis à 40°, 7j	77
Figure III.10	Courbes Force - allongement pour les trois matériaux vieillis à 50°, 1j	78
Figure III.11	Courbes Force - allongement pour les trois matériaux vieillis à 50°, 3j	79
Figure III.12	Courbes Force - allongement pour les trois matériaux vieillis à 50°, 7j	79
Figure III.13	Microduromètre FM-ARS9000	80
Figure III.14	Distribution de la microdureté pour les trois matériaux non vieillis	81
Figure III.15	Distribution de la micro-dureté pour les trois matériaux vieillis à 50°, 7j	82

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Tableau I.1	Température d'utilisation des composites de différentes matrices	06
Tableau I.2	Chronologie de l'évolution des matières plastiques	08
Tableau I.3	Propriétés principales du polypropylène et polyamide	15
Tableau I.4	Propriétés principales des polyesters insaturés rigides	16
Tableau I.5	Propriétés principales des résines phénoliques	17
Tableau I.6	Propriétés principales des résines époxydes	18
Tableau I.7	Comparaison des caractéristiques géométriques de différents renforts micrométriques et nanométriques	22
Tableau I.8	Composition chimique des verres de type D, E, R et S53	24
Tableau I.9	Propriétés mécaniques et physiques des fibres de verre (filaments vierges)	25
Tableau I.10	Propriétés mécaniques et physiques des fibres de carbone (vierges)	28
Tableau I.11	Propriétés mécaniques et physiques des fibres de kevlar ^R	29
Tableau I.12	Classification des minéraux argileux	33

CHAPITRE II

Tableau II.1	Résultats d'analyse TGA pour matériaux non-vieillis vs. matériaux vieillis	61
Tableau II.2	Résultats d'analyse DSC pour matériaux non vieillis vs matériaux vieillis	63

CHAPITRE III

Tableau III.1	Valeurs moyennes de la microdureté pour matériaux non-vieillis vs. matériaux vieillis	81
----------------------	---	----

LISTE DES SYMBOLES

\emptyset	μm	Diamètre du filament
ρ	g.cm^{-3}	Masse volumique
E	GPa	Module de Young
G	GPa	Module de cisaillement
σ_r	GPa	Contrainte de rupture en traction
ν		Coefficient de Poisson
A	%	Allongement à la rupture
α	$^{\circ}\text{C}^{-1}$	Coefficient de dilatation thermique
λ	$\text{W/m.}^{\circ}\text{C}$	Conductivité thermique à 20 °C
C	$\text{J/Kg}^{\circ}\text{C}$	Capacité thermique massique
T°	max °C	Température maximale
PP		Polypropylène
PE		Polyéthylène
CB / NC		Noir de carbone
EDS / SDE		Spectroscopie de Rayons X à Energie Dispersive
DSC /CSD		Calorimétrie à balayage différentiel
ATG / TGA		Analyse Thermogravimétrique
DMA / ADM		Analyse Mécanique Dynamique
T_m		Température de fusion
T_c		Température de cristallisation
ΔH (J/g)		Variation d'enthalpie
X_c		Indice de cristallinité
E'	Pa	Module de conservation en élongation
E''		Module de dissipation d'amortissement
Tang(δ)		Facteur d'amortissement
Hv	MPa	Dureté Vickers

PREAMBULE

Bachelard dit que les sciences ont des âges différents qui peuvent être déterminés par la technique de leurs moyens de mesure, et que nous ne parlons pas de premières connaissances mais de premières erreurs. Cette attitude franche à l'égard du développement des sciences, qui met l'accent sur la relativité des connaissances scientifiques, renforce la conviction que l'homme est passé d'une connaissance naïve fondée sur la sensation et la perception à un esprit scientifique soucieux de quantifier les phénomènes.

Si l'on prend l'exemple de la science des matériaux, celle-ci, comme le reste des sciences, a traversé de nombreuses époques, de l'âge de la connaissance naïve à l'âge de l'esprit scientifique et de l'intelligence artificielle.

Dans ce domaine scientifique et dans la première période de l'histoire de l'humanité, l'homme a utilisé des matériaux, notamment le fer, le bronze, l'argile, la céramique...etc., dans leurs états tels qu'ils se trouvaient dans la nature et avec leurs propriétés intrinsèques. Au fil du temps, l'idée des alliages est apparue, comme le mentionne le Saint Coran et Dhoul Qarnain, qui a utilisé l'alliage de fer et de cuivre, qui s'est avéré par la suite avoir une bonne résistance à la rouille et à l'eau salée. Quant à l'argile, elle a été le premier élément constitutif de l'émergence des composites naturels, lorsque les artisans de l'Égypte ancienne lui ont ajouté de la paille courte, elle s'est ainsi caractérisée par des propriétés thermiques et mécaniques distinctives.

Quant à l'ère de l'esprit scientifique, l'homme a commencé à s'intéresser à la quantification des phénomènes et aux calculs dans sa vie pour les appliquer à ses constructions et à ses outils jusqu'à des âges avancés où il a atteint la connaissance des propriétés des matériaux avec une précision telle qu'aucune construction ou bâtiment ne peut se passer de ces propriétés dans les calculs, et il est resté dans cet état jusqu'à ce qu'il ait l'idée de partir des calculs et des résultats à atteindre pour déterminer et estimer les propriétés qui doivent être incluses dans les matériaux qui entrent dans les produits ou les constructions en général, et la théorie des stratifiés dans les matériaux composites en est la preuve.

Aujourd'hui, avec le développement des moyens de production et de mesure, la micro et nano-technologies connaissent un développement rapide et spectaculaire. Basée sur la curiosité qui est un élément de l'esprit scientifique, cette recherche se concentrera sur les matériaux micro-composites, dont les propriétés continuent d'impressionner les technologues et deviennent importantes et compétitives dans divers domaines industriels.

INTRODUCTION GENERALE

Le développement des technologies modernes exige que l'on utilise des matériaux présentant des propriétés mécaniques, thermiques et de façon générale physiques élevées spécifiques à leur emploi, mais dont les masses volumiques faibles, la résistance aux contraintes environnementales particulièrement dont le vieillissement règne, et le prix de revient moindre soient présents. L'objectif est notamment d'assurer une dualité de masse des produits réduite et propriétés élevées. Les matériaux composites sont des matériaux qui répondent aux exigences précédentes. En raison de leur faible densité, grande résistance, rigidité importante et de leur excellente durabilité, les matériaux composites ont d'abord été utilisés dans de nombreuses composantes structurales, notamment dans les domaines de l'aéronautique, la navigation, l'automobile...etc. De nos jours, la diminution de leurs coûts de production permet l'utilisation de ces matériaux dans des secteurs de plus en plus variés (biomédical, agroalimentaire, cosmétique, électroménager, construction, etc.).

Parmi les matériaux composites les plus utilisés, on notera les matériaux polymères chargés. Ces derniers se distinguent des autres matériaux comme les métaux, les céramiques et les polymères de base par le fait qu'ils sont constitués d'une matrice polymère et d'un renfort sous forme de microcharges ou parfois de nanocharges.

Matrice et renfort deux phases distinctes mécaniquement. On peut par conséquent modifier les propriétés de ces matériaux en variant les proportions de leurs constituants ou les propriétés des constituants eux-mêmes. Ces ajustements permettent donc d'atteindre les propriétés souhaitées pour répondre à des applications bien identifiées.

A l'instar des matériaux composites, De nombreux chercheurs se sont intéressés à l'étude des matériaux polymères chargés. Ce dopage améliore le comportement de ces matériaux dans des environnements favorables ou contraignants tel que le vieillissement thermique, Ainsi, il est intéressant d'estimer les propriétés mécaniques et thermiques des matériaux en question. Cette estimation nécessite d'effectuer des essais et analyses en laboratoire.

Dans le même contexte, de nombreux travaux ont été effectués pour caractériser le polypropylène chargé de carbonate de calcium, de fibre de verre ou d'élastomères, contrairement au polypropylène chargé de talc ou de noir de carbone pour lequel les recherches restent plus limitées. L'un des enjeux actuels est de pouvoir connaître le comportement du PP chargé vis-à-vis le vieillissement thermique.

Ce polyoléfine thermoplastique devient de plus en plus apprécié dans l'industrie avec un rapport qualité / prix plus lucratif. Il est synthétisé par la polymérisation du propène extra pur recyclé à partir de gaz produits dans des unités de fabrication d'oléfines et des raffineries de pétrole. Le polypropylène se caractérise par une isolation électrique et une capacité anti-humidité très importantes, il présente une

bonne cohabitation avec les renforts. Sa faiblesse réside dans sa dureté et température de fonctionnement faibles. Les chercheurs ont procédé à son renforcement pour améliorer ses propriétés telles que, la formabilité, la flexibilité, la fabricabilité, la rigidité, la dureté, les températures de cristallisation et de fusion, la résistance à l'inflammabilité et à la chaleur, la résistance aux chocs, la résistance au froid et à d'autres conditions atmosphériques ...etc.

Dans cette perspective, notre travail consiste à caractériser des éprouvettes en PP, PP+ Talc et PP + Noir de carbone vieilles et non vieilles.

Le talc a un effet positif sur les propriétés du PP notamment son orientation macromoléculaire, en plus, il lui confère plus de rigidité et de stabilité thermique lui permettant l'emploi dans des pièces automobiles, des applications domestiques et des appareils ménagers. 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.

Le noir de carbone a un effet aussi bénéfique que celui du talc lorsque ses particules sont dispersées dans la matrice polymère, elles aident à augmenter la rigidité, la résistance à la traction, ainsi que la résistance à l'impact du matériau ce qui favorise son utilité dans des applications où une résistance accrue est nécessaire, par exemple pour les composants automobiles.

Le déroulement de ce travail se décompose en quatre parties principales. Après une brève introduction, le premier chapitre est structuré en deux parties, la première présente une synthèse bibliographique concernant les matériaux composites et polymères. Dans La deuxième partie nous présentons un état de l'art sur les recherches qui ont abordé le vieillissement thermique et les polymères chargés.

Dans la troisième partie nous avons étudié expérimentalement les propriétés physiques du PP pur, des microcomposites PP+talc et PP + noir de carbone. Différents essais ont été réalisés a savoir: analyse mécanique dynamique (DMA) ainsi que les analyses thermogravimétrique (ATG), la calorimétrie différentielle par balayage (DSC) et la spectrométrie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS). Nous avons particulièrement étudié l'effet du vieillissement thermique sur les propriétés physiques des microcomposites cités ci-dessus.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude expérimentale de l'effet du vieillissement thermique sur les propriétés mécaniques du PP pur et des microcomposites PP+talc, PP + noir de carbone par les essais de traction et microdureté.

Enfin, une conclusion permettra de proposer une synthèse des principaux résultats obtenus et d'envisager les perspectives découlant de cette étude.

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1 Introduction

Un matériau composite, comme l'indique la dénomination, peut être défini comme un mélange hétérogène de deux ou plusieurs phases homogènes liées entre elles, ces dernières, dans le cas où elles ne permettent pas le discernement entre elles, offrent au composite résultant la propriété d'homogénéité. Anthony Kelly [1], un matériau composite résulte conventionnellement d'une matrice continue renforcée par des fibres ou particules dites renforts, ces renforts résistants noyés dans la dite matrice qui les maintient en place et assure la cohésion de l'ensemble donnent naissance d'une structure qui allie à la fois rigidité, résistance mécanique, ténacité élevée et une grande légèreté ; des caractéristiques qu'aucun matériau simple n'en est doté ont permis aux matériaux composites de révolutionner certains domaines tels ceux liés au transport maritime, aérien, spatial, filaire, agroalimentaire, médical, bâtiment et travaux publics, ...etc.

Quant à un matériau micro-composite, il est défini comme un composite dont l'une des phases composante présente au moins une dimension de l'ordre du micromètre. La notion de microcomposite est suscitée dans plusieurs recherches dont on cite à titre d'exemple, le travail de M.S. Huda et al. [2] qui évalue l'effet de l'ajout de talc traité au silane et non traité en tant que charge sur les propriétés mécaniques et physicomécaniques des composites hybrides poly(acide lactique) (PLA)/fibres de cellulose de journaux recyclés (RNCF)/talc. À cette fin, il a été pris 10 % en poids d'un talc avec et sans traitement au silane puis a été incorporé dans des composites PLA/RNCF (60 % en poids/30 % en poids) qui ont été traités par la suite dans un système de micro-composition et de moulage. Dans le même contexte, La modification des polymères de base à l'aide de charges a suscité une grande attention de la part des scientifiques dans les domaines industriels ou académiques depuis longtemps parce que les matériaux composites microstructurés qui en résultent, c'est-à-dire des hybrides contenant une matrice polymère et une charge inorganique immergée peuvent être à la fois personnalisés afin de posséder des propriétés mécaniques spécifiques et réalisés avec un coût de production réduit O. Kukackova et al. [3].

Par analogie, un nanocomposite au sens étymologique du terme est défini comme un composite dont l'une des phases a au moins une dimension de l'ordre du nanomètre. La notion de nanocomposite est évoquée par M. Yousfi et al. [4] qui définissent les matériaux nanocomposites de la façon suivante :

Traditionnellement, les matériaux polymères dopés de composés inorganiques synthétiques ou naturels améliorent leurs propriétés et réduisent leurs coûts. L'utilisation de charges de dimensions

réduites de l'ordre du nanomètre permet de concevoir et de créer de nouveaux matériaux appelés nanocomposites avec des améliorations des propriétés physiques sans précédent telles que la résistance mécanique, le module d'élasticité et la barrière de résistance au feu, et ce avec une faible quantité de nanoparticules nettement inférieure à 5 % en poids.

Dans ce qui suit, On cite une brève revue et des concepts généraux sur les matériaux composites.

I.2 Classification des matériaux composites

Les composites peuvent être classés suivant la forme, la nature des composants ou bien suivant le taux de renforcement [5].

I.2.1 Classification suivant la forme des constituants

En fonction de la forme des constituants, les matériaux composites sont classés en deux grandes classes :

Les matériaux composites à particules et les matériaux composites à fibres.

I.2.1.1 Composites à fibres

Les fibres les plus répandues peuvent se trouver soit sous forme de fibres continues, soit de fibres discontinues: fibres coupées et fibres courtes. L'arrangement des fibres et leurs orientations régissent les propriétés mécaniques des composites et permettent l'obtention des matériaux allant de matériaux fortement anisotropes à ceux isotropes à volonté suivant le cahier des charges imposées.

I.2.1.2 Composites à particules

Ce sont des particules, contrairement aux fibres, n'ayant pas de dimensions privilégiées, utilisées généralement pour améliorer certaines propriétés des matériaux ou des matrices, comme la rigidité, la tenue à la température, la résistance à l'abrasion, la diminution du retrait, etc. dans de nombreux cas, les particules sont simplement utilisées comme charges pour réduire le cout du matériau, sans en diminuer les caractéristiques.

Le choix de l'association matrice-particule dépend des propriétés souhaitées. par exemple, des inclusions de plomb dans des alliages de cuivre augmenteront leur facilité d'usinage. Egalement, des particules d'élastomères peuvent être incorporées dans des matrices polymères fragiles, de manière à améliorer leurs propriétés à la rupture et au choc par diminution de la sensibilité à la fissuration.

I.2.2 Classification suivant la nature des constituants

Selon la nature de la matrice, les matériaux composites sont classés en composites à matrices organiques, à matrices métalliques ou à matrices minérales.

Divers renforts sont associés à ces matrices. Seuls certains couples d'associations ont actuellement un usage industriel, d'autres font l'objet d'un développement dans les laboratoires de recherche. Parmi ces couples, on cite:

I.2.2.1 Composites à matrice organique

Renforcée par:

- Des fibres minérales: verre.
- Des fibres organiques: kevlar, polyamides, carbone, noir de carbone ...etc.
- Des fibres métalliques: bore, aluminium, etc.
- Des charges minérales : argile, talc, ...etc.

I.2.2.2 Composites à matrice métallique

Renforcée par:

- Des fibres minérales: carbone, carbure de silicium (SiC).
- Des fibres métalliques : bore.
- Des fibres métallo-minérales: fibres de bore revêtues de carbure de silicium (BorSiC).

I.2.2.3 Composites à matrice minérale (Céramique)

Renforcée par:

- Des fibres métalliques: bore.
 - Des particules métalliques: cermets.
 - Des particules minérales: carbures, nitrures, ...etc.

Les matériaux composites à matrice organique ne peuvent être utilisés que dans des domaines de températures appropriées comme l'illustre le tableau suivant:

Matériau	Température d'utilisation
Composite à matrice organique	200 à 300°C
Composite à matrice métallique ou minérale	Jusqu'à 600°C
Composite à matrice céramique	Jusqu'à 1000°C

Tableau I.1 : Température d'utilisation des composites de différents matrices [6].

I.2.3 Classification suivant le taux de renforcement

En fonction du taux de renforcement dans la matrice, les matériaux composites sont classés en deux types:

I.2.3.1 Composites de grande diffusion (GD)

Ils sont les plus répandus, ils proviennent essentiellement du couple fibre de verre E / résine polyester ou verre E / Technopolymères, avec un taux de renforcement voisin de 30% (en masse). Ils présentent actuellement les plus gros volumes d'emploi avec un bon compromis performances / coût voisin des métaux [5].

I.2.3.2 Composites de hautes performances (HP)

Encore peu développés, issus surtout des associations de fibres longues de verre R, carbone, ou aramide avec des résines époxydes, et des taux élevés de renfort supérieurs à 50%. Leurs propriétés mécaniques, en particulier la résistance mécanique, sont nettement supérieures à celles des matériaux conventionnels, aux dépens toutefois d'un coût élevé. L'emploi de composites HP permet de retenir des faibles coefficients de sécurité (par exemple, de l'ordre de 1.5 et moins pour des structures aéronautiques et spatiales) puisqu'on limite l'empirisme, alors que ceux utilisés pour des structures en composites GD sont beaucoup plus importants (6 et plus pour des cuves ou des bateaux) [5].

I.3 Matrice

Les matrices utilisées dans les matériaux composites sont pour but de transmettre, dans le cas des composites à fibres les sollicitations mécaniques extérieures aux renforts et protéger ces derniers vis-à-vis de l'environnement extérieur. Par conséquent elles doivent avoir une bonne compatibilité avec les renforts, ainsi qu'une certaine déformabilité et une masse volumique faible.

En vertu de ce qui a précédé, les matrices utilisées sont, fréquemment, des polymères, souvent, dopés par des agents à effet pour, à titre d'exemple, le démoulage, la résistance aux ultraviolets et au

retrait, etc. Les polymères se réfèrent à deux catégories principales: les polymères thermoplastiques et les polymères thermodurcissables qui diffèrent largement des premiers, suite à la polymérisation des seconds qui est obtenue au cours de leur mise en forme définitive, ainsi que leur très haute résistance thermique.

Du fait de ces propriétés importantes, les polymères thermodurcissables sont largement utilisés, dans l'élaboration des matériaux composites.

Quant aux polymères thermoplastiques, ils ont, en général, une bonne élasticité ainsi qu'une résistance à l'impact nettement plus élevée, car la résilience de ceux-ci peut atteindre des valeurs proches de celles des alliages d'aluminium, en outre, ils sont récupérables et facilement recyclables. En plus, ils sont caractérisés par leur viscosité très élevée à l'état fondu et leur résistance à la température plus faible.

Les polymères thermoplastiques sont, généralement, employés avec des agents de renforts constitués de fibres courtes et mis en forme par injection, mais des techniques spéciales permettent, actuellement, de mettre en forme des thermoplastique renforcés par des fibres longues en employant des techniques de formage de plaques proches de celles utilisées en métallurgie.

I.3.1 Polymères

I.3.1.1 Introduction

Nous vivons dans l'âge des polymères. Plastiques, fibres, élastomères, revêtements, adhésifs, caoutchouc, protéine, cellulose, ce sont des termes courants dans notre vocabulaire moderne, et font tous partie du monde fascinant de la chimie des polymères. Des exemples innombrables de polymères synthétiques peuvent être cités, certains sont à usage courant, d'autres sont spécialisés ou rares : les fibres textiles de polyester et de nylon ; les fibres de polyamide à haute résistance pour les gilets pare-balles légers ; le plastique polyéthylène pour les bouteilles de lait, le plastique polyuréthane pour un cœur artificiel ; le caoutchouc pour les pneus automobiles ; les élastomères de phosphazène fluoré qui restent flexibles dans les environnements froids. Quel que soit l'exemple ou l'application choisi à des fins d'illustration, le compte tenu est que les polymères , pour des raisons de propriétés uniques ou d'économie, ou les deux, sont utilisés parce qu'ils assurent mieux la tâche que d'autres matériaux disponibles.

Dans cette optique et avant de parler plus des polymères, il est utile de les définir ; cette dénomination au sens étymologique du terme est définie comme plusieurs parties, elle vient du terme « polus meros » qui remonte à la civilisation Grecque quant au sens technique, Un polymère est une longue molécule - macromolécule - formée de l'enchaînement covalent d'un très grand

nombre d'unités de répétition qui dérivent d'un ou de plusieurs monomères. Dans la littérature, ce nombre caractérise la longueur de la chaîne polymérique ou bien le degré de polymérisation [7].

Étant donné que la plupart des polymères synthétiques ont un poids moléculaire compris entre un millier et plusieurs millions d'unités de masse atomique, il est manifestement impossible d'essayer d'écrire une structure de polymère définitive. Pour cela, on écrit l'unité structurale du polymère entre crochets ou parenthèses suivie de l'indice n afin d'accentuer la répétition (Figure I.1) [8].

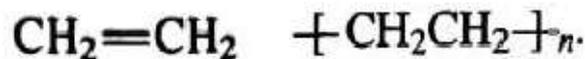


Figure I.1: Formules chimiques du propène et du polypropylène

I.3.1.2 Historique

Dans le tableau I.2 sont citées quelques dates importantes de découvertes qui marquent la progression du secteur des polymères, ce dernier qui en pleine expansion et de développement.

Date	invention	Historique
1736	Caoutchouc	Le caoutchouc a été découvert par le naturaliste Français Charles Marie de la Condamine, en mission au Pérou.
1833	Nitrate de Cellulose	Obtenu par T.J. Pelouse et H. Braconnot, première application industrielle, le coton-poudre, par l'Allemand C.F.Schoenbein, 1847
1839	Vulcanisation	Cette technique qui stabilise les propriétés du caoutchouc et le rend utilisable a été inventée par l'Américain Charles Goodyear.
1860	Caoutchoucs artificiels	Isolation de l'isoprène par l'anglais Charles G. Williams premiers succès: G. Bouchardt –France- 1880 et Tilden, 1884.
1869	Acétate de Cellulose	Obtention par J. Schutzenberger, brevet de fabrication industrielle : Charles Cross et Edward J. Bevan, 1884.
1870	Celluloïd	Inventé par les frères Hyatt pour fabriquer les boules de billard en mélangeant à chaud un plastifiant le camphre et une substance végétale macromoléculaire, la nitrocellulose.
1891	Rayonne	En 1891, C. Cross obtient le brevet de fabrication de la xanthate de cellulose, matière de base de la rayonne
1908	Cellophane	Inventée en 1908(marque déposée en 1912) par J.E. Branderberger qui régénère la xanthate de cellulose pour fabriquer non plus des fibres mais un film transparent la cellophane.
1909	Bakélite	Première matière plastique synthétique breveté par le Belge (installé aux USA) Baekeland. Ce phénoplaste conserve aujourd'hui un intérêt à cause de sa bonne tenue à la chaleur et au feu.
1913	PVC	En 1913, le professeur allemand Klatte brevète la polymérisation d'un gaz, le chlorure de vinyle. La fabrication industrielle démarre en 1931 (IG Farben). Le

		PVC connaît de multiples utilisations. Semelles, fibres (Rhovyl), bouteilles...etc. Proche parent : le poly acétate de vinyle (microsillons).
1922	Polymères	la structure particulière des polymères, constitués de chaînes très longues de milliers voire de centaines de milliers d'atomes. Ces chaînes pouvant être ramifiées ou liées entre elles fut mise en évidence par le chimiste Allemand Hermann Staudinger (prix Nobel de chimie 1953). En 1980 le Norvégien John Ugelstad, de l'université Trondheim (Oscar 1986 du livre mondial des inventions), a inventé un procédé de fabrication de polymères à particules de taille unique d'un grand intérêt scientifique notamment en médecine.
1924	Plexiglas	En 1924, Barker et Skinner obtiennent un verre organique, le poly méthacrylate de méthyle, commercialisé en 1934 par Rohm sous le nom de plexiglas, les verres organiques de lunettes appartiennent de la même famille.
1933	Polystyrène	Mis au point par l'Allemand Wuff, une famille de polymères styréniques suit, dont le polystyrène expansé inventé par BASF en 1951.
1935	Polyamides (Nylon, Kevlar)	En 1935, W.H. Carothers met au point chez Du Pont Nemours (USA) les premières fibres polyamides, il brevète le polyamide 6-6 ou Nylon en 1937. En 1965 Stéphanie Kwolek de chez Du Pont de Nemours, crée le Kevlar, un descendant de la bakélite et du Nylon, un des derniers polyamides de Du Pont de Nemours est le Kapton. Les polyamides sont surtout connus comme fibres mais ce sont aussi d'excellents plastiques techniques. Les derniers créés, Dinyl et Pebax sont Français.
1937	Polyuréthanes	Inventés par Otto Bayer. Formes et usages variés.
1938	Téflon	Connu sous le nom de Téflon en France, le polymère de tétrafluoréthylène a été découvert par Roy J. Plunkett ingénieur chez Du Pont de Nemours (USA). La possibilité d'incruster du téflon sur un métal a été inventé par Marc Grégoire en 1954 (application poêles Téfal.
1938	Polyesters	Premières synthèses en 1901 (Smith), premières applications en 1927 : peintures glycérophthaliques (Kienle). Premiers polyesters thermodurcissables (Ellis, 1938). Renforcement par fibre de verre (U.S. Rubber, 1942). Il s'agit là de polyesters insaturés dont les variétés son innombrables. A la famille des polyesters linéaires thermoplastique appartient le PET obtenu par les anglais Dickson et Whinfield en 1940 et commercialisé en 1946 sous le nom de fibre Dacron.
1939	Polyéthylènes	Premières gammes de polyéthylènes basse densité (PED) obtenus par Fawcett et Gobson pour IC (GB) en 1935. Fabrication industrielle en 1939 servit notamment à la construction de radars qui permirent la victoire de l'Angleterre sur la Luftwaffe en 1940. Excellent isolant. Polyéthylène haute densité (PEHD) obtenu par l'Allemand Karl Ziegler (Prix Nobel 1963) en 1953. En 1985, DSM (Hollande) et Allied (USA) ont présenté une fibre de polyéthylène 30 fois plus résistante que les meilleurs aciers à poids égal.
1954	Polypropylène	Polymérisation du polypropylène mise en point par l'Italien Natta en 1954
1981	PEba	Une famille nouvelle de matières synthétiques créées par Gérard Deleens (ATOCHEM), intermédiaire entre les élastomères (Caoutchouc) et les plastiques.

Tableau I.2 : Chronologie de l'évolution des matières plastiques [9]

I.3.1.3 Données économiques sur le marché mondial des polymères

L'étude économique des polymères du point de vue consommation peut se faire on s'articulant soit sur leurs types (PE, PP, PVC, PS, ABS, PET, PMMA), soit sur leurs utilisations (emballage, construction, biens de consommation, automobile, électronique, textiles, médical et pharmaceutique), soit sur les régions consommatrices (Amérique du Nord, Asie Pacifique, Europe, Amérique du Sud, Moyen-Orient et en Afrique). Dans cette optique, on donne les statistiques suivantes d'après l'analyse du marché mondial des polymères réalisée par Exactitude Consultancy – Société d'études de marché et de services de conseil – et publié le : Avril 2023.

Les États-Unis, la Chine, l'Inde et l'Allemagne, entre autres, sont à la tête de l'industrie des matières plastiques. Parmi les autres pays émergents, le Brésil, la Chine, l'Afrique du Sud et l'Argentine disposent d'un potentiel de développement considérable pour l'industrie des matières plastiques. L'activité économique croissante dans ces pays émergents, telle qu'une industrialisation et une urbanisation rapides, alimente le besoin de ces polymères. Les secteurs de l'automobile, du bâtiment, de l'emballage, des biens de consommation ainsi que des secteurs médical et pharmaceutique sont tous en croissance rapide dans ces pays.

Le marché mondial des matières plastiques devrait croître à un TCAC de 6.4 % entre 2021 et 2029 et il devrait atteindre une masse monétaire plus de 737.8 milliards de dollars d'ici 2029 et cela avec la domination de région de l'Asie pacifique avec un tau de 46% Fig., contre 477.91 milliards de dollars en 2021 en s'appuyant sur une période historique s'étalant de 2018 jusqu'à 2020 (Figure I.2).

