

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

*Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique*

*Université Mouloud Mammeri De Tizi Ouzou*

*Faculté Du Génie De La Construction*

*Département De Génie Mécanique*



# Mémoire de fin d'études

*En vue d'obtention du diplôme de Master académique en génie  
mécanique.*

*Option : science des matériaux*

## ***THEME***

**Elaboration et caractérisation des mélanges de  
polymère (PP/PA) et (PP/PA) + SBR et l'étude de leurs  
comportement**

**Proposé par :**

**Mme. MOHELLEBI**

**Etudié par:**

**Mr. Mohamed SAMET**

***Année 2013/2014***

## **REMERCIEMENTS**

*Je remercie en premier lieu le Bon Dieu de m'avoir donné le courage d'aller au bout de mon objectif.*

*Je remercie ma promotrice Madame MOHELLEBI, d'avoir accepté de diriger mon travail, par son soutien et ses conseils pertinents qui m'ont permis de travailler tranquillement.*

*Je remercie les membres du jury qui me font l'honneur d'examiner notre travail.*

*Je remercie les membres des laboratoires de l'université, SISCOPLAST de Draa el mizan et EI de Freha, pour leur aide précieuse.*

*Je remercie mes camarades de promotion pour leur soutien.*

# ***LISTE DES FIGURES***

## **CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES POLYMERES**

<b>Figure I.1 :</b> Polyéthylène.....	5
<b>Figure I.2 :</b> Exemple de polyaddition : La polymérisation du polyéthylène à partir de monomères d'éthylène.....	7
<b>Figure I.3 :</b> Exemple de polycondensation : la polymérisation Du polyester à partir de monomères d'éthylène glycol $C_2H_4(OH)_2$ Et d'acide adipique $C_6H_8(OOH)_2$ avec formation d'eau.....	7
<b>Figure I.4 :</b> Distribution des masses molaires dans un polymère.....	8
<b>Figure 1.5 :</b> Représentation schématique de l'influence qu'a l'emplacement des atomes du squelette carboné (cercles pleins) sur la forme de la chaîne d'un polymère.....	9
<b>Figure I.6 :</b> structures moléculaires.....	10
<b>Figure I.7 :</b> Isomères géométriques du butane.....	12
<b>Figure I.8 :</b> Schémas de copolymères.....	13
<b>Figure 1.9 :</b> a) maille élémentaire de polyéthylène. b) Modèle à micelles frangées .....	13
<b>Figure I.10 :</b> Schéma de la structure détaillée d'un sphérolites.....	15
<b>Figure I.11 :</b> Micrographie montrant la structure sphérolitique du polyéthylène.....	15

## **CHAPITRE II : MELANGE DES POLYMERES**

<b>Figure II.1 :</b> Morphologies des mélanges de polymères .....	20
<b>Figure II.2.</b> Exemple de mélange non miscible sous forme de couches lamellaires.....	20
<b>Figure II.3 :</b> Morphologie de polystyrène choc.....	21
<b>Figure II.4 :</b> Courbe d'émulsion d'un mélange PS (90%)/EPR(10%) compatibilisé.....	24
<b>Figure II.5 :</b> comptabilisation par création de liaisons chimiques.....	25
<b>Figure II.6 :</b> comptabilisation par création de liaisons physiques.....	26
<b>Figure II.7:</b> Mélange homogène et Mélange hétérogène.....	27
<b>Figure II.8:</b> Schématique de morphologies d'équilibre pour un système ternaire.....	28
<b>Figure II.9:</b> Effet de la compatibilisation de l'interface PP/PA6 .....	29

## CHAPITRE III : COMPORTEMENT DES POLYMERES

<b>Figure III.1</b> : Comportement contrainte-déformation des matériaux polymères.....	31
<b>Figure III.2</b> : Courbe contrainte-déformation a partir de laquelle sont déterminées la limite d'élasticité et la résistance a la traction.....	32
<b>Figure III.3</b> : Incidence de la température sur les caractéristiques de contrainte-déformation du poly méthacrylate de méthyle.....	32
<b>Figure III.4</b> Évolutions schématiques du volume massique $V_m$ , Et du module de Young $E$ d'un polymère en fonction de la température.....	34
<b>Figure III.5</b> Réponse des matériaux à une expérience de fluage-recouvrance.....	36.
<b>Figure III.6</b> Complaisance de fluage d'un matériau viscoélastique à température donnée....	37.
<b>Figure III.7</b> Module de relaxation d'un matériau viscoélastique à température donnée....	37
<b>Figure III.8</b> Modèles élémentaires.....	39
<b>Figure III.9</b> Modèle de Maxwell.....	39
<b>Figure III.10</b> Variation du module de conservation d'un polymère fondu : application de la superposition temps-température.....	41
<b>Figure III.11</b> Étapes de la déformation d'un polymère semi-cristallin.....	44

## CHAPITRE IV : MATERIELS ET ESSAIS

<b>Figure IV.1</b> : Le SBR coupé .....	49
<b>Figure IV.2</b> : Mélangeur électrique.....	50
<b>Figure IV.3</b> Machine à injection et moule éprouvette.....	51
<b>Figure IV.4</b> : Les différentes phases du cycle d'injection.....	52
<b>Figure IV.5</b> : Microscope électronique a Balayage.....	53
<b>Figure IV.6</b> : Machine de traction.....	55
<b>Figure IV.7</b> : Dimensions de l'éprouvette de résilience.....	55
<b>Figure VI.8</b> Machine charpy .....	56
<b>Figure VI.9</b> Agencement expérimental et éprouvettes Charpy.....	56
<b>Figure IV.10</b> : Duromètre ZWICK/ROELL.....	57
<b>Figure IV.11</b> : Empreinte laissée par le pénétrateur.....	58

## CHAPITRE V : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

<b>Figure V.1</b> : courbe de traction du mélange 100%PP avec et sans compatibilisant.....	60
--	----

<b>Figure V.2 :</b> Courbe de traction du mélange 100%PA avec et sans compatibilisant.....	60
<b>Figure V.3 :</b> courbe de traction du mélange 80%PP/20%PA avec et sans compatibilisant ...	61
<b>Figure V.4:</b> courbe de traction du mélange 60%PP/40%PA avec et sans compatibilisant ...	61
<b>Figure V.5:</b> courbe de traction du mélange 50%PP/50%PA avec et sans compatibilisant....	62
<b>Figure V.6:</b> courbe de traction du mélange 40%PP/60%PA avec et sans compatibilisant....	62
<b>Figure V.7:</b> courbe de traction du mélange 20%PP/80%PA avec et sans compatibilisant....	63
<b>Figure V.8:</b> Courbe de traction des mélanges PP/PA avec et sans compatibilisant en fonction du taux de PP dans la matrice PA.....	65
<b>Figure V.9:</b> Courbe des allongements à la rupture des mélanges PP/PA avec et sans compatibilisant en fonction du taux de PP dans la matrice PA.....	65
<b>Figure V.10 :</b> Courbe des allongements à la rupture à l'échelle logarithmique des mélanges PP/PA avec et sans compatibilisant en fonction du taux de PP dans la matrice PA.....	66
<b>Figure V.11 :</b> Evolution du module de Young des mélanges (PP/PA) et ((PP/PA)/SBR) en fonction du pourcentage en PA.....	66
<b>Figure V.12 :</b> Evolution de la limite élastique des mélanges (PP/PA) et ((PP/PA)/SBR) en fonction du pourcentage en PA.....	67
<b>Figure V.13 :</b> Courbe de la résilience des mélanges PP/PA avec et sans compatibilisant en fonction du taux de PP dans la matrice PA.....	68
<b>Figure V.14 :</b> Observation au MEB des faciès de rupture du mélange 100%PP.....	70
<b>Figure V.15 :</b> Observation au MEB des faciès de rupture du mélange 100%PP+10% de SBR.....	71
<b>Figure V.16 :</b> Observation au MEB des faciès de rupture du mélange 100%PA.....	71
<b>Figure V.17 :</b> Observation au MEB des faciès de rupture du mélange 80%PP+20%PA.....	72
<b>Figure V.18 :</b> Observation au MEB des faciès de rupture du mélange 20%PP+80% PA.....	72
<b>Figure V.19 :</b> Observation au MEB des faciès de rupture du mélange 50%PP+50%PA.....	73
<b>Figure V.20 :</b> Observation au MEB des faciès de rupture du mélange 50%PP+50%PA+SBR.....	73



# ***LISTE DES TABLEAUX***

## **CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES POLYMERES**

**Tableau I.1** : Structure de quatre polymères courants et leurs usages.

## **CHAPITRE II : MELANGE DES POLYMERES**

**Tableau II.1** : Comparaison de Tg calculés et expérimentaux dans le cas de mélanges PS/PPE  
Fraction en masse de PPE

## **CHAPITRE III : COMPORTEMENT DES POLYMERES**

**Tableau III.1** : coefficients de WLF pour quelques polymères.

## **CHAPITRE IV : MATERIELS ET ESSAIS**

**Tableau IV.1** : Caractéristiques du polypropylène utilisé.

**Tableau IV.2** : Caractéristiques du polyamide utilisé.

**Tableau IV.3**: Nomenclature des mélanges élaborés.

**Tableau IV.4**: Nomenclature des mélanges élaborés.

**Tableau IV.5** : paramètres de la machine à injection

## **CHAPITRE V : RESULTATS ET INTERPRETATIONS**

**Tableau V.1** : propriétés mécaniques du mélange (PP/PA), mesurées en traction uniaxiale.

**Tableau V.2** : propriétés mécaniques du mélange ((PP/PA) + SBR), mesurées en traction uniaxiale.

**Tableau V. 3** : Résultats de l'essai Charpy pour le mélange PP+PA.

**Tableau V.4** : Résultats de l'essai Charpy pour le mélange (PP+PA) +SBR.

**Tableau V.5** : Résultats de l'essai de micro dureté Vickers de type KNOOP pour les mélanges (PP/PA).

**Tableau V.6** : Résultats de l'essai de micro dureté Vickers de type KNOOP pour les mélanges ((PP/PA) + SBR).

# Sommaire

<b>INTRDUCTION.....</b>	<b>01</b>
<b>I.1 Molécules d'hydrocarbures.....</b>	<b>01</b>
<b>I.2 Molécules de polymères.....</b>	<b>02</b>
<b>I.3 Chimie des polymères.....</b>	<b>04</b>
<b>I.4 La formation des polymères.....</b>	<b>06</b>
<b>I.5 Degré de polymérisation.....</b>	<b>07</b>
<b>I.6 Forme moléculaire.....</b>	<b>07</b>
<b>1.7. Structure moléculaire.....</b>	<b>08</b>
<b>1.8. Configurations moléculaires.....</b>	<b>10</b>
<b>1.9. Copolymères.....</b>	<b>11</b>
<b>1.10. Cristallinité des polymères.....</b>	<b>12</b>
<b>I.11.Types de matières plastiques.....</b>	<b>14</b>
<b>1.12. Conclusion.....</b>	<b>16</b>
<b>Introduction.....</b>	<b>17</b>
<b>II.1 Définition.....</b>	<b>17</b>
<b>II.2 Les Mélanges de Polymères immiscibles.....</b>	<b>17</b>
<b>II.2.1 Thermodynamique des mélanges.....</b>	<b>17</b>
<b>II.2.2 Mélanges immiscibles préparés par voie fondue.....</b>	<b>18</b>
<b>II.2.3 température de transition vitreuse et de fusion.....</b>	<b>19</b>
<b>II.2.4 Exemple.....</b>	<b>19</b>
<b>II.3 Les Mélanges de Polymères miscible.....</b>	<b>20</b>
<b>II.3.1 Température de transition vitreuse Tg.....</b>	<b>20</b>
<b>II.3.1.3 Comparaison de la théorie avec l'expérience.....</b>	<b>21</b>
<b>II.4 Les Mélanges de Polymères compatibles.....</b>	<b>21</b>
<b>II.4.1 Définition.....</b>	<b>21</b>
<b>II.4.2 Comptabilisation.....</b>	<b>22</b>
<b>II.4.3 Les Comptabilisants.....</b>	<b>22</b>
<b>II.4.4 Les différentes méthodes de comptabilisation.....</b>	<b>23</b>
<b>II.4.4.1 Comptabilisation par création de liaisons chimiques.....</b>	<b>24</b>
<b>II.4.4.2 Comptabilisation par création de liaisons physiques.....</b>	<b>25</b>
<b>II.4.5 Effet de la comptabilisation.....</b>	<b>26</b>
<b>II.5 Conclusions.....</b>	<b>29</b>
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>30</b>

<b>III.1 Comportement contrainte-déformation.....</b>	<b>30</b>
<b>III.2 structure et transformations structurales des polymères.....</b>	<b>32</b>
<b>III.3 LA VISCOELASTICITE.....</b>	<b>33</b>
<b>III.3.1 Effet de vitesse et équivalence Temps-Température.....</b>	<b>33</b>
<b>III.3.1.1 Expériences de fluage et de relaxation.....</b>	<b>33</b>
<b>III.3.1.2 Origine moléculaire.....</b>	<b>37</b>
<b>III.3.1.3 Analogie phénoménologiques simples.....</b>	<b>38</b>
<b>III.3.1.4 Superposition temps température.....</b>	<b>39</b>
<b>III.3.2 Effet de l'architecture des chaînes.....</b>	<b>41</b>
<b>III.4 grande déformation - plasticité.....</b>	<b>42</b>
<b>III.5 Additifs ajoutés aux polymères.....</b>	<b>43</b>
<b>III.5 CONCLUSION.....</b>	<b>45</b>
<b>Introduction.....</b>	<b>46</b>
<b>IV.1 Matières premières.....</b>	<b>46</b>
<b>IV.1.1 Le polypropylène.....</b>	<b>46</b>
<b>IV.1.2 Le polyamide (PA).....</b>	<b>46</b>
<b>IV.1.3 Styène butadiène (SBR).....</b>	<b>47</b>
<b>IV.2 Procédés de mise en œuvre des mélanges de polymères.....</b>	<b>48</b>
<b>IV.2.1 Préparation des mélanges.....</b>	<b>48</b>
<b>VI.2.2 Injection des éprouvettes.....</b>	<b>49</b>
<b>IV.3 Outils de caractérisation des formulations.....</b>	<b>52</b>
<b>IV.3.1 Microscopie à balayage électronique.....</b>	<b>52</b>
<b>IV.3.2 Essai de traction.....</b>	<b>53</b>
<b>VI.3.3 Mesure de la résistance à l'impact.....</b>	<b>54</b>
<b>VI.3.4 Micro dureté.....</b>	<b>55</b>
<b>VI.3.4.1 Le microduromètre.....</b>	<b>55</b>
<b>IV.3.4.2 Conditions expérimentales des essais de dureté.....</b>	<b>55</b>
<b>VI.3.4.1 Principe.....</b>	<b>57</b>
<b>Conclusion.....</b>	<b>57</b>
<b>Introduction.....</b>	<b>58</b>
<b>V.1 Essais de traction.....</b>	<b>58</b>
<b>V.1.1 Courbes contrainte-déformation.....</b>	<b>58</b>
<b>V.1.2 Propriétés mécaniques caractéristiques usuelle.....</b>	<b>64</b>

<b>V.1.2.1 Propriétés mécaniques caractéristiques du mélange (PP/PA).....</b>	<b>64</b>
<b>V.1.2.2 Propriétés mécaniques caractéristiques du mélange ((PP/PA) + SBR).....</b>	<b>64</b>
<b>V.1.3 Courbes des caractéristiques mécaniques usuelles en fonction des pourcentages..</b>	<b>65</b>
<b>V.1.3.1 Module de young .....</b>	<b>65</b>
<b>V.1.3.2 La limite élastique.....</b>	<b>65</b>
<b>V.1.3.3 La limite a la rupture.....</b>	<b>65</b>
<b>V.2 Résultats de l'essai Charpy .....</b>	<b>66</b>
<b>V.3 Résultats demicro dureté.....</b>	<b>67</b>
<b>V.4 Résultats de l'observation au microscope électronique à balayage.....</b>	<b>69</b>
<b>Conclusion.....</b>	<b>73</b>
<b>Conclusion général.....</b>	<b>74</b>

# *Introduction générale*

Les polymères sont de plus en plus présents dans la vie quotidienne. De tout temps l'homme a cherché à les exploiter pour se nourrir, pour produire de l'énergie, pour construire, améliorer et agrémenter son habitat, pour se protéger et se vêtir, pour se déplacer et transporter, mais aussi pour décorer.

Les mélanges de polymères constituent un point fort de l'innovation et du développement dans les domaines des matériaux plastiques. En effet, les polymères conventionnels ne suffisent souvent pas à répondre aux exigences des utilisateurs. Pour répondre aux besoins de matériaux à propriétés multiples et plurifonctionnels, les chercheurs ont développés toute une gamme de mélanges de polymères. Développer un mélange à partir des polymères existants revient considérablement moins cher que mettre au point une nouvelle molécule.

En effet, les polymères forment en général des mélanges immiscibles, caractérisés par l'existence d'une tension à l'interface entre les phases limitant les propriétés mécaniques de ces matériaux. Un moyen efficace pour améliorer les propriétés mécaniques d'un mélange immiscible est de modifier l'interface (la compatibilisation). Cette modification permet d'améliorer l'adhésion entre les phases et entraîne une diminution de la taille des particules de la phase dispersée. Elle est faite par l'introduction d'un composé tensioactif (agent interfacial) qui migre à l'interface des phases et qui possède une affinité avec les deux polymères du matériau. En utilisant cette technique, de nombreuses propriétés peuvent être améliorées.

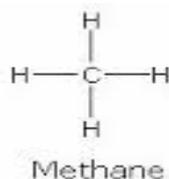
Cette thèse s'articule donc autour de cinq chapitres. Les trois premiers chapitres est un résumé des éléments bibliographiques pertinents de cette étude. Le premier chapitre étudié les notions fondamentale sur les polymères (définition d'un polymère, classification des polymères,...etc...), le second chapitre portera sur les mélanges de polymères qui sot par fois appelée alliage et aux caractéristiques physico- chimiques de ces mélange, le 3<sup>ème</sup> chapitre se consacre à l'étude de comportement des matériaux polymères. Dans le chapitre IV, on présentera les matériaux de l'étude qui sont le Polypropylène (PP), le polyamide (PA), et le styrène butadiène(SBR) ainsi que les techniques expérimentales utilisées. Le dernier chapitre est une présentation des résultats avec leurs interprétations. Enfin une synthèse du travail sera donnée dans la conclusion générale.

## INTRDUCTION

On utilise les polymères naturels, tirés des végétaux et des animaux, depuis des siècles. Ces matériaux comprennent le bois, le caoutchouc, le coton, la laine, le cuir et la soie. D'autres polymères naturels, tels que les protéines, les enzymes, les amidons et la cellulose, jouent un rôle important dans les processus biologiques et physiologiques des végétaux et des animaux. Les outils de la recherche scientifique moderne ont permis de déterminer la structure moléculaire de ce groupe de matériaux et de mettre au point de nombreux polymères synthétisés à partir de petites molécules organiques. Un bon nombre des plastiques, des caoutchoucs et des matières fibreuses que nous utilisons tous les jours sont des polymères synthétiques. Depuis la fin de la Seconde Guerre mondiale, l'avènement des polymères synthétiques a révolutionné le domaine des matériaux. En raison de leur coût de production modique et de leurs propriétés exceptionnelles, un grand nombre d'entre eux sont maintenant plus répandus que leurs homologues naturels. Dans certains usages, le métal ou le bois ont été remplacés par des plastiques aux propriétés satisfaisantes et moins coûteux. [1]

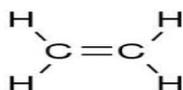
### I.1 Molécules d'hydrocarbures

La plupart des polymères étant d'origine organique, nous allons examiner brièvement quelques-uns des concepts fondamentaux relatifs à la structure de leurs molécules. Rappelons d'abord que de nombreux matériaux organiques sont des *hydrocarbures*, c'est-à-dire qu'ils sont composés d'hydrogène et de carbone. De plus, les liaisons intramoléculaires sont covalentes. Un atome de carbone comporte quatre électrons pouvant participer à une liaison covalente, tandis qu'un atome d'hydrogène n'a qu'un électron de liaison. La liaison covalente est simple lorsque chacun des deux atomes de liaison fournit un électron, comme le schématise la figure pour une molécule de méthane CH<sub>4</sub>



La liaison entre deux atomes de carbone est double ou triple lorsqu'ils partagent respectivement deux ou trois paires d'électrons. Par exemple, dans le cas de l'éthylène, de formule chimique C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, les deux atomes de carbone forment une liaison double et chacun d'eux forme également une liaison simple avec deux atomes d'hydrogène, comme le montre la formule structurale.

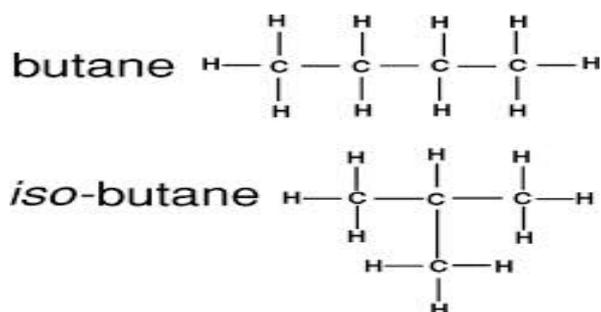
# Chapitre I : Généralités sur les polymères



Où— et = indiquent respectivement la présence d'une liaison covalente simple ou double. L'acétylène  $\text{C}_2\text{H}_2$  constitue un exemple de liaison triple :



Les molécules qui ont des liaisons covalentes doubles ou triples sont dites **insaturées**, c'est-à-dire que chaque atome de carbone n'est pas lié au nombre maximal des autres atomes (soit quatre). Dans une molécule insaturée, une liaison double est en fait constituée de deux liaisons simples. Lorsqu'une de ces liaisons simples subit un transfert de position autour de l'atome de carbone, il devient possible d'ajouter un autre atome ou un autre groupe d'atomes à la molécule initiale. Naturellement, dans un hydrocarbure **saturé**, toutes les liaisons sont simples (et saturées) : un nouvel atome ne peut s'y ajouter qu'après le départ d'un atome qui y était lié. Certains hydrocarbures simples appartiennent à la série des paraffines. Les molécules de paraffine linéaires comprennent le méthane ( $\text{CH}_4$ ), l'éthane ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), le propane ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) et le butane ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ). Les liaisons covalentes au sein de chaque molécule sont fortes mais, puisque les liaisons hydrogène et les liaisons de Van der Waals entre les molécules sont faibles, les points de fusion de ces hydrocarbures sont relativement bas. Des composés hydrocarbonés ayant la même composition peuvent présenter des arrangements atomiques différents : ce phénomène est appelé isomérisation. Le butane, par exemple, a deux isomères.



Certaines propriétés physiques des hydrocarbures dépendent de l'état isométrique; ainsi, la température d'ébullition du butane et de l'isobutane est respectivement de  $-0,5^\circ\text{C}$  et  $-12,3^\circ\text{C}$ . [1]

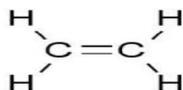
## I.2 Molécules de polymères

Les molécules de polymères sont gigantesques, comparativement aux molécules

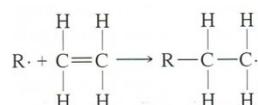


## I.3 Chimie des polymères

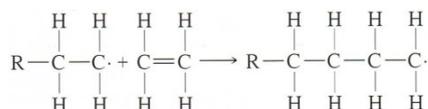
Prenons de nouveau l'éthylène ( $C_2H_4$ ) qui, à température et pression ambiantes, est un gaz ayant la structure moléculaire suivante :



En présence d'un catalyseur et dans des conditions de température et de pression appropriées, l'éthylène se transforme en polyéthylène (**PE**), un matériau polymère solide. La réaction entre un catalyseur (**R.**) et un monomère d'éthylène donne d'abord le monomère actif suivant :

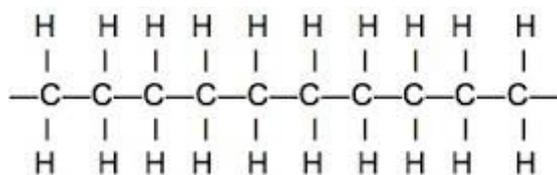


La chaîne de polymère résulte ensuite de l'addition successive de monomères de polyéthylène au groupe actif formé du catalyseur et du monomère initial. Le site actif, un électron non apparié (indiqué par  $\bullet$ ), est successivement transféré à chaque monomère venant s'ajouter au bout de la chaîne, selon le schéma suivant:

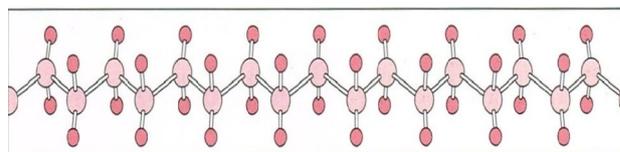


Après l'ajout de nombreux monomères d'éthylène, on obtient une molécule de polyéthylène, représentée en partie à la **figure I.1a**. Cette représentation n'est pas strictement exacte, car l'angle entre les atomes de carbone à liaison simple n'est pas de  $180^\circ$ , tel que le montre le schéma, mais plutôt d'environ  $109^\circ$ . Dans le modèle tridimensionnel plus précis (**figure 1.1b**), les atomes de carbone forment un zigzag dont la liaison C—C mesure 0,154 nm. Ici, nous simplifierons fréquemment la description des molécules de polymère à l'aide du modèle de chaîne linéaire.

a)



b)



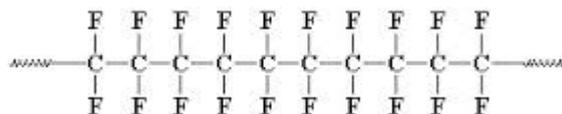
**Figure I.1** Polyéthylène :

a) schéma de la structure du monomère et de la chaîne;

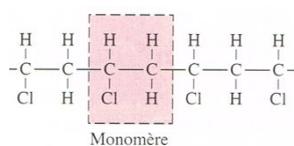
b) vue en perspective de la molécule montrant le squelette en zigzag.[1]

# Chapitre I : Généralités sur les polymères

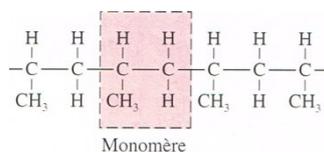
Si on remplace tous les atomes d'hydrogène par du fluor, le polymère résultant est le *polytétrafluoroéthylène* (PTFE), dont la figure illustre la structure de la chaîne. Le polytétrafluoroéthylène (dont le nom commercial est Téflon) appartient au groupe des polymères appelés fluorocarbones.



La structure du *polychlorure de vinyle* (PVC), un autre polymère courant, diffère légèrement de celle du polyéthylène : un atome d'hydrogène sur quatre y est remplacé par un atome de Cl.

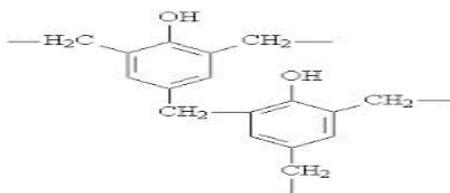


De plus, la substitution du groupe méthyle  $\text{CH}_3$  à chaque atome de Cl dans le PVC donne du *polypropylène* (PP).



Le polymère qui résulte de l'ajout d'unités du même type le long d'une chaîne est appelé **homopolymère**. La synthèse de polymères peut très bien déboucher sur la formation de composés autres que des homopolymères; en fait, les chaînes peuvent être composées de plusieurs monomères distincts, auquel cas les polymères sont appelés **copolymères**.

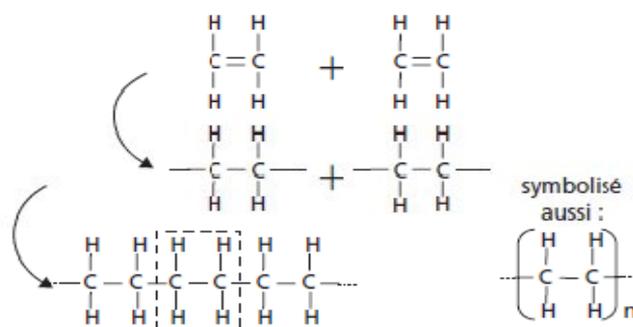
Les monomères que nous venons d'examiner, tels que l'éthylène, possèdent deux sites actifs qui peuvent établir une liaison covalente avec d'autres monomères. Ce genre de monomère est dit bi fonctionnel, c'est-à-dire qu'il peut se lier à deux autres unités en formant la structure moléculaire bidimensionnelle en chaîne. Mais d'autres monomères, tels que le phénol-formaldéhyde sont trifonctionnels: leurs trois liaisons actives donnent lieu à une structure moléculaire tridimensionnelle réticulée, comme nous le verrons plus loin dans ce chapitre.



## I.4 La formation des polymères

### a) Polymérisation par addition ou polyaddition

La polyaddition est une polymérisation par simples liaisons successives de monomères, sans apparition de sous-produit (figure I.2).