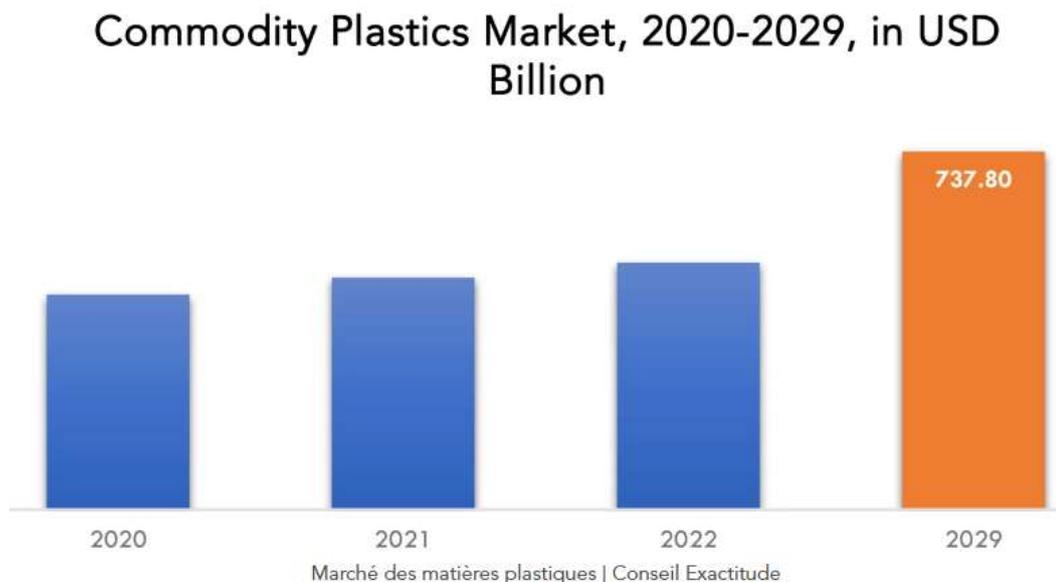


Figure I.2: Marché international des polymères entre 2020 et 2029

Commodity Plastics Market, by Region, 2021

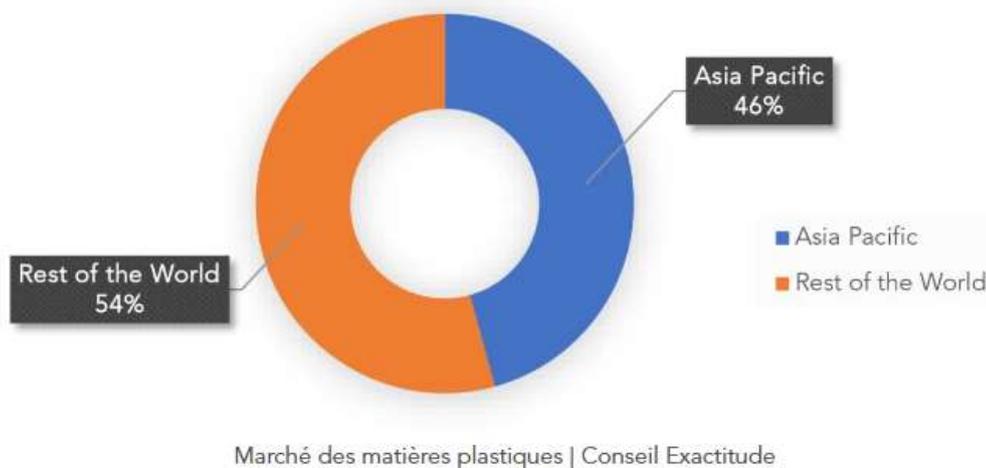


Figure I.3 : Consommation internationale des polymères par régions en 2021

La demande croissante de l'industrie de l'emballage et la fabrication accrue de voitures électriques légères stimulent l'expansion du marché des polymères de base fabriqués à partir de polyéthylène, de chlorure de polyvinyle et de polypropylène.

Quant aux acteurs principaux dans ce segment du marché en question, on cite Exxon Mobil, LG Chem, Sumitomo Chemical, The Dow Chemical Company, SABIC, BASF SE, LyondellBasell, Sinopec, Ineos, Formosa Plastics, Mitsubishi Chemical, Borealis AG, Chevron Phillips Chemical, ENI SpA, Reliance Industries, Braskem, Hanwha Chemical, Indian Oil, Haldia Petrochemicals, Nova Chemicals, Qenos Pty, Qatar Petroleum, Westlake Chemical et PTT Global Chemical.

Dans notre travail, on s'est intéressé à des produits du leader mondial de l'industrie chimique BOREALIS, il est réputé par ses polymères thermoplastiques qui s'adaptent mieux avec des fonctions variées dans des secteurs innombrables.

I.3.1.4 Classification des polymères

I.3.1.4.1 Classification selon la structure chimique

Un polymère élaboré à partir d'un seul monomère est appelé homopolymère (Figure I.4). Les propriétés qui en résultent quelles soient mécaniques par exemple dépendent à la structure chimique des monomères et à la longueur des chaînes [10]. Si deux monomères ou plus sont utilisés, le produit est appelé copolymère (Figure I.4). Dans les copolymères, les unités monomériques peuvent être réparties au hasard « copolymère aléatoire » en alternance « copolymère alternatif » séquencé (Figure I.4) ou en blocs

« copolymère à blocs » (Figure I.5). Un copolymère greffé est constitué d'un polymère qui se ramifie à partir du squelette de l'autre. Pour des monomères hypothétiques A et B. Il existe différents types de copolymères à blocs. Lorsque des blocs de A et de B alternent dans le squelette, le polymère est appelé copolymère multiblocs [AB]. Si l'ossature est constituée d'un seul bloc de chaque monomère, il s'agit d'un copolymère diblocs AB. En fin les copolymères triblocs peuvent comporter des triplets de monomères binaires ABA ou ternaires ABC.

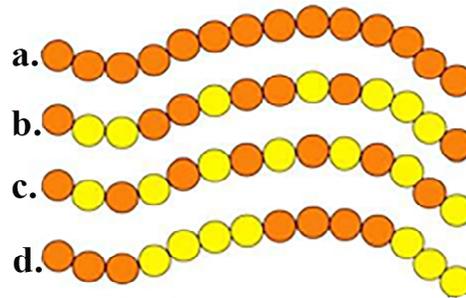


Figure I.4 : a. homopolymère, b. copolymère statistique, c. copolymère alterné, d. copolymère séquencé



a Copolymère multiblocs linéaire alternatif

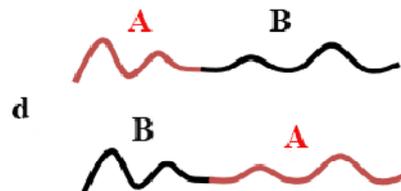


b Copolymère multiblocs linéaire à extrémités

différentes



c. Copolymère diblocs symétrique AB



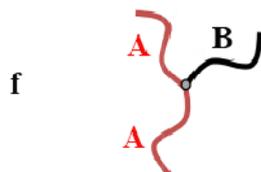
d. Copolymère diblocs assymétrique AB avec minorité et majorité du bloc A et réciproquement B



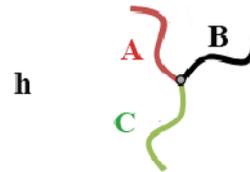
e Copolymère triblocs binaire lineaire ABA



g Copolymère triblocs ternaire lineaire ABC



f Copolymère tribloc binaire en étoile ABA



h Copolymère triblocs ternaire en étoile ABC

Figure I.5 : Topologie des copolymères [12].

D'autres classifications de polymères, sont cités ci-dessous, peuvent être adoptées, selon notre intérêt et fins attendues qu'ils soient focalisés sur l'origine, le type d'architecture, la structure ou le type de polymérisation, ...etc.

I.3.1.4.2 Classification selon l'origine

Les polymères peuvent se classer en :

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

I.3.1.4.3 Classification selon l'architecture

Les macromolécules polymères peuvent avoir les architectures célèbres suivantes :
Polymères linéaires, ramifiés, réticulés ou bien polymères dendritiques (Figure I.6).

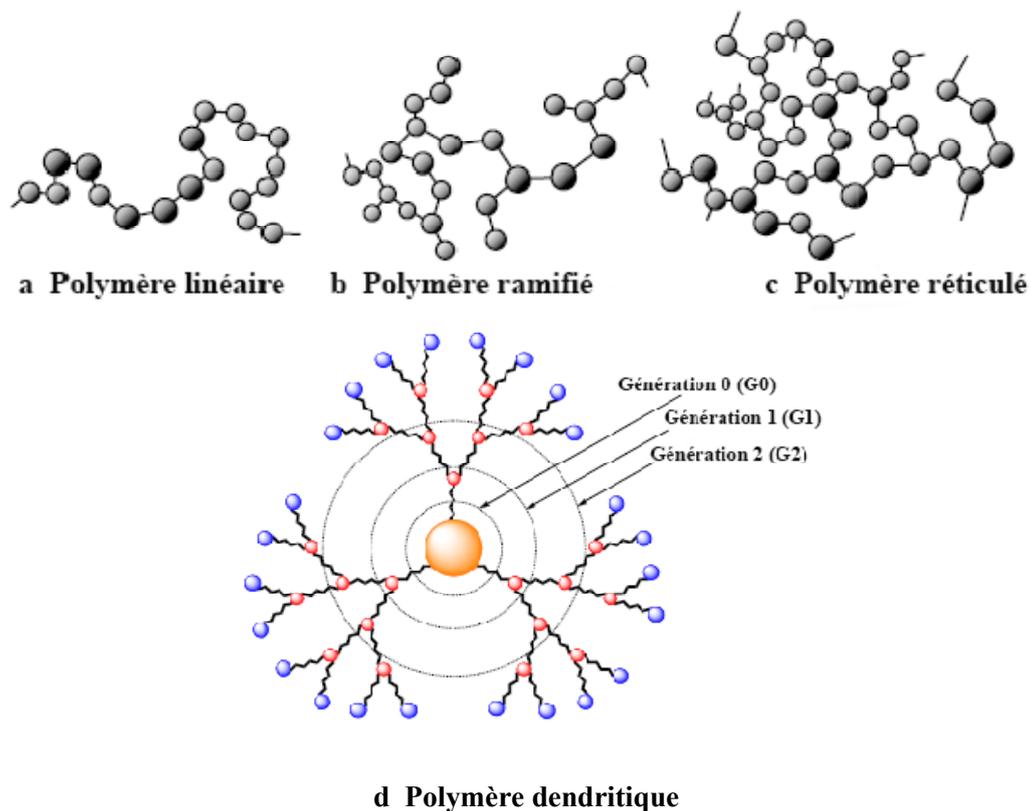


Figure I.6 : Classification des architectures macromoléculaires [13,14]

1 Polymères linéaires: Ils 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).

2 Polymères ramifiées: Ils découlent de réactions de transfert de chaîne, ou bien ils sont Générés 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.

3 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.

4 Polymères dendritiques: Ils 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" [14]. Mais ce n'est qu'à la fin des années 1970 que Vögtle [15] a décrit la première synthèse de dendrimères (qu'il a appelé «arborols»), suivi par Tomalia [16] et Newkome [17].

I.3.1.4.4 Classification selon le comportement thermique

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

1. Les polymères thermoplastiques: Cette famille de polymères est plus répandue et peut se répartir en polymères de grande diffusion et polymères techniques (technopolymères), ils 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 [17].

A titre d'exemple, on donne les polymères thermoplastiques suivants: le polypropylène, le polychlorure de vinyle (PVC), le polyéthylène, le polystyrène, le polyamide, le polycarbonate, etc. Ces polymères sont moins coûteux, en conséquence de la matière première disponible avec des prix moindres et des procédés de fabrication simples [5].

Propriétés		Polypropylène	polyamide
Masse volumique	g.cm^{-3}	0.9	1.14
Module d'élasticité	GPa	1.1 à 1.4	1.2 à 2.5
Contrainte à la rupture	MPa	20 à 35	60 à 85
Températures de fléchissement sous charge °c		50 à 60	65 à 100

Tableau I.3 : Propriétés principales du polypropylène et polyamide [5].

2. Les polymères thermodurcissables :

Les polymères thermodurcissables sont des produits dont la transformation conduit, par une réaction chimique, à des composés macromoléculaires tridimensionnels qui sont des matières thermodurcies 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 [16].

Les matrices thermodurcissables principales utilisées dans la mise en œuvre des matériaux composites, sont données par ordre décroissant en importance commerciale d'après Jean Marie Berthelot [5], comme suit:

2.1 Les résines polyesters insaturées

Ce sont les résines les plus répandues dans la mise en œuvre des composites de grande diffusion (GD). Cette famille de matrices est notamment utilisée pour préparer des laminés à base de tissus de fibres de verre selon des procédés à pression moins élevée. Les polyesters insaturés saisissent leur place dans des applications de grandes structures telles que les coques de bateaux, les composants de voitures et les panneaux de couverture.

L'utilisation des matrices polyesters nécessite, fréquemment la préparation de produits préimprégnés prêts à l'emploi contenant la matrice, les renforts et le catalyseur de réticulation 'sheet molding compounds-SMC'. Ces produits préimprégnés prêts à l'emploi se mettent en forme par passage à haute température (150°C) pendant des temps relativement courts (1 à 2 minutes).

On stocke les SMC dans des chambres froides pour éviter toute réticulation intempestive. Par contre, les résines se livrent en solution, sous forme de polymères non réticulés en suspension dans des solvants qui empêchent la réticulation entre les molécules prépolymérisées.

On peut classer les polyesters insaturés, suivant leur module de Young, en résines souples, résines semi-rigides et résines rigides, ces dernières sont, habituellement, les thermodurcissables les plus utilisés dont les propriétés principales sont récapitulées comme suit:

Propriétés principales

Propriétés	Grandeurs
Masse volumique	1.2 g.cm ⁻³
Module d'élasticité en traction	2.5 à 3.5 GPa
Module d'élasticité en flexion	3 à 4.5 GPa
Contrainte à la rupture en traction	50 à 80 MPa
Contrainte à la rupture en flexion	90 à 130 MPa
Allongement à la rupture en traction	2 à 5%
Allongement à la rupture en flexion	7 à 9 %
Résistance en compression	90 à 200 Mpa
Résistance en cisaillement	10 à 20 Mpa
Température de fléchissement sous charge (1.8MPa)	60 à 100°C

Tableau I.4 : Propriétés principales des polyesters insaturés rigides [5].

Avantages principaux des polyesters insaturés

- Bonne rigidité.
- Bonne stabilité dimensionnelle.
- Bonne mouillabilité des fibres et tissus.
- La facilité de mise en œuvre.
- Bonne tenue chimique.
- Faible cout de production.
- Bonne résistance chimique aux hydrocarbures à température ambiante

Inconvénients principaux

- Mauvaise tenue en température : moins 120°C en service continu.
- Sensibilité à la fissuration, notamment dans le cas de choc.
- Retrait important de l'ordre de 8 à 10%.
- Mauvais comportement à la vapeur.
- Dégradation au rayonnement ultraviolet.
- Inflammabilité.

2.2 Les résines de condensation

Cette famille de matrices comporte les résines phénoliques, les aminoplastes et les résines furaniques.

2.3 Les résines phénoliques

Elles sont les premières résines de la famille de résines thermodurcissables mises en évidence dont on cite la plus célèbre dite la bakélite.

✓ Les propriétés principales

Propriétés	Grandeurs
Masse volumique	1.2 g.cm ⁻³
Module d'élasticité en flexion	3 Gpa
Contrainte à la rupture en traction	40 Mpa
Contrainte à la rupture en flexion	90 Mpa
Allongement à la rupture en traction	2.5%
Résistance en compression	250 Mpa
Température de fléchissement sous charge	120°C

Tableau I.5 : Propriétés principales des résines phénoliques [5].

✓ Avantages principaux

- Excellente stabilité dimensionnelle.
- Bonne tenue à la chaleur et au fluage.
- Bonne résistance aux agents chimiques.
- Faible retrait.
- Bonne caractéristiques mécaniques
- Faible cout de production.

✓ Inconvénients principaux

- Mise en œuvre sous pression.
- Couleurs foncées des résines.
- Non-adaptation à des utilisations alimentaires.

2.4 Les résines aminoplastes

Elles ressemblent aux premières avec l'amélioration de quelques caractéristiques de celles-ci telles que la possibilité d'utilisation en industrie alimentaire et la possibilité de coloration des résines.

2.5 Les résines furaniques

Elles sont peu utilisées, en vertu du prix de revient plus élevé, mais elles sont plus pratiques pour certaines applications où est recherchée une haute résistance aux agents chimiques corrosifs.

2.6 Les résines époxydes

Elles occupent le deuxième rang après les résines polyesters insaturés, en importance d'utilisation, en atteignant un taux de l'ordre de 5% du marché composite à cause de leur coût de production plus élevé qui avoisine l'ordre de cinq fois plus que celui des résines polyesters [5].

En conséquence de leurs caractéristiques mécaniques importantes, elles se servent généralement sans charges, comme matrices pour les composites à hautes performances notamment dans les applications aéronautiques et spatiales.

✓ Propriétés principales

Propriétés	Grandeurs
Masse volumique	1.1 à 1.5 g.cm ⁻³
Module d'élasticité en traction	3 à 5 GPa
Contrainte à la rupture en traction	60 à 80 MPa
Contrainte à la rupture en flexion	100 à 150 MPa
Allongement à la rupture	2 à 5%
Résistance au cisaillement	30 à 50 MPa
Température de fléchissement sous charge	290°C

Tableau I.6 : Propriétés principales des résines époxydes [5].

✓ Avantages principaux

- Bonnes propriétés mécaniques traction, compression, choc, fluage, etc.)
- Bonne tenue à la température élevés : jusqu'à 150°C à 190°C en service continu.
- Excellente résistance chimique.
- Faible retrait au moulage (de 0.5 à 1%).
- Très bonne mouillabilité des renforts.

- Excellente adhérence aux matériaux métalliques
- ✓ **Limitations principales**
- Temps de polymérisation long.
- Prix de revient élevé
- Sensibilité à la fissuration.

3. 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 [17].

I.3.1.4.5 Classification selon la structure

Dans certaines conditions favorables, les polymères peuvent avoir, respectivement, une structure amorphe ou semi-cristalline d'une façon que dans le premier état les arrangements moléculaires n'ont pas un ordre défini. Cette structure est comparable à celle des verres, elle est caractérisée par l'absence d'ordre moléculaire à grande distance. Les chaînes macromoléculaires ont une conformation de pelotes désordonnées et enchevêtrées (Figure I.6). L'absence d'ordre empêche l'apparition d'un point de fusion et favorise l'existence d'une température de transition vitreuse qui marque le passage d'un état vitreux où le polymère est dur et cassant à un état caoutchoutique où le polymère devient souple [18].

Les polymères amorphes se distinguent des polymères semi-cristallins par une bonne transparence, une forte rigidité, un faible retrait. En revanche, ils sont perméables pour la vapeur d'eau et certains gaz, et montrent un vieillissement physique plus marqué [19,20]. Lorsqu'un certain nombre de conditions favorables sont réunies ; régularité structurale, présence de germes, refroidissement lent après la fusion, l'orientation des chaînes, les polymères peuvent donner lieu à une cristallisation partielle – structure semi-cristalline - caractérisée par une organisation locale de chaînes parallèles les unes aux autres et liées par des forces intermoléculaires de Van-Der-Waals. Ils se présentent alors sous la forme d'une suspension de particules cristallines appelées lamelles cristallines dans une matrice amorphe (Figure I.7). Les deux phases sont liées entre elles car certaines macromolécules ont des segments dans différentes lamelles cristallines et d'autres segments dans la phase amorphe [21-24]. En plus, la phase cristalline exerce une compacité extérieure sur celle amorphe et confère au polymère sa rigidité [18].

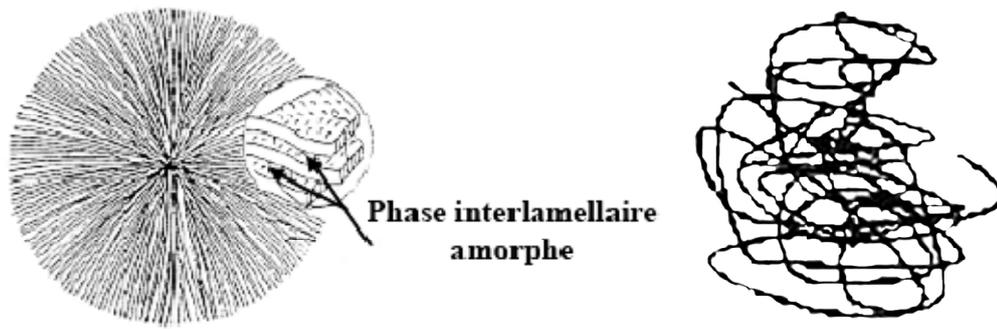


Figure I.7 : Schéma des chaînes macromoléculaires dans un polymère amorphe [22].

Dans certains cas, refroidissement lent, les lamelles cristallines peuvent s'organiser en "Superstructures" à symétrie radiale, les sphérolites, (Figure I.8) dont le diamètre peut atteindre quelques dizaines de millimètre [19].

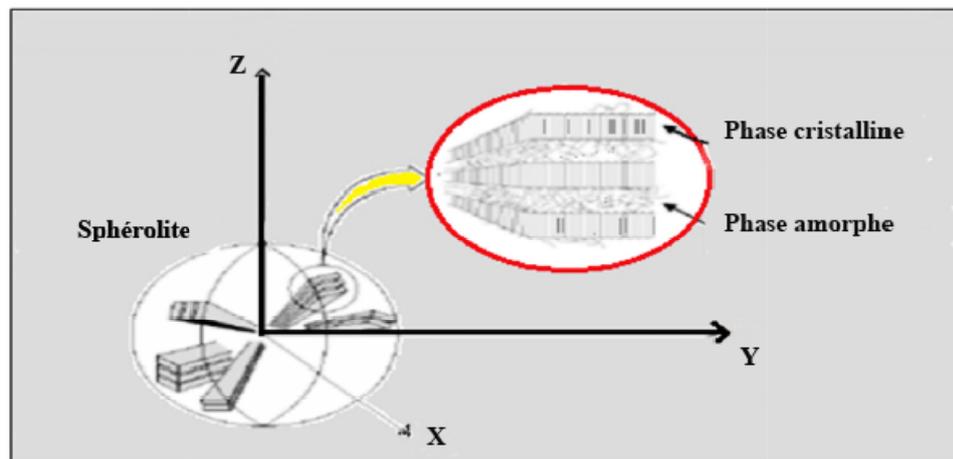


Figure I.8: Structure sphérolitique d'un polymère semi-cristallin [25].

La croissance de ces lamelles commence à partir d'un centre pour occuper tout l'espace. L'enveloppe sphérique des sphérolites lors de leur croissance est modifiée lorsqu'ils finissent par se toucher. Ils présentent finalement un contour d'aspect polygonal. L'histoire thermique et les agents de nucléation jouent un rôle important dans l'organisation des lamelles cristallines (Cangemi et Meimon, 2002) [26], les conditions de refroidissement local durant les procédés de mise en forme connues peuvent conduire à des morphologies variant dans l'épaisseur du produit. Par exemple dans les zones de refroidissement rapide, la microstructure à sphérolites aura de très petites tailles même négligeables avec un faible taux de cristallinité. En revanche pour un refroidissement lent, la microstructure comprend des sphérolites plus gros comportant des vides, le taux de cristallinité sera alors plus élevé (Hamouda, 2000) [27].

I.3.1.4.6 Classification selon la stéréochimie

Les atomes et les groupements latéraux se disposent suivant différentes configurations le long d'une chaîne polymérique. Cette configuration est fixée au moment de la synthèse (grâce à des techniques appropriées) et ne peut être modifiée par la suite que par des réactions chimiques, excluant ainsi, des processus physiques comme les mouvements thermiques et/ou mécaniques ou bien la dissolution dans un solvant (solvation). La capacité de certains éléments chimiques de former des liaisons multiples conduit à plus de possibilités pour faire varier la structure d'un polymère. La configuration des molécules a une influence majeure sur le comportement du polymère [28]. En effet, en chimie organique, on parle d'isomérisation lorsque deux molécules possèdent une même formule brute mais elles ont des formules développées différentes [29]. Ces isomères, sont caractérisés par des propriétés physiques et chimiques différentes. Ils existent différents types d'isomérisation, à savoir, l'isomérisation plane et la stéréoisomérisation ou isomérisation de configuration. On parle d'isomérisation plane lorsque les molécules diffèrent dans l'enchaînement des atomes, tels que: les isomères de position, les isomères de constitution et les isomères géométriques [28]. La stéréoisomérisation désigne des molécules de constitution identique en présence d'une organisation spatiale des atomes différente. La figure I.1 présente trois stéréoisomères. On parle d'un polymère isotactique dans le cas où tous les groupes (radicaux) sont situés du même côté du plan formé par la chaîne de carbone (Figure IIa). Si les substituants alternent de part et d'autre de ce plan on parle ainsi d'une chaîne syndiotactique (Figure IIb). Quant à la chaîne atactique, les groupes sont répartis de manière aléatoire. Ces différences de géométries (la tacticité) influent grandement sur les propriétés physiques et sur la structure et la stabilité des phases cristalline des polymères [30-32].

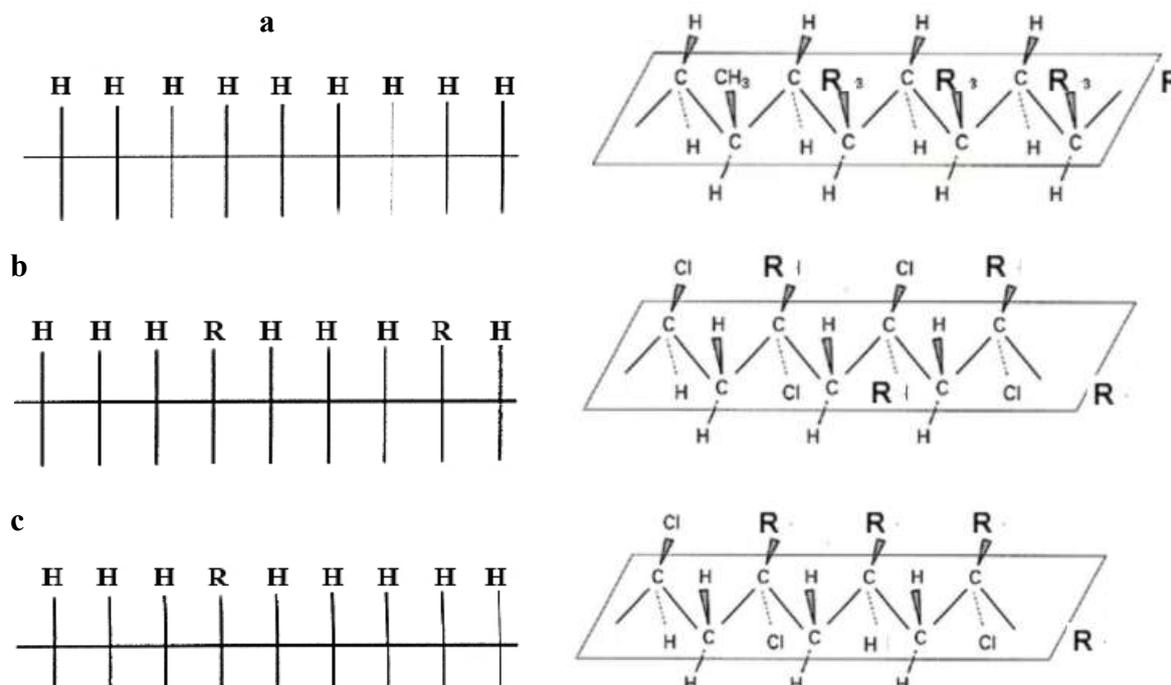


Figure I.9 : Types de stéréoisomères : a isotactique, b syndiotactique, c atactique [33].

I.4 Renfort

L'introduction du renfort dans une matrice polymère confère plusieurs avantages au système composite qui en résulte. Tout d'abord, du fait du faible prix au kg des renforts classiques et de procédés de fabrication peu délicats, le coût global de revient des composites diffère très peu, en général, de celui de la matrice en permettant ainsi des améliorations de propriétés potentiellement importantes d'un point de vue technique et économique.

Ensuite, la taille du renfort rend l'utilisation des composites nanométrique ou micrométrique intéressante pour de nombreuses applications qui nécessitent, à titre d'exemple, la transparence du matériau, le bon aspect de surface et la bonne tenue en température où l'exemple de l'optoélectronique et l'industrie d'emballage alimentaire fait preuve.

L'utilisation de nano-charges permet la combinaison d'un faible poids avec de hautes performances. En effet, les grandes surfaces développées par les nano-charges (Tableau I. 7) confèrent aux nano-composites un rapport poids/performance meilleur que celui des matériaux composites classiques. Par exemple, Fornes [34] montre qu'il faut deux fois moins d'argile que de renforts à fibres de verre, pour un même module élastique. 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.

Les renforts peuvent être classés, de la même manière que les composites, selon leur morphologie ou bien particulièrement selon le nombre de leurs dimensions. Il en résulte alors trois classes de renforts ; les particules à dimensions nanométriques ou micrométriques telles que les particules de Talc, d'argile, de noir de carbone, les fibres comme les fibres de verre, de carbone ou de kevlar et les feuillets ou paillettes qui se caractérisent par une dimension moins que les deux autres.

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.7 : Comparaison des caractéristiques géométriques de différents renforts micrométriques et nanométriques [35].

I.4.1 Fibres de verre

Il est évident que le verre à l'état massif est caractérisé par une très grande fragilité, autrement dit, il est très sensible à la fissuration. Par contre, à petite échelle, quand il se présente sous forme de fibres, il perd ce caractère et possède alors de bonnes caractéristiques mécaniques. De ce fait, les verres minéraux deviennent constituer une classe très importante des matériaux céramiques d'un point de vue technologique.

Ils sont caractérisés par une structure de type polymère obtenue à partir du quartz naturel (cristobalite), de forme de silice cristallisée (Figure I.9), porté à la température de fusion (1610°C) puis refroidi, passant ainsi à une structure vitreuse tridimensionnelle constituée de tétraèdres SiO_4 accolés par un atome d'oxygène, appelée silice amorphe (Figures I.10 et I.11).

Figure I.10 : Structure en anneaux de la cristobalite (association des tétraèdres en anneaux) [36].

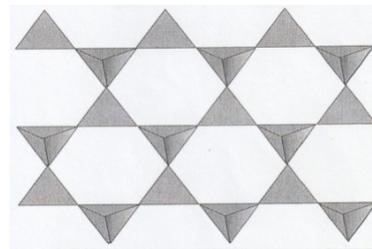


Figure I.11 : Esquisse à deux dimensions de la silice amorphe. Par souci de clarté, on n'a représenté que trois des quatre oxygènes associés au silicium [36].

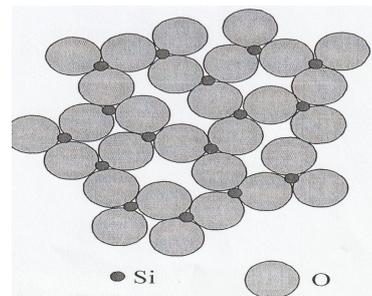
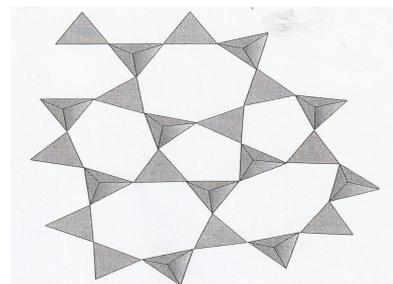


Figure I.12 : Structure en anneaux de la cristobalite modèle proposé par Zachariasen [36].



La viscosité extrêmement élevée de la silice fondue rend difficile sa mise en forme, toute fois, on y additionne des cations métalliques sous forme d'oxydes comme agents modificateurs ou fondants tels que:

Na_2O , K_2O , CaO , MgO , Al_2O_3 , B_2O_3 , PbO , etc, aboutissant par suite à un verre fiable dit verre textile, composé généralement de silice, alumine, chaux, magnésie, etc, prêt à se transformer en fibres.

Suivant la teneur des constituants, on peut obtenir différents types de verres récapitulés comme suit :

Constituants		Composition en masse %			
		Verre D	Verre E	Verre R	Verre S
Silice	SiO_2	73-74	53-54	60	64-65
Alumine	Al_2O_3	0	14-15.5	25	24-25
Chaux	CaO	0.5-0.6	20-24	9	0
Magnésie	MgO	0.5-0.6	20-24	6	10-11
Oxyde de bore	B_2O_3	22-23	6.5-9	0	0
Fluor	F	0	0-0.7	0	0
Oxyde de fer	Fe_2O_3	0.1-0.2	1	0	0
Oxyde de titane	TiO_2	0.1-0.2	1	0	0
Oxyde de sodium	Na_2O	1.3	1	Traces	0-1
Oxyde de potassium	K_2O	1.5	1	Traces	0-1

Tableau I.8 Composition chimique des verres de type D, E, R et S53 [36].

I.4.1.1 Propriétés principales

Par tradition, on se contente de donner comme caractéristiques mécaniques de référence les caractéristiques mesurées sur mono-filaments vierges, c'est à dire, prélevés à la sortie de la filière. Les valeurs usuelles de ces grandeurs pour cette famille de fibres de renfort utilisées dans les composites organiques sont reprises au tableau I.3 et figure I.12.

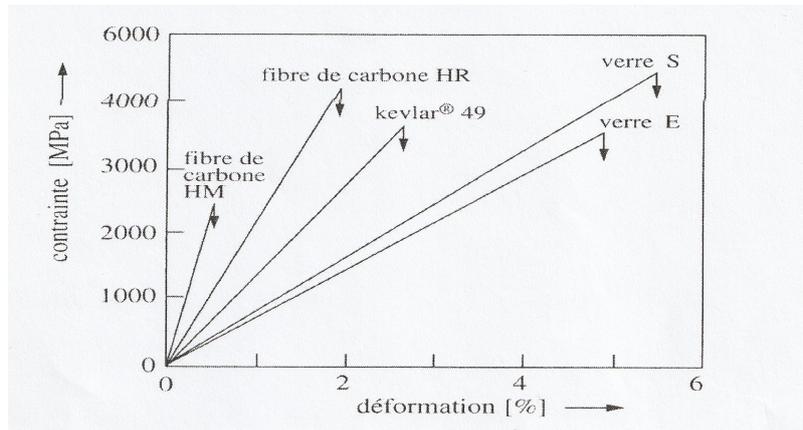


Figure 1.13 : Courbe de traction de différentes fibres de renfort [36].

La résistance à la rupture en traction de ces fibres se situe, en général, dans une fourchette de valeur relativement étroite entre 3000 et 5000 MPa. Contrairement à celle du module de Young qui est plus moins.

Cette caractéristique est directement liée à l'élongation à la rupture des fibres qui est voisine de 5% environ. Celle-ci est nettement importante et exceptionnelle en même temps pour un matériau à rupture fragile. En fait, cette élasticité exceptionnelle est induite par le taux d'étirage extrêmement élevé de la fibre à la sortie de la filière qui oriente les chaînes de silicates parallèlement à la fibre et aussi à l'ensimage qui protège la surface.

Ces deux traitements de la fibre éliminent la majeure des défauts superficiels responsables de la fragilité du verre minéral en masse [36].

Renforts	Diamètre du filament	Masse volumique	Module de Young	Module de cisaillement	Coefficient de Poisson	Contrainte de rupture en traction	Allongement à la rupture	Coefficient de dilatation thermique	Conductivité thermique à 20° c	Capacité thermique massique	Température limite d'utilisation
	Ø Mm	ρ g.cm ⁻³	E Gpa	G Gpa	ν	σ_r Gpa	A %	α °c ⁻¹	Λ w/m. °c	C J/Kg.°c	T°max °c
Verre R	10	2.5	86	-	0.2	3.2	4	3×10^{-6}	1	800	700
Verre E	16	2.6	74	30	0.25	2.5	3.5	5×10^{-6}	1	800	700

Tableau 1.9 : Propriétés mécaniques et physiques des fibres de verre (filaments vierges) [37].

En outre, à la suite du fibrage, les filaments de verre sont soumis à diverses sollicitations : abrasion, humidité, ...etc, qui réduisent leurs caractéristiques mécaniques initiales. A titre d'exemple, l'allongement à la rupture des fibres de verre S diminue de 5.2 à 4 % environ.

Cette variation importante de la déformation à la rupture en traction des différents types de fibres influe capitalement sur le choix des fibres. Ainsi, lorsque l'on désire fabriquer des pièces subissant des déformations importantes, il est indispensable d'utiliser des fibres de verre, comme il se présente, à titre d'exemple, le cas du ski et la perche de saut.

Par contre, dans l'aéronautique où les éléments sont peu déformés et très rigides, on se sert des fibres de carbone.

D'un autre côté, la résistance en compression des diverses fibres est aussi un facteur important à tenir en compte pour la sélection de l'agent de renfort. Ainsi dans le cas d'éléments en forme de poutres travaillant en flexion comme les skis, on ne peut introduire de fibres de kevlar 49 dans la partie de la poutre travaillant en compression.

D'autres éléments interviennent dans le choix d'une fibre, comme une faible masse volumique ou une bonne conductivité électrique et thermique qui sont recherchés pour certaines applications.

En fin, un autre élément essentiel est le facteur économique qui favorise fortement la fibre de verre. En effet, suivant le type, les autres fibres de renfort sont entre 10 et 500 fois plus chères [36].

I.4.2 Fibres de carbone

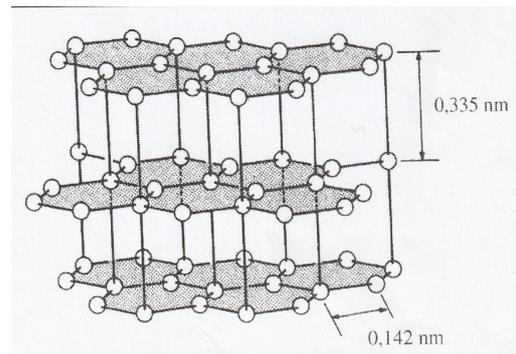
Leur première utilisation date de fin du 19^e siècle lorsque Thomas Edison utilise une baguette mince de bambou carbonisée comme filament pour la première lampe à incandescence. Depuis lors, la fibre de carbone est devenue l'agent de renfort utilisé dans un grand nombre de matériaux composites notamment en aéronautique et dans certains articles de sport.

La structure de base de la fibre de carbone dérive de celle du graphite (Figure I.13), il est formé par la superposition de plans où les atomes de carbone se disposent au sommet d'hexagones réguliers, de telle sorte que les axes des atomes de deux plans voisins ne se confondent pas. Cette structure confère au graphite une anisotropie très forte. Dans les plans hexagonaux, la distance (C-C) est égale à 0.142 nm, tandis que la distance entre ces plans atteignant 0.335 nm est beaucoup plus élevée. Ceux-ci sont liés entre eux par des liaisons beaucoup plus faibles résultant d'interactions entre les électrons des plans relatifs, ce qui confère au graphite de bonnes propriétés de conduction thermique et électronique. Par

contre, les liaisons entre atomes voisins d'un même plan sont fortes, et donnent au graphite des propriétés mécanique élevés dans la direction parallèle aux plans cristallographiques.

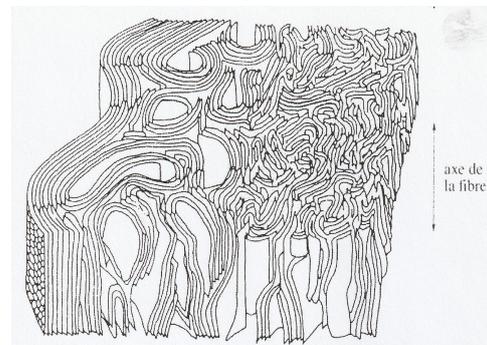
L'étude théorique des liaisons prévoit dans ce sens un module de Young de 1200 GPa et une résistance à la rupture de 20Gpa, ainsi qu'une masse volumique faible (inférieure à 2000kg/m³). Pour réaliser des fibres à haute résistance, il faut donc que les plans hexagonaux graphiques (cristallographiques) soient orientés parallèlement à la direction d'application de la contrainte car dans le sens perpendiculaire à ces plans, la rigidité du graphite chute à 30 fois plus faible environ [36].

Figure I.14 : Structure cristallographique du graphite [36].



Les fibres de carbone sont obtenues à partir des fibres de polyacrylonitrile (PAN) qui passe par des traitements d'oxydation, de carbonisation et en fin de graphitisation qui provoque une réorientation des réseaux hexagonaux de carbone suivant l'axe de la fibre, (Figure I.15) [5].

Figure I.15 : Coupe transversale de la fibre de carbone basée sur des observations de microscopie électronique et rayons X [36].



I.4.2.1 Propriétés principales

A l'instar des fibres de verres, les fibres de carbone présentent de bonnes caractéristiques mécaniques et physiques, les valeurs usuelles de ces grandeurs sont reprises au tableau I.4 et figure I.12.

La résistance à la rupture en traction de ces fibres se situe, en général, dans une fourchette de valeur relativement étroite entre 2000 et 4000 MPa, ainsi qu'un module de Young de valeurs importantes partant de 200 à 500 GPa, contrairement à l'élongation à la rupture en traction des fibres qui est très restreinte (0.5% à 1.4%) environ [36].

Renforts	Diamètre du filament	Masse volumique	Module de Young	Module de cisaillement	Coefficient de Poisson	Contrainte de rupture en traction	Allongement à la rupture	Coefficient de dilatation thermique	Conductivité thermique à 20°c	Capacité thermique massique	Température limite d'utilisation
	\varnothing μm	ρ g.cm ⁻³	E Gpa	G Gpa	ν	σ_r Gpa	A %	α °C ⁻¹	λ w/m. °C	c J/Kg.°C	T°max °C
Carb. HR	7	1.75	230	50	0.3	3.2	1.3	2×10^{-7}	200(20°c) 60(800°)	800	Plus 1500
Carb. HM	6.5	1.8	390	20	0.35	2.5	0.6	8×10^{-7}	200(20°c) 60(800°)	800	Plus 1500

Tableau I.10 : Propriétés mécaniques et physiques des fibres de carbone (vierges) [37].

I.4.3 Fibres de polyamides aromatiques (kevlar^R)

Ce sont des fibres organiques, mises au point par la société Dupont de Nemours, on les obtient par association des groupes amides (Figure I.21.a) à des motifs hydrocarbonés aromatiques (Figures I.21.b). Les groupes amides assurent les liaisons des noyaux benzéniques, et confèrent au polyamide une température de fusion élevée et une bonne résistance aux solvants, quant aux groupes aromatiques, ceux-ci donnent au polyamide une rigidité considérable [36].

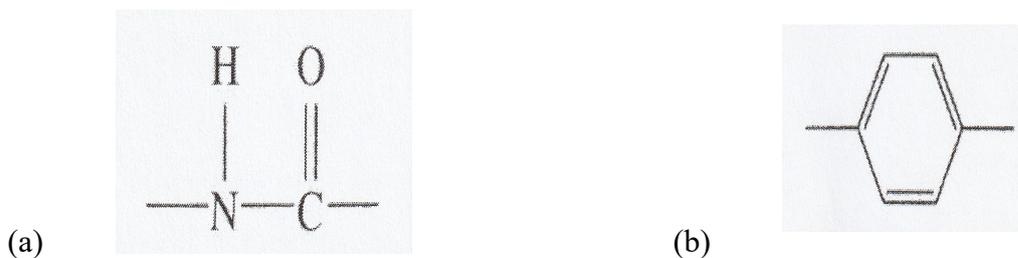


Figure I.16 : motifs structuraux caractéristiques des polyamides aromatiques [36].

I.4.3.1 Propriétés principales

Les fibres de kevlar^R se caractérisent par une rigidité importante qui peut valoir environ la moitié de celle des fibres de carbone avec un prix de revient 4 à 6 fois moindre, contrairement à leur résistance à la compression, à la flexion, au flambement qui est faible, et leur adhérence, vis-à-vis de la matrice, qui est mauvaise [5].

En outre, d'autres caractéristiques sont inscrites dans le tableau ci-dessous :

Caractéristiques		Kevlar 29	Kevlar 49	Kevlar 149
Diamètre du filament	ϕ (μm)	12	12	12
Masse volumique	ρ (g.cm^{-3})	1.44	1.45	1.47
Module de Young	E (Gpa)	60	120	160
Contrainte de rupture en traction	σ_r (Gpa)	3	3	2.4
Allongement à la rupture	A (%)	3.6	1.9	1.5

Tableau I.11 : Propriétés mécaniques et physiques des fibres de kevlar^R [5].

I.4.4 L'Argile

C'est un matériau fameux et prodigieux de toutes les ères, elle est citée dans le coran, Sourate AL-HIJR, verset 26, après être traduite Nous créâmes l'homme d'une argile crissante, extraite d'une boue malléable. Sur la terre elle a été utilisée par la main de l'homme, il y a trente cinq mille ans environ, en tant que matériau pour produire des traces du passé et des dessins dans les grottes [38]. Les premiers contenants à base de terre cuite découverts, datent du septième millénaire avant notre ère [38], cette période était marquée aussi par les plus anciens écrits retrouvés sur des tablettes d'argiles [38]. Le papier est apparu bien plus tard. Ultérieurement dans les civilisations qui se sont succédées Le mot argile est connu en latin par Argilla qui a son tour connu chez les grecs par argillos, dont le radical, argos, au sens étymologique du terme, est définie comme " blancheur éclatante ". Du XIIe au XVIe siècle, l'argile passait par différentes nominations telles que Ardille, arzille, arsille et en fin argile [39].

Les argiles et les minéraux argileux soit tels qu'ils sont ou après modification, restent comme des matériaux du vingt-et-unième siècle, une réalité approuvée par la NAZA où elle a évoqué la présence de la Montmorillonite, espèce d'argile, sur Mars [40]. Ils sont abondants, peu coûteux et respectueux de l'environnement [41]. En outre, ils sont devenus indispensables à la vie moderne [42] car ils se présentent comme matériau de base de nombreux types de céramiques, telles que la porcelaine, les briques, les tuiles et les appareils sanitaires, ainsi qu'ils sont un des constituants essentiels des matières plastiques, des peintures, du papier, du caoutchouc et des produits cosmétiques.

Le terme générique argile, Dans la bibliographie, adopte différentes propositions de définitions, par exemple, dans la pédologie, la fraction d'argile se réfère à une classe de matériaux dont les particules sont < 2 mm de diamètre sphérique équivalent (d.s.e.) [43]., cette proposition est appuyée par Eslinger et Peaver [44] qui définissent les argiles comme un minéral qui domine la fraction fine, moins de deux microns, des roches et des sols [45]. D'un point de vue géologique, Le mot argile peut être défini comme étant une particule dont la dimension est comprise entre 2 et 4 micromètres quelque soit sa nature

minéralogique, ou comme étant un minéral de la famille des phyllosilicates (silicates en feuillets) [44] mais la définition couramment adoptée est que les argiles appartiennent à la famille des roches silicatées, autrement dit, elles sont des roches sédimentaires composées principalement de silicates structurés en feuillets, ou phyllosilicates [46] dont la composition majoritaire est de silicium, d'aluminium et d'oxygène, auxquels s'ajoutent parfois des métaux et des alcalins ou alcalino-terreux (sodium, calcium, potassium) [47]

I.4.4.1 Morphologie et structure des argiles

L'argile a l'aspect d'une poudre à grains très fins dont la taille ne dépasse pas quelques micromètres (typiquement $< 4\mu\text{m}$) [48]. Ces grains sont formés à partir d'agrégats qui à leur tour se constituent d'un nombre de particules primaires (élémentaires), chaque particule primaire est l'association d'une dizaine environ de feuillets (Figure 1.17) intercalés par un espace interfoliaire ou galerie avec une certaine période (déplacement basale) (Figure 1.18) [49].

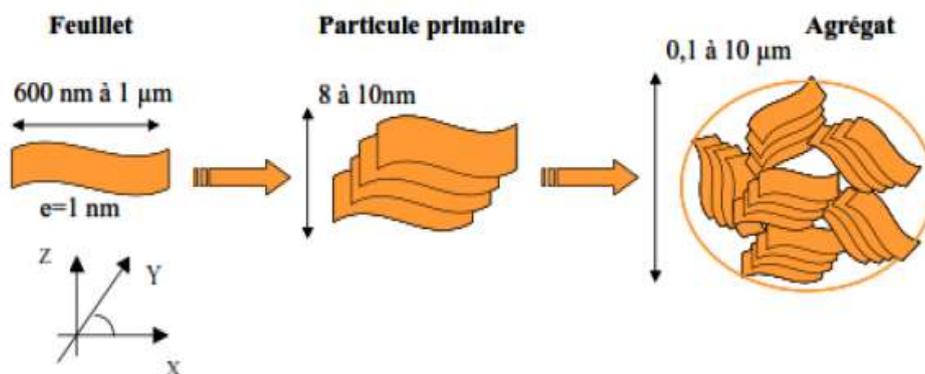


Figure I.17 : Organisation multi-échelles des argiles [50].

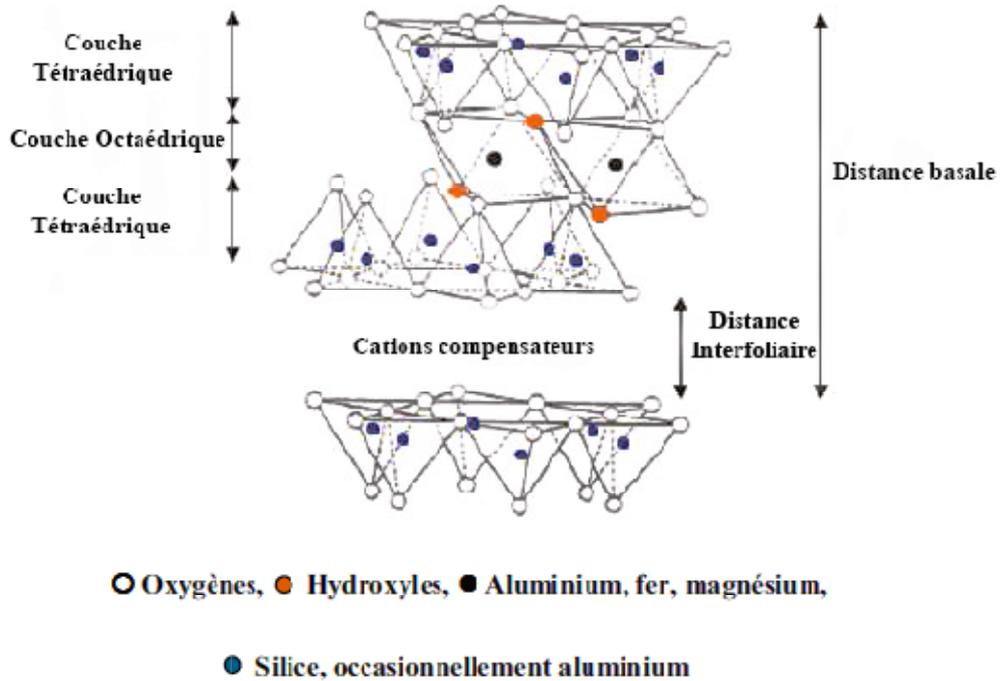


Figure I.18 : Structure cristallographique du feuillet de la montmorillonite [51].

Les motifs principaux de sa structure sont la silice SiO_2 , l'aluminium Al_2O_3 et de l'eau. Par souci de clarté, on se limite à la citation de la famille des phyllosilicates, elle résulte de l'empilement de deux types de couches, une couche tétraédrique (Figure I.19) où l'unité construite à partir d'un cation silicium et de quatre anions oxygène (SiO_4) constitue dans l'espace une maille tétraédrique et une deuxième couche octaédrique (Figure I.19) où la maille conventionnelle octaédrique comporte comme motif la molécule MeO_6 dont l'élément Me peut être un des cations suivants Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Li^+ , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , V^{3+} , Cr^{3+} et Ti^{4+} [52].

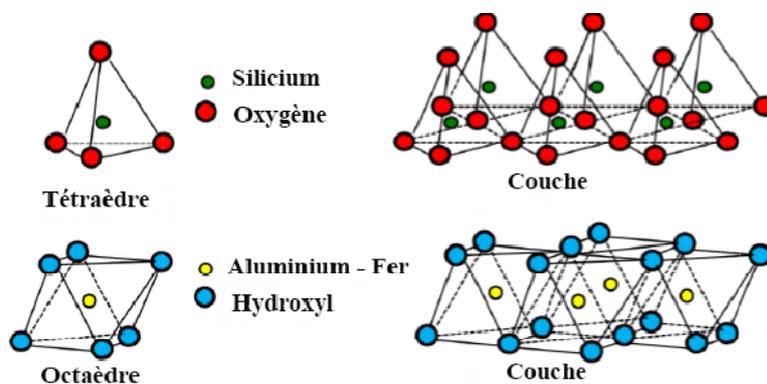


Figure I.19 : Eléments structuraux des feuillets d'argile [53].

I.4.4.2 Classification des argiles

La classification des argiles, d'après Les travaux de l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (1966-1972) et ceux de Pédro (1994) [54], prend en compte différents critères tels que la structure et la combinaison des couches, le type de cations octaédriques, la charge de la couche interfoliaire, la nature des éléments dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau), le polytypisme (ou mode d'empilement), la composition chimique, le type des couches et la nature des empilements dans les familles interstratifiées régulières ou désordonnées [55]. Cette variété de critères permette une panoplie d'espèces d'argiles.

En prenant en considération l'arrangement des couches tétraédriques et octaédriques Les argiles peuvent être classées comme suit [56]:

✍ Minéraux argileux à 7 Å de type **T-O** ou (1 :1) : formés par une couche tétraédrique (T) juxtaposée sur une couche octaédrique (O) avec un déplacement basal égal à 7 Å environ.

✍ Minéraux argileux à 10 Å de type **T-O-T** ou (2 :1) : formés par une couche octaédrique (O) mise en sandwich entre deux couches tétraédriques (T) équidistantes avec un déplacement basal égal à 10 Å environ.

✍ Minéraux argileux à 14 Å de type **T-O-T-O** ou (2 :1 :1) : formés par une couche octaédrique (O) entre deux couches tétraédriques (T) et une couche octaédrique (O) dans l'espace interfoliaire. Les groupes qui en résultent sont :

☞ **Les Kaolinites** appartiennent à la famille (1 :1) et sont constituées seulement d'une couche d'Aluminium, une couche de Silicium. La surface spécifique des Kaolinites est de l'ordre de 10 à 30 m²/g et la capacité d'échange cationique (CEC) est de 3 à 15 meq par 100 g de matière sèche.

☞ **Les Illites** appartiennent à la famille (2 :1) des phyllosilicates et sont constituées d'une couche d'Aluminium comprise entre deux couches de Silicium. L'Illite a une surface spécifique (100-175 m²/g) et du CEC (25-40 meq/100g).

☞ **Les Vermiculites** sont caractérisées par une structure similaire aux smectites mais avec un édifice de charge plus important. Dans l'espace interfoliaire, il existe principalement le magnésium (Mg²⁺) et l'eau. La surface spécifique de cette famille est de l'ordre de 750 m²/g et la CEC est de 100 à 150 meq/100g.

☞ **Les Chlorites** appartiennent à la famille (2 :1 :1) sont constituées d'un feuillet (2 :1) entre lequel s'intègre un autre feuillet de brucite. Ce type d'argile a la plus petite surface spécifique qui est de l'ordre de 2 m²/g et la CEC de l'ordre de 5 à 15 meq/100g.

☞ Les **Smectites** appartiennent à la famille (2 :1) et sont caractérisées par l'insertion des cations qui existent dans l'espace interfoliaire et qui sont susceptibles d'être échanger avec les autres cations. Cette famille est constituée alors par un arrangement d'Al, Mg, Fe²⁺ ou Fe³⁺ qui est compris entre deux couches de Silicium (Si). Les deux couches de Si peuvent être substituées par l'aluminium (Al) ou le Fer (Fe). Les smectites ont un caractère gonflant important puisqu'ils sont susceptibles d'insérer des molécules dans l'interfeuillet tels que les molécules d'eau, le glycérol et les molécules organiques. Cette famille se caractérise par une surface spécifique très élevée (700-840 m²/g) et une importante capacité d'échange ionique (80-100 meq/100g).

Type	Groupe	Sous groupe	Espèces	Formules	Caractère de la couche octaédrique
1 :1	Kaolinite	Kaolinites	Dichite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Di
			Nacrite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	
			Kaolinite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	
			Métahalloysite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	
			Halloysite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 4H_2O$	
		Serpentine	Antigorite	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$	Tri
		Pyrophyllite	Pyrophyllite	$Al_2Si_2O_{10}(OH)_2$	Di
	Talc	Talc	Talc	$Mg_3Si_2O_{10}(OH)_2$	Tri
2 :1	Smectite	Smectite dioctaédrique	Montmorillonite	$(Al_{1.67}Mg_{0.33})Si_4O_{10}(OH)_2$	Di
		Smectites trioctaédrique	Saponite	$Mg(Si_{3.67}Al_{0.33})O_{10}(OH)_2$	Tri
	Vermiculite	Vermiculite dioctaédrique	Vermiculite Dioctaédrique	$(Al,Fe\dots)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$	Di
		Vermiculite trioctaédrique	Vermiculite	$(MgFe\dots)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$	Tri
Mica	Micas dioctaédrique	Muscovite	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$	Di	
		Illite	$K_{0.5}(Al_{0.5}Si_{3.5}O_{10})(OH)_2$		
	Micas trioctaédrique	Phlogopite	$KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$	Tri	
2 :1 :1	Chlorite	Chlorite dioctaédrique	Sudiotite	$(Al_4Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$	Di
		Chlorite trioctaédriques	Espèces différentes	$(MgFe\dots)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$	Tri

Tableau I.12 : Classification des minéraux argileux [57].

I.4.4.3 Propriétés des argiles

Les minéraux argileux sont caractérisés par certaines propriétés :

- 1 - Anisotropie des couches ou de particules [58].
- 2 - Durcissement suite au séchage à cuisson ; cela s'applique pour la plupart des minéraux argileux [59].
- 3 - Une structure en couches avec une dimension de l'ordre du nanomètre [59, 60].
- 4 - Plasticité [60].
- 5 - L'épaisseur de la couche 1 : 1 est d'environ 0,7 nm, et celle de la 2:1 est d'environ 1 nm [61].
- 6 - L'existence de plusieurs types de surfaces : les surfaces basales externes (plans) et des surfaces de bord, ainsi que les surfaces internes [62- 64].
- 7 - La facilité avec laquelle l'extérieur, et souvent aussi la surface interne peuvent être modifiés (par adsorption, échange d'ions ou greffage) [59].