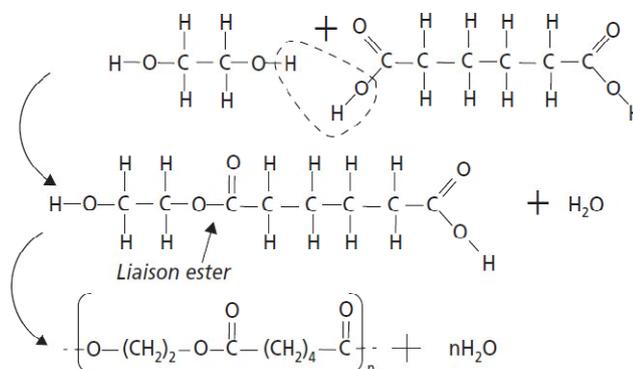
**Figure I.2** Exemple de polyaddition :

La polymérisation du polyéthylène à partir de monomères d'éthylène. [2]

La réaction peut éventuellement s'effectuer entre des monomères de nature différente, et donner lieu à une copolymérisation.

### b) Polymérisation par condensation ou polycondensation

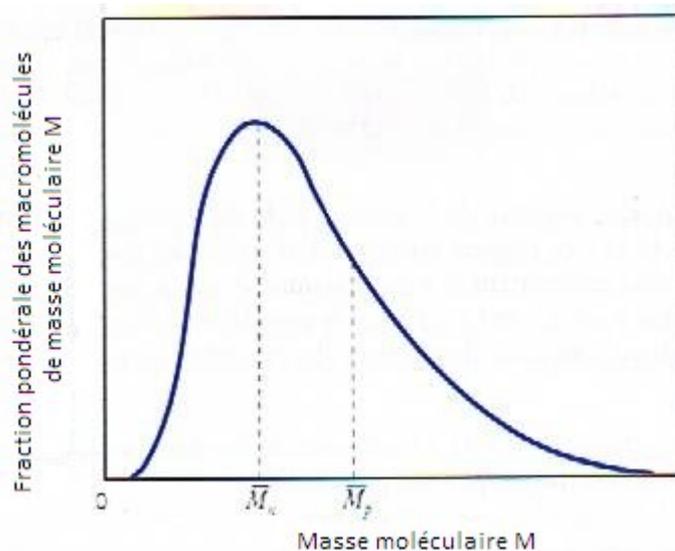
La polycondensation est une réaction entre monomères qui entraîne la formation du polymère, mais également d'un sous-produit (figure I.3).



**Figure I.3** Exemple de polycondensation : la polymérisation Du polyester à partir de monomères d'éthylène glycol  $C_2H_4(OH)_2$  Et d'acide adipique  $C_6H_8(OOH)_2$  avec formation d'eau. [2]

## I.5 Degré de polymérisation

Les réactions de polymérisation présentées ci-dessus conduisent à la formation de macromolécules caractérisées par leur masse moléculaire. Les macromolécules ainsi formées n'ont cependant pas toutes la même masse moléculaire ; il existe une distribution des masses moléculaires, dont la figure I.4 présente l'allure générale



**Figure I.4** Distribution des masses molaires dans un polymère. [3]

Les propriétés physiques et mécaniques d'un polymère dépendent à la fois de sa masse moléculaire et du degré moyen de polymérisation. Par définition, le degré moyen de polymérisation  $\bar{n}$  correspond au nombre moyen de monomères présents dans les macromolécules ( $\bar{n}$  peut atteindre des valeurs aussi élevées que  $10^3$ ). La masse molaire moyenne en nombre  $\bar{M}_n$  est déterminée par la relation suivante :

$$\bar{M}_n = M_0 \bar{n} \quad (\text{I.1}) [3]$$

Où  $M_0$  est la masse moléculaire du monomère.

La masse moléculaire moyenne en masse  $\bar{M}_w$  est un autre paramètre. Si  $P_i$  est la fraction pondérale de macromolécules qui ont une masse moléculaire  $M_i$ ,  $\bar{M}_w$  correspond à :

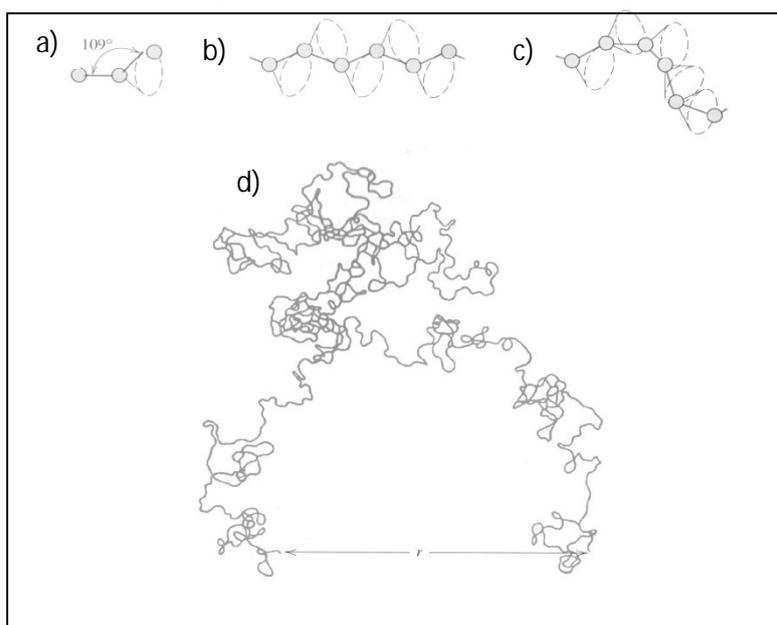
$$\bar{M}_w = \sum P_i M_i \quad (\text{I.2}) [3]$$

## I.6 Forme moléculaire

Rien ne permet de supposer que les chaînes de molécules d'un polymère sont rigoureusement

## Chapitre I : Généralités sur les polymères

rectilignes, indépendamment de l'arrangement en zigzag du squelette (figure I.5b). Les liaisons simples d'une chaîne peuvent subir une rotation et se replier dans les trois dimensions. Examinons les atomes de la chaîne illustrée à la figure I.5a: un troisième atome de carbone pourrait occuper un point quelconque du cône de révolution et former un angle d'environ  $109^\circ$  avec la liaison entre les deux autres atomes. Le positionnement des atomes successifs d'une chaîne représenté à la figure I.5b engendre un segment de chaîne rectiligne. Par ailleurs, le repliement et la torsion d'une chaîne deviennent possibles (figure I.5c) après la rotation des atomes qui la constituent.



**Figure I.5 :** Représentation schématique de l'influence qu'a l'emplacement des atomes du squelette carboné (cercles pleins) sur la forme de la chaîne d'un polymère. [1]

Par conséquent, une seule molécule en chaîne comportant un grand nombre d'atomes peut adopter la conformation illustrée à la figure 1.5d et présenter une multitude d'incurvations, de torsions et d'entortillements. Cette figure montre également la distance  $r$  entre les deux extrémités d'une chaîne de polymère, qui est nettement inférieure à la longueur totale de la chaîne.

### I.7. Structure moléculaire

Selon leurs structures, on distingue quatre types de polymères.

- **Polymères linéaires**

## Chapitre I : Généralités sur les polymères

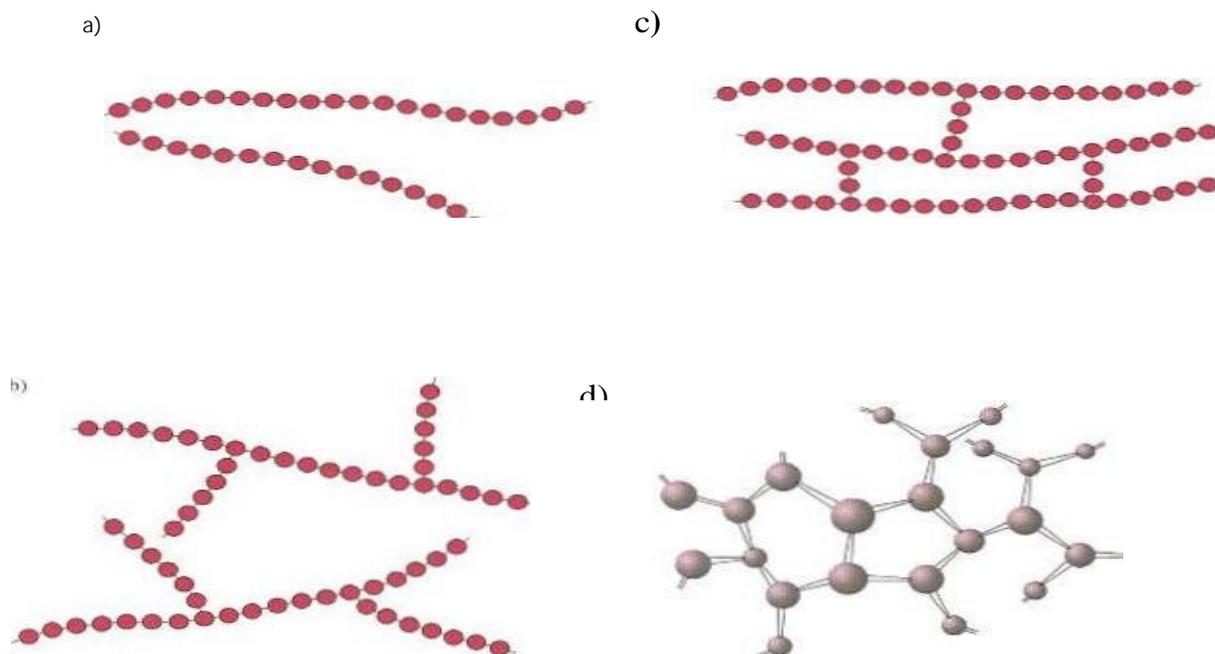
Dans les polymères linéaires, les monomères sont joints bout à bout en chaînes simples. La figure I.6a schématise ces longues chaînes flexibles qui font penser à une masse de spaghettis. Dans le cas des polymères linéaires, les liaisons de Van der Waals entre les chaînes peuvent être prononcées.

- **Polymères ramifiés**

Les polymères ramifiés se caractérisent par la présence de chaînes latérales qui sont raccordées aux chaînes principales (figure I.6b). Les ramifications latérales amoindrissent le potentiel de compaction d'une chaîne. Par conséquent, la masse volumique du polymère. Les polymères qui adoptent une structure linéaire peuvent aussi être ramifiés.

- **Polymères à liaisons transversales**

Dans les polymères à liaisons transversales, des liaisons covalentes joignent en divers points des chaînes linéaires adjacentes (figure I.6c). Ces liaisons transversales apparaissent lors de la synthèse d'un polymère ou à la suite d'une réaction chimique irréversible.



**Figure I.6** Schémas d'une structure moléculaire a) linéaire, b) ramifiée, c) à liaisons transversales, d) réticulée (tridimensionnelle). Chaque cercle représente un monomère.[1]

### Polymères réticulés

# Chapitre I : Généralités sur les polymères

Les monomères trifonctionnels, à trois liaisons covalentes actives, forment des réseaux tridimensionnels (figure I.6d) appelés polymères réticulés. Par ailleurs, les polymères comportant de très nombreuses liaisons transversales sont aussi des polymères réticulés.

Soulignons qu'un polymère présente généralement plus d'un type de structure. Ainsi, un polymère essentiellement linéaire peut également avoir un certain nombre de ramifications et de liaisons transversales.

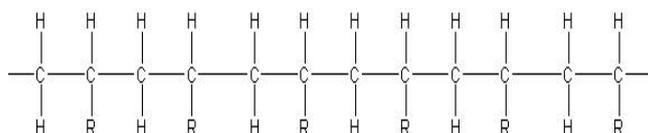
## I.8 Configurations moléculaires

Lorsque plus d'un atome latéral ou plus d'un groupe latéral d'atomes (par exemple, Cl, CH<sub>3</sub>) sont liés à la chaîne principale d'un polymère, la régularité et la symétrie de l'arrangement latéral peuvent grandement influencer sur les propriétés.

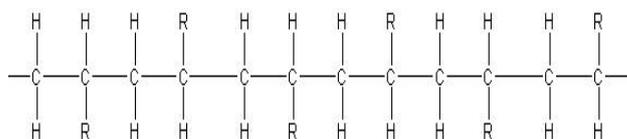
L'isomérie (section 1.2) caractérise également les molécules des polymères. C'est-à-dire que différentes configurations atomiques sont possibles pour la même composition. Les sections suivantes traitent de deux sous-classes d'isomérie, la stéréo-isomérie et l'isomérie géométrique.

### *Stéréo-isomérie*

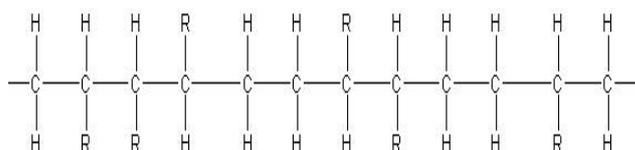
La configuration isotactique : tous les groupes R sont du même côté de la chaîne



La configuration syndiotactique : les groupes R alternent d'un côté à l'autre de la chaîne:



La configuration atactique : les emplacements sont aléatoires



### *Isomérie géométrique*

## Chapitre I : Généralités sur les polymères

Les monomères à liaison double entre les atomes de carbone d'une chaîne peuvent adopter d'autres configurations importantes: ce sont les isomères géométriques. Dans un tel cas, un atome ou un radical est lié latéralement, d'un côté ou de l'autre de la chaîne, à chacun des atomes *de* carbone participant à la liaison double. Observons le monomère d'isoprène (figure I.7a), où le groupe CH<sub>3</sub> et l'atome H sont du même côté de la chaîne: une telle structure est dite *cis* ; le polymère résultant, le *cis*-polyisoprène, est le caoutchouc naturel.



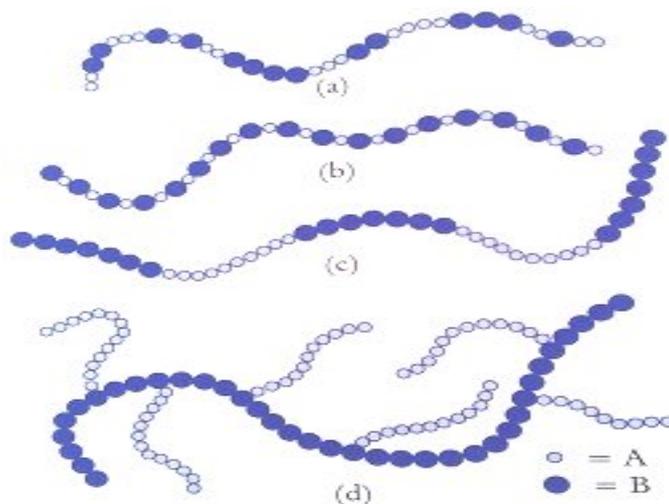
**Figure I.7** Isomères géométriques du butane

Dans le cas de l'isomère alterné (figure I.7b) la structure est dite *trans*. Car le groupe CH<sub>3</sub> et l'atome H se trouvent de chaque côté de la chaîne. Cette modification de la configuration rend les propriétés du *trans*-polyisoprène, distinctement différentes de celles du caoutchouc naturel. La transformation de *trans* à *cis*, ou vice versa, ne peut s'obtenir par une simple rotation de liaisons de la chaîne, parce que la liaison double de la chaîne est extrêmement rigide. [1]

### I.9 Copolymères

Les chimistes et les scientifiques qui étudient les polymères s'efforcent constamment de mettre au point de nouveaux matériaux plus faciles et moins coûteux à synthétiser et à fabriquer, dont les propriétés ou la combinaison des propriétés sont supérieure à celles qu'offrent les homopolymères étudiés jusqu'ici. Le groupe des copolymères fait partie de ces matériaux.