- [1] KELLY A., An introduction to composite materials, Concise Encyclopedia of Composite Materials, New York, doi: 10.1016/C2009-1-28263-3, 1994.
- [2] HUDA M.S., DRZAL L.T., MOHANTY A.K., MISRA M., The effect of silane treated- and untreated-talc on the mechanical and physico-mechanical properties of poly(lactic acid)/newspaper fibers/talc hybrid composites, Composites: Part B 38 367–379, doi:10.1016/j.compositesb.2006.06.010, 2007.
- [3] OLIVIA KUKACKOVA, NGUYEN VIET DUNG, SABINA ABBRENT, MARTINA URBANOVA, JIRI KOTEK, JIRI BRUS, A novel insight into the origin of toughness in polypropylene calcium carbonate microcomposites: Multivariate analysis of SS-NMR spectra, Polymer 132 106-113, doi: 10.1016/j.polymer.2017.10.071, 2017.
- [4] YOUSFI M, LIVI S., DUMAS A., LE ROUX C., CREPIN-LEBLOND J., GREENHILL-HOOPER M., DUCHET-RUMEAU J., Use of new synthetic talc as reinforcing nanofillers for polypropylene and polyamide 6 systems: Thermal and mechanical properties, Journal of Colloid and Interface Science 403 29–42, doi: 10.1016/j.jcis.2013.04.019 , 2013.
- [5] BERTHELOT JM, Matériaux composites, 2ème édition, Masson, Paris, 1996.
- [6] REYNE M., Technologie des composites, 2ème édition, Hermès, Paris, 1995.
- [7] KLYMKO T.R., Block copolymer self-assembly, Thèse de doctorat, University of Groningen, The Netherlands, ISBN: 978-90-367-3547-6, 2008.
- [8] Malcolm P. Stevens, Polymer chemistry, an introduction, Oxford University Press, 1999.
- [9] BECHIKHI Y., Distribution of microhardness in polypropylène / talc microcomposite, thèse de doctorat, université de Sidi Bel Abbes, année.
- [10] JOUENNE S., thèse de doctorat, Chimie et physicochimie des polymères, Université Pierre et Marie Curie, 2005.
- [11] BENSALID MO, Étude des polymères par dynamique moléculaire, Thèse de doctorat, Université Mohamed Boudiaf, Oran, 2015.
- [12] KLYMKO T.R., Block copolymer self-assembly, Thèse de doctorat, university of Groningen, The Netherlands, ISBN 978-90-367-3547-6, 2008.
- [13] TERAOKA I., Polymer solutions, An introduction to physical properties, Polytechnic university, Brooklyn, New York, ISBN: 0-471-22451-0, John Wiley & Sons, Inc., 2002.
- [14] MORENO P., BOUILLON C., QUELEVER G., PENG L., Les dendrimères : un moyen de transport d'acides nucléiques, L'actualité chimique n° 381, Janvier 2014.
- [15] VOGTLE F., BUHLEIER E.W., WEHNER W., Cascade and Nonskid-Chain-Like Syntheses of Molecular Cavity Topologies. Synthesis, 2, 155-158, 1978.
- [16] TOMALIA D. A., BAKER H., DEWALD J., HALL M., KALLOS G., MARTIN S., ROECK J., RYDER J., SMITH P., A New Class of Polymers: Starburst-Dendritic Macromolecules, Polym. J., 17, 117, 1985.
- [17] NEWKOME G.R., YAO Z.Q., BAKER V.K.G., GUPTA J., Org. Chem., 50, 2003.

- [18] SEYNI A., Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charges dégradables produites par co-broyage, thèse de doctorat, université de Toulouse, 2008.
- [19] WEISS P., La chimie des polymères, Support de Cours, 2010.
- [20] ETIENNE S., LAURENT D., GAUDRY E., LAGRANGE P., LEIDIEU J., STEINMETZ J., Les matériaux de A à Z, Dunod, Paris, 2008.
- [21] CALLISTER W.D., Materials science and engineering, An introduction, John Wiley & Sons, Inc. 5^e édition, 2000.
- [22] DAHOUN A., Comportement plastique et textures de déformation des polymères semi-cristallins en traction uniaxiale et en cisaillement, thèse de Doctorat, Institut national polytechnique de Lorraine, Science et génie des matériaux, 1992.
- [23] HAUDIN J.M., Plastic deformation of semi-crystalline polymers, Plastic Deformation of Amorphous and Semi Crystalline Material, Edited by Escaig, B. and G'Sell, C., Les éditions de Physique, 291-311, France, 1982.
- [24] WUNDERLICH B., Macromolecular physics vol. 2: Crystal nucleation, growth, annealing, Academic press, New York, 1976.
- [25] STORKS K.H., An Electron diffraction examination of some linear high polymers, J. Am. Chem. Soc. 60, 1753–1761. doi: 10.1021/ja01275a013, 1938.
- [26] CANGEMI L., A mesoscopic continuum modeling for the behaviour of semi-crystalline polymers for structural applications, Mécanique Ind. 3 557–570, doi:10.1016/s1296-2139(02)01201-0, 2002.
- [27] HAMOUDA H.B.H., Endommagement et fissuration en fluage du Polyéthylène extrudé: approche globale-approche locale, Thèse de doctorat, ENSMP, 2000.
- [28] BRYDSON J.A., Plastic materials, 6th edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, pp 411, 1995.
- [29] SAHA S., Pal S., J. Biomech. 17 (7) 467–478, doi: 10.1016/0021-9290 (84)90015-0, 1984.
- [30] KACZMARCZYK B., MOREJKO-BUZ B., STOLARZEWICZ A., FRESENIUS J., Anal. Chem. 370 899–903, 2001.
- [31] SEVEGNEY M., KANKANK R., SIEDLE A., NAIK R., NAIK V., Vibrational spectroscopy of polymers 40 pp 246–256, 2006.
- [32] BENSAID M.O., Etude Des Polymères Par La Dynamique Moléculaire, Thèse de doctorat, USTO, 2015
- [33] MANSOURI N., Chapitre I, Structure des polymères et leurs classifications, staff.univ-batna2.dz, 2020.
- [34] FORNES T.D. Paul D.R., Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories, Polymer, 44, 4993–5013, 2003.
- [35] WYPUCH G. Handbook of fillers, Chem.tec. publishing edition, 2nd edition, Toronto, 1999.
- [36] BOURBAN P.E., CARLSSON L., MERCIER J. P., MANSSON J.-A. E., Matériaux composites à matrice organique, 1^{ère} édition, Presses polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne, 2004.

- [37] GAY D., Matériaux composites, 4^{ième} édition, Hermès, Paris, 1997.
- [38] VILLIERAS F., Argiles : histoire d'avenir, éditions Re créateurs, dépôt légal, 2008.
- [39] CHAVANNE P., 200 remèdes à l'argile, éditions First, dépôt légal, ISBN : 978-2-7540-3136-3, 2011.
- [40] ALDERSLEY M. F., JOSHI P. C., PRICE J. D., FERRIS J. P., The role of the montmorillonite in its catalysis of RNA synthesis, Applied Clay Science, Volume 54, Issue 1, pp 1–14, doi: 10.1016/j.clay.2011.06.011, 2011.
- [41] BERGAYA F., GERHARD L., Handbook of clay science, 5. Newnes, 2013.
- [42] GUL S., AYESHA K., BAKHTIAR M., SAIRA J., Research progress on properties and applications of polymer / clay nanocomposite, Polymer-plastics technology and engineering, vol. 55, no 7, p. 684-703, 2016.
- [43] MOORE D.M., GUGGENHEIM S., MARTIN R.T., Definition of clay and clay mineral; joint report of AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees; comment and reply. Clays and clay minerals, vol. 44, no 5, p. 710-715, 1996.
- [44] KARTHIK M., DAFALE N., PATHE P., NANDY T., Biodegradability enhancement of purified terephthalic acid wastewater by coagulation–flocculation process as pretreatment, Journal of hazardous materials, 154 (1-3), 721-730, 2008.
- [45] LAFONT O., De l'apprentissage au Prix Nobel : le fabuleux destin d'Henri Moissan, Annales Pharmaceutiques Françaises, 66 (1), 28-33, 2008.
- [46] ANCA K., JABER M., BRENDLE J., DEMAIS H., Elaboration de composites argile-biopolymère, 2006.
- [47] LERTWIMOLNUN W., Réalisation de nanocomposites polypropylène / argile par extrusion, thèse de doctorat, Ecole des mines de Paris, 2006.
- [48] CAILLERE S., HENIN S., RAUTUREAU M., Minéralogie des argiles, Structure et propriétés physico-chimiques, 2^{ème} édition, Masson, 1982.
- [49] SYLVAIN B., Développement de formulations polyoléfiniques / silicates lamellaires: Contrôle de la nanostructuration par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédé de mise en œuvre dans le fondu, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2004.
- [50] REYNAUD E., Etude des relations structure-propriétés mécaniques de thermoplastiques renforcés par des particules inorganiques nanoscopiques, Institut national des sciences appliquées de Lyon, Villeurbanne, 2000.
- [51] HASSAN H., Analyse des propriétés physiques et mécaniques des nanocomposites polyamides 12 / cloisite ® 30B en lien avec leurs nanostructures, thèse de doctorat, Université François – Rabelais de Tours, France, 2014.
- [52] AHMED A., Étude des propriétés physico-chimiques de nouveaux supports argileux modifiés par des liquides ioniques dans la perspective d'applications au traitement de déchets toxiques, thèse de doctorat, Université de Picardie Jules Verne, France, 2019.
- [53] ABBES B., Absorption de composés organiques par la houille et la bentonite, Thèse de doctorat, Université de Sidi Bel Abbes, Algérie, 2017.

- [54] KURBUS T., SLOKAR Y.M., LE MARECHAL A.M., Study of the Effects of the decoloration of Vinylsulphone dyes, Part II, dyes Pigments 54; 67-78, 2002.
- [55] REICHARDI F., Ingestion spontanée d'argiles chez le rat : rôle dans la physiologie intestinale, Thèse de doctorat. Strasbourg, 2008.
- [56] TAHARI N., Réactivité d'argile modifiée par polymérisation. Etude de l'adsorption des polluants des eaux usées, Thèse de doctorat, Université Tunis El Manar, 2021.
- [57] ZEN S., Etude des propriétés physico-chimiques des argiles de l'Est- Algérien, Thèse de doctorat, Université de Guelma, 2016.
- [58] BERGAYA F., JABER M., LAMBERT J.F., Organophilic clay minerals, Rubber-clay nanocomposites: science, technology, and applications, 45-86, 2011.
- [59] BERGAYA F., LAGALY G., General introduction: clays, clay minerals, and clay science, Handbook of clay science, vol. 1, 1-18, 2006.
- [60] BERGAYA F., LAGALY G., Handbook of clay science, 5 Newnes. 2013.
- [61] BERGAYA F., JABER M., LAMBERT J.F., Clays and clay minerals as layered nanofillers for biopolymers. In environmental silicate nanobiocomposites. 41-75, Springer, 2012.
- [62] ANNABI-BERGAYA F., CRUZ M.I., GATINEAU L., FRIPIAT J.J., Adsorption of alcohols by smectites: II. Role of the exchangeable cations, clay minerals, vol. 15, no 3, 219- 223, 1980.
- [63] ANNABI- BERGAYA F., CRUZ M.I., GATINEAU L, FRIPIAT J.J., Adsorption of alcohols by smectites: IV. Models, clay minerals, vol. 1 6, no 1, 115-122, 1981.
- [64] ANNABI-BERGAYA F., ESTRADÉ-SZWARCKOPF H., VAN DAMME H., Dehydration of Cu-hectorite: water isotherm, XRD, and EPR studies, The journal of physical chemistry, vol. 100, no 10, 4120-4126, 1996.

La résistance à la rupture et la rigidité sont souvent des facteurs décisifs dans le choix des matériaux. La croissance continue de l'utilisation des plastiques pour l'ingénierie et d'autres applications est due en grande partie au développement de nouveaux matériaux plastiques plus résistants, au cours des années cinquante C. B. BUCKNALL [1]. Les plastiques perdent peu à peu leur réputation de fragilité à mesure que ces nouveaux matériaux, utilisés efficacement dans des produits bien conçus, deviennent de plus en plus familiers au grand public.

Le problème auquel sont confrontés les fabricants de matières plastiques n'est pas simplement d'augmenter la ténacité mais les améliorations de telle résistance doivent être obtenues sans altérer indûment d'autres propriétés, Les coûts ne doivent pas non plus être négligés.

Pour de nombreuses applications, il est nécessaire de disposer d'un polymère à prix modéré, pouvant être moulé facilement et présentant des rigidités et ténacités adéquates dans une large gamme de températures. La plupart des grands fabricants de matières plastiques ont consacré une part importante de leurs efforts de recherche et de développement à la recherche de matériaux présentant de telles caractéristiques.

Il existe deux solutions de base à ce problème. La première consiste à produire des polymères entièrement nouveaux, basés sur des monomères innovants, comme c'est le cas pour les polycarbonates et les polysulfones. L'autre solution consiste à modifier les polymères existants, qui possèdent déjà un grand nombre des propriétés souhaitées, mais qui manquent de ténacité, de rigidité ou d'un autre attribut. Cette dernière solution est illustrée par une grande variété de matériaux composites, y compris les plastiques renforcés par des fibres de verre, de carbone ou par des particules de talc, de noir de carbone ou d'argile, les copolymères à bloc, les mousses structurelles et les plastiques renforcés par du caoutchouc. Les deux approches peuvent bien sûr être combinées. les nouveaux polymères plus résistants peuvent être renforcés par l'ajout de plusieurs renforcements à savoir du caoutchouc, du verre, de la silice ou du mica, ...etc. [1].

Le polypropylène (PP) est un thermoplastique largement utilisé dans l'emballage et dans les industries textile et automobile en raison de sa facilité de traitement [2-4]. Cependant, son application en tant que thermoplastique d'ingénierie est peu limitée en raison de sa résistance aux chocs relativement faible, en particulier à température ambiante et à basse température. Pour améliorer sa résistance d'impact et d'élargir son champ d'application, un certain nombre d'études approfondies sur le durcissement du PP à l'aide de particules remonte aux années soixante dix. Le dopage ou le chargement est un moyen efficace, simple et économique pour modifier les polymères et développer de nouveaux matériaux polymères fonctionnels. Les méthodes de durcissement et de renforcement du PP sont divisées en quatre types principaux: PP chargé de particules organiques rigides (POR), PP chargé de particules inorganiques rigides (PIR), mélange de PP et de caoutchouc et le PP chargé de POR ou de PIR mélangé avec du caoutchouc. Il ya plus de mécanismes de durcissement et de renforcement de ces composites. Parmi eux, une attention croissante est consacrée à celui de chargement des polymères fragiles par RIP ou ROP, appelé durcissement non élastique. D'une manière générale, l'effet de durcissement des mélanges de PP-

caoutchouc est bien meilleur que celui des composites PP- ROP et les composites PP-RIP, mais la rigidité et la résistance du premier seront évidemment diminuées. Pour les matériaux à matrice fragile ou quasi-fragile, il existe différents effets et mécanismes de durcissement et de renforcement sous diverses conditions de traitement ou d'essai. Il est donc nécessaire, de comprendre les mécanismes de durcissement et de renforcement du PP chargé de particules afin de concevoir et de développer un PP avancé de bonnes performances et une bonne aptitude à la transformation [5].

Dans ce qui suit, on se penchera à une diversité de travaux menés pour mettre en évidence l'effet des additifs sur les propriétés des polymères d'une façon générale et du polypropylène d'une façon particulière.

Le champ d'application du PP isotactique a encore été élargi en y mélangeant d'autres polymères tels que le caoutchouc styrène-butadiène [6], caoutchouc éthylène-propylène [7-12] et le caoutchouc styrène-éthylène-butylène-styrène [13,14]. Souvent, ces polypropylènes isotactiques modifiés sont fabriqués par des méthodes de copolymérisation séquentielle [15, 16-18]. Les propriétés d'impact d'un tel copolymère peuvent être encore améliorées par l'utilisation de diverses charges et renforts afin d'obtenir des propriétés optimales à un coût réduit [15, 19]. S. N. Maiti et al [20] ont mélangé un polypropylène isotactique avec des concentrations variables de caoutchouc polyéthylène chlorosulfoné. Ils ont constaté que l'ajout de ce dernier améliore sa résistance à l'impact Izod. A des concentrations de caoutchouc de fraction volumique de 0,13, la résistance a doublé, tandis qu'à une concentration de caoutchouc de fraction volumique de 0,23, la résistance à l'impact a triplé.

L'incorporation du talc et du carbonate de calcium comme charges sont souvent employées en Europe, bien que de petites quantités de mica et d'argile soient également utilisées. Les propriétés d'intérêt sont avant tout mécaniques. En principe, les charges peuvent modifier les caractéristiques mécaniques d'un polymère de deux manières. Premièrement, les propriétés des particules elles-mêmes (taille, forme, module) ont un effet direct, d'autre part, la présence de particules de charges peut entraîner des changements dans la micromorphologie qui peuvent donner lieu à des différences dans les propriétés globales. Les modules élastiques peuvent être prédits assez bien à partir de la connaissance des modules des charges, du polymère et du niveau de chargement [21-25]. D'après les travaux de Tam et al [26], il a été constaté que les modificateurs d'impact tels que le copolymère d'éthylène-propylène (EPR) et le copolymère d'éthylène-propylène - diène (EPDM), qui sont des types de caoutchouc, sont souvent ajoutés au PP afin d'améliorer sa ténacité [27-31]. Contrairement à l'idée de renforcement des polymères par des charges, le concept de durcissement des polymères par des microvides a été proposé par plusieurs chercheurs. Cette approche illustre les similitudes entre la fonction des particules de caoutchouc dans les plastiques durcis au caoutchouc et celle des microvides dans les polymères. Ces microvides peuvent être obtenus par l'inclusion des charges non adhérentes ou bien des microsphères en plastique creuses. Reza Bagheri et al [32] ont mené une étude basée sur l'introduction de microsphères en plastique creuses dans

une résine époxy, les résultats ont montré que ces microsphères ont durci la résine de la même manière que les particules de caoutchouc et que la caractérisation mécanique des mélanges modifiés a révélé que l'utilisation de microsphères creuses en plastique a permis d'obtenir une limite d'élasticité supérieure à celle de mélanges similaires ayant une teneur en caoutchouc équivalente.

Il a été reconnu que la ténacité des mélanges PP/caoutchouc augmente avec l'accroissement de la concentration de caoutchouc. Cependant, des résultats contradictoires ont été rapportés sur l'influence de la taille des particules de caoutchouc [33-36]. Dao [33] a constaté qu'il n'y a pas d'effet de la taille des particules de caoutchouc sur la ténacité à une teneur en caoutchouc constante, tandis que d'autres [34-36] ont observé une augmentation de la résistance à l'impact avec la diminution de la taille des particules de caoutchouc. La diminution de la température de transition ductile-fragile en augmentant la concentration de caoutchouc ou en diminuant la taille des particules de caoutchouc a été également observée [35, 36].

L'amélioration de la résistance aux chocs des polymères fait l'objet de recherche de plusieurs actionneurs à savoir fournisseurs ou spécialistes. Ils s'accordent sur l'idée que l'incorporation d'une phase de caoutchouc dispersé apporte plus de gain pour cette propriété. Les mélanges polypropylène-caoutchouc (PP-caoutchouc) sont des matériaux très ductiles et peuvent y être solution [37-44]. À haute température, ils se fracturent de manière ductile et ont une énergie de rupture très élevée et à basse température ils se fracturent de manière fragile. La température à laquelle cette transition fragile-ductile se produit est appelée température de transition fragile-ductile. Cette température de transition dépend des paramètres de la matrice [40] et de la morphologie du mélange [39,43]. La déformation se déroule différemment en dessous et au-dessus de la transition fragile- ductile.

D'après Hayashi et al. [38] Le mécanisme de déformation du PP durci au caoutchouc est attribué à la fois aux mécanismes crazing et yielding. En outre Jang et al. [39] ont constaté pour le PP renforcé par le caoutchouc propylène- éthylène-diène monomère (EPDM) que le mécanisme de déformation dépend de la taille des particules. Les particules de plus de 0,5 μ m provoquent le mécanisme de déformation crazing tandis que celles de moins de 0,5 μ m provoquent celui de déformation dit yielding.

Dans le même contexte, les travaux de A. van der Wal et al [45] ont révélé que la transition fragile-ductile du polypropylène est influencée par les propriétés du matériau, telles que le poids moléculaire et la cristallinité. Lorsque le poids moléculaire augmente et que la cristallinité diminue, la température à laquelle se produit la transition fragile-ductile baisse, ce qui a été confirmé par van der Wal [46] d'une autre manière du fait que l'ajout d'une phase de caoutchouc, améliore la ductilité du PP et la température de transition fragile ductile peut être déplacé vers un niveau plus bas [46]. D'autre part, l'augmentation de la cristallinité augmente la limite d'élasticité et diminue la déformation à la rupture [47,48]. La diminution du poids moléculaire n'affecte pas la limite d'élasticité mais diminue la contrainte et la déformation à la rupture.

Les propriétés d'un composite de polypropylène renforcé par des billes de verre ont été explorées dans une étude de Ji-Zhao Liang et al [49] par le test de l'impact Izod avec entaille. Il a été observé que l'énergie de rupture à l'impact des composites de PP augmente lorsque la fraction volumique des billes de verre augmente. Cela signifie que plus il y a de billes de verre dans le composite, plus le matériau devient résistant aux chocs, ou capable d'absorber de l'énergie avant de se casser. En plus, le phénomène de transition fragile-ductile a été constaté lorsque la fraction volumique des billes de verre atteignait environ 10 %. Cela signifie que, lorsqu'une certaine quantité de billes de verre est ajoutée au composite, le matériau change son comportement de rupture : avant ce seuil, il se brise de manière fragile (coupure nette, rapide), tandis qu'après ce seuil, il devient plus ductile (rupture plus progressive, avec déformation avant la rupture).

Des études sur les charges minérales telles que le talc, le kaolin, le mica et le CaCO_3 deviennent relativement de plus en plus prometteuses [50-53]. Le talc, le mica et le kaolin sont utilisés pour améliorer la rigidité et la résistance des plastiques chargés, tandis que les polymères chargés de CaCO_3 sont réputés par leur grande résistance aux chocs. Les propriétés de ces polymères chargés sont déterminées par plusieurs facteurs, tels que les propriétés des composants (matrice et charge), la composition et la structure. Outre les propriétés des composants, les caractéristiques mécaniques de ces matériaux sont fortement influencées par les interactions interfaciales qui dépendent de la taille de l'interface et de la force de l'interaction [54]. Y. W. Leong et al [55] ont procédé à différents tests sur des composites PP chargés de talc, de kaolin et de CaCO_3 afin de comparer leurs propriétés mécaniques, ils sont arrivés à prouver que le talc et le kaolin, en général, ont été qualifiés comme étant des charges renforçantes pour le PP sur la base de l'augmentation de la résistance à la traction et à la flexion.

Le talc est également un agent de nucléation puissant, ce qui augmente la cristallinité de la matrice polymère. L'augmentation de la cristallinité des composites PP chargés de talc a également ajouté de la résistance et de la rigidité au composite. Le PP chargé de kaolin à des taux de charge élevés, possède une mauvaise distribution d'après des micrographies électroniques à balayage. En raison d'une forte agglomération et d'un manque d'homogénéité, la résistance des composites PP chargés de kaolin se détériore même avec des charges à taux modérés. L'agglomération du kaolin est due à la petite taille des particules, à l'énergie de surface élevée de la charge et à la tendance de la charge à absorber l'humidité au cours du processus de fabrication. La propriété d'impact du PP chargé de kaolin est également plus faible en raison des points de concentration des contraintes créés par de gros agglomérats de charges. Les composites PP chargés de CaCO_3 possèdent toutefois une très grande résistance aux chocs. Les micrographies électroniques à balayage montrent clairement que les charges de CaCO_3 sont moins liées à la matrice ce qui permet la formation de microcavités qui conduisent à une déformation microplastique locale et par conséquent à une augmentation de la ténacité globale du composite. Cependant,

l'augmentation de la résilience des composites PP-CaCO₃ se fait au détriment de la résistance à la traction et à la flexion.

D'autres travaux ont été menés par H. Yazdani et al [56], sur des composites à base de polypropylène chargé de mica, leurs résultats ont révélé que l'ajout de certaines combinaisons de modificateurs d'impact, types de caoutchouc à savoir les copolymères styrène-éthylène / butylène-styrène et l'éthylène-propylène-diène et d'un groupe acide maléique comme compatibilisant à ces composites a des effets notables sur les propriétés mécaniques ainsi que la morphologie du polypropylène chargé de mica telles que l'amélioration de la résistance à la traction due à la formation d'une phase adhésive entre le mica et la matrice du polypropylène conjuguée avec la présence des modificateurs à l'impact, ces derniers qui, en outre, augmentent la ténacité, l'allongement à la rupture et la résistance au choc des composites.

Dans les années deux mille, un intérêt considérable a été focalisé sur la dispersion de particules nanométriques de taille de 0-100 nm environ dans des matrices polymères [57–62]. Parmi ces différentes nanoparticules, l'argile a attiré une attention particulière des différents actionneurs dans le domaine, car elle offre deux possibilités distinctes d'élaboration des nanocomposites à savoir l'intercalation et l'exfoliation. Dans un nanocomposite intercalé, le polymère pénètre dans les galeries des couches d'argile, alors que dans l'exfoliation, les feuilles d'argile sont complètement délainées et dispersées individuellement dans la matrice polymère. Un certain nombre d'études ont prouvé que les nanocomposites polymères présentent une augmentation de la résistance en général, et la capacité du matériau à ralentir, empêcher ou arrêter la propagation d'une flamme lorsqu'il est exposé à une source de chaleur que ne possèdent pas les phases individuelles ou les composites conventionnels contenant des fibres [63,64,65].

L'introduction de nanoparticules rigides d'argile dans une matrice polymère entraîne un confinement des chaînes de polymères dans les galeries d'argile. C'est le confinement de ces chaînes de polymères et l'interaction polymère-argile qui seraient à l'origine de la différence de propriétés par rapport aux polymères non chargés. En outre des effets de taille quantique, et des effets de charge coulombienne peuvent résulter de la taille nanométrique des charges [66-68].

Dans le même contexte, une étude achevée par C. Deshmene et al [69] sur un polypropylène chargé de nanoparticules d'argile de concentration de 4 % en poids intercalés dans la matrice polymère à l'état fondu, a fait preuve que ce dopage augmente le module d'élasticité et le seuil de déformation plastique grâce à l'effet de renforcement. La combinaison élevée de la résistance et de la ténacité du nanocomposite polypropylène-argile suggère que l'argile ne limite pas la capacité du polymère à se déformer plastiquement et n'influence donc pas la résistance aux chocs.

Suite à la proposition de Feynman [70] qui remonte à la fin des années cinquante et qui stipulait que les matériaux dont il serait possible de contrôler la structure à des dimensions extrêmement réduites,

présenteraient de nouvelles propriétés surprenantes. Sa prévision se confirme de plus en plus dans nos jours. Sur la lumière de ce concept, Lubomir Lapcik et al [71] ont mené une étude sur le renforcement du polypropylène par l'addition de particules de talc à des teneurs en poids progressives de 5% à 30% avec un cran de 5%. Le talc est un minéral phyllosilicate avec une structure en couches octaédriques $[Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2]$. La structure cristalline idéalisée contient une structure en couches d'un sandwich d'oxyde de magnésium octaédrique (semblable à la brucite) entre des tétraèdres de silice [72], ce qui conduit à un système neutre. Par conséquent, les plaquettes lamellaires ne sont maintenues ensemble que par les forces de Van der Waals. A la fin de cette étude il a été constaté qu'avec l'augmentation de la teneur en talc, la résistance mécanique du composite PP-talc a augmenté, ce qui a été attribué à l'influence de l'excellente dispersion, de l'ordre élevé, réseau cristallin, des microparticules, leur configuration spatiale dans les trois dimensions de la matrice du polypropylène et à leur effet synergique mutuel. Cet effet a été conféré à la création de liaisons spécifiques entre les particules individuelles et la matrice polymère. En plus L'augmentation observée de la résistance à la traction entre 15 et 25 % par rapport au polypropylène non chargé fait stabiliser les résistances maximales à la rupture à 22 MPa pour échantillon SABIC et à 36 MPa pour échantillon Borealis. Avec l'augmentation du degré de chargement en talc de la matrice du composite polypropylène - talc, la stabilité thermooxydative a augmenté, la valeur optimale correspondait à un taux de 20 % en poids. L'échantillon vierge non chargé a montré une température de dégradation à 392 °C par contre l'échantillon à 20 % en poids de talc a montré une température de dégradation de 482°C.