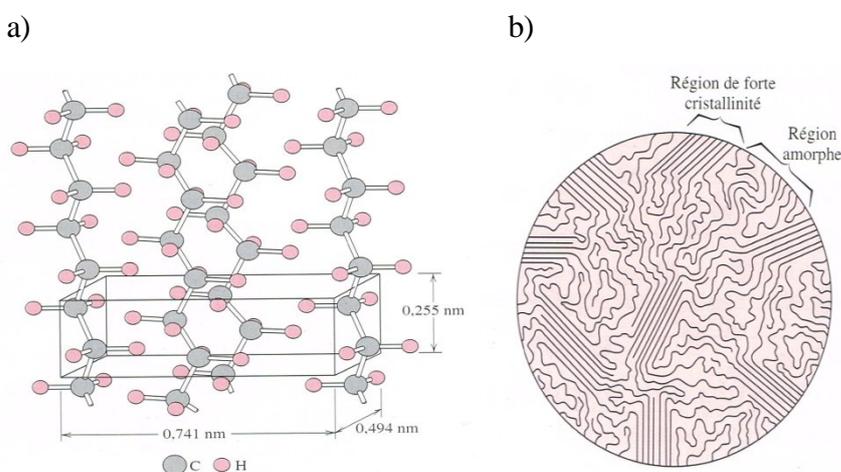
Examinons un copolymère composé de deux type de monomères (figure I.8). L'arrangement des chaînes d'un polymère varie selon le procédé de polymérisation utilisé et les proportions relatives des types de monomères. Dans le cas de la figure I.8a, les deux types de monomères se succèdent au hasard le long de la chaîne d'un **copolymère aléatoire**. Dans un **copolymère alterné**, les deux types se succèdent plutôt en alternances la chaîne (figure I.8b). Dans un **copolymère séquencé par blocs**, les monomères identiques sont groupés en blocs le long de la chaîne (figure I.8c). Enfin, les ramifications latérales d'un type d'homopolymère peuvent se greffer aux chaînes principales d'un autre type de cet homopolymère ; on parle alors de **copolymère greffé** (figure I.8d). [1]



**Figure I.8** : Schémas de copolymères. [3]

## I.10 Cristallinité des polymères

La cristallinité des polymères désigne l'arrangement des chaînes moléculaires en un réseau atomique ordonné (figure I.9a). En raison de leur taille et souvent de leur complexité, il arrive fréquemment que les molécules des polymères ne soient que partiellement cristallines (ou **semi-cristallines**) et qu'elles comportent des régions cristallines dispersées au sein du matériau **amorphe** (figure I.9b).



**Figure I.9** : a) Arrangement des chaînes moléculaires dans une maille élémentaire de polyéthylène. b) Modèle à micelles frangées d'un polymère semi-cristallin montrant des régions cristallines et des régions amorphes. [1]

Tout désordre et tout défaut d'alignement dans les chaînes entraînent la formation d'une région amorphe, qui se produit d'ailleurs assez souvent puisque la torsion, l'entortillement et l'enroulement des chaînes empêchent l'arrangement ordonné de chaque segment de chaque chaîne. D'autres effets structuraux influent sur l'ampleur de la cristallinité, comme nous le verrons plus loin.

## Chapitre I : Généralités sur les polymères

---

Le degré de cristallinité varie d'un état entièrement amorphe à un état presque entièrement cristallin (jusqu'à environ 95 %). La masse volumique d'un polymère cristallin est supérieure à celle d'un polymère amorphe fait du même matériau et ayant la même masse molaire, car ses chaînes sont davantage entassées. Le degré de cristallinité en masse se détermine à partir de mesures précises des masses volumiques selon l'expression suivante :

$$\text{Pourcentage de cristallinité} = \frac{\rho_c}{\rho} \times 100$$

$\rho_c$ : la masse volumique du composé.

$\rho_a$ : la masse volumique du polymère entièrement amorphe.

$\rho$ : la masse volumique du polymère parfaitement cristallin.

Le degré de cristallinité d'un polymère est fonction de sa vitesse de refroidissement durant la solidification (il faut prévoir un certain temps pour que les chaînes se déplacent et s'alignent elles-mêmes)

La chimie moléculaire et la configuration des chaînes influent aussi sur la susceptibilité d'un polymère à se cristalliser. La présence de structures monomères chimiquement complexes (dans le polyisoprène, par exemple) ne favorise pas la cristallisation d'un polymère. Par ailleurs, il est difficile d'empêcher les polymères chimiquement simples (tels que le polyéthylène) de se cristalliser, même lorsque la vitesse de refroidissement est très élevée.

La cristallisation des polymères linéaires s'effectue facilement, car aucun facteur n'entrave l'alignement des chaînes (un trop grand nombre de ramifications peut même empêcher toute cristallisation). Les polymères réticulés sont presque entièrement amorphes, alors que les polymères à liaisons transversales se caractérisent par un degré de cristallinité assez varié. En ce qui concerne les polymères stéréo-isomères, il est difficile de cristalliser les polymères atactiques, mais les polymères isotactiques et syndiotactiques se cristallisent beaucoup plus aisément parce que la forme géométrique régulière des groupes latéraux facilite leur jonction aux chaînes adjacentes. Par ailleurs, plus les groupes d'atomes liés latéralement sont volumineux, plus la tendance à la cristallisation diminue.

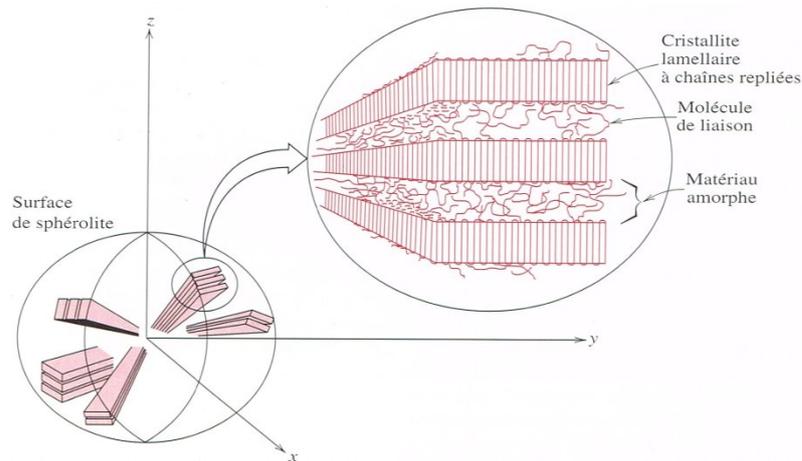
Dans le cas des copolymères, il s'avère généralement que plus l'arrangement des monomères est irrégulier et aléatoire, plus la tendance à la cristallinité est faible. Les copolymères alternés ou séquencés par blocs font parfois l'objet d'une cristallisation. Quant aux copolymères aléatoires ou greffés, ils sont habituellement amorphes.

Le degré de cristallinité a une certaine incidence sur les propriétés physiques des matériaux polymères. En général, les polymères cristallins sont plus fermes et plus résistants à la dissolution et au

# Chapitre I : Généralités sur les polymères

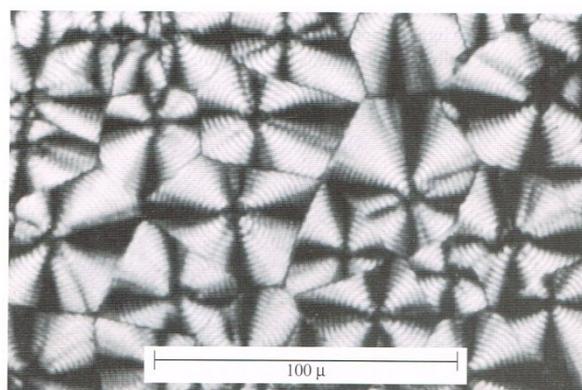
ramollissement par la chaleur. Le chapitre 3 traite de certaines de ces propriétés.

De nombreux polymères volumineux qui cristallisent à partir d'un liquide en fusion forment des sphérolites. Comme leur nom l'indique, les sphérolites croissent en forme de sphère. La figure I.10 schématise la structure détaillée des sphérolites, où sont visibles les différents cristaux lamellaires à chaînes pliées, séparés par une région amorphe. Des molécules de liaison assurant un lien entre des lamelles adjacentes traversent les régions amorphes.



**Figure I.10 :** Schéma de la structure détaillée d'un sphérolites. [1]

Lorsque s'achève la cristallisation d'une structure sphérolitique, les extrémités des sphérolites adjacents commencent à empiéter les unes sur les autres et à former des frontières plus ou moins rectilignes, alors que celles-ci étaient plutôt sphériques auparavant. Ces frontières se distinguent clairement à la figure I.11, qui montre une micrographie de polyéthylène obtenue avec une lumière polarisée transversalement, le facteur d'agrandissement est : 525



**Figure I.11 :** Micrographie montrant la structure sphérolitique du polyéthylène. [1]

## I.11 Types de matières plastiques

Selon le mode de polymérisation, la structure des polymères peut prendre plusieurs

## Chapitre I : Généralités sur les polymères

---

formes, la polymérisation par addition entraîne la formation de macromolécules linéaires, qui peuvent se ramifier, alors que la polycondensation engendre un réseau tridimensionnel, le comportement des matières plastiques dépend en grande partie du type de structure obtenue et de son degré de réticulation. En général, on classe les matières plastiques en matières thermoplastiques et en matières thermodurcissables. [3]

Les chaînes macromoléculaires acquièrent de la mobilité par élévation de la température, puisque l'énergie de vibration de tous les atomes augmente. La cohésion longitudinale est forte à cause de la force des liaisons chimiques le long de la chaîne, mais les liaisons latérales entre éléments non chimiquement liés sont beaucoup plus faibles (liaisons de Van der Waals) et des mouvements coopératifs sont possibles qui déplacent les molécules glissant les unes sur les autres comme des serpents. Ces mouvements se traduisent par des déplacements de grande ampleur sous l'influence de contraintes macroscopiques externes, le milieu devient plastique sous l'effet de la température. Ces *thermoplastiques* ne demandent qu'une possibilité de déplacement relatif illimité des chaînes. Il faut qu'aucun nœud ne s'y oppose. Pour le reste ce n'est qu'une question de temps.

En revanche, si les chaînes sont liées entre elles chimiquement et forment des réseaux impossible à défaire sans rupture, on a affaire à des polymères dits *réticulés*. Pour former ces réseaux on part nécessairement d'ensembles à structure moins dense, thermoplastique ; on dit avoir affaire à des produits *thermodurcissables*, supposant que sous l'effet de la chaleur on a fait progresser les réactions chimiques qui conduisent à un réseau de liaisons tridimensionnelles. Cette formation d'un filet aux mailles irrégulières, plus serrées quand progresse la réaction, porte le nom de *réticulation* (*rete* signifie filet en latin).

Pour obtenir une réticulation il est nécessaire que certains au moins des éléments de base A, B... aient une possibilité chimique de former plus de deux liaisons extérieures. Connaissant la proportion d'éléments pouvant former plus de deux liaisons — trois et plus — il est possible par un calcul statistique de connaître le degré macroscopique moyen d'avancement de la réaction qui produira le premier ensemble infini. Pratiquement on réalise cette réticulation en une seule opération pour les thermodurcissables tels que les formophénoliques, où un même type de réaction est effectué. Dans le cas des polyesters insaturés on ajoute du styrène qui est polymérisé en chaînes qui se terminent par accrochage à des points précis des chaînes de polyester ; la proportion des constituants et le catalyseur définissent la structure moyenne de ce copolymère à blocs réticulé (blocs PS et polyester). Pour *les élastomères* que l'on réticule en une deuxième opération appelée *vulcanisation*, on fixe la forme de l'objet préalablement moulé

dans son état thermoplastique et on déclenche la vulcanisation par la chaleur.[4]

### **1.12 Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons fait une synthèse bibliographique associée aux généralités sur les polymères naturels et synthétiques. Ainsi, les polymères sont classés comme des matériaux complexes en comparaison aux matériaux issus de petites molécules.

### Introduction

L'intérêt porté depuis ces vingt dernières années aux mélanges de polymères provient du fait qu'ils constituent un moyen peu onéreux de réaliser de nouveaux matériaux offrant des propriétés intermédiaires et parfois même supérieures à celles de leurs constituants, en partant de monomères et de polymères facilement accessibles. [5]

### II.1 Définition

Le mélange de deux ou de plusieurs polymères représente peut être la manière la plus facile à les modifier (du moins à l'échelle du laboratoire) de manière à obtenir un résultat voulu, en jouant sur la symbiose des propriétés des différents composants. Les mélanges de polymères, ou blends en anglais, sont parfois appelés alliages. Cependant, ce dernier terme se réfère plutôt aux polymères compatibles, c'est à dire à ceux qui sont capables de former un mélange plus ou moins intime au niveau moléculaire (acceptation exacte de « Compatible » dépend du contexte). L'existence d'un mélange homogène et stable de deux ou de plusieurs polymères nécessite que la dispersion d'un polymère dans l'autre soit thermodynamiquement favorable. [6]

### II.2 Les Mélanges de Polymères immiscibles

#### II.2.1 Thermodynamique des mélanges

Du point de vue thermodynamique, la miscibilité se traduit par les deux inégalités suivantes

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad (\text{II.1})$$

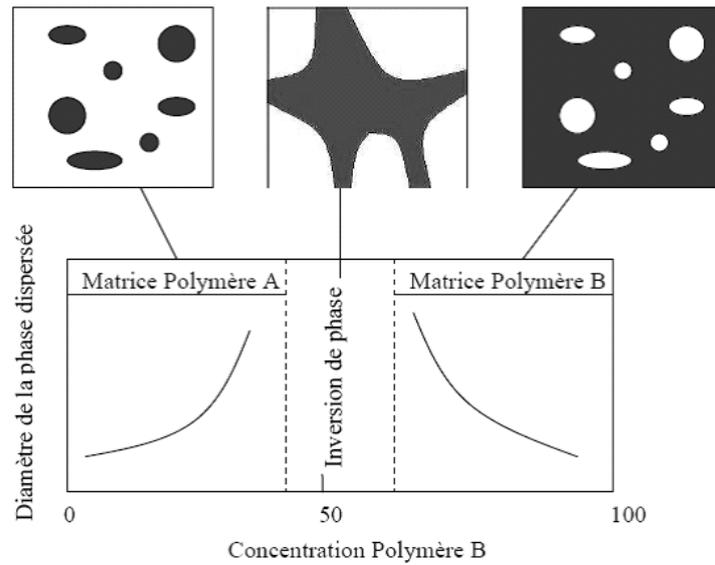
$$\left( \frac{\partial^2(\Delta G)}{\partial \varphi_i^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (\text{II.2})$$

Où  $\Delta G$  est la variation de l'énergie libre ( $G_{\text{mélange}} - G_{\text{composants initiaux}}$ ),  $\Delta H$ , la variation d'enthalpie de mélange,  $T$ , la température,  $\Delta S$ , la variation d'entropie de mélange et  $\varphi_i$ , la fraction volumique du composant  $i$ . Ces deux équations qui traduisent la miscibilité, signifient que d'une part, l'énergie libre du mélange doit être inférieure à celle des constituants de départ et que d'autre part, cette énergie libre de mélange est un minimum de la fonction  $\Delta G$ . Pour un mélange de polymère, l'affinité entre deux chaînes d'espèce différentes est faible,

aussi préfèrent-elles se retrouver entre chaînes du même type. La variation d'enthalpie  $\Delta H$  apporte donc une contribution positive à  $\Delta G$ . L'entropie de mélange est en général plus grande que l'entropie des composants séparés :  $\Delta S$  donne une contribution négative à  $\Delta G$ . Cependant cette contribution, pour la plupart des mélanges de polymères, n'est pas assez grande pour contrebalancer la variation d'enthalpie ce qui entraîne un  $\Delta G$  positif et donc un mélange immiscible. [7]

### II.2.2 Mélanges immiscibles préparés par voie fondue

Les mélanges de deux polymères sont généralement préparés dans des mélangeurs internes ou dans des extrudeuses. Comme ces mélanges sont immiscibles, ils présentent deux types possibles de structures (morphologies) : celle du type matrice/phase dispersée sous forme de gouttes ou celle du type système Co-continu. Le premier type de morphologie consiste en une phase continue, appelé matrice, d'un matériau A avec des gouttes du matériau B dispersée dans A et non connectées entre elles. La morphologie Co-continue est un enchevêtrement des deux phases A et B. Le type de morphologie dépend de la proportion des matériaux A et B et des conditions expérimentales de mélange (température, taux de cisaillement, rapport des viscosités des deux constituants, etc.). La Figure II.1 illustre les différentes morphologies que l'on peut obtenir en fonction de la concentration en polymère B. En partant de la gauche, à concentration 0 de matériau B, on a d'abord une phase dispersée de B dans A. Puis, lorsque la proportion de B devient assez grande, on passe à une morphologie Co-continue puis lorsque l'on continue à augmenter la quantité de B dans le mélange, on passe à une phase dispersée de A dans B.



**Figure II.1** : Morphologies des mélanges de polymères à deux composants en fonction de la composition [7]

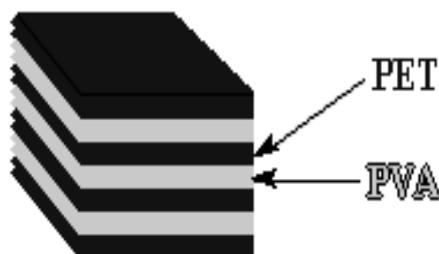
L'interface qui existe entre deux matériaux immiscibles résulte d'un équilibre entre deux forces qui s'opposent : l'enthalpie de mélange tend à séparer les constituants des mélanges alors que l'entropie tend à les mélanger pour maximiser le nombre de configurations possibles du système. L'interface est donc une zone de transition entre les deux matériaux constituant le mélange qui permet de maximiser l'énergie libre du système. [7]

### II.2.3 température de transition vitreuse et de fusion

Si les températures de transition vitreuse et de fusion sont suffisamment éloignées, on distingue respectivement deux températures de transition vitreuse et deux températures de fusion. [8]

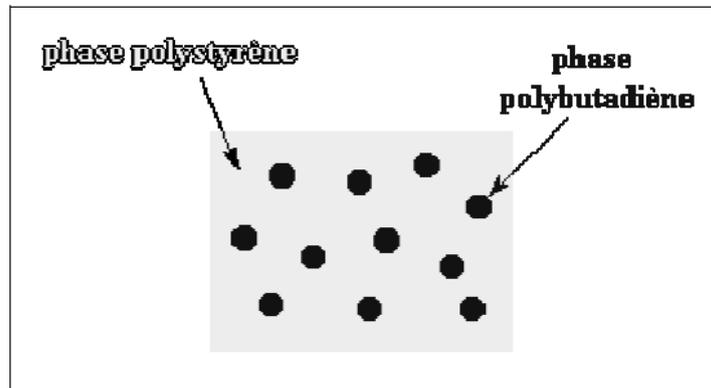
### II.2.4 Exemple :

- ❖ Polyéthylène téréphtalate/alcool polyvinylique PET/PVA



**Figure II.2.** Exemple de mélange non miscible sous forme de couches lamellaires. [9]

❖ Polystyrène/polybutadiène PS/PB



**Figure II.3** Morphologie de polystyrène choc.[9]

### II.3 Les Mélanges de Polymères miscible

Mélange de polymère se comporte comme un système monophasé à l'échelle moléculaire. Son comportement est celui d'un homopolymère. Les constituants des Mélanges peuvent être des polymères homologues, généralement avec des distributions en masse molaires étroites, ou bien de nature différente (exemple : polyphénylène éther/ polystyrène PPE/PS). [9]

#### II.3.1 Température de transition vitreuse $T_g$

Si on a un mélange miscible, celui-ci sera caractérisé par une seule température de transition vitreuse  $T_g$ . Celle-ci peut être évaluée, par exemple, par une des lois suivantes :

➤ **Théorie de Fox**

$$\frac{1}{T_g} = \frac{X_A}{T_{gA}} + \frac{X_B}{T_{gB}} \quad (\text{II.3})$$

$X_A, X_B$  : fractions massiques des constituants

➤ **Théorie de Couchman**

$$\ln T_g = \frac{X_A \Delta C p_A + (1 - X_A) \Delta C p_B \ln T_{gB}}{X_A \Delta C p_A + X_B \Delta C p_B} \quad (\text{II.4})$$

$X_{A,B}$  : fractions massiques des constituants

$\Delta C_p$  : variation de  $C_p$  au passage de  $T_g$  (supposé indépendant de  $T$ )

$T_{gA,B}$  :  $T_g$  des constituants

### II.3.1.3 Comparaison de la théorie avec l'expérience

L'utilisation des formules précédentes peut être illustrée à l'aide des travaux de J.M. Haudin et B. Monasse qui ont comparé les  $T_g$  obtenues par les lois de Fox et Couchman avec leurs valeurs expérimentales. On voit que malgré sa grande simplicité, la loi de Fox donne des valeurs assez proches de la réalité. On illustre ce phénomène dans le cas des mélanges PS/PPE (Tableau II.1). [8]

**Tableau II.1** : Comparaison de  $T_g$  calculés et expérimentaux dans le cas de mélanges PS/PPE  
Fraction en masse de PPE [8]

Fraction de masse de PPE	Tg calculé Couchman	Tg calculé Fox	Tg (K) expérimentale	$\Delta C_p$
0	-	-	378	0.671
0.2	394	396	394	-
0.4	413	416	413	-
0.6	434	438	431	-
0.8	460	462	458	-
1.0	-	-	489	0.628

## II.4 Les Mélanges de Polymères compatibles

### II.4.1 Définition

Terme essentiellement utilitaire, qualifiant des alliages intéressants économiquement, homogène à l'œil nu, avec amélioration sensible d'une propriété physique. Il s'agit d'un mélange non miscible avec modification des propriétés inter faciales ou / et de la morphologie. [9]

### II.4.2 Comptabilisation

Procédé physique ou chimique, modifiant les propriétés inter faciales des mélanges de polymères non miscibles, qui permet d'obtenir une bonne stabilité des phases en présence (éviter la séparation des constituants du mélange). Cette modification conduit aux 'alliages'. [9]

### II.4.3 Les Compatibilisants

Les compatibilisants ou agents inter faciaux sont en général des copolymères. Ils sont soit ajoutés directement dans le mélange, soit synthétisés in situ lors de la mise en forme. Ils tendent à migrer à l'interface des phases et ont entre autre comme effets :

- De faire diminuer la tension inter faciale entre les deux phases
- De faire diminuer la taille des domaines de la phase dispersée
- D'améliorer l'adhésion entre les différentes phases du matériau

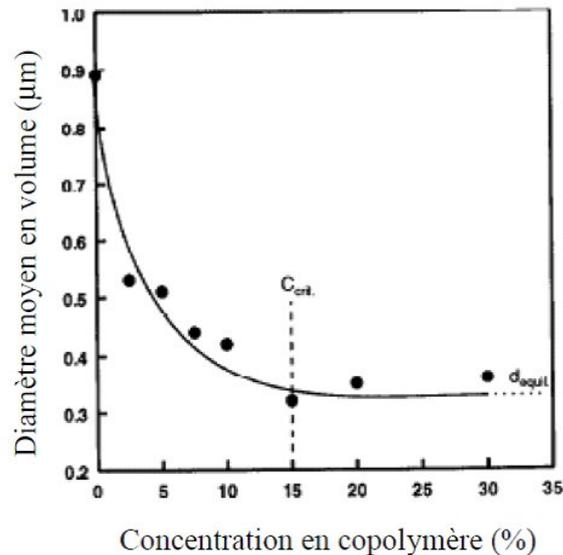
Comme ces agents sont généralement assez coûteux, on cherche donc un compromis entre en utiliser le moins possible tout en conservant des propriétés satisfaisantes. La structure chimique de ces agents est donc très importante quant à leur efficacité. Plusieurs études, basées sur une approche thermodynamique, ont même permis de déterminer les facteurs influençant l'efficacité des agents inter faciaux :

- Le poids moléculaire de l'agent inter facial et des blocs,
- La composition de l'agent inter facial,
- L'architecture de l'agent inter facial,
- Le poids moléculaire des homopolymères constituant le mélange

Ces agents inter faciaux (les copolymères) sont généralement de poids moléculaires assez faibles en comparaison aux composés du mélange afin de faciliter leur migration au sein du mélange. Cependant, ils doivent également avoir un poids moléculaire suffisamment élevé pour bien adhérer aux différentes phases du mélange (enchevêtrement).

La courbe d'émulsion est un outil très utile qui permet de mesurer l'efficacité d'un copolymère à émulsifier un mélange. Cette courbe montre l'évolution de la taille de la phase dispersée en fonction de la quantité de copolymère ajoutée au mélange. Cette courbe a une allure tout à fait caractéristique et commence par une diminution importante de la taille de particules de la phase dispersée suivie par l'obtention d'une valeur d'équilibre lorsqu'une concentration critique est atteinte, comme le montre la Figure II.4. En effet, l'introduction d'un copolymère permet de réduire la tension inter faciale entre les deux composés du

mélange ce qui a pour conséquence une diminution de la taille de particules de la phase dispersée.



**Figure II.4 :** Courbe d'émulsion d'un mélange PS(90%)/EPR(10%) compatibilisé avec un agent inter facial tri bloc hydrogéné styrène-éthylène butylène-styrène.

La courbe d'émulsion permet également d'estimer la quantité de copolymère nécessaire pour atteindre la saturation de l'interface en agent inter facial. En faisant l'hypothèse que tout le copolymère est à l'interface, il est possible de calculer l'aire occupée par molécule de copolymère ou son inverse, la densité de copolymère à l'interface (nombre de chaîne de copolymère par  $\text{nm}^2$ ).

Comme précisé plus haut, la présence d'un copolymère à l'interface a aussi comme conséquence une meilleure adhésion entre les deux phases. Un meilleur enchevêtrement entre les chaînes des composants du mélange permet d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques en traction. [7]

### II.4.4 Les différentes méthodes de comptabilisation

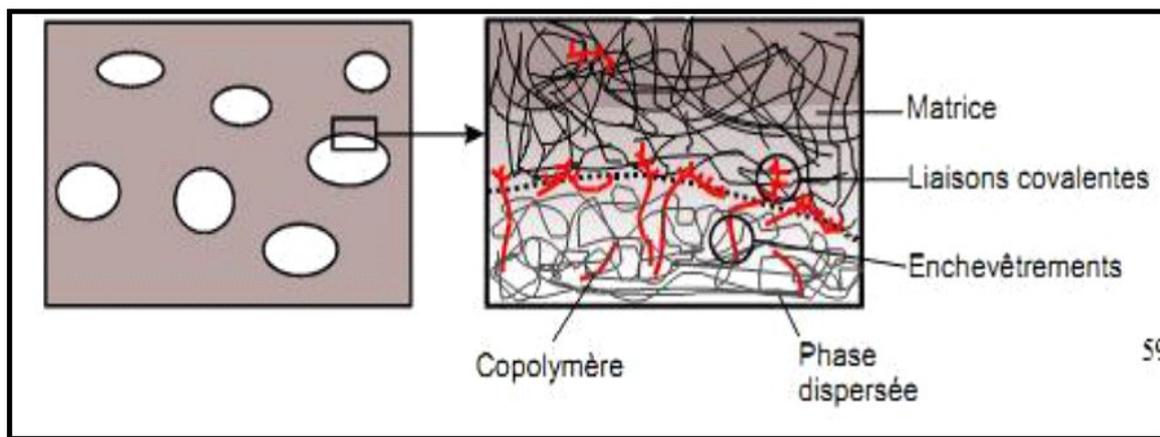
Pour parvenir à une bonne comptabilisation, il faudrait être en mesure d'améliorer l'adhésion entre les phases ainsi que diminuer la taille des nodules. Deux méthodes sont envisageables : [8]

- Compatibilisation par création de liaisons physiques
- Compatibilisation par création de liaisons chimiques

### II.4.4.1 Compatibilisation par création de liaisons chimiques

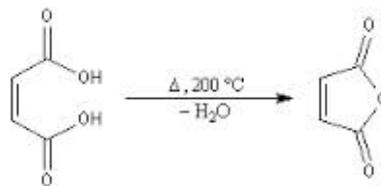
Le principe consiste en l'introduction dans le mélange d'un troisième composant polymère qui va venir se placer à l'interface des deux phases en créant des liaisons chimiques entre les polymères immiscibles.

Une partie de ce polymère sera attirée par une des deux phases avec laquelle il va enchevêtrer et va créer des liaisons covalentes par réaction chimique avec l'autre phase comme indiqué sur le schéma ci-après :



**Figure II.5 :** comptabilisation par création de liaisons chimiques

Ce mode de comptabilisation est souvent rencontré lorsque l'un des deux constituants du mélange comporte des groupements réactifs susceptibles de réagir avec l'anhydride maléique (l'anhydride de l'acide maléique).