A l'instar des propriétés courantes du composite polypropylène chargé de talc, le comportement de retrait et la stabilité thermique de ce composite ont été explorés. L'une des raisons de l'utilisation de charges minérales dans le polypropylène est la réduction du retrait [73]. Les poudres de talc de forme plate se sont révélées les plus efficaces pour réduire le retrait du PP. Le retrait des nuances commerciales PP-talc à 30 ou 40% de talc, sont supérieurs aux retraits des pièces fabriquées par des thermoplastiques amorphes tels que l'acrylonitrile butadiène-styrène (ABS) de même épaisseur [74]. Cependant, Le taux de retrait est donc un facteur crucial pour la précision des dimensions des pièces moulées. Les combinaisons de polypropylène avec des résines thermodurcissables telles que l'époxy et le polyester ont fait l'objet de quelques recherches [75–77].

En tandem, les travaux de Wan et al [75] se sont apparus à la réalité, en confirmant que le polyester réticulé au peroxyde a des effets bénéfiques sur le polypropylène, en utilisant une méthode de mélange réactif. Certains types de résines époxy sont utilisés comme stabilisateurs dans divers plastiques [78]. Il a également été constaté que la résine époxy améliore la stabilité thermique du polypropylène chargé de la résine époxy greffée de nanosilice [79].

Dans une expérience innovante et pour la première fois, il a été procédé dans l'étude de Yousef Jahani [80] à l'exploration des propriétés du polypropylène chargé de talc et renforcé d'un mélange équitable 50/50 en poids de résines thermodurcissables époxy-polyester. Il a été conclu que les comportements de retrait des composites à différentes teneurs en talc et à différents rapports résine/talc

ont indiqué que les taux de retrait diminuent en augmentant les pourcentages de talc et de la résine époxy, en plus, les particules de résine époxy de taille nanométrique ont induit des retraits isotropes dans les pièces moulées. Leur effet sur l'augmentation de l'écoulement de la matière fondue à des taux de cisaillement plus élevés est plus prononcé jusqu'à 2,5 % en poids de résine dans les composites chargés de talc en teneur plus élevée et en fin, elles augmentent la stabilité thermique des composites. Elle est d'autant plus prononcée lorsque la teneur en résine époxy est plus élevée.

Une étude des propriétés rhéologiques dynamiques et mécaniques des composites, de polypropylène chargé, simples et hybrides à base de talc et de carbonate de calcium a été menée par Hamed Azizi et al [81]. Elle a été basée sur l'étude d'un polypropylène chargé tantôt de talc et tantôt de carbonate de calcium individuellement et parfois par l'intégration des deux charges simultanément. Les échantillons ont été préparés de telle sorte que les concentrations des charges varient de 10% à 40% en poids avec un cran de 10% dans les composites simples, pour les composites hybrides la teneur totale des charges a été de 30% en poids avec un rapport de 1/1 pour chaque charge, les échantillons ont été dopés d'un anhydride maléique avec une concentration de 3% en poids. Il a été constaté à en fin que, pour le composite polypropylène/talc, la résistance à la traction augmente avec la teneur en charge jusqu'à 20 % en poids, puis se stabilise. Pour le composite polypropylène/ carbonate de calcium, il y a eu une augmentation de la résistance à la traction à partir de 10 % en poids de charge, puis cette résistance diminue avec l'augmentation de la charge.

En d'autres termes, la variation de la résistance à la traction en fonction de la teneur en talc est plus importante par rapport à la teneur en CaCO_3 . La même tendance de variation a également été observée pour la variation de l'allongement à la rupture du composite en fonction de la teneur en talc et en carbonate de calcium. L'allongement à la rupture du polypropylène a diminué considérablement avec l'ajout de talc. Cependant, pour les échantillons chargés de talc, l'allongement à la rupture est resté presque constant et n'a pas changé avec l'augmentation de la teneur en talc de 20% à 40 % en poids.

En général, l'allongement à la rupture des échantillons chargés de carbonate de calcium était plus élevé que celui des échantillons chargés de talc. Les modules d'élasticité des échantillons chargés de talc était plus élevés que ceux des échantillons chargés de CaCO_3 . Le talc a une structure en plaques, mais le carbonate de calcium est une charge particulaire. La structure en plaques du talc entraîne une augmentation de la résistance à la traction et du module d'élasticité. La résistance à la traction plus élevée du polypropylène chargé de talc est attribuée au fait qu'il y a moins de formation de cavités autour des particules de talc par rapport au CaCO_3 . En fait, le talc est une charge renforçantes et induit une forte interaction entre la charge et la matrice. Cette interaction permet plus de transfert de contraintes de la matrice vers la charge et augmente la résistance de l'échantillon.

Concernant la résistance à l'impact, il a été constaté que cette résistance des composites PP/ CaCO_3 est plus élevée que celle des composites PP/talc. L'ajout de l'anhydride maléique a augmenté la résistance à l'impact des deux composites chargés de talc ou de carbonate de calcium car cet agent de couplage agit comme dispersant et permet une meilleure distribution des charges. Lorsque les particules sont bien

dispersées dans la matrice de PP, l'énergie d'impact est répartie plus uniformément et la résistance à l'impact devient par suite plus élevée. La meilleure dispersion signifie que les sites de concentration des contraintes qui sont très sensibles aux contraintes d'impact sont moins nombreux.

Pour La résistance à l'impact du composite de polypropylène hybride chargé simultanément du talc et du carbonate de calcium, elle a été considérée très proche de celle des échantillons chargés de carbonate de calcium, ce qui implique que la résistance à l'impact de ce composite est principalement influencée par le CaCO_3 .

Quant aux propriétés rhéologiques, il a été constaté que le module de conservation d'énergie du composite chargé de talc est plus élevé que celui du composite chargé de carbonate de calcium contrairement au facteur d'amortissement qui est plus faible.

D'après ce qui a précédé, les études et les recherches ne cessent de continuer et se développer dans l'exploration de nouveaux polymères à fonctions compétitives et durables dans des technologies croissantes à l'instar des biopolymères ou des polymères à biocharges comme les composites à base de polymères chargés de bois ou de coquillages qui réservent des rangs premiers dans le transport d'une façon générale et dans l'industrie automobile d'une façon particulière, pare-choc, accessoires et fabrication de pièces intérieures non structurelles, en raison des avantages qu'ils offrent telles que la réduction du poids et du coût, l'amélioration des propriétés mécaniques et acoustiques et la recyclabilité.

Dans ce qui suit, on propose de se pencher à un phénomène néfaste qui altère généralement les propriétés physiques et chimiques des matériaux, il les afflige jusqu'à un collapse irréversible et qui est Le vieillissement.

A l'instar de tous les matériaux, les polymères affrontent le vieillissement dont les effets physiques peuvent souvent être de forme thermique, mécanique, radiatif ou électrique. On entend souvent par le terme vieillissement chimique des polymères qui peut être défini comme leur résistance chimique face aux effets des produits chimiques.

Les polyoléfines, polymères de base, sont sensibles aux matières hydrocarbures, tandis que les polymères contenant de l'oxygène, de l'azote, du soufre et d'autres atomes autres que le carbone et l'hydrogène à l'intérieur de leurs structures sont susceptibles d'être affectés par les produits chimiques contenant des matériaux similaires.

L'eau représente un cas particulier de vieillissement. L'eau peut soit provoquer une réaction d'hydrolyse du polymère ou être absorbée par le plastique sous forme d'eau libre ou liée (liaison hydrogène). Ce problème concerne effectivement les polymères autres que les polyoléfines à savoir les nylons, les polyesters et les résines époxy ce qui réduit, en fin, leur température de transition vitreuse T_g .

Un autre type de vieillissement chimique est la fissuration sous contrainte environnementale. C'est un type de défaillance qui se produit à la suite d'interactions de surface des polyoléfines, comme le

polyéthylène haute densité, avec des tensioactifs ou des détergents. Il a été démontré que les pièces moulées en polyoléfine maintenues, sous une contrainte constante, au contact d'un tensioactif ou de détergent passent d'une rupture ductile à des contraintes élevées à une rupture fragile à des contraintes faibles [82].

Les effets du vieillissement physique sur le comportement de rupture d'un polymère fragile, polystyrène, ont été explorés par [83]. L'étude a porté sur les durées de vie de rupture par fluage et en fatigue.

Les échantillons rompus ont été explorés par microscopie électronique à balayage. Il a été constaté qu'un temps de vieillissement physique plus long entraînait des durées de vie plus courtes dans tous les cas. La principale raison est la réduction de la résistance à la fissuration causée par la diminution de la ténacité due au vieillissement physique.

Lorsqu'un matériau isolant, comme les polymères, est soumis continuellement à une contrainte électrique, le matériau se trouve dans un état de non-équilibre et ses propriétés changent avec le temps, et on dit ainsi qu'il subit un vieillissement électrique qui est un processus de dégradation progressive du matériau. Il est évident que la durée de vie d'un matériau soumis à une contrainte électrique dépend de l'ampleur de la contrainte électrique sur lequel est appliquée et de la période pendant laquelle il a été soumis à une telle contrainte [84].

- [1] BUCKNALL C.B., Toughened plastics, materials science series, doi: 10.1007/978-94-017-5349-4, 1977.
- [2] BRYDSON J. A., *Plastics Materials*, 7th ed., Butterworth–Heinemann, Oxford, Ch. 11. 1999.
- [3] MARK, N. M., OVERBERGER C. G., MENGES G., KROSCHWITZ J. I., Eds. *Encyclo. Polym. Sci. Eng.*, Vol.13, John Wiley and Sons, New York, 1988.
- [4] MOORE E. P., Jr., Ed. *Polypropylene Handbook*, Hanser, New York, 1996.
- [5] LIANG J. Z., LI R.K.Y., Rubber Toughening in Polypropylene, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 77, 409–417, 2000.
- [6] MAITI S.N., DAS R., Mechanical Properties of Impact i-PP/CSM Rubber Blends, *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 54:6, 467-482, doi: 10.1080/00914030390260436.
- [7] PAUL D. R., NEWMAN S., *Polymer Blends*, Vol. 2. Academic press, New York, 1978.
- [8] STEHLING F. C., HUFF T., SPEED C. S., WISSLER G. J., Structure and properties of rubber-modified polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, doi: 10.1002/app.1981.070260818, 26, pp 2693-2711, 1981.
- [9] KARGER-KOCSIS J., KISS L., Dynamic mechanical properties and morphology of polypropylene block copolymers and polypropylene/elastomer blends, *Polym. Eng. Sci.* 27, 254, doi:10.1002/pen.760270404, 1987.
- [10] PUKANSZKY B., TUDOS F., KALLO A., BODOR G., Multiple morphology in polypropylene/ethylene-propylene-diene terpolymer blends, *Polymer* 30, 1399, doi:10.1016/0032-3861(89)90207-3, 1989.
- [11] KOLARIK J., ARGAWAL G. L., KRULIS Z., KOVAR J., Dynamic mechanical behavior of binary blends polyethylene/EPDM rubber and polypropylene/EPDM rubber, *Polym. Compos.* 7, 463, doi: 10.1002/pc.750070611, 1986.
- [12] JANCAR J., DI ANSELMO A., DI BENEDETTO A. T., KUCERA J., *Polymer* 34, 1684, 1993.
- [13] GUPTA A. K., PURWAR S. N., Crystallization of PP in PP/SEBS blends and its correlation with tensile properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, 29, 1079, doi: 10.1002/app.1984.070290514, 1984.
- [14] GUPTA A. K., PURWAR S. N., Dynamic mechanical and impact properties of PP/SEBS blend *J. Appl. Polym. Sci.*, 31, 535, doi: 10.1002/app.1986.070310220, 1986.
- [15] MOORE E. P., Jr., Ed. *Polypropylene Handbook*, Hanser, New York, ISBN 3-446-18176-8, 1996.
- [16] GALLI G., SIMONAZZI T., BARBE P. C., *Proc. of 6 Italian Symposium on Macromolecular Science*, Pisa, Italy, 1983.
- [17] CECCHIN G., In situ polyolefin alloys, *Macromol. Symp.* 78, 213, doi: 10.1002/masy.19940780119, 1994.
- [18] BRINTZINGER H. H., *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for olefin polymerization*, W. Kaminsky and H. Sinn, Eds., Springer-Verlag, Berlin, p. 249, 1988.

- [19] KATZ H. S., MILEWSKI J. V., Handbook of Fillers for Plastics, Springer Science & Business Media, ISBN: 0442260245, 9780442260248, 1987.
- [20] MAITI S. N., RUPAK D., Mechanical Properties of Impact i-PP/CSM Rubber Blends, International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, doi: 10.1080/00914030390260436, 2006.
- [21] LADAWAR G. E., BEECHER N., Polym. Eng. Sci., 10, 185, 1970.
- [22] LEWIS T. B., NIELSEN L. E., J. Appl. Polym. Sci. 14, 449, 1970.
- [23] NIELSEN L. E., J. Appl. Phys., 41, 4727, 1970.
- [24] CHOW T.S., J. Mater. Sci., 15, 1873, 1980.
- [25] FARKER J.N., FARIS R.J., J. Appl. Polym. Sci., 34, 2093, 1987.
- [26] TAM W.Y., CHEUNG T., LI R.K.Y., An Investigation on the Impact Fracture Characteristics of EPR Toughened Polypropylene, Polymer Testing, 15, 363-379, 1996.
- [27] BUCKNALL C. B., Toughened Plastics, Applied Science Publishers, doi: 10.1007/978-94-017-5349-4, 1977.
- [28] KARGER-KOCSIS J., Morphological study on the effect of elastomeric impact modifiers in PP system. Polymer 20, 3743, 1979.
- [29] STEHLING F. C., HUFF T., SPEED C. S., WISSLER G., Structure and properties of rubber-modified polypropylene impact blends. J. Appl. Polym. Sci., 26, 2693-2711, 1981.
- [30] BUCKNALL C. B., PAGE C. J., Rubber-toughening of plastics. J. Mater. Sci., 17, 808-816, doi: 10.1007/BF00540378, 1982.
- [31] CHOU C. J., VIJAYAU K., KIRBY D., HITTNER A., BAER E., Ductile-to-brittle transition of rubber-modified polypropylene. J. Mater. Sci., 23, 2521-2532, 1988.
- [32] BAGHERI R., Pearson R. A., The use of microvoids to toughen polymers, Polymer, Vol. 36, 25, pp. 4883-4885, doi: 10.1016/0032-3861(95)99306-F, 1995.
- [33] DAO K.C., Rubber phase dispersion in polypropylene, Polymer, 25, 1527-1533, doi: 10.1016/0032-3861(84)90121-6, 1984.
- [34] JANG B.Z., UHLMANN D.R., VANDER SANDE J.B., The rubber particle size dependence of crazing in polypropylene, Polym. Eng. Sci., 25, 643- 651, doi: 10.1002/pen.760251011, 1985.
- [35] BORGGREVE R.J.M., GAYMANN S.R.J., SCHUIJER J., LINGEN HOUSZ J.F., Brittle – tough transition in nylon – rubber blends: effect of rubber concentration and particle size Polymer, 28, 1489-1496, doi: 10.1016/0032-3861(87)90348-X, 1987.
- [36] MARGOLINA A., WU S., Percolation model for brittle-tough transition in nylon/rubber blends Polymer, 29, 2170-2173, doi: 10.1016/0032-3861(88)90108-5, 1988.
- [37] RAMSTEINER F., Einfluß der Morphologie bei Polypropylen mit Propylen / Ethylen Copolymerisaten auf Tieftemperaturschlagzähigkeit und Weibbruch, Acta Polymerica, 42:584, doi: 10.1002/actp.1991.010421111, 1991.
- [38] HAYASHI K., MORIOKA T., TOKI S., Microdeformation mechanisms in propylene–ethylene block copolymer, J. Appl. Polym. Sci., 48:411-418, doi: 10.1002/app.1993.070480305, 1993.

- [39] JANG B.Z., UHLMANN D.R., VANDER SANDE J.B., Rubber-toughening in polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, 30:2485-2504, doi. 10.1002/app.1985.070300617, 1985.
- [40] VAN DER WAL A, MULDER J.J., ODERKERK J., GAYMANS R. J., The effect of the matrix properties on the impact behaviour, *Polymer*, 39:6781-6787, doi: 10.1016/S0032-3861(98)00170-0, 1998.
- [41] VAN DER WAL A, NIJHOF R., GAYMANS R., J., Polypropylene-Rubber Blends: 2. The effect of the rubber content on the deformation and impact behaviour, *Polymer*, 40:6031-6044, 1999.
- [42] VAN DER WAL A, GAYMANS R. J., Polypropylene-Rubber Blends:3. The effect of the test speed on the fracture behaviour, *Polymer*, 40:6045-6055, 1999.
- [43] VAN DER WAL A, VERHEUL A.J.J., GAYMANS R. J., Polypropylene-Rubber Blends: 4. The effect of the rubber particle size on the fracture behaviour at low and high test speed, *Polymer*, 40:6057-6065, 1999.
- [44] CHOU C.J., VIJAYAN K., KIRBY D., HITNER A., BAER E., *J. Mater. Sci.*, 23:2521, 1988.
- [45] VAN DER WAL A, MULDER J.J., ODERKERK J, GAYMANS R. J., Polypropylene-rubber blends: 1. The effect of the matrix properties on the impact behaviour, *Polymer Vol. 39: 6781-6787*, 1998.
- [46] VAN DER WAL A, NIJHOF R., GAYMANS R.J., Polypropylene-Rubber Blends: 2, The effect of the rubber content on the deformation and impact behaviour, *Polymer 40:6045-6055*, 1999.
- [47] VAN DER WAL A., MULDER J.J., ODERKERK J, GAYMANS R. J., Polypropylene-rubber blends: 1. The effect of the matrix properties on the impact behaviour, *Polymer, Vol. 39: 6781-6787*, 1998.
- [48] VAN DER WAL A., MULDER J.J., GAYMANS R. J., Fracture of polypropylene: 2. The effect of the crystallinity, *Polymer*, 39, 5477-5481, doi: 10.1016/S0032-3861(97)10279-8, 1998.
- [49] LIANG J.Z., LI R.K.Y., Brittle-ductile transition in polypropylene filled with glass beads, *Polymer*, 40, 3191-3195, 1999.
- [50] JIKEN L., MALHAMMAR G., SELDEN R., The effect of mineral fillers on impact and tensile properties of polypropylene, *Polym. Test.*, 10, 329-344, doi: 10.1016/0142-9418(91)90011-L, 1991.
- [51] MAMERI P., BASTIDE S., BINDA N., CRESPIY A., Mechanical Behaviour of Polypropylene Composites Containing Finer Mineral Filler: Effect of filler surface treatment, *Compos. Sci. Technol.*, 58, 747-752, doi: 10.1016/S0266-3538(97)00156-5, 1998.
- [52] RILEY A. M., PAYNTER C. D., MCGENITY P. M., ADAMS J. M., Factors affecting the Impact Properties of Mineral Filled Polypropylene, *Plast. Rubb. Process. Appl.*, 14, 85-93, 1990.
- [53] SOLE B. M., BALL A., On the Abrasive Wear Behaviour of Mineral Filled Polypropylene, *Tribol. Int.*, 29, 457-465, doi: 10.1016/0301-679X(95)00098-O, 1996.
- [54] DEMJEN Z., PUKANSZKY B., NAGY J., Evaluation of Interfacial Interaction in Polypropylene/Surface Treated CaCO₃ Composites, *Compos. A: App.Sci.Manuf.*, 29, 323-329, 1998.
- [55] LEONG Y. W., ABU BAKAR M. B., MOHD ISHAK Z. A., ARIFFIN A., PUKANSZKY B., Comparison of the Mechanical Properties and Interfacial Interactions Between Talc, Kaolin, and Calcium

- Carbonate Filled Polypropylene Composites, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 91, 3315–3326, doi: 10.1002/app.13542, 2004.
- [56] YAZDANI H., MORSHEDIAN J., KHONAKDAR H.A., Effect of Maleated Polypropylene and Impact Modifiers on the Morphology and Mechanical Properties of PP/Mica Composites, *Polymer composites*, doi: 10.1002/pc.20237, 2006.
- [57] YUAN Q., MISRA R.D.K., Impact fracture behavior of clay–reinforced polypropylene nanocomposites, *Polymer*, 47, 4421–4433, doi: 10.1016/j.polymer.2006.03.105, 2006.
- [58] GIANNELIS E.P., KRISHNAMOORTI R., MANIAS E., Polymer-silicate nanocomposites: Model systems for confined polymers and polymer brushes, *Adv. Polym. Sci.*, 138, 107–147, doi: 10.1007/3-540-69711-X_3, 1999.
- [59] HADAL R., YUAN Q., JOG J.P., MISRA R.D.K., On stress whitening during surface deformation in clay-containing polymer nanocomposites: A microstructural approach, *Mater. Sci. Eng. A*, 418, 268–281, doi: 10.1016/j.msea.2005.11.032, 2006.
- [60] MOUSSAIF N., GROENINCKX G., Nanocomposites based on layered silicate and miscible PVDF/PMMA blends: melt preparation, nanophase morphology and rheological behaviour, *Polymer* 44, 7899–7906, doi: 10.1016/j.polymer.2003.10.053, 2003.
- [61] ALEXANDRE M., DUBOIS P., Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, *Mater. Sci. Eng.* 28, 1–63, doi: 10.1016/S0927-796X(00)00012-7, 2000.
- [62] GIANNELIS E.P., NIST Annual Conference on Fire Research, Gaithersburg, MD, USA, 1998.
- [63] YUAN Q., MISRA R.D.K., Polymer nanocomposites: Current understanding and issues. *Mater. Sci. Technol.*, 22, 742–755, doi: 10.1179/174328406X101292 2006.
- [64] YUAN Q., JIANG W., AN L.J. LI R.K.Y., The mechanical and thermal behaviors of glass bead filled polypropylene, *Polym. Adv. Technol.*, 15, 409–413, doi: 10.1002/pat.487 2004.
- [65] LIANG J.Z., LI R.K.Y., Mechanical Properties and Morphology of Glass Bead Filled Propylene Composites, *Polym. Compos.*, 19, 698–703, 1998.
- [66] OZIN G.P., Nanochemistry: Synthesis in diminishing dimensions, *Adv. Mater.* 4, 612–649, doi: 10.1002/adma.19920041003, 1992.
- [67] ALIVISATOS P., BARBARA P.F., CASTLEMAN A.W., CHANG J., DIXON D.A., KLEIN M.L., MCLENDON G.L. MILLER J.S., RATNER M.A., ROSSKY P.J., STUPP S.I., THOMSON M.E., From molecules to materials: Current trends and future directions, *Adv. Mater.*, 10, 1297–1336, doi: 10.1002/(SICI)1521-4095(199811)10:16<1297::AID-ADMA1297>3.0.CO;2-7, 1998.
- [68] MANN S., Molecular tectonics in biomineralization and biomimetic materials chemistry, *Nature*, 365, 499–505, 1993.
- [69] DESHMANEA C., YUANA Q., MISRA R.D.K., High strength–toughness combination of melt intercalated nanoclay-reinforced thermoplastic olefins, *Materials Science and Engineering A* 277–287, doi:10.1016/j.msea.2007.01.045, 2007.

- [70] ROTHON R. N., HANCOCK M., General principles guiding selection and use of particulate materials, chapter 1. In: Rothon RN (ed) Particulate-filled polymer composites, 2nd ed. Rapra Technology : Shrewsbury, UK, 5-51, 2003.
- [71] LAPCIK L., JINDROVA P., LAPCIKOVA B., TAMBLYN R., GREENWOOD R., ROWSON N., Effect of the Talc Filler Content on the Mechanical Properties of Polypropylene Composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 110, 2742–2747, doi: 10.1002/app.28797, 2008.
- [72] RAYNER J. H., BROWN G., The Crystal Structure of Talc. *Clays and Clay Minerals* , 21, 103-114, doi:10.1346/ccmn.1973.0210206, 1973.
- [73] MASAHIRO N., YASUHARU F., TAKENOBU M. et al., The effect of talc on the crystallization of isotactic polypropylene. *J. Appl. Polym. Sci.*, 79:1693–1703, doi: 10.1002/1097-4628(20010228)79:9<1693::AID-APP190>3.0.CO;2-P, 2000.
- [74] MATWEB, Material property data. <http://www.matweb.com>. Accessed 25 March, 2008.
- [75] WAN C., PATEL S.H., XANTHOS M., Reactive melt modification of polypropylene with a crosslinkable polyester. *Polym Eng Sci* 43:1276–1288, doi: 10.1002/pen.10108, 2003.
- [76] JIANG X., HUANG H., ZHANG Y. et al., Dynamically cured polypropylene/epoxy blends, *J. Appl. Polym. Sci.* 92:1437–1448, doi: 10.1002/app.13700, 2004.
- [77] JAHANI Y., The effect of epoxy-polyester hybrid resin on mechanical properties, rheological behavior, and water absorption of polypropylene wood flour composites. *Polym Eng Sci* 47:2041–2048, doi: 10.1002/pen.20917, 2007.
- [78] GANSICKE S., HIRX J.W., A translucent wax-resin fill material for the compensation of losses in objects. *JAIC Online* 36:17–29. http://aic.stanford.edu/jaic/articles/jaic36-01-002_appx.html,. Accessed 8 December 2008.
- [79] REDDY C.S., DAS C.K., Polypropylene-nanosilica-filled composites: effects of epoxy–resin grafted nanosilica on the structural, thermal, and dynamic mechanical properties. *J. Appl. Polym. Sci.*, 102:2117–2124, 2006.
- [80] JAHANI Y., EHSANI M., The effects of epoxy resin nanoparticles on shrinkage behavior and thermal stability of talc-filled polypropylene, *Polym. Bull.* 63:743–754, doi: 10.1007/s00289-009-0145-9, 2009.
- [81] AZIZI H., FAGHIHI J., An Investigation on the Mechanical and Dynamic Rheological Properties of Single and Hybrid Filler/Polypropylene Composites Based on Talc and Calcium Carbonate, *Polymer composites*, doi: 10.1002/pc.20685, 2009.
- [82] YOUNG R.J., POVELL P.A., *Introduction to polymers*. 2nd ed. London: Chapman and Hall; 1991.
- [83] Arnold J.C., The Effects of Physical Aging on the Brittle Fracture Behavior of Polymers *Polym. Eng. Sci.*, 35(2):165-169, 1995.
- [84] KAO K.C., *Dielectric phenomena in solids*, deuxième édition, chap 8, Electrical ageing, discharge, and Breakdown phenomena, Elsevier Academic Press, California, USA, 515 (2004). doi: 10.1016/B978-012396561-5/50018-9, 2004.

Chapitre II :

Effets du vieillissement thermique sur les propriétés physiques du PP et ses microcomposites PP/Talc et PP / NC

1 Introduction

Le polypropylène (PP) est l'un des polymères les plus polyvalents. Il est utilisé à la fois comme thermoplastique et comme fibre. Le polypropylène est semi-cristallin, sa température de fusion se situe entre 165°C et 175°C et sa température de transition vitreuse se situe autour de -10°C. La transition vitreuse (Tg) correspond à un ramollissement du matériau dû au mouvement des segments de chaînes longues [1-3]. La valeur de Tg (limite entre deux états de base: l'état caoutchouteux ou mou à « hautes températures » et l'état vitreux ou dur et cassant à « basses températures »). La forte cristallinité du PP lui confère une bonne résistance mécanique [4,5].

La haute cristallinité inhérente du PP contribue à sa résistance mécanique remarquable. Cependant, son application pose des problèmes en raison de sa température de service limitée et de sa vulnérabilité aux facteurs externes tels que la chaleur, la lumière et l'oxydation, qui rendent le polymère fragile et cassant [6,7]. La susceptibilité à la dégradation est principalement liée à la réaction des radicaux libres dans le PP, provoquant la rupture de la chaîne, en particulier en raison de la présence d'atomes de carbone tertiaires [8-10]. Le polypropylène thermoplastique a été exposé aux conditions de couplage d'une température élevée, d'une immersion dans l'eau et d'une charge de flexion soutenue pendant 90 jours [3]. Des tests d'absorption d'eau, mécaniques et thermiques ont été réalisés afin d'obtenir l'évolution à long terme. Il a été démontré que la prédiction de la durée de vie à long terme relative à la résistance à la traction a montré que lorsque le temps de service était de 500 jours, la rétention de la résistance à la traction pour le polypropylène était proche de 90% à 8,8°C [3].

La sensibilité à la température, une caractéristique de tous les polymères thermoplastiques, rend le PP sujet au vieillissement thermique en cas d'exposition prolongée à des températures de service élevées [11-13]. Pour remédier aux effets néfastes du vieillissement thermique, il s'est avéré nécessaire de trouver des solutions innovantes, telles que l'incorporation de nano ou microparticules qui présentent une plus grande résistance à la température dans la matrice polymère [14-16]. Le développement de nano ou micro-composites, en particulier ceux contenant des charges minérales, apparaît comme une voie prometteuse pour améliorer la résilience des polymères thermoplastiques, ce qui pourrait élargir leur utilité.