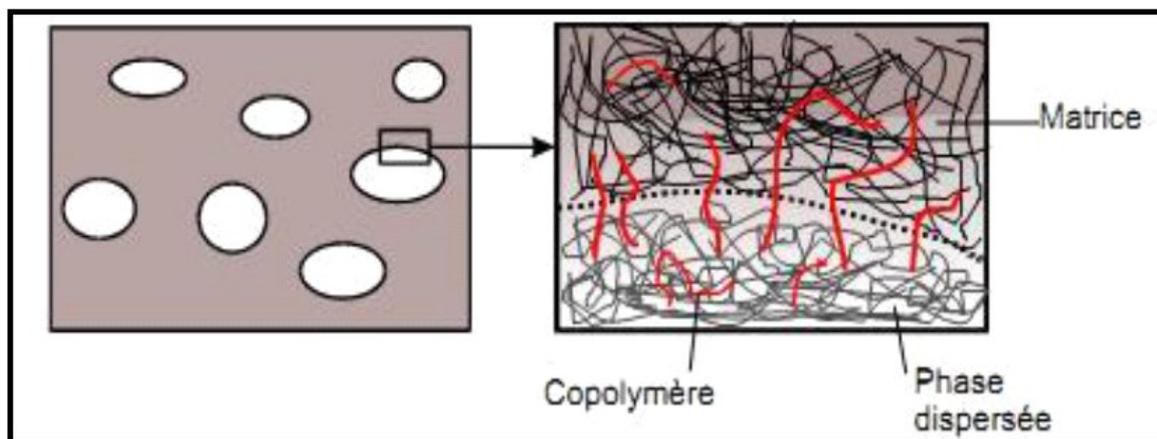


Les compatibilisants fonctionnalisés par l'anhydride maléique sont eux aussi assez nombreux. De plus, il est souvent possible de les fabriquer en greffant des fonctions anhydride sur un polymère non fonctionnalisé, comme l'ABS, par exemple, dans l'optique d'une comptabilisation du mélange ABS/PA. On greffe également l'anhydride maléique sur le PE, le PP, les élastomères, La présence du copolymère à l'interface entre les deux phases est encore favorable du point de vue de l'adhésion, de la dispersion et de la stabilisation des phases. Une fois la réaction achevée, on se retrouve dans une situation similaire à la

précédente car on a un copolymère à l'interface constitué d'un bloc de A et d'un bloc de B. Cependant, si le compatibilisant est miscible avec le A, cette technique nous assure quasiment de trouver le compatibilisant à l'interface A/B car il aura réagi avec les fonctions de B. De plus, il a été noté que créer le compatibilisant in situ améliore souvent la qualité de la compatibilisation. [8]

### II.4.4.2 Compatibilisation par création de liaisons physiques

Cette technique consiste à générer in situ ou à introduire dans un mélange de polymères immiscibles un troisième composant, par exemple un copolymère à bloc ou polymère greffé constitué des polymères à mélanger ou de chaînes de polymères miscibles avec les polymères à mélanger, qui viendrait se placer à l'interface comme représenté sur le schéma ci-après :



**Figure II.6 :** comptabilisation par création de liaisons physiques

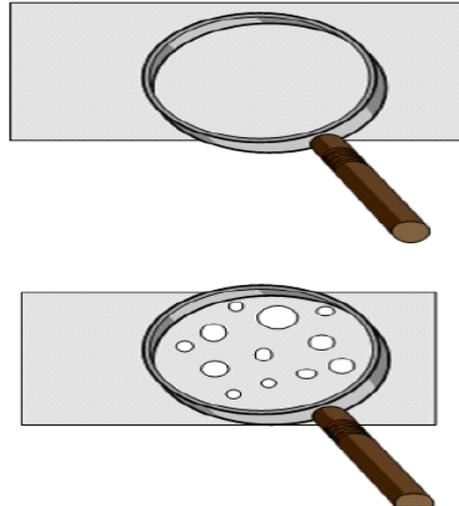
Dans un mélange ternaire formé des deux homopolymères (A et B) et du copolymère (copolymère block AB ou greffé A-g-B), ce dernier se place à l'interface séparant les deux homopolymères. La tension inter faciale s'en trouve alors sensiblement réduite et l'aire de l'interface augmente dans des proportions appréciables. Le système s'organise en domaines plus restreints, ce qui aboutit à une meilleure dispersion du polymère minoritaire. La présence du copolymère à l'interface entre les deux phases est également favorable du point de vue de l'adhésion. Les deux portions du copolymère pénètrent respectivement dans leur domaine de prédilection et enchevêtrent avec l'homopolymère de même nature. Il en résulte une meilleure adhésion entre les domaines.

## Chapitre II : Mélanges des Polymères

---

Il semble cependant que l'amélioration générale des qualités du mélange est limitée par les énergies de liaisons relativement faibles mises en jeu et par la difficulté de faire enchevêtrer efficacement le copolymère.

La miscibilité dépend de la nature des chaînes, de leur longueur, de leur concentration et de la température.[8]



**Figure II.7:** Mélange homogène une phase polymères miscibles et Mélange hétérogène plusieurs phases polymères immiscibles.[8]

### II.4.5 Effet de la compatibilisation

Le fait de compatibiliser une interface diminue sa tension inter faciale ce qui peut engendrer un changement radical de hiérarchie morphologique et de la taille de la microstructure résultante. Si la compatibilisation renforce le coefficient d'étalement (Le coefficient d'étalement s'exprime, comme la tension superficielle, en  $J/m^2$  ou en  $N/m$ .) en diminuant la tension inter faciale qui contribue négativement sur ce dernier. De Freitas et al. (De Freitas, et al, 2007) l'ont démontré pour un système PP/PS/PMMA ou le fait d'ajouter un copolymère PP-g-PS ne change pas la hiérarchie mais provoque une réduction des gouttes composite. Pour le système ternaire non compatibilisé, le coefficient d'étalement du PS entre le PP et le PMMA est positif:

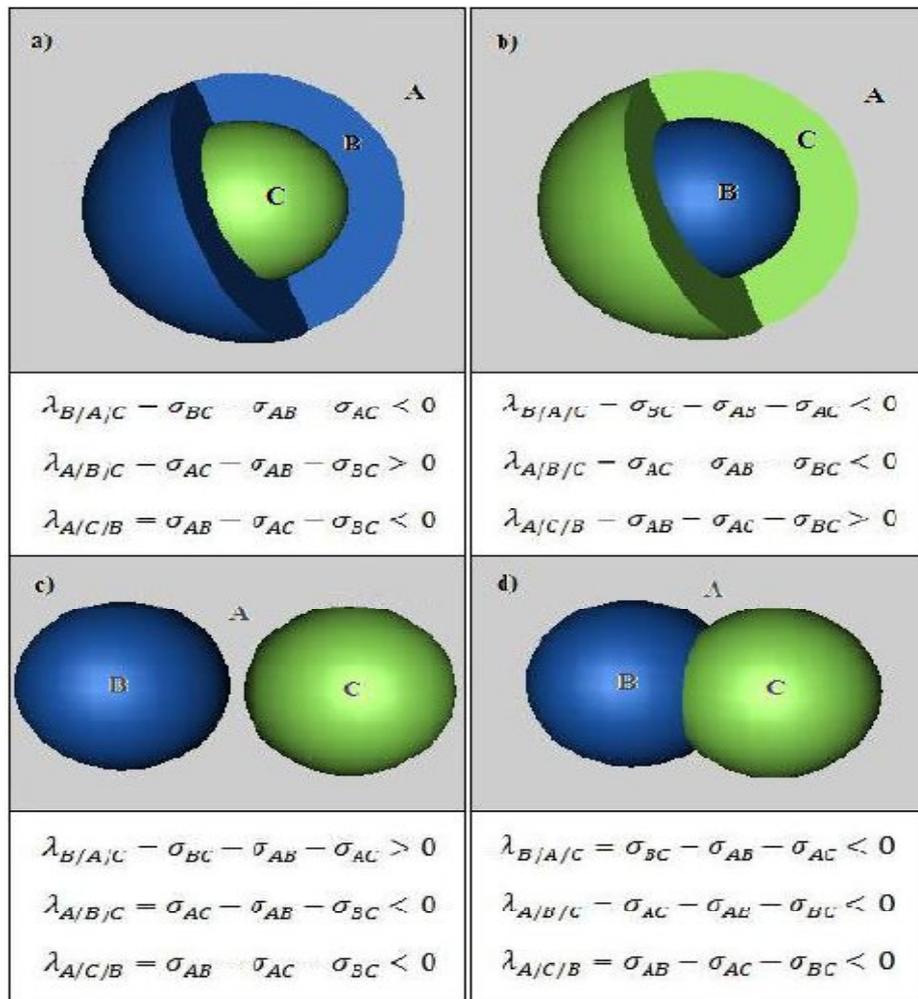
$$\lambda_{PP/PS/PMMA} = \sigma_{PP/PMMA} - \sigma_{PP/PS} - \sigma_{PS/PMMA} > 0 \quad \text{II.5}$$

Avec  $\sigma$ : la tension inter faciale

## Chapitre II : Mélanges des Polymères

On comprend ainsi pourquoi le copolymère PP-g-PS ne change pas la hiérarchie mais au contraire la renforce.

Les différents cas d'encapsulation ou d'étalement sont résumés dans la figure ci-dessous.



**Figure II.8:** Schématique de morphologies d'équilibre pour un système ternaire A/B/C où A est la matrice.[10]

De (a) à (c) Encapsulation totale ou une phase A, B ou C se positionne complètement entre les phases complémentaires. d) Encapsulation partielle ou les trois phases sont en contact et forment une ligne de contact.

Wilkinson et al. (Wilkinson, et al, 2004) ont observé une transition pour un système PP/PA6/SEBS d'une encapsulation complète où le SEBS sépare totalement le PP du PA6 à une encapsulation partielle où les trois phases sont en contact lorsqu'un SEBS-g-MA est ajouté. Ce dernier améliore l'affinité entre le SEBS et le PA6 et ils emploient les mêmes arguments qu'énoncé précédemment où une réduction de tension inter faciale provoque un changement de hiérarchie. Le coefficient d'étalement devient négatif.

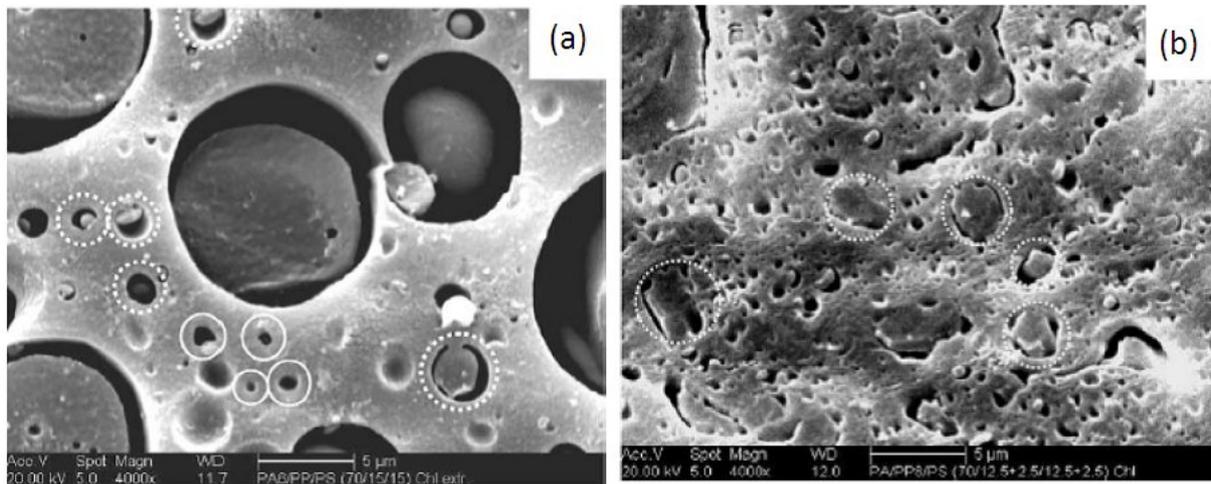
Horiuchi et al. (Horiuchi, Matchariyakul, Yase, & Kitano, 1997) ont remplacé le SEBS par un SEBS-g-MA dans un système PA6/PC et ils ont observé la transition opposée d'un mouillage partiel à un mouillage total. De plus, la taille des gouttes composites a été fortement réduite par la réduction de tension inter faciale PA6/SEBS-g-MA.

Omonov et al, (Omonov, et al., 2005) ont observé une transition de hiérarchie d'une encapsulation complète où le PP est complètement encapsulé par le PS dans une matrice de PA6.

Le fait de rajouter un compatibilisant pour l'interface PP/PA6 et PS/PA6 avec un copolymère greffé PP-g-MA et PS-MA provoque un mouillage partiel où les trois phases sont en contact. comme le montre la figure II.9 :

a) système non compatibilisé : encapsulation totale.

b) Système compatibilisé PA6/(PS/PS-MA)/(PP/PP-MA)70/15/15% vol.



**Figure II.9:** Effet de la compatibilisation de l'interface PP/PA6 avec un copolymère PP-g-MA dans un système ternaire PA6/PS/PP (70/15/15% vol) (Omonov et al, 2005). [10]

## Chapitre II : Mélanges des Polymères

---

Dans ce cas, deux tensions inter faciales sont réduites simultanément. Ceci dit la transition de hiérarchie devient claire et l'on peut dire raisonnablement que la tension inter faciale PP/PA6 a été réduite d'une manière plus prononcée que le PS/PA6.

Ces travaux sont d'une importance majeure pour la compréhension de systèmes multi composants et le phénomène de compatibilisation. [10]

### **II.5 Conclusions**

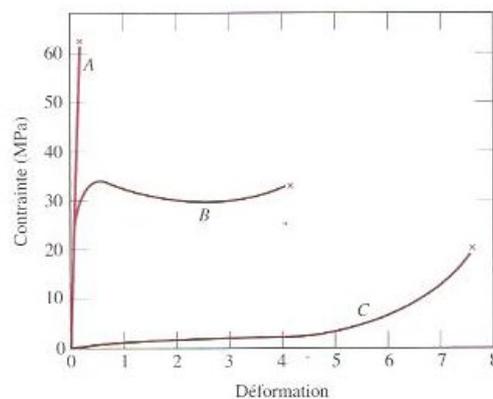
Les Mélanges de Polymères différents sont de plus en plus utilisés pour créer de nouveaux matériaux. Nous avons discuté des diverses techniques utilisées pour modifier et optimiser la morphologie des mélanges hétérogènes. Nous avons ensuite brièvement traité quelques cas particuliers de mélanges importants dans la pratique.

### INTRODUCTION

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

#### III.1 Comportement contrainte-déformation

Un grand nombre des paramètres utilisées pour caractériser les métaux, telle que le module d'élasticité, la résistance à la traction, la résistance aux chocs et la limite de fatigue, servent également à décrire les propriétés mécaniques des polymères. Un simple essai de traction permet de faire ressortir certains des paramètres mécaniques de nombreux polymères. La plus part des caractéristiques mécaniques des polymères varient beaucoup en fonction de la vitesse de déformation, de la température et de la nature chimique du milieu (présence d'eau d'oxygène, etc.).