Dans le domaine des composites thermoplastiques, le polypropylène isotactique (iPP) sert souvent de matrice, en raison de ses propriétés mécaniques favorables et de son coût avantageux. Des études révèlent que la dégradation thermique dans les composites thermoplastiques implique différents facteurs, l'ajout de particules comme le dioxyde de titane ou le noir de carbone influencent de manière significative la stabilité thermique [17-19]. Par exemple, il a été démontré que l'inclusion de dioxyde de titane améliorerait la stabilité thermique, l'amélioration étant corrélée à l'augmentation de la teneur en TiO₂ [20]. Le noir de carbone (CB) est une particule conductrice largement utilisée dans les composites et les polymères conducteurs, il offre des avantages en termes de coût et de densité. Son impact sur la stabilité à la lumière et aux intempéries du polypropylène est bien documenté, la taille des particules étant inversement proportionnelle à l'amélioration observée [21,22]. Par ailleurs, le talc, avec sa structure lamellaire, apparaît comme un renfort minéral apprécié pour le PP en raison de ses effets positifs sur la rigidité et la cristallisation [23-25]. Malgré l'abondance du talc dans la nature, les défis sont liés à la résistance de l'interface talc-PP et à la distribution non uniforme des particules de talc dans la matrice PP, ce qui risque de diminuer la résistance du composite résultant.

Les études comparant le talc et le noir de carbone en tant que renfort pour les polymères thermoplastiques sont rares dans la littérature. La nouveauté de notre étude est de comparer les propriétés thermiques et mécaniques des composites PP + talc et PP+CB avant et après vieillissement thermique. Ces caractéristiques sont comparées à celles du polypropylène pur. Cette étude examine les effets du vieillissement thermique accéléré sur les propriétés physiques du polypropylène vierge pur et des microcomposites, en particulier ceux qui sont chargés de 4 % de talc et 4 % de particules de noir de carbone. Grâce à des analyses physiques approfondies, notamment l'analyse thermogravimétrique (TGA), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et l'analyse mécanique dynamique (DMA), nous visons à élucider l'interaction complexe entre le vieillissement thermique et les caractéristiques physiques de ces matériaux.

2 Matériaux et méthodes

2.1 Fabrication des microcomposites

Le polymère choisi pour cette étude est un polypropylène équivalent au grade standard, à savoir le Borealis PP HD120MO. Ce polypropylène présente un ensemble harmonique de propriétés mécaniques. Il est conçu pour des applications de moulage par injection; et par conséquent, il est utilisé pour produire des articles moulés par injection exigeant une grande rigidité, le PP HD120MO est la matière première pour la fabrication d'emballage alimentaire, d'articles ménagers, de petits appareils électroménagers et de composants techniques. Les propriétés physiques fondamentales de ce

polypropylène comprennent un débit de fusion avoisinant ($230^{\circ}\text{C}/2,169 \text{ kg}$) de $8 \text{ g}/10 \text{ min}$, une densité de $0,9 \text{ g}/\text{cm}^3$ et une température de fusion d'environ 240°C .

Pendant l'élaboration des micro-composites à base du polypropylène, deux renforts ont été utilisés :

La poudre fine de talc, dérivée du talc d'origine avec une densité de $2,78 \text{ g}/\text{cm}^3$ et une taille moyenne de particules d'environ $1 \mu\text{m}$. Le mélange talc/polypropylène était composé de 96% de polypropylène et de 4% de talc. Les particules de noir de carbone (CB) sont obtenues par pyrolyse des pneus usagés et constituent 4% de la composition. Les pneus avaient été fabriqués à partir de caoutchouc naturel, qui a été dopé de noir de carbone et de silice. Après la combustion du pneu, le noir de carbone est extrait des résidus.

Le processus préliminaire a consisté à mélanger la résine PP avec les charges respectives dans un mélangeur rotatif à une vitesse de 90 tours par minute pendant 15 minutes. Le mélange résultant a ensuite été introduit dans une extrudeuse, introduit dans son cylindre sans prétraitement, et fondu à travers des dispositifs de chauffage le long du cylindre. Le mélange fondu a été extrudé par suite à travers une filière, ce qui a donné des brins allongés qui ont été découpés en fin en pastilles cylindriques de 2 mm de diamètre de longueur.

Diverses éprouvettes ont été fabriquées à partir des microcomposites PP/talc et PP/CB à l'aide d'une machine de moulage par injection avec une température de vis de 190°C et une température de moule de 30°C . Pour évaluer l'impact du vieillissement thermique sur les propriétés des micro-composites, des échantillons de PP pur, de composite PP/talc et de composite PP/CB ont été exposés à une température de 50°C dans un four pendant 7 jours.

Cette température a été choisie parce que des recherches antérieures [23] ont montré que le PP sous étude perd complètement ses propriétés mécaniques et devient inutilisable à 60°C . Cette étude vise à élucider les effets du vieillissement thermique sur les propriétés des microcomposites par une analyse complète des échantillons fabriqués. Les figures *II.1.a* et *II.1.b* montrent le processus de fabrication des composites et les différents matériaux.

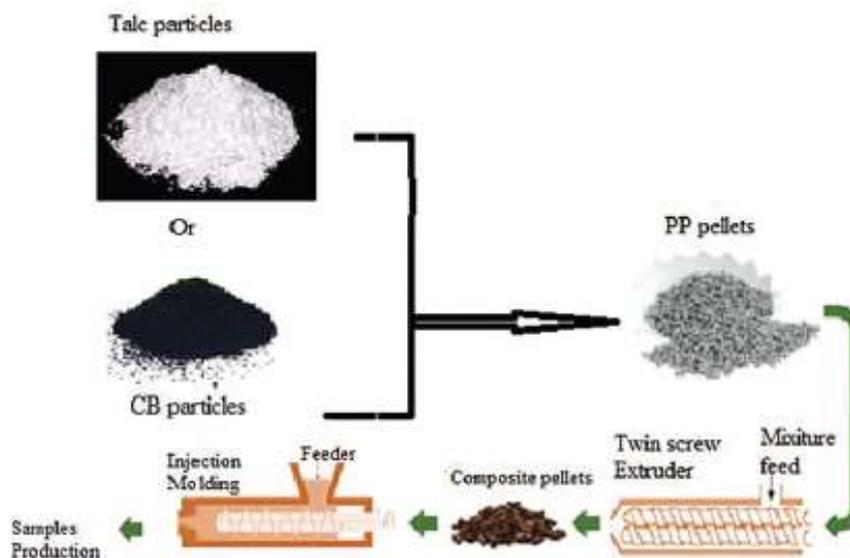


Figure II.1.a: Elaboration des microcomposites



Figure II.1.b: Echantillons de micro-composites

2.2 Caractérisation des micro-composites

Différentes analyses ont été effectuées sur le PP pur, le PP/talc et le PP/CB pour étudier l'effet du vieillissement thermique sur les propriétés physiques des deux micro-composites. Les propriétés du PP pur sont prises comme référence pour la comparaison.

2.2.1 Analyse EDS

Nous avons utilisé la spectrométrie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) sur le spectromètre Bruker S2-PUMA-EDXRF (Karlsruhe, Allemagne) (*Figure II.2*) pour analyser les particules de talc et de

carbone dans les composites PP/talc et PP/CB. La *Figure II.3* présente le spectre EDS du PP pur, on peut en voir une proportion de carbone de 70%. La *Figure II.4* présente le spectre EDS du composite PP/talc, où l'on constate que le pourcentage en poids de calcium est d'environ 4,16 %. Dans le même contexte, d'autres minéraux sont détectés, en particulier le silicium, le fer, le soufre, le magnésium et l'aluminium. La *Figure II.5* présente le spectre du PP/CB, on remarque que la proportion de carbone est d'environ 84%.



Figure II.2: Spectromètre S2-PUMA Bruker

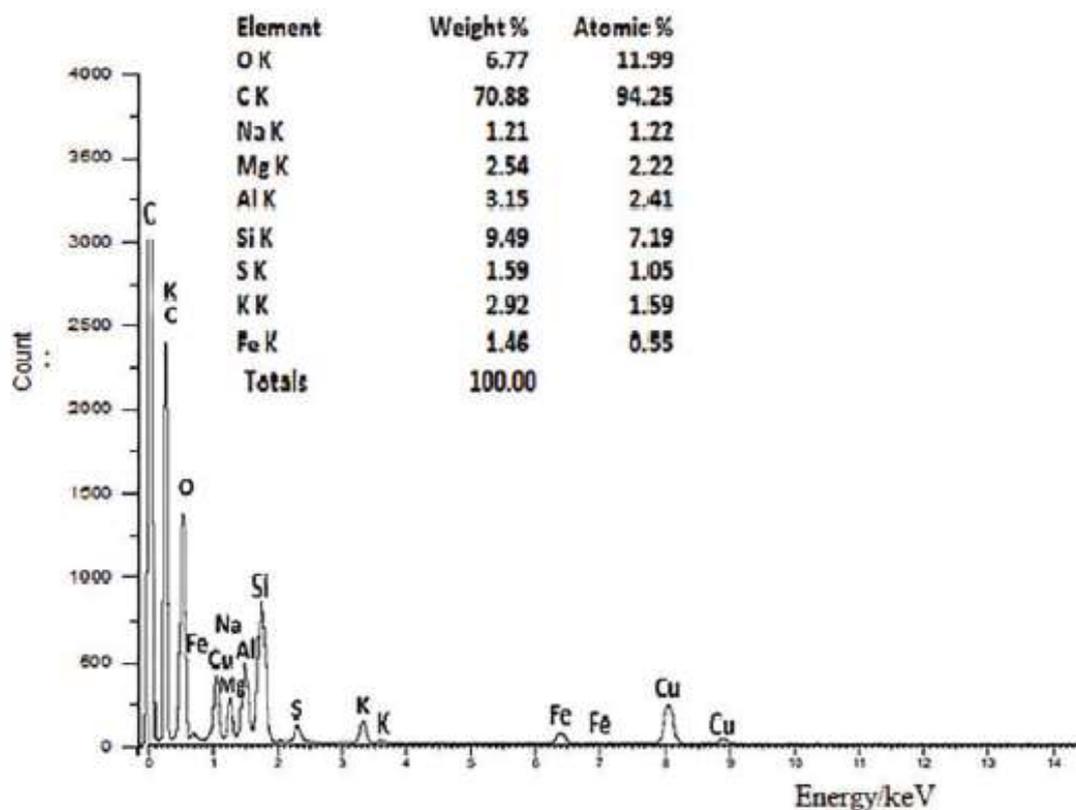


Figure II.3: Spectre des composants chimiques du PP pur

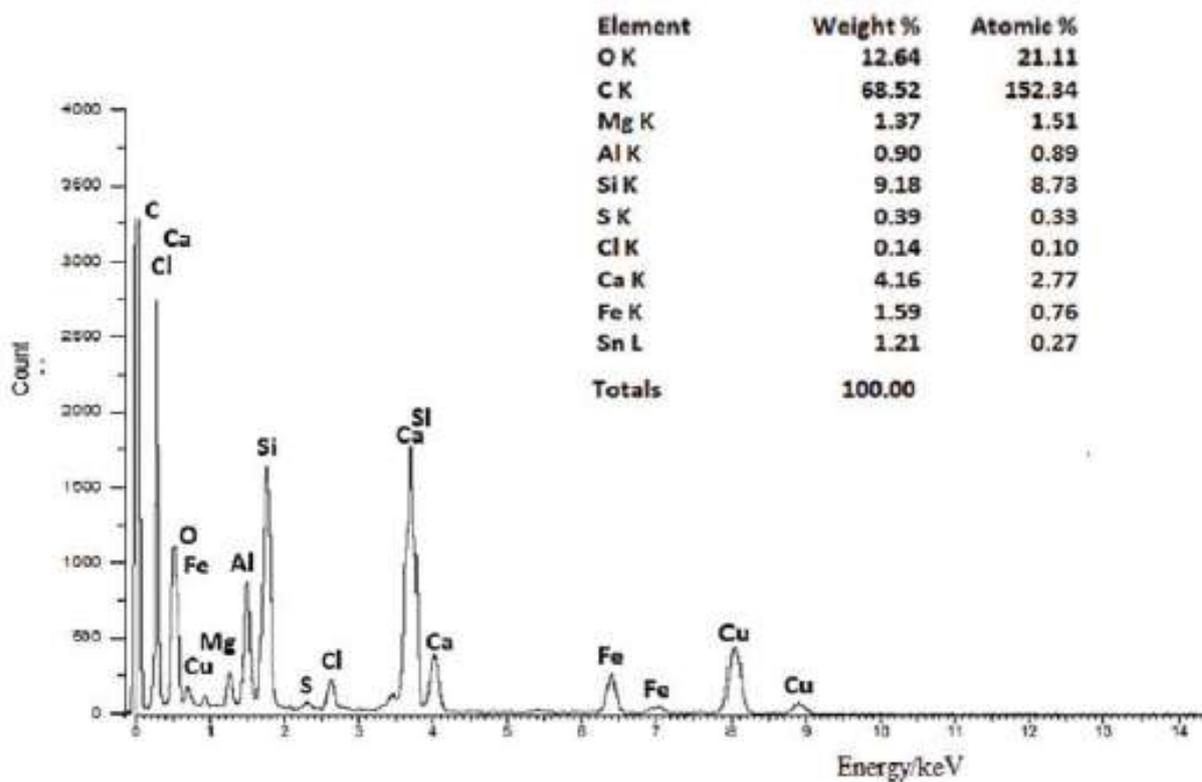


Figure II.4: Spectre des composants chimiques du composite PP / talc

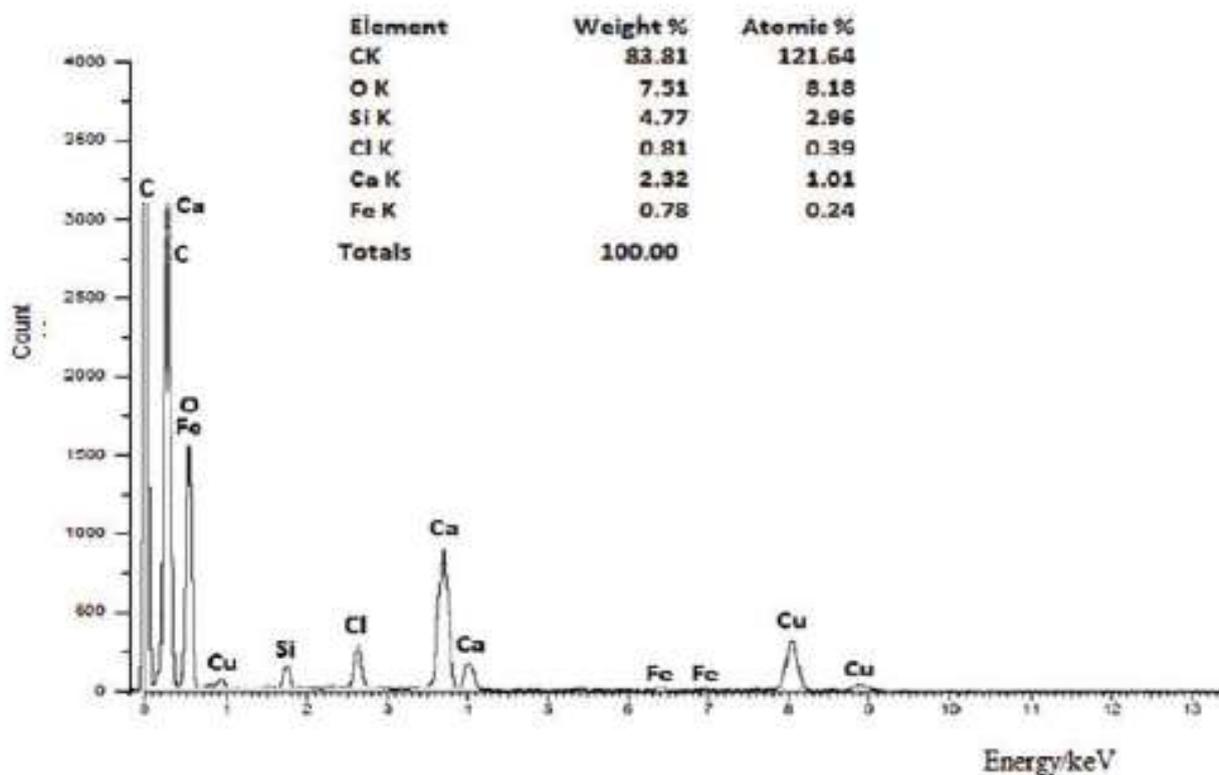


Figure II.5: Spectre des composants chimiques du composite PP/ CB

2.2.2 Analyse DSC

L'analyse DSC a été réalisée sur le DSC 131 evo (*Figure II.6*) en utilisant le logiciel CALISTO, CETARAM Instrumentation (Caluire, France) sur des échantillons de PP pur (non vieilli et vieilli), de composite PP/talc (non vieilli et vieilli) et de PP/CB (non vieilli et vieilli). Ce test nous a permis de déterminer la température de transition vitreuse, le taux de cristallinité et la température de fusion. Les conditions d'essai pour l'analyse DSC étaient les suivantes :

Programme de chauffage:

- 1 min à 20°C
- Chauffage à 10°C/min jusqu'à 250°C
- Refroidissement à 10°C/min jusqu'à 20°C
- Chauffage à 10°C/min jusqu'à 250°C
- Retour à Tamb

Poids de l'échantillon : entre 5 et 10 mg



Figure II.6: Analyseur DSC 131 evo

2.2.3 Analyse ATG

L'analyse ATG a également été réalisée par LABSYS evo en utilisant le logiciel CALISTO, CETARAM Instrumentation (Caluire, France) (*Figure II.7*) sur des échantillons de PP pur vieilli et non vieilli, de composite PP/talc, et de composite PP/CB. Ce test nous a permis de déterminer la température de dégradation en conformité avec la norme NF EN ISO 11358. Le programme de chauffage allait de la température ambiante à 700°C avec une vitesse de chauffage de 10°C/min.



Figure II.7: Analyseur ATG LABSYS evo

2.2.4 Analyse DMA

L'analyse mécanique dynamique (DMA) a été réalisée sur un analyseur de solides-METRAVIB DMA 50, ACOEM, (Lyon, France) (*Figure II.8*) sur des échantillons de PP pur, de PP/talc et de PP/CB (vieillis et non vieillis) conformément à la norme NF EN ISO 6721. Les échantillons étaient rectangulaires avec des dimensions de 20×5×0,8 mm. La fourchette de température utilisée était de 25-120°C avec une vitesse de chauffage de 10°C/min. L'espacement a été maintenu à 15 mm, et la déformation maximale a été recalculée pour chaque composite. De ces essais, nous avons extrait la variation du module de conservation en élongation (E') et du facteur d'amortissement (E'') en fonction de la température pour chaque matériau vieilli et non vieilli).



Figure II.8: Analyseur METRAVIB DMA 50

3 Résultats et discussion

3.1 Effets des particules minérales sur la stabilité thermique

Les courbes de thermogravimétrie du PP pur non vieilli, du PP + 4 % de talc non vieilli et du PP + 4 % de noir de carbone non vieilli sont présentées dans la (Figure II.9). Les trois courbes montrent une dégradation en une étape, attribuée au fractionnement aléatoire des radicaux conduisant à la dégradation du polyoléfine. On peut constater de cette figure que la présence du talc entraîne une réduction de la température de dégradation du PP. En revanche, la présence du noir de carbone a l'effet inverse, la température de dégradation du PP augmente avec l'ajout de particules de noir de carbone. La température de dégradation du PP non vieilli est d'environ 466,92°C, diminuant à 455,22°C lorsque 4% de talc est ajouté au PP. Pour les particules CB, la température de dégradation est de 481,37°C. On peut donc dire que la présence de noir de carbone dans le PP améliore sa stabilité thermique. Par contre, la présence du talc réduit légèrement cette stabilité. A une température de 700°C, le poids résiduel du composite PP + talc est d'environ 1,97%, alors que pour le PP + CB, le poids résiduel est d'environ 1,22%. Cela montre que de petites quantités de talc et de CB ont été perdues au cours des opérations de mélange et d'extrusion. Le *Tableau II.1* résume les résultats des tests TGA sur les matériaux vieillis et non vieillis. Nos résultats sont en concordance avec ceux d'Espinosa et al [26]. Ces auteurs ont montré que la température de dégradation du PP pur est d'environ 461°C et celle du PP + 2% de talc est d'environ 458°C.

Matériaux	Teneur du Polymère en poids (%)		Résidu Carboné + Inorganique en poids (%) Après 450°C		Température de Dégradation (°C)	
	non- vieilli	vieilli	non- vieilli	vieilli	non- vieilli	vieilli
PP Pur	99.264	98.7	0.114	0.001	466.92	452.44
PP-Talc	97.715	97.327	1.973	2.307	455.22	469.70
PP-Noir de Carbone	98.78	97.431	1.220	2.291	481.37	454.30

Tableau II.1: Résultats d'analyse ATG pour matériaux non-vieillis vs. matériaux vieillis

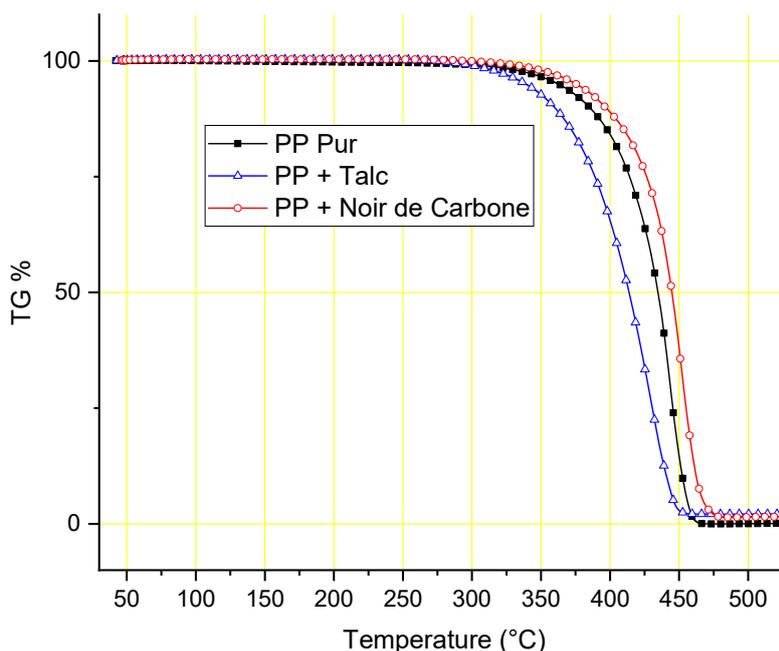


Figure II.9: Courbes TG du PP pur, PP/talc et PP/CB non vieillis

La Figure II.10 montre les courbes TGA pour les trois matériaux (PP pur, PP + 4 % de talc, et PP + 4 % de CB) après exposition dans une étuve à 50°C pendant 7 jours. On constate que la température de dégradation est plus basse pour les trois matériaux que dans le cas non vieilli. Cette température est d'environ 452,44°C pour le PP pur, pour le composite PP / NC est d'environ 454,3°C et dans le cas du composite PP / talc, elle avoisine les 469,7°C. Nous pouvons donc confirmer que le vieillissement thermique affecte considérablement le composite PP/CB puisque sa température de dégradation passe de 481°C à 454°C, avec une réduction relative de 6%. Dans le même temps, pour le PP/talc, nous avons une amélioration de la température de dégradation d'environ 3 %. Nous pouvons conclure qu'après le vieillissement thermique, le talc offre une meilleure stabilité thermique au PP que le noir de carbone. En résumé, la diminution de la stabilité thermique des particules de talc après vieillissement est due aux mécanismes de rupture des chaînes de la matrice de polypropylène (PP) pendant le processus de mélange

[27]. En outre, la conductivité thermique du talc est plus élevée que celle du PP, ce qui permet à la température de l'échantillon contenant du talc d'augmenter immédiatement. Après vieillissement, la stabilité thermique du PP est améliorée par le talc qui est chimiquement inerte et n'affecte pas la structure du PP modifié par le vieillissement. Cependant, avant le vieillissement, le noir de carbone améliore la stabilité thermique du PP non vieilli en retardant la dégradation oxydative grâce à la présence de ses particules [28]. Cependant, après le vieillissement thermique, la dégradation des chaînes moléculaires du PP favorise la réaction entre le noir de carbone et le PP, ce qui entraîne une réduction de la stabilité thermique.

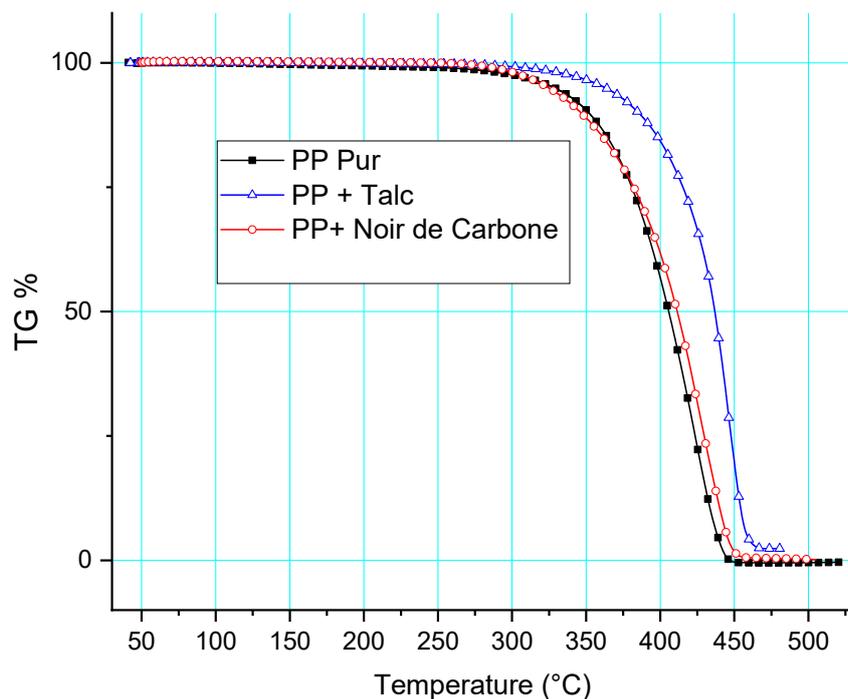


Figure II.10: Courbes TG du PP pur, PP/talc et PP/CB vieillis à 50°C, 7j

3.2 Effets des particules minérales sur les propriétés thermiques

La Figure II.11 présente les thermogrammes de l'analyse DSC pour les matériaux non vieillis, et le tableau 2 résume les résultats. Nous notons que l'ajout de particules de talc ou de noir de carbone augmente légèrement la température de fusion (T_m). La température de cristallisation augmente également pour les deux composites, mais cette augmentation n'est pas suffisamment significative. En revanche, l'indice de cristallinité (X_c) est réduit par l'ajout de particules minérales. L'indice de cristallinité a été obtenu en calculant le rapport entre l'enthalpie de notre polymère (à la température T_c) et celle d'un polypropylène 100% cristallin. Hou et al. [29] ont confirmé que la température de fusion du composite PP/talc augmente légèrement par rapport au PP pur, ce qui peut être dû à l'épaisseur des plaquettes

formées lors de la cristallisation à haute température. Ils ont également conclu que la cristallinité du PP dans les composites est légèrement inférieure à celle du PP pur. Les points de fusion élevés du talc et du noir de carbone augmentent les températures de fusion et de cristallisation du PP. D'autre part, l'ajout de particules minérales à la matrice PP perturbera l'arrangement de la chaîne moléculaire du polymère, ce qui réduira son indice de cristallinité.

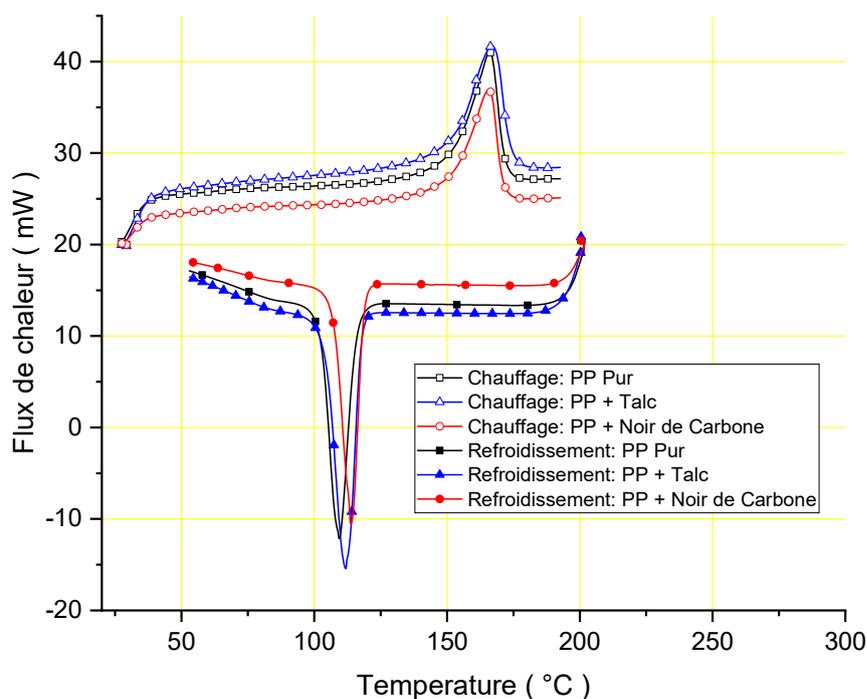


Figure II.11: Courbes DSC pour les trois matériaux avant vieillissement: chauffage vs. refroidissement

Matériaux	Départ °C		Tm (°C)		Tc (°C)		ΔH (J/g) at Tm		Xc (%)	
	non-vieilli	vieilli	non-vieilli	vieilli	non-vieilli	vieilli	non-vieilli	vieilli	non-vieilli	vieilli
PP Pur	154,50	132,97	163,26	150,01	109,58	112,8	104,1456	76,1483	50,3	36,8
PP-Talc	155,31	154,88	165,55	164,38	111,97	112,14	90,5566	79,2541	43,7	38,3
PP-Noir de Carbone	155,56	155.12	164,33	163.4	113,88	113.31	91,8837	80.12235	44,4	38.9

Tableau II.2: Résultats d'analyse DSC pour matériaux non vieillis vs matériaux vieillis

Après une exposition à une température de 50°C pendant 7 jours (Figure II.12 et Tableau II.2), la température de fusion est réduite pour le PP et les deux composites. Cette réduction est plus prononcée pour le PP pur. En revanche, pour les deux composites (PP/talc et PP/CB), l'effet du vieillissement thermique sur la température de cristallisation (Tc) n'est pas perceptible. L'indice de cristallinité (Xc) est

nettement détérioré par le vieillissement thermique. Cet indice est réduit de 36% pour le PP pur, de 14,1% pour le PP/talc et de 13,2% pour le PP/CB. L'ajout de particules minérales au PP atténue les effets négatifs du vieillissement thermique sur la cristallinité du polymère.

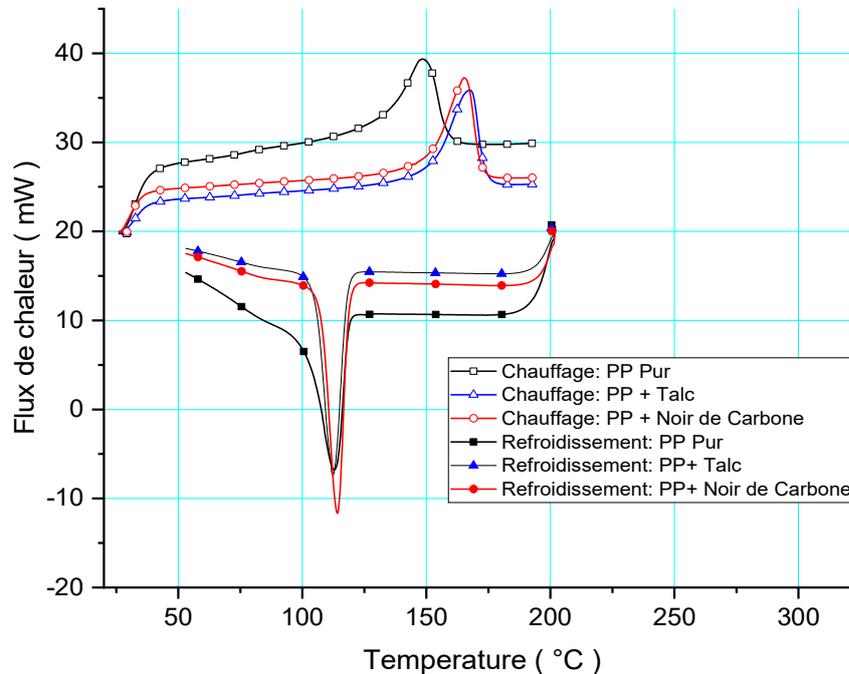


Figure II.12: Courbes DSC pour les trois matériaux après vieillissement: chauffage vs. refroidissement

3.3 Analyse DMA

3.3.1 Variation du module de conservation en élévation

La *Figure II.13* montre les courbes de variation du module de conservation en élévation (E') en fonction de la température pour les trois matériaux non vieillis (PP, PP/talc et PP/CB). Ce module représente la rigidité du matériau. Autrement dit il reflète la capacité du matériau à restituer l'énergie mécanique stockée sous forme de déformation élastique (notion de réversibilité). D'après la *Figure II.13*, on constate que la présence de charges minérales dans le PP améliore le module de conservation pour les basses températures. Les valeurs du module E' sont plus élevées pour le PP/talc que pour le PP/CB, ce qui nous permet de confirmer que le talc donne une meilleure rigidité élastique par rapport au noir de carbone. Lorsque la température augmente, les valeurs du module E' des trois matériaux diminuent considérablement et se rapprochent, ceci est dû au fait que la rigidité des trois matériaux se détériore considérablement lorsque la température augmente. Nos résultats confirment ceux de Bouakkaz et al. [23] qui ont montré que l'ajout de particules de talc dans le PP augmente le module de conservation.

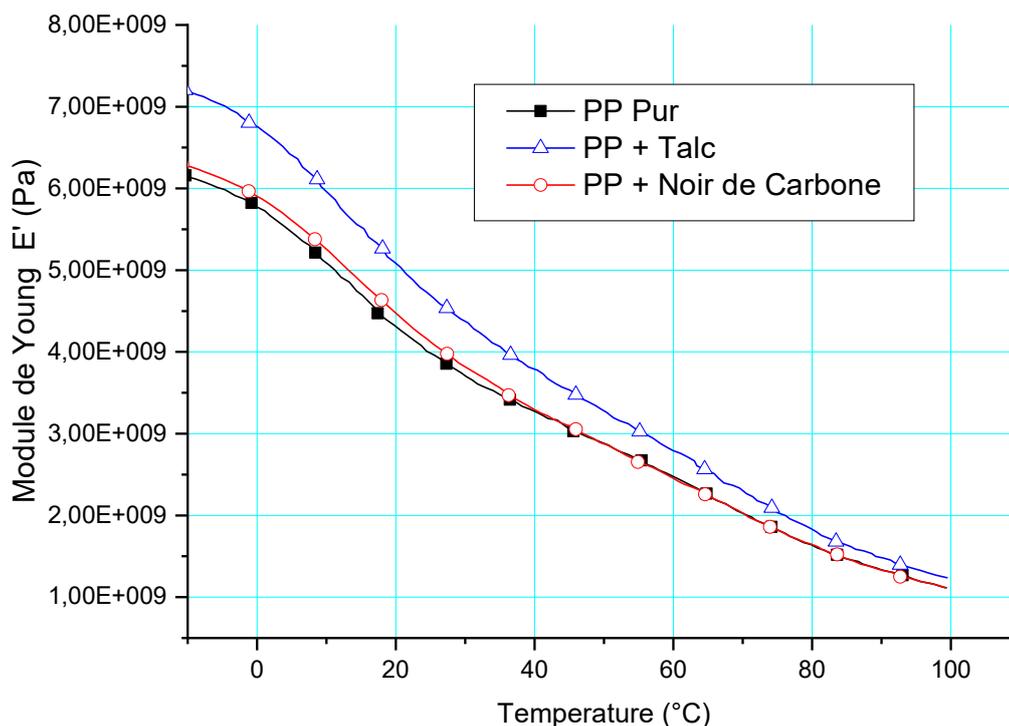


Figure II.13: Module de conservation en fonction de la température pour matériaux vieillissants à 50°C, 7j

La Figure II.14 représente les courbes de variation du module de conservation en élongation (E') en fonction de la température pour le PP pur, le PP/talc et le PP/CB après avoir exposé les échantillons à la température de 50°C et pendant 7 jours. On peut constater que le module E' diminue de manière significative pour les trois matériaux après le vieillissement thermique par rapport aux matériaux non vieillissants (Figure II.13). Même si la température n'est pas élevée, son effet au fil du temps est significatif. A une température de 0°C et pour le PP pur, ce module se réduit de 220 MPa à 190 MPa suite au vieillissement, soit une réduction relative de 1%. Cette réduction est d'environ 8% pour le composite PP/CB et 4% pour le composite PP/talc. Cela montre que l'ajout d'une charge minérale (en particulier le talc) améliore la rigidité élastique.

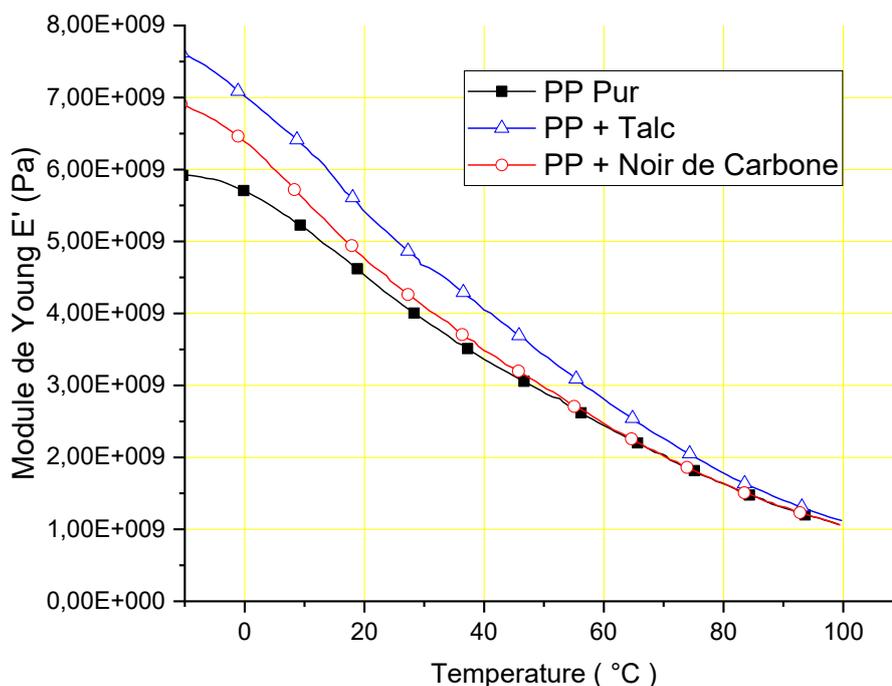


Figure II.14: Module de conservation en fonction de la température pour matériaux non vieillis

3.3.2 Variation du facteur d'amortissement

La Figure II.15 montre les courbes de variation du facteur d'amortissement mécanique $\tan(\delta)$ en fonction de la température pour les trois matériaux non vieillis. L'angle de perte mécanique (ou facteur d'amortissement) $\tan(\delta)$ exprime le rapport entre le module de dissipation de l'amortissement (E'') et le module conservation (E'):

$$\text{Tang}(\delta) = E''/E'$$

D'après la Figure II.15, il peut être perçu que pour une température inférieure à 40°C, le facteur d'amortissement du PP pur est plus élevé que celui des deux composites; la baisse du module E' du PP pur par rapport à ses composites explique en partie cette tendance pour le facteur d'amortissement. Au-dessus de la température de 40°C, les trois matériaux ont presque le même facteur d'amortissement.

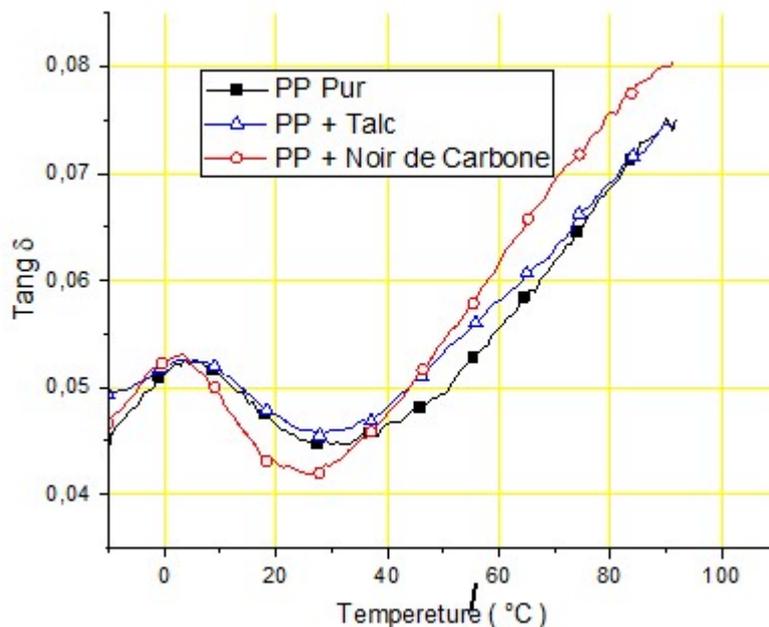


Figure II.15: Facteur d'amortissement vs. température pour matériaux non vieillis

En ce qui concerne les matériaux vieillis (*Figure II.16*), de cette figure, nous remarquons que le facteur d'amortissement est resté pratiquement inchangé pour le PP pur et a diminué pour les deux composites (PP/talc et PP/CB). La stabilité de ce facteur pour le PP pur s'explique par le fait qu'après vieillissement, la ductilité du PP augmente, entraînant une augmentation du module E'' et une diminution de E' , ce qui donne un rapport inchangé. Pour les deux composites, l'ajout de particules minérales rigides réduit la diminution du module E' après vieillissement, ce qui conduit à une augmentation du facteur d'amortissement.

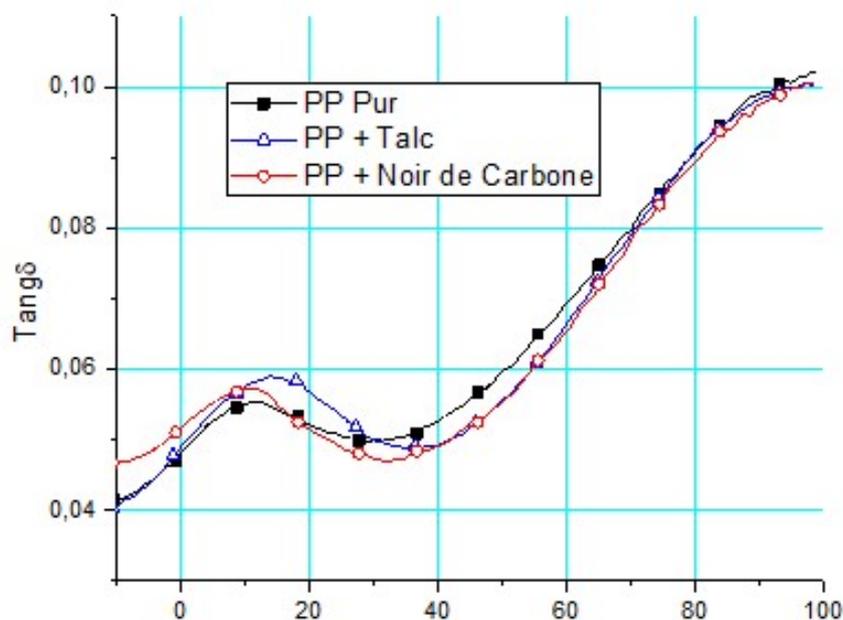


Figure II.16: Facteur d'amortissement vs. température pour matériaux vieillis à 50°C, 7j

- [1] TAKASUKA S, TAKAHASHI T. Reinforcing effect of compatibilizers containing oxazoline groups in liquid crystalline polymer/polypropylene blending material. *J Polym Mater.* 2021;38(1–2):1.
- [2] ZHU W, YAN C, SHI Y, WEN S, LIU J, SHI Y. Investigation into mechanical and microstructural properties of polypropylene manufactured by selective laser sintering in comparison with injection molding counterparts. *Mater Des.* 2015;82:37–45. doi:10.1016/j.matdes.2015.05.043.
- [3] SULJOVRUJIC E. The influence of molecular orientation on crosslinking/oxidative behaviour of iPP exposed to gamma radiation. *Eur Polym J.* 2009; 45:2068–78. doi:10.1016/j.eur.polym.j.,2009.03.017.
- [4] KEENE B, BOURHAM M, VISWANATH V, AVCI H, KOTEK R. Characterization of degradation of polypropylene nonwovens irradiated by-ray. *J Appl Polym.* 2014; 131(4): 1–10. doi:10.1002/app.39917.
- [5] COSNITA M, CAZAN C, DUTA A. The influence of inorganic additive on the water stability and mechanical properties of recycled rubber, polyethylene terephthalate, high density polyethylene and wood composites. *J Cleaner Prod.* 2017;165:630–6. doi:10.1016/j.jclepro.2017.07.103.
- [6] OLIANI WL, FERMINO DM, LIMA LF, LUGAO AB, PARRA DF. Effects of accelerated thermal aging on polypropylene modified by irradiation process. In: Carpenter JS, Bai C, Escobedo JP, Ikhmayies JHS, Li B, Li J, Monteiro SN, Peng Z, Zhang M, editors. *Characterization of minerals, metals, and materials 2015* Orlando, Florida: The Minerals, Metals & Materials Society; 2015. p. 651–8.
- [7] THU ANH N, SHOTA I, KENJI K, WATARU S, NAOTO T, SATOKO O. Spin trapping analysis of the thermal degradation of polypropylene. *Polym Degrad Stab.* 2022; 97:109871.
- [8] WANG K, ADDIEGO F, BAHLOULI N, AHZI S, REMOND Y, TONIAZZO V, et al. Analysis of thermomechanical reprocessing effects on polypropylene/ethylene octene copolymer blends. *Polym Degrad Stab.* 2012; 97: 1475–84. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.05.005.
- [9] MAT-SHAYUTI MS, ABDULLAH MZ, MEGAT –YUSOFF P. Thermal properties and morphology of polypropylene/polycarbonate/polypropylene-graft-maleic anhydride blends. *MATEC Web Conf.* 2016; 69: 3001. doi:10.1051/mateconf/20166903001.
- [10] ESMIZADEH E, TZOGANAKIS C, MEKONNEN TH. Degradation behavior of polypropylene during reprocessing and its biocomposites: thermal and oxidative degradation kinetics. *Polymers.* 2020; 12(8):1627. doi:10.3390/polym12081627.
- [11] MANDAL DK, BHUNIA H, BAJPAI PK, BHALLA VK. Thermal degradation Kinetics and estimation of lifetime of radiation grafted polypropylene films. *Radiat Phys Chem.* 2017; 136: 1–8. doi: 10.1016/j.radphyschem.2017.03.036.
- [12] ARIDI NAM, SAPUAN SM, ZAINUDIN ES, AL-OQLA FM. Mechanical and morphological properties of injection-molded rice husk polypropylene. *Int J Polym Anal Ch.* 2016; 21:305–13.
- [13] YANO A, AKAI N, ISHII H, SATOH C, HIRONIWA T, MILLINGTON KR, et al. Thermal oxidative degradation of additive-free polypropylene pellets investigated by multichannel Fourier-transform chemiluminescence spectroscopy. *Polym Degrad.* 2013; 98:2680–6.

- [14] WEE JW, CHOI MS, HYUN HC, HWANG JH, CHOI BH. Effect of weathering-induced degradation on the fracture and fatigue characteristics of injection-molded polypropylene/talc composites. *Int J Fatigue*. 2018; 117: 111–20.
- [15] SHIRAVI H, MOVAHEDI M, OZLATI A. Improving appearance and mechanical strength of aluminum-polypropylene/ talc composite friction stir joint using a novel tool design. *Int J Adv Manuf Technol*. 2022; 121:3717–30.
- [16] SHOKRIEH MM, ESMKHANI M, TAHERI –BEHROOZ F. A novel model to predict the fatigue life of thermoplastic nanocomposites. *J Thermoplast Compos Mater*. 2013; 28:1496–506.
- [17] FEKIH SM, BOUZIANE MM, BENYAHIA F, SMAK M. Optimization of the mechanical strength of PP/TALC micro-composite after immersion in benzene. *Strength Mater*. 2022; 54(3):493–50.
- [18] MENEGHETTI G, RICOTTA M, LUCCHETTAG, Carmignato S. An hysteresis energy-based synthesis of fully reversed axial fatigue behavior of different polypropylene composites. *Compos Part B-Eng*. 2017; 65:17–25.
- [19] LIN TA, LIN JY, LOU CW, LIN JH. Impact-resistant polypropylene/thermoplastic polyurethane blends: compatible effects of maleic anhydride on thermal degradation properties and crystallization behaviors. *J Mater Res Technol*. 2019; 8:3389–98.
- [20] ESTHAPPAN SK, KUTTAPPAN SK, JOSEPH R. Thermal and mechanical properties of polypropylene/titanium dioxide nanocomposite fibers. *Mater Des*. 2012;37:537–42.
- [21] VIDAKIS N, PETOUSIS M, VELIDAKIS E, MOUNTAKIS N, GRAMMATIKOS S, TZOUNIS L. Multi-functional medical grade Polyamide 12/Carbon black nanocomposites in material extrusion 3D printing. *Compos Struct*. 2023; 311:116788.
- [22] SHIRVANIMOGHADDAM K, BALAJI KV, YADAV R, ZABIHI O, AHMADI M, ADETUNJI P, et al. Balancing the toughness and strength in polypropylene composites. *Compos Part B-Eng*. 2021; 223:109121.
- [23] BOUAKKAZ AO, ALBEDAH A, BOUIADJRA BB, KHAN SMA, BENYAHIA F, ELMEGUENNI M. Effect of temperature on the mechanical properties of polypropylene-talc composites. *J Thermoplast Compos Mater*. 2018; 31(7):896–912.
- [24] FABIYI JS, MCDONALD AG. Degradation of polypropylene in naturally and artificially weathered plastic matrix composites. *Maderas-Cienc Tecnol*. 2014; 16: 275–90. doi: 10.4067/S0718-221X2014005000021.
- [25] AMMAR O, BOUAZIZ Y, HADDAR N, MNIF N. Talc as reinforcing filler in polypropylene compounds: effect on morphology and mechanical properties. *J Polym Sci*. 2017; 3:1–8.
- [26] ESPINOSA KR, CASTILLO LA, BARBOSA SE. Blown nanocomposite films from polypropylene and talc. Influence of talc nanoparticles on biaxial properties. *Mater Des*. 2016;111:25–35. doi: 10.1016/j.matdes.2016.08.045.

- [27] YANG H, GONG J, WEN X, XUE J, CHEN Q, JIANG Z, et al. Effect of carbon black on improving thermal stability, flame retardancy and electrical conductivity of polypropylene/carbon fiber composites. *Compos Sci Technol*. 2015; 113:31–7. doi:10.1016/j.compscitech.2015.03.013.
- [28] WANG K, BAHLOULI N, ADDIEGO F, AHZI S, REMOND Y, RUCH D, et al. Effect of talc content on the degradation of re-extruded polypropylene/talc composites. *Polym Degrad Stab*. 2013; 98:1275e128. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2013.04.006.
- [29] HOU J, ZHAO G, WANG G. Polypropylene/talc foams with high weight-reduction and improved surface quality fabricated by mold-opening microcellular injection molding. *J Mater Res Technol*. 2021; 12:74–86. doi:10.1016/j.jmrt.2021.02.077.
- [30] BECHIKHI Y, BACHIR BOUIADJRA B, BOUZIANE MM, BACHIR BOUIADJRA BA, BENBAREK S. Distribution of microhardness in polypropylene/talc microcomposite. *Compos Theory and Pract*. 2021;21:141–148.

Chapitre III:

Effets du vieillissement thermique sur les propriétés mécaniques du PP et ses microcomposites PP/Talc et PP / NC

1 Introduction

Les polymères soumis à des contraintes mécaniques prolongées, peuvent subir une rupture de la structure polymère, une fissuration ou une déformation permanente, suite au phénomène dit vieillissement par charge mécanique, par analogie l'exposition à haute température de tels matériaux induit ce que l'on appelle vieillissement thermique, et pour y obvier, plusieurs approches de stabilisation afin de prolonger leur durée de vie sont adoptées à savoir : ajout d'additifs stabilisants, modifications chimiques, couches protectrices ...etc. Pour mettre sous lumière de telle approche, dans ce chapitre de la thèse on a procédé à l'étude du vieillissement thermique du polypropylène et ses microcomposites chargés de microparticules tantôt de talc et tantôt de noir de carbone. En outre, les essais adoptés pour l'étude sont l'essai de traction à température ambiante et ce lui de microdureté.

2 Essais de traction

2.1 Déroulement des essais de traction sur les matériaux vieillis

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 III.1). Tous les essais ont été réalisés avec une vitesse de 5mm / mn. On suppose que pendant les essais, la force reste dans l'axe de l'éprouvette sous traction et que les sections initialement perpendiculaires à l'axe de traction y restent perpendiculaires. Des éprouvettes de traction en PP, PP+ Talc et PP + Noir de carbone avec un taux de renfort de 4% de talc et de noir de carbone ont été réalisées par injection pour assurer une bonne dispersion du talc et du carbone 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 III.2).

Afin de caractériser les effets du vieillissement thermique sur les propriétés en traction du PP et ses composites, nous avons mis des éprouvettes de traction dans des étuves à différentes températures (35°C, 40°C et 50°C) pendant différents temps de vieillissement (1jour, 3 jours et 7 jours), à la fin du temps de maintien à l'étuve, les éprouvettes sont retirées et des essais de traction sont réalisés à froid

sur les éprouvettes vieilles. A partir de l'essai de traction nous avons tracé les courbes forces-allongements du PP pur et des microcomposites (PP+Talc) et (PP+NC) pour différentes températures et périodes de maintien



Figure III.1 Machine de traction Zwick- Roller

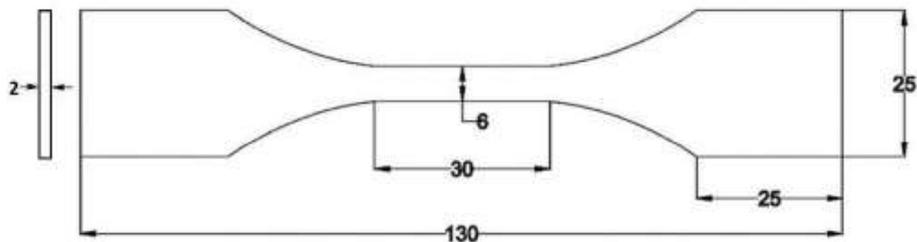


Figure III.2 : Géométrie de l'éprouvette de l'essai de traction.

2.2 Résultats et discussion

Sur Les courbes de traction réalisés sur toutes les éprouvettes vieilles ou non, on peut constater une similitude de forme, ainsi, on observe plusieurs zones, à savoir : une zone correspondante au régime élastique suivie d'une portion d'allure parabolique qui représente la charge maximale indiquant la résistance à la traction , de telle sorte que la courbe force – déplacement croit fortement où la déformation plastique peut être considérée homogène. A la fin de cette zone, la force commence à diminuer si l'allongement augmente qui nous informe d'une déformation hétérogène due à son concentration dans une petite zone et qui est interprétée par le phénomène de striction.

La figure III.3 présente les courbes force-allongement à température ambiante du PP et des microcomposites PP + talc et PP + NC non vieillis.. A partir de cette figure, nous pouvons constater que la présence du talc dans le polymère PP a des influences significatives sur les propriétés mécaniques. En particulier la limite élastique et la résistance à la rupture. En effet, ces propriétés sont améliorées par la présence de particules de talc ou de noir de carbone. Par exemple, la charge correspondante à la résistance à la rupture du PP pur non vieilli est d'environ 378,44 N, la présence de talc améliore cette propriété avec un taux de 3% alors que la présence du noir de carbone l'améliore avec un taux de 6%. D'autre part il est clair dans la figure III-3 que la rigidité du PP est nettement améliorée par l'addition de particule minérale. Cette amélioration se traduit par une augmentation du module d'élasticité. On peut donc affirmer que les particules minérales améliorent les propriétés en traction du PP qui sont nettement augmentées par l'addition du talc et du noir de carbone. L'effet du NC est plus significatif puisque les propriétés du composite PP/NC sont plus élevées en comparaison avec celles du PP/talc et du PP pur. Ceci est du principalement à la résistance mécanique élevée des particules de carbone comparées aux particules de talc qui contiennent essentiellement du Carbonate de calcium (CaCO_3), la présence de calcium réduit la résistance mécanique de ces particules.

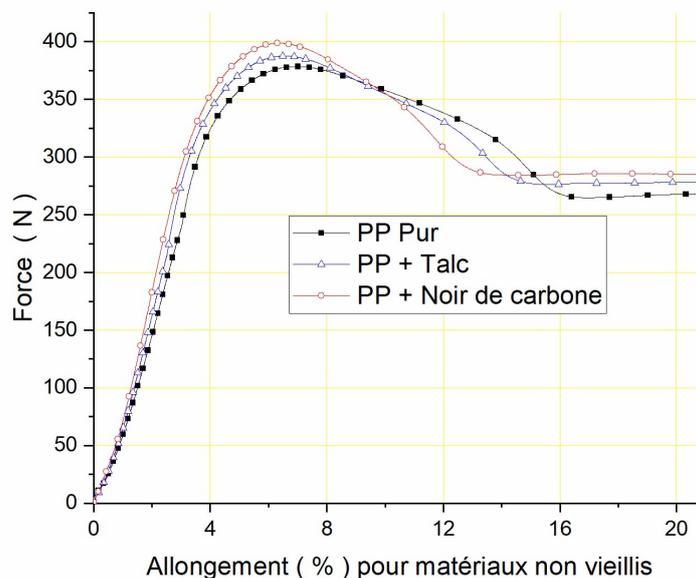


Figure III.3: Courbes Force - allongement pour les trois matériaux non vieillis

La figure III.4 présente les courbes de traction (force-allongement) des trois matériaux (PP, PP/talc et PP/NC) après un temps de maintien de 1 jour à la température de 35°C. On peut remarquer que le PP pur a été affecté par cette température et ce temps de maintien. La rigidité du PP a clairement diminué et sa résistance à la traction a aussi légèrement baissé. Concernant le PP/talc on

remarque aussi une réduction sensible de la rigidité et une légère réduction de la résistance de la traction. Cependant pour le PP/NC, on remarque que les propriétés mécaniques, pour cette température et ce temps de vieillissement, restent inchangées. Ces résultats peuvent être expliqués par la résistance élevée du carbone à la température. Pour le PP/talc, la présence du sodium dans les particules de talc donnera un effet moins sensible que le carbone car nous savons que le sodium a une résistance à la température inférieure à celle du carbone. On peut donc conclure que pour cette température les particules minérales chargées dans le PP réduisent l'effet négatif du vieillissement thermique sur le thermoplastique.