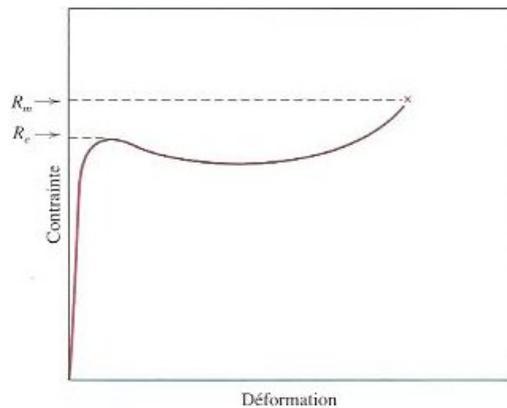


**Figure III.1** Comportement contrainte-déformation des matériaux polymères [1]

La figure III.1 présente trois types de comportement contrainte – déformation des matériaux polymères. La courbe **A** illustre le caractère en contrainte – déformation d'un polymère fragile dont la rupture s'accompagne d'une déformation élastique. La courbe **B** montre que le comportement des matériaux plastiques est semblable à celui de nombreux matériaux métalliques : la déformation élastique initiale est suivie d'une déformation plastique. Pour sa part, la courbe **C** correspond à une déformation entièrement élastique, analogue à celle des caoutchoucs (déformation réversible prononcées résultant d'une contrainte faible), que manifeste une classe de polymères appelés élastomères. La limite d'élasticité  $R_e$  des polymères plastiques (courbe B de la figure III.1) équivaut à la valeur maximale de la courbe,

## Chapitre III : Comportements mécaniques des polymères

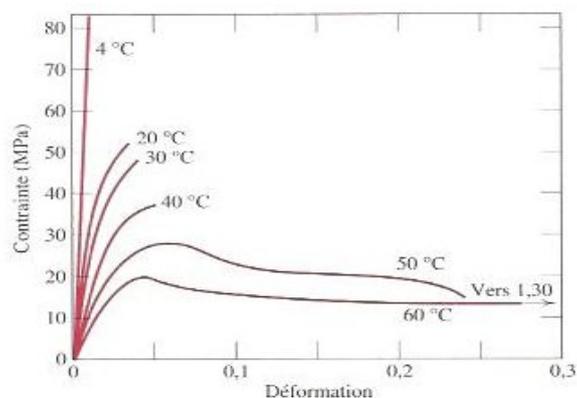
qui se situe à la toute fin de la région d'élasticité linéaire figure III.2. De plus, la résistance à la traction  $R_m$  correspond à la contrainte entraînant une rupture figure III.2.



**Figure III.2** Courbe contrainte-déformation d'un polymère plastique à partir de laquelle sont déterminées la limite d'élasticité et la résistance à la traction. [1]

Il faut également souligner que les caractéristiques mécaniques des polymères se modifient sensiblement en fonction des variations de température. La figure III.3 illustre le comportement contrainte-déformation du poly méthacrylate de méthyle (plexiglas) à différentes températures comprise entre 4°C et 60°C. Cette figure révèle qu'une augmentation de la température entraîne :

- une diminution du module d'élasticité
- une baisse de la résistance à la traction
- une hausse de la ductilité, et que si le matériau est entièrement fragile à 4°C, une importante déformation plastique se produit toutefois à 50°C et à 60°C.

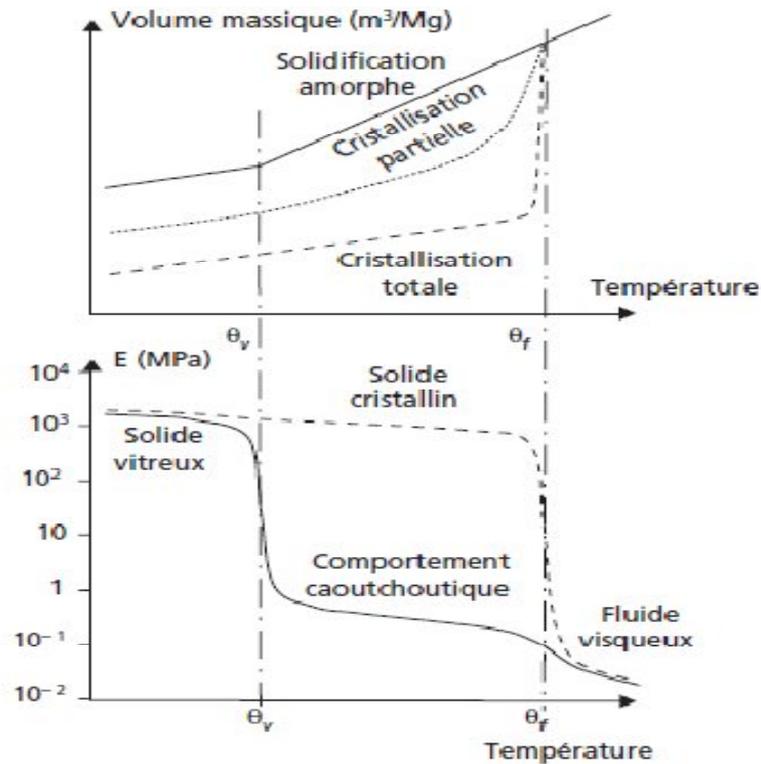


**Figure III.3** Incidence de la température sur les caractéristiques de contrainte-déformation du poly méthacrylate de méthyle.[1]

La vitesse de déformation peut également exercer une influence importante sur le comportement mécanique. En générale, toute réduction de la vitesse de déformation à la même Influence qu'une augmentation de température. [1]

### III.2 structure et transformations structurales des polymères

À l'état solide, la structure de la plupart des polymères est amorphe. Certains facteurs favorables rendent cependant possible une cristallisation partielle. La cristallisation s'accompagne d'une densification sensible du matériau au passage de la température de fusion  $\theta_f$  (figure III.4). Dans le cas où le polymère demeure à l'état amorphe, le refroidissement s'accompagne d'une densification progressive assez rapide, grâce au mouvement relatif des chaînes qui facilite le raccourcissement des distances d'équilibre. Ceci est possible jusqu'à la température de transition vitreuse  $\theta_v$  (parfois notée  $T_g = \textit{glass transition temperature}$ ), en dessous de laquelle les liaisons faibles sont assez intenses pour empêcher toute mobilité des chaînes : la densification se fait alors au même rythme que pour le matériau cristallin correspondant. La figure III.4 met en regard les conséquences très sensibles de cette évolution sur le comportement mécanique du polymère, qui passe de l'état de fluide visqueux à l'état solide, en passant éventuellement par un état pâteux dit **caoutchoutique** entre  $\theta_f$  et  $\theta_v$ . Comme cette transition peut se faire sur un intervalle réduit de température (de l'ordre de quelques dizaines de degrés Celsius) souvent situé au voisinage de l'ambiante, ces particularités de comportement doivent impérativement être prises en compte pour l'utilisation des polymères. [2]



**Figure III.4** Évolutions schématiques du volume massique  $V_m$

Et du module de Young  $E$  d'un polymère en fonction de la température. [2]

### III.3 LA VISCOELASTICITE

Les polymères solides sont formés d'unités structurales liées entre elles par des liaisons intra- et intermoléculaires. un tel agrégat montre nécessairement un comportement à la fois élastique (qui est dominant aux basses températures et aux vitesses de sollicitation élevées) et visqueux (qui devient dominant dans les conditions inverses). toutefois, dans une vaste gamme de températures, les matériaux polymères combinent ces deux aspects. Cette dualité du comportement nommée **viscoélasticité** constitue l'un des avantages fondamentaux des matériaux polymères. En revanche, elle demande aussi une attention particulière étant donné la sensibilité du comportement des polymères à la température et à la vitesse de sollicitation. [6]

#### III.3.1 Effet de vitesse et équivalence Temps-Température

##### III.3.1.1 Expériences de fluage et de relaxation

###### a) Fluage - Recouvrance – Complaisance

L'expérience de fluage consiste à appliquer une contrainte constante au matériau et à suivre l'évolution de la déformation en fonction du temps. L'expérience de fluage peut être suivie d'une expérience de recouvrance au cours de laquelle on suit l'évolution de la déformation

## Chapitre III : Comportements mécaniques des polymères

---

après suppression de la contrainte. La **figure III.5** montre la réponse obtenue, à température constante, dans le cas d'un matériau viscoélastique, en comparaison avec celles obtenues pour un matériau élastique et un matériau visqueux, pour une sollicitation de cisaillement simple en fluage sous une contrainte  $t_0$  suivi d'une recouvrance après suppression de la contrainte.

Dans le cas du comportement élastique, la réponse en déformation suit instantanément la sollicitation de contrainte. Elle est totalement réversible. Les amplitudes des deux quantités sont liées par une complaisance de cisaillement constante définie comme le rapport de la déformation mesurée à la contrainte appliquée :

$$J = \gamma_0 / \tau_0 \quad (\text{III.1})$$

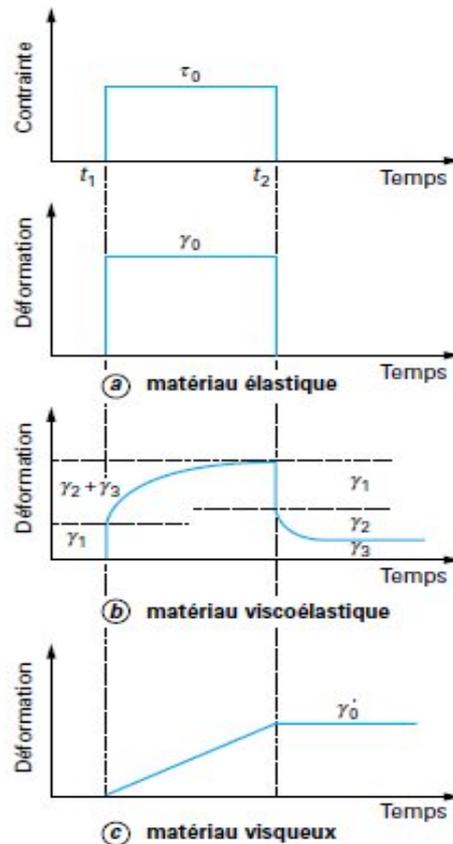
Dans le cas du comportement visqueux, la déformation croît tant que dure l'application de la contrainte et elle est irréversible. La contrainte appliquée et la vitesse de déformation mesurée sont liées par une viscosité constante définie comme :

$$\eta = \tau_0 (t_2 - t_1) / \gamma_0' \quad (\text{III.2})$$

Dans le cas du comportement viscoélastique, la déformation totale se décompose en trois parties :

- une déformation  $\gamma_1$  instantanée et réversible instantanément (donc de nature élastique) ;
- une déformation  $\gamma_2$  fonction du temps mais réversible ;
- une déformation  $\gamma_3$  fonction du temps et irréversible, correspondant à un écoulement (donc de nature visqueuse). Pour un matériau viscoélastique, on définit une complaisance de Fluage, rapport de la déformation à la contrainte imposée. Cette complaisance est une fonction du temps :

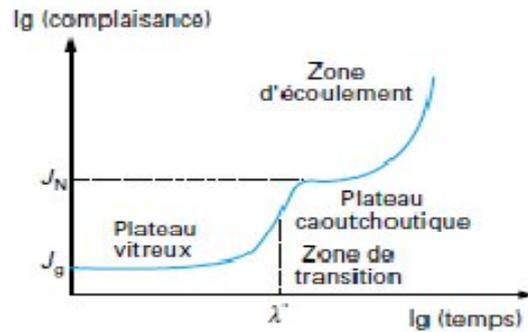
$$J(t) = \gamma(t) / \tau_0 \quad (\text{III.3})$$



**Figure III.5** Réponse des matériaux à une expérience de fluage-recouvrance. [11]

La **figure III.6** montre la variation de la complaisance de fluage en fonction du temps en échelles logarithmiques au cours d'une expérience de fluage à température fixe pour un polymère. Quatre régions sont discernables :

- **un domaine vitreux aux temps courts** : la complaisance est constante (complaisance de plateau vitreux :  $J_g$ ) ;
- **un domaine de transition** : la complaisance augmente et le comportement dépend d'un temps propre au polymère,  $\lambda'$ , nommé temps de retardation. Ce temps varie selon la température d'étude. Il peut être défini approximativement par le point d'inflexion de la courbe logarithmique  $J(t)$  ;
- **un domaine caoutchoutique** : la complaisance est constante (complaisance de plateau caoutchoutique :  $J_N$ ) ;
- **un domaine d'écoulement ou terminal** : la complaisance augmente, le polymère s'écoule. Cette zone est absente dans le cas des polymères réticulés. [11]



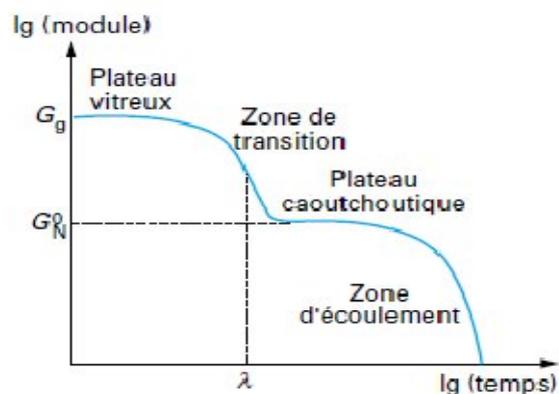
**Figure III.6** Complaisance de fluage d'un matériau viscoélastique à température donnée. [11]

### b) Relaxation - Module de relaxation

L'expérience de relaxation consiste à appliquer une déformation constante au matériau et à suivre l'évolution de la contrainte en fonction du temps. On définit un module de relaxation, rapport de la contrainte à la déformation imposée. Ce module est une fonction du temps :

$$G(t) = \tau(t) / \gamma_0 \quad (\text{III.4})$$

La **figure III.7** montre la variation du module de relaxation en fonction du temps en échelles logarithmiques au cours d'une expérience de relaxation à température fixe. Les quatre régions décrites précédemment sont également présentes. Il convient de noter que, pour un comportement élastique, la complaisance est l'inverse du module, mais cela n'est pas nécessairement le cas pour un matériau viscoélastique où les fonctions de relaxation et de fluage, bien que liées, représentent la réponse du matériau dans deux expériences différentes. [11]



**Figure III.7** Module de relaxation d'un matériau viscoélastique à température donnée. [11]

### c) Temps de relaxation

Dans la zone de transition ou dans la zone terminale, le comportement dépend de temps propres au polymère appelés **temps de relaxation**. Ces temps varient selon la température d'étude et peuvent être définis approximativement par les points d'inflexion de la courbe logarithmique  $G(t)$ . [11]

#### III.3.1.2 Origine moléculaire

Déformer le polymère signifie, en effet, à un niveau local, déformer et/ou déplacer ses éléments constitutifs, c'est-à-dire ses chaînes. Les macromolécules ne sont pas des objets indéformables. Une fois leur *configuration* fixée par la chimie, elles peuvent adopter différentes *conformations* : arrangement spatial de tous les groupements d'atomes étant donnés les degrés de liberté laissés par la chimie (énergie de torsion sur les cônes de valence). Une sollicitation externe peut faciliter le basculement de l'un ou l'autre des groupements sur son cône de valence et, donc, modifier la conformation de la chaîne. Déformer un polymère revient donc à provoquer des changements de conformations locales, qui, en étant plus ou moins coopératifs, induiront des changements de conformation globale et/ou une modification des arrangements inter chaînes. Ces changements de conformations locales sont pilotés par des termes énergétiques d'interaction entre atomes non liés (van der Waals) et par les potentiels de torsion sur les cônes de valence pour les atomes liés. Seuls ces derniers, autour d'un nombre discret de positions, conduisent à des énergies de l'ordre de  $kT$  ( $k$  : constante de Boltzmann ;  $T$  : température absolue). Sans rentrer dans les détails, retenons ici que les processus élémentaires de déformation des chaînes mettent en jeu des énergies d'activation et des sauts d'une position stable à une autre. Le mouvement de base qui autorise la déformation macroscopique du polymère est donc, a priori, thermo activé et sensible à la vitesse. La réponse du polymère dépend donc de la chaîne elle-même (configuration) par les conformères (isomères conformationnels) qu'elle autorise, de l'organisation des chaînes par les changements de conformation qu'elle privilégie et/ou annihile.