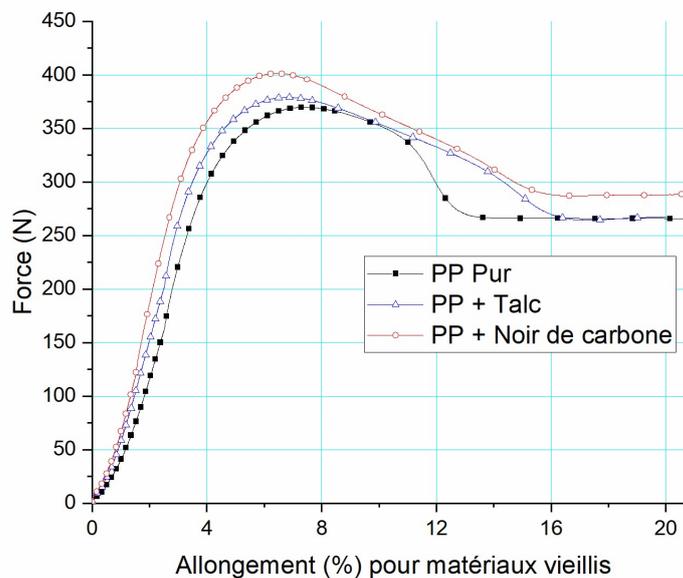


Figure III.4: Courbes Force - allongement pour les trois matériaux vieillis à 35°C, 1j

Pour la même température 35°C et en augmentant le temps de maintien à 3 jours (figure III.5), on remarque que l'augmentation de ce temps à 3 jours n'a pas affecté les propriétés mécaniques des trois matériaux. En effet, pratiquement toutes les propriétés mécaniques restent inchangées en allongeant le temps de maintien de 1j à 3j. Ce qui nous permet d'affirmer que l'effet de la température de vieillissement est plus prépondérant sur celui du temps de vieillissement. L'exposition de 1 jours des éprouvettes a été suffisante pour affecter les propriétés du PP et de ses composites.

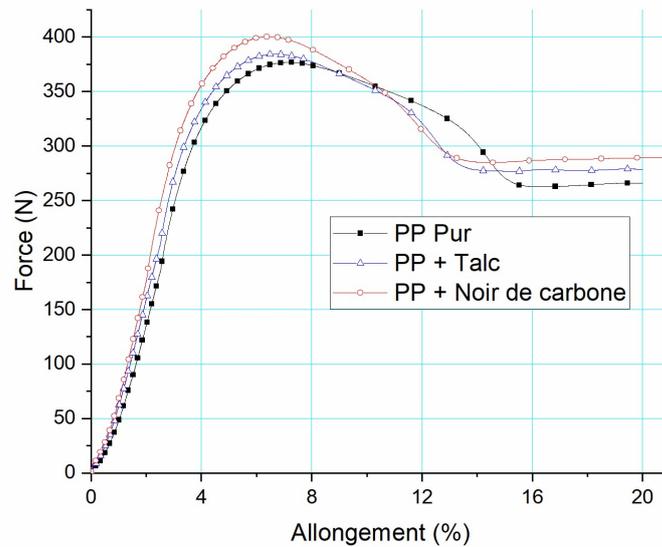


Figure III.5: Courbes Force - allongement pour les trois matériaux vieillis à 35°, 3j

La figure III.6 présente les courbes Force-allongement des trois matériaux après maintien pendant 7 jours à une température de 35°C. On remarque que l'effet du temps de maintien a été plus significatif sur le PP pur. En effet, le PP pur est devenu plus plastique après l'augmentation du temps de maintien. Cette plasticité a été traduite par l'aplatissement de la cloche de la courbe de traction. En revanche les deux composites n'ont pas été affectés par l'augmentation du temps de maintien dans l'étuve ce qui nous permet d'affirmer que les particules minérales atténuent les effets du vieillissement thermique du thermoplastique.

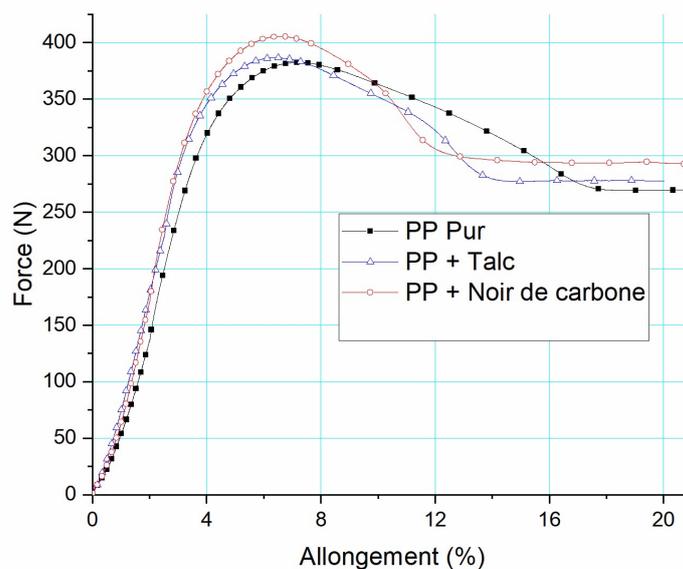


Figure III.6: Courbes Force - allongement pour les trois matériaux vieillis à 35°, 7j

La figure III.7 présente les courbes force-allongement des trois matériaux pour une température de vieillissement de 40°C et un temps de maintien de 1 jour. On remarque que les trois matériaux ont subi une dégradation plus importante après une augmentation de la température de 5°C uniquement. Ceci montre que le polypropylène est très sensible à la température, c'est une constatation normale du moment que ce polymère est classé parmi les thermoplastiques. On remarque que les effets des charges minérales sur la rigidité ne sont pas importants à cette température alors que leurs effets sur la résistance à la traction restent assez sensibles.

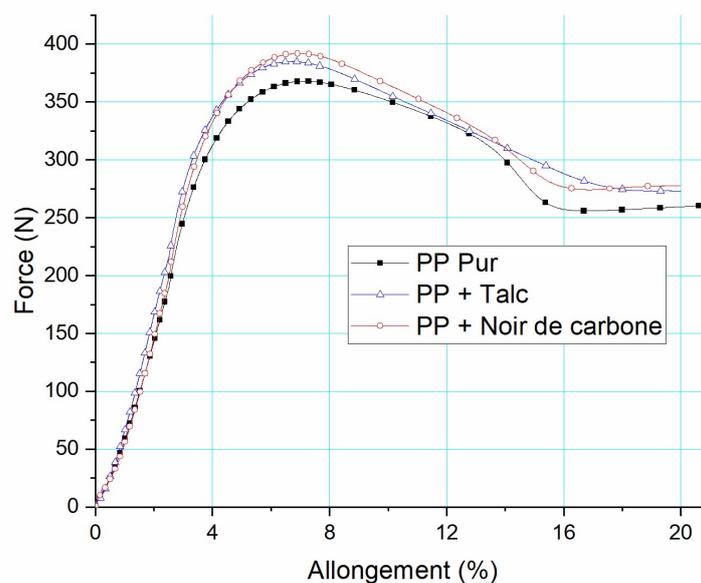


Figure III.7: Courbes Force - allongement pour les trois matériaux vieillis à 40°, 1j

Lorsqu'on augmente le temps de maintien à 3 jours pour la même température de 40°C (figure III.8), on remarque que le PP pur est le plus affecté par le temps de maintien. En effet, la rigidité du PP pur et sa résistance à la traction ont diminué considérablement après l'augmentation du temps de maintien ce qui nous permet de confirmer que les charges minérales réduisent l'effet du vieillissement thermique du PP.

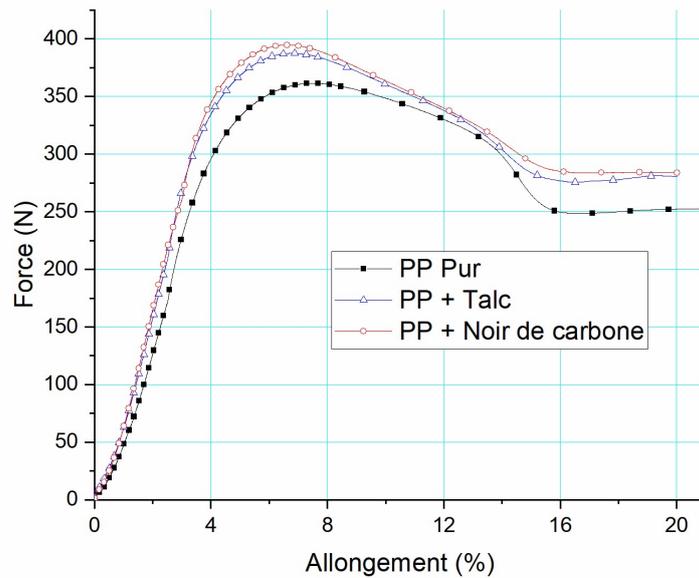


Figure III.8: Courbes Force - allongement pour les trois matériaux vieillis à 40°, 3j

Les résultats de la figure III.9, relatifs au cas de la température de 40°C avec une période de maintien de 7 jours, confirment ceux de la figure précédente. En effet le PP pur se dégrade, il devient encore moins rigide et moins résistant et sa plasticité augmente. Par contre ses composites (PP/talc et PP/NC) maintiennent leur comportement mécanique qui a été enregistré pour un temps de maintien de 3 jours.

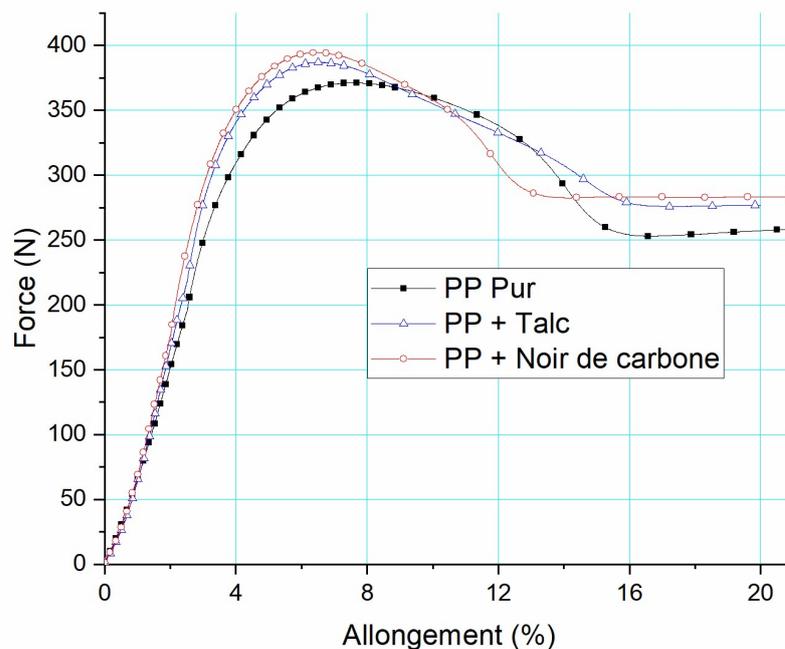


Figure III.9: Courbes Force - allongement pour les trois matériaux vieillis à 40°, 7j

La figure III.10 présente les courbes de traction (force-allongement) des trois matériaux (PP, PP/talc et PP/NC) après avoir été maintenus pendant 1 jour à la température de 50°C. On peut remarquer que le PP pur a été affecté par cette température et ce temps de maintien. Sa résistance à la traction a significativement diminué contrairement à celles du PP/talc et PP/NC qui sont restées presque inchangées. Concernant le PP/NC on remarque qu'il présente toujours une rigidité élevée par rapport à celle du PP et du PP/talc que. En plus on observe que les propriétés des deux composites demeurent toujours meilleurs que celles du PP pur. On peut donc conclure que pour cette température, les particules minérales chargées dans le PP réduisent l'effet négatif du vieillissement thermique sur le thermoplastique.

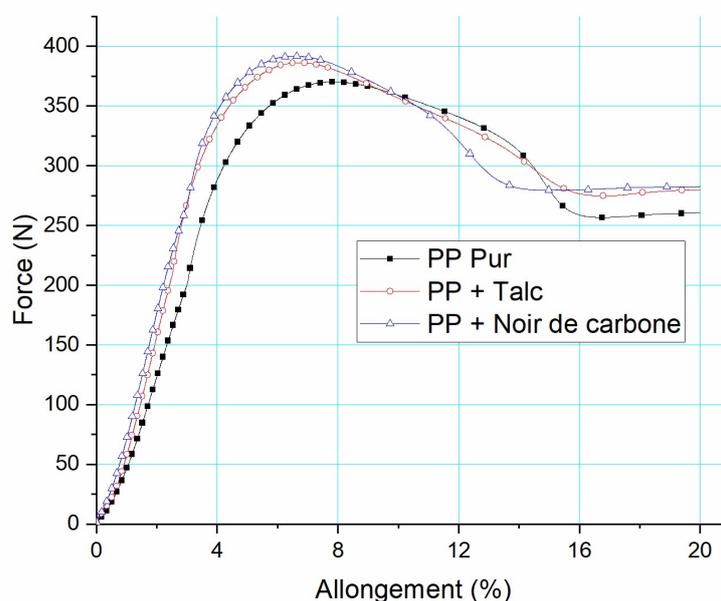


Figure III.10: Courbes Force - allongement pour les trois matériaux vieillis à 50°, 1j

En gardant la même température 50°C et en prolongeant le temps de maintien à 3 jours (figure III.11), on remarque que l'augmentation de cette période de maintien à 3 jours n'a pas affecté les propriétés mécaniques des trois matériaux. En effet, pratiquement toutes les propriétés mécaniques oscillent autour des mêmes valeurs du cas précédent en allongeant le temps de maintien de 1j à 3j. Ce qui nous permet d'affirmer que l'effet de la température de vieillissement est plus prépondérant sur celui du temps de vieillissement. L'exposition de 1 jours des éprouvettes a été suffisante pour altérer les propriétés du PP et de ses composites.

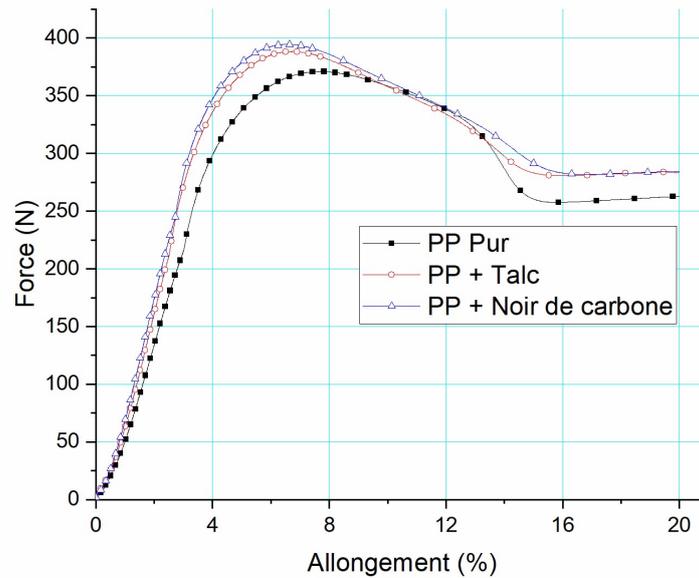


Figure III.11: Courbes Force - allongement pour les trois matériaux vieillis à 50°, 3j

La figure III.12 Présente les courbes Force-allongement des trois matériaux après un maintien pendant 7 jours à une température de 50°C. On remarque que l'effet du temps de maintien a été plus significatif sur le PP pur. En effet, le PP pur s'est dégradé considérablement avec l'altération de sa résistance à la traction et sa rigidité qui ont baissé et devenu plus plastique dans cette période de maintien. En contre partie les deux composites ont été moins affectés par l'augmentation du temps de maintien dans l'étuve ce qui nous permet d'affirmer que les particules minérales atténuent les effets du vieillissement thermique du polypropylène

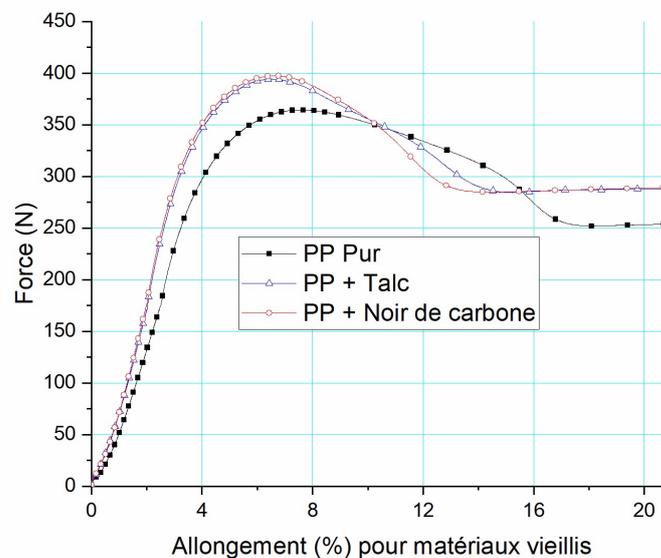


Figure III.12: Courbes Force - allongement pour les trois matériaux vieillis à 50°, 7j

3 Essai de microdureté

3.1 Déroulement de l'essai

Afin d'établir la relation entre les propriétés mécaniques des différents matériaux et le vieillissement thermique, nous avons effectué des essais de dureté de Vickers avec un FM-ARS9000 (Fully-Automatic Micro-hardness Testing System, Future-Tech Corp Micro-hardness Testing System, Future-Tech Corp., Tokyo, Japon) (*Figure III.13*) sur des échantillons plats de dimensions: $120 \text{ m} \times 10 \text{ m} \times 2 \text{ mm}$. Les tests ont été effectués en cinq points dans chaque spécimen. L'essai consistait à imprimer sur l'échantillon une empreinte avec un pénétrateur pyramidal à base carrée sous une charge appliquée de 300 gf pendant 10 s. Les essais de microdureté ont été réalisés sur des échantillons de matériaux vieillis et non vieillis.



Figure III.13 : Microduromètre FM-ARS9000

3.2 Résultats et discussion

Des mesures de micro-dureté Vickers ont été effectuées sur des échantillons plats non vieillis en PP pur, PP/talc et PP/CB de dimensions $100 \times 6 \times 0,5 \text{ mm}$. Les mesures ont été effectuées sur dix positions de ces spécimens ; les résultats sont présentés dans la *Figure III.14*. Nous constatons une dispersion importante des valeurs de microdureté, en particulier pour les composites PP/talc et PP/CB. Ceci est dû aux énormes différences de dureté entre la matrice PP et les microparticules constituant les renforts (talc et noir de carbone). Nous avons consolidé ces résultats en présentant l'écart-type des valeurs de microdureté pour les trois matériaux, où l'on constate un écart-type relativement faible pour le PP pur. Cet écart type est double pour le PP/CB et triple pour le PP/talc. Ce dernier (PP/talc) présente une hétérogénéité plus importante que PP/CB. Le *Tableau III.1* montre les valeurs moyennes de la micro-

dureté pour les trois matériaux non vieillis. On constate que la dureté Vickers est d'environ 10 MPa pour le PP pur, et qu'elle passe à 11,6 MPa pour le PP/CB et à 12,3 pour le PP/talc, ce qui confirme que les charges minérales augmentent la dureté du PP et que sa rigidité sera également accrue.

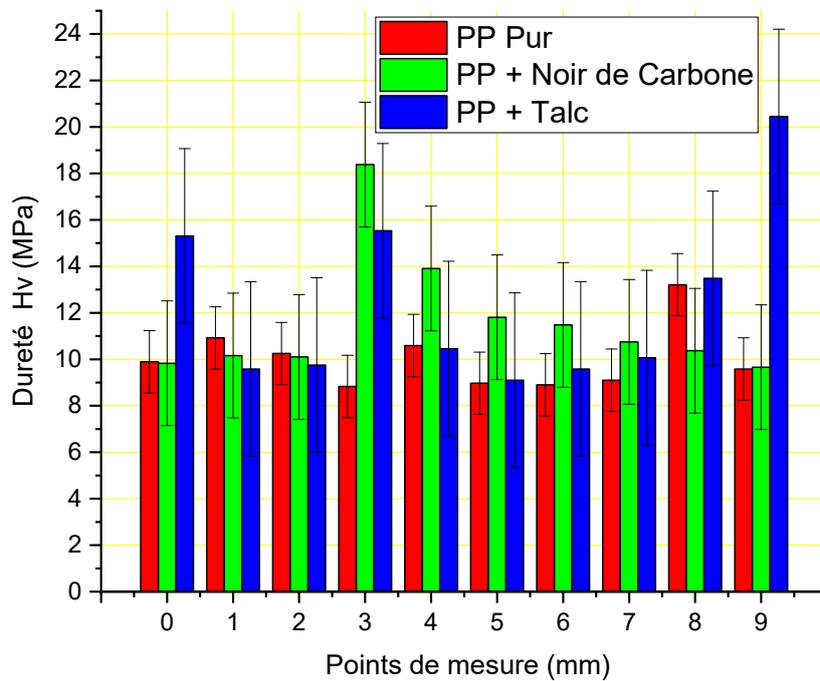


Figure III. 14: Distribution de la microdureté pour les trois matériaux non vieillis

Matériaux	Hv (MPa)	
	non-vieilli	vieilli
PP Pur	10.024	8.399
PP +Talc	11.645	7.45
PP +NC	12.331	5.764

Tableau III.1: Valeurs moyennes de la microdureté pour matériaux non-vieillis vs. matériaux vieillis

Pour évaluer les effets du vieillissement thermique sur la variation de la microdureté des trois matériaux, les mesures exactes de microdureté Vickers ont été effectués sur des échantillons exposés à une température de 50°C pendant 7 jours ; les résultats sont présentés dans la Figure III.15. On constate que la tendance s'est complètement inversée. En effet, la dispersion des valeurs de micro-dureté est plus importante pour le PP pur en comparaison avec les deux composites. L'écart-type des valeurs de micro-dureté présenté montre que sa valeur est plus élevée pour le PP pur comparativement aux micro-composites; le PP pur présente une hétérogénéité plus importante que celle des composites ; ceci s'explique par le fait que le PP vieilli thermiquement subit un durcissement local qui augmente sa dureté localement et le rend donc plus fragile alors que la présence de charges minérales dures dans les deux

composites minimise l'ampleur de ce durcissement. *Tableau III.1* confirme ces résultats ; ce tableau présente les valeurs moyennes de la microdureté pour les trois matériaux vieillis. Nous remarquons une dureté moyenne plus élevée pour le PP pur que pour le PP/talc et PP/CB, ce qui confirme que le vieillissement thermique confère une fragilité plus importante au PP pur. Cependant, d'après le *Tableau III.1* on constate que globalement, après exposition à la température de 50°C pendant 7 jours, la valeur moyenne de dureté diminue de 10 MPa (cas non vieilli) à 8,4 MPa pour le PP pur, la réduction relative étant d'environ 16%. Cette réduction est d'environ 53 % pour le PP/CB et d'environ 39 % pour le PP/talc. La dureté des deux composites est plus affectée par le vieillissement thermique que celle du PP pur. Des études publiées ont porté sur le vieillissement du PP pur et du PP + 5% de talc dans le benzène, et leurs résultats sont conformes à ceux du présent travail. Ils ont montré que l'ajout de particules de talc augmente la dureté moyenne du PP et atténue la dégradation du polymère dans le benzène. L'écart-type élevé observé dans cette étude est attribuable aux différences de dureté entre le PP et les renforts, ce qui entraîne des variations importantes dans les valeurs de dureté mesurées du composite. En outre, cet écart-type élevé suggère une dispersion irrégulière des particules minérales dans le PP. Récemment, Dans ces études déjà publiées il a été montré que l'ajout de particules minérales au PP entraîne une densité de probabilité de microdureté suivant une distribution normale gaussienne. La microdureté moyenne est atteinte à une densité de probabilité de 0,3 pour le PP pur et de 0,1 pour le PP contenant 10 % de particules minérales. Cette différence peut expliquer les valeurs élevées de l'écart-type de microdureté pour le PP chargé de particules minérales.

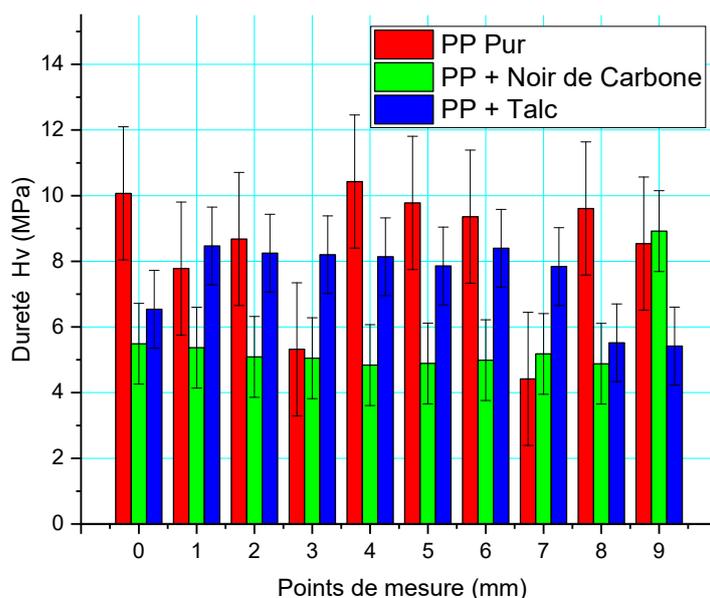


Figure III.15: Distribution de la micro-dureté pour les trois matériaux vieillis à 50°, 7j

CONCLUSION GENERALE

En conclusion, les résultats de cette étude soulignent l'amélioration globale des propriétés du polypropylène (PP) par l'incorporation de charges minérales, à savoir le talc et le noir de carbone. L'analyse TGA a révélé que le noir de carbone a présenté une stabilité thermique supérieure à celle du talc avant le vieillissement. La température de dégradation du PP non vieilli diminue de 11,7 °C après l'ajout de talc et augmente de 14,45°C après l'ajout de particules de noir de carbone. Pour le PP vieilli, la température de dégradation diminue de 27,07 °C pour les particules CB et augmente de 14,5 °C pour les particules de talc. Toutefois, après le vieillissement, le talc a démontré une capacité plus prononcée à atténuer les effets négatifs de la dégradation thermique sur la stabilité thermique du PP. L'analyse DSC a révélé l'influence positive des deux charges sur la température de fusion du PP, ce qui a permis d'atténuer les effets de la dégradation thermique sur ce paramètre crucial. Bien que l'indice de cristallinité du PP a diminué avec l'introduction de ces deux charges minérales; leur incorporation a notablement atténué l'impact négatif du vieillissement thermique sur cet indice. L'indice de cristallinité est pratiquement le même, à environ 38 %, pour les deux types de composites après le vieillissement thermique.

Remarquablement, le module de conservation (E') a connu une diminution plus importante après le vieillissement thermique dans le PP pur, ce qui souligne la capacité des charges minérales à préserver la rigidité élastique même après le vieillissement. Les résultats de la microdureté présentent une observation distincte avec une microdureté moyenne du PP pur qui dépasse celle des deux composites après vieillissement. Après vieillissement, la valeur moyenne de la microdureté diminue de 21 % pour le PP + talc et de 32 % pour le PP + NC par rapport au PP pur.

Concernant les propriétés de la résistance à la traction et la rigidité des trois matériaux respectivement le polypropylène pur (PP), le PP + talc et le PP+ NC, d'après cette étude elles sont significativement améliorées dans les deux composites cités au dessus. En outre ce gain apporté à ces caractéristiques demeure conservé même après un vieillissement thermique. Les résultats de cette étude montrent aussi que l'ajout du noir de carbone au polypropylène est plus bénéfique que celui du talc.

Quant à la microdureté du Polypropylène et ces microcomposites, cette thèse révèle que l'addition des microcharges respectivement les particules de talc et de noir de carbone à ce plastique oléfine améliore sa microdureté avec un léger avantage au cas de chargement par les particules de noir de carbone. Malheureusement cet apport sera complètement inversé dans le cas d'exposition au vieillissement thermique.

Afin d'enrichir encore notre compréhension, des efforts futurs seront consacrés à l'étude de tels composites, tantôt avec un chargement individuel comme le cas de ce travail et tantôt avec un chargement

hybride, coexistence des deux charges. L'expérimentation sera élargie à des essais mécaniques supplémentaires, comprenant des analyses de flexion, d'impact et d'analyse de l'usure. Cette exploration approfondie vise à comprendre l'interaction qui peut avoir lieu entre les composites à charges minérales et les propriétés mécaniques, fournissant ainsi des connaissances précieuses pour l'avancement et l'optimisation des matériaux à base de polypropylène.