Les phénomènes viscoélastiques trouveraient donc leur origine dans la possibilité de mouvements intra ou intermoléculaires des chaînes par rapport à une position d'équilibre statistique. Cette explication permet de rendre compte des observations expérimentales en relaxation par exemple. À température donnée, pour des temps de sollicitation courts, aucun mouvement n'est possible au sein du matériau, le module est élevé. Lorsque le temps de sollicitation est plus long, des mouvements locaux de la chaîne deviennent possibles (zone de

transition) ; le temps de relaxation reflète le temps nécessaire à ces mouvements ou, en d'autres termes, le temps pour qu'un segment de longueur donnée renouvelle entièrement sa configuration. Dans la zone d'écoulement, aux temps très longs, les mouvements mis en cause sont des déplacements de la chaîne entière dans son environnement avec un temps de relaxation évidemment plus grand. Dans la zone de plateau caoutchoutique, les mouvements locaux de la chaîne restent possibles mais, par contre, si les chaînes sont assez longues, les mouvements de plus grande amplitude sont alors limités par la présence d'interactions inter chaînes localisées en des points nommés enchevêtrements.[12]

### III.3.1.3 Analogie phénoménologiques simples

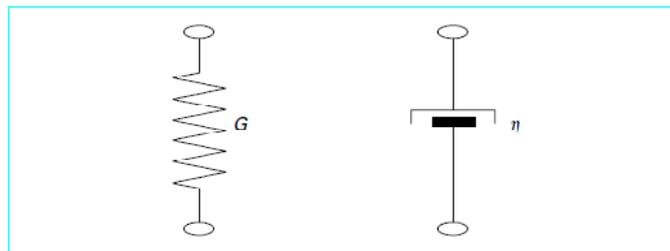
L'établissement d'une expression mathématique du comportement viscoélastique linéaire des polymères peut se faire à l'aide de modèles analogiques. Les lois de comportement les plus simples, élastique (loi de Hooke) :

$$\tau = G \gamma \quad (\text{III.5})$$

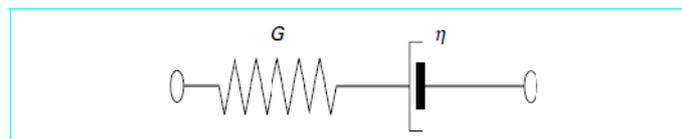
et visqueuse (loi de Newton) :

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (\text{III.6})$$

Peuvent être représentées respectivement par l'analogie mécanique d'un ressort de raideur  $G$  et d'un amortisseur de viscosité  $\eta$  (**figure III. 8**).



**Figure III.8** Modèles élémentaires. [11]



**Figure III.9** Modèle de Maxwell. [11]

La représentation d'un comportement viscoélastique peut se faire à l'aide de combinaisons de ces éléments de base et, dans le cas de la zone terminale des polymères où il y a écoulement, le modèle de Maxwell constitué d'un ressort et d'un amortisseur en série (**figure III.9**) est bien représentatif des comportements observés. Dans cette situation, les déformations de chaque élément s'ajoutent pour donner la déformation globale alors que la contrainte est identique dans chaque élément et égale à la contrainte globale. Ainsi

$$\tau = \tau_1 = \tau_2$$

$$\tau_1 = G \gamma_1$$

$$\tau_2 = \eta \dot{\gamma}'$$

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma_2$$

et l'équation constitutive obtenue par combinaison de ces équations est :

$$\tau + \lambda \dot{\tau} = \eta \dot{\gamma}' \quad (\text{III.7})$$

avec  $\lambda = \eta/G$

[11]

### III.3.1.4 Superposition temps température

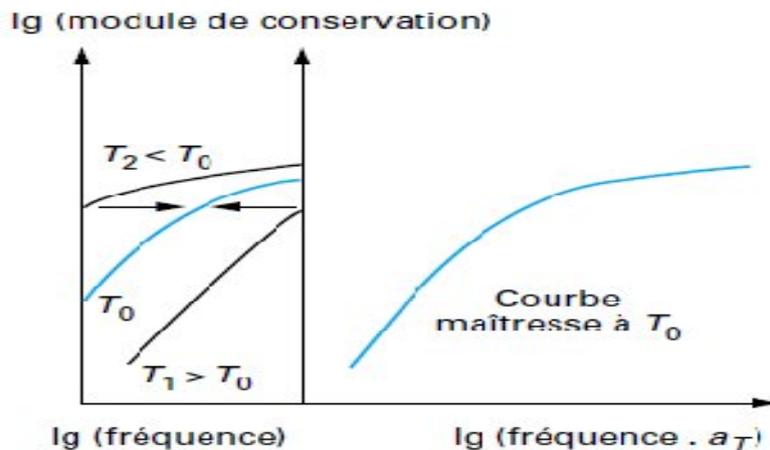
#### a) Equivalence temps température

L'importance du temps ou des paramètres qui y sont reliés (vitesse de sollicitation, fréquence) sur les propriétés viscoélastiques est mise en évidence par la notion de temps de relaxation. L'explication physique de cette notion conduit à considérer l'existence de mouvements moléculaires se produisant dans des temps finis et qui sont à l'origine de la viscoélasticité. Toutefois, l'interprétation précédente a été proposée à partir d'expériences à température fixe. On peut facilement concevoir qu'à plus haute température ces mouvements soient favorisés par l'agitation thermique et que les échelles de temps auxquelles ils se produisent soient modifiées. Cela induit à prendre en compte les effets thermiques sur le comportement viscoélastique du matériau. L'expérience de relaxation décrite au paragraphe **III.3.1.1.b** aurait pu être conduite en observant le module à un temps fixé mais en faisant varier la température à laquelle est réalisée la mesure. Ce type d'expérience à temps fixe et température variable aurait permis d'obtenir la courbe de variation du module de relaxation en fonction de la température (**figure III.10**). Cette variation présente la même allure que celle obtenue dans une expérience à température fixe en faisant varier le temps. Ainsi, cette similitude de comportement amène à postuler une équivalence du temps et de la température. En fait l'interprétation de processus de relaxation en termes de possibilités de mouvements

## Chapitre III : Comportements mécaniques des polymères

moléculaires conduit naturellement à envisager cette équivalence. En effet, on conçoit aisément que ces mouvements seront facilités par un apport d'énergie supplémentaire sous forme thermique. Dans ces conditions, un phénomène se produisant en un temps donné à une température donnée se produira nécessairement en un temps plus court à une température plus élevée : les temps de relaxation (ou de retardation) diminuent lorsque la température augmente. Ainsi, la donnée d'une caractéristique viscoélastique d'un polymère nécessite l'indication des paramètres temps et température, par exemple  $G(t, T)$ ,  $J'(\omega, T)$ ...

La partie gauche de la figure III.10 donne un exemple de courbes de variation du module de conservation d'un polymère dans une gamme de fréquence limitée à différentes températures. Dans cette situation, l'équivalence temps-température se traduit par la possibilité de superposer les courbes à différentes températures  $T$  sur une des courbes choisie comme référence (température de référence  $T_0$ ) par une translation horizontale d'un facteur  $\lg a_T/T_0$ . Cela correspond à un changement d'échelle de temps (ou de fréquence) pour chaque température.



**Figure III.10** Variation du module de conservation d'un polymère  
Fondu : application de la superposition temps-température.[11]

Ce facteur  $a_T/T_0$  est appelé **facteur de translation thermique** ; il dépend seulement de la température  $T$  et de la température de référence  $T_0$ . [11]

### B) Loi de Williams, Landel et Ferry. Loi d'Arrhenius

Il a été montré empiriquement que les valeurs de  $a_T/T$  suivent une loi de la forme :

$$/ = \frac{(\quad)}{\quad} \quad (III.8)$$

## Chapitre III : Comportements mécaniques des polymères

---

Avec  $T_0$  : température de référence

et  $c_1$  et  $c_2$  constantes dépendant de la nature du polymère et de la température de référence.

À une autre température de référence  $T_1$ , on a :

$$\lg a_{T/T_1} = \frac{c_2}{c_1} (T - T_1) \quad (\text{III.9})$$

avec

$$c_1 = \frac{c_2}{T_0 - T_1} \quad \text{et} \quad c_2 = c_1 (T_0 - T_1)$$

En choisissant, comme température de référence, la température de transition vitreuse du polymère  $T_g$ , Williams, Landel et Ferry ont postulé que les coefficients varient peu avec la nature du polymère et sont des constantes « universelles » :

$$c_1 = 17,44 \quad \text{et} \quad c_2 = 51,6 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Le tableau III.1 donne les valeurs des coefficients de WLF pour quelques polymères.

**Tableau III.1** coefficients de WLF pour quelques polymères. [11]

Polymère	$c_1$	$c_2$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_0$ (K)	$T_g$ (K)
<b>Polyisobutylène</b>	8,61	200,4	298	205
<b>Polystyrène</b>	13,7	50	373	373
<b>Polybutadiène (cis)</b>	3,44	196,6	298	161
<b>Polybutadiène (vinylique)</b>	6,23	72,5	298	261
<b>Polyméthacrylate de méthyle</b>	32,2	80	388	388

### III.3.2 Effet de l'architecture des chaînes

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

Mais il faut aussi prendre en compte la nature des chaînes ; leur tacticité, leur linéarité, le taux et les longueurs de branchements, la nature des enchaînements des monomères (statistique, bloc, alterné) dans le cas des copolymères, la réticulation. Enfin la longueur des chaînes conditionne leur capacité à développer des interactions « physiques », par exemple les enchevêtrements, qui interviennent dans la tenue mécanique du matériau final. [2]

### III.4 grande déformation - plasticité

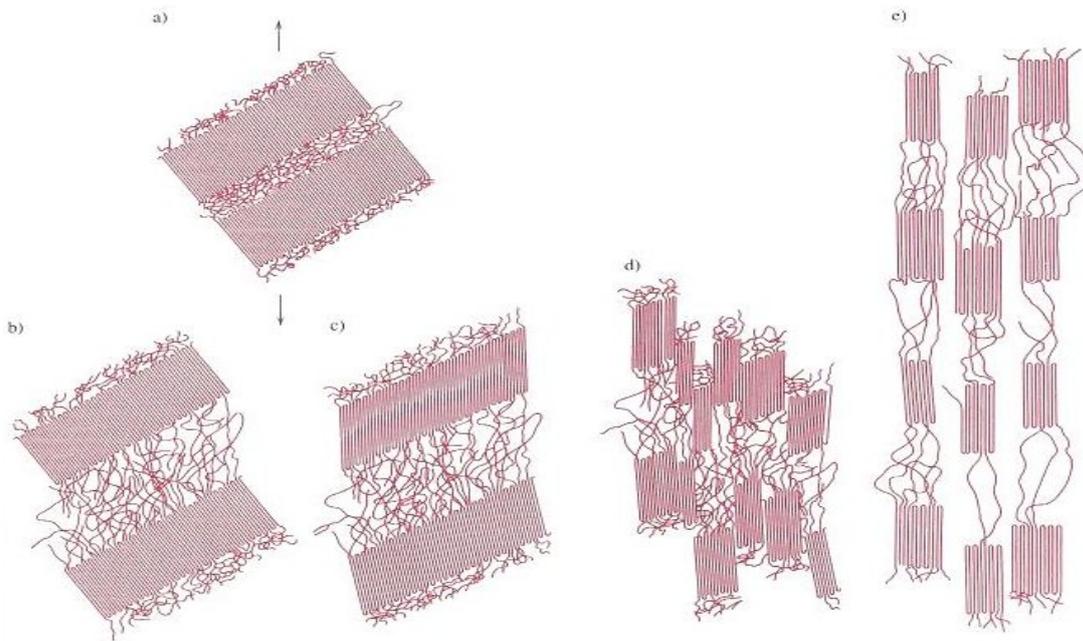
La déformation plastique est accessible par l'amorçage local dans l'amorphe, de micro domaines déformés qui autorisent des processus élémentaires de type craquelures, bandes de cisaillement ou plus complexes de type cavitation, le polymère en question est déformé à  $T < T_g$ , on peut distinguer un régime de températures bien inférieures à  $T_g$  où le comportement est mieux décrit en termes des barrières intermoléculaires, et un régime de températures inférieures à, mais proches de  $T_g$  où les barrières intramoléculaires dominent. Dans le cas des polymères semi cristallins. Il existe un troisième régime  $T_g < T < T_f$ . ou la plasticité dépend des barrières intermoléculaires qui s'opposent au glissement des chaînes au sein des lamelles cristallines, la phase amorphe étant essentiellement à l'état caoutchoutique et donc incapable de déformation plastique. Par contre. le comportement à  $T < T_g$  reste similaire à celui des polymères vitreux, dans la mesure où le rôle de la phase amorphe devient prépondérant. Dans cette section, donc, nous nous concentrerons sur les modèles spécifiques au comportement des polymères semi -cristallins pour  $T_g < T < T_f$ . Ce régime a évidemment une grande importance pratique, car  $T_g$  est inférieure à la température ambiante pour la plupart des polymères semi-cristallins exploités dans le commerce (le PA et le PP. par exemple).[Livre]

#### Mécanisme de la déformation plastique

Le mécanisme de la déformation plastique des polymères semi cristallins consiste en interactions entre des régions lamellaires et des régions amorphes alternantes soumises à une contrainte de traction. La figure III.11 donne un aperçu schématique des étapes successives de ce mécanisme. On peut y voir (figure III.11a) deux lamelles adjacentes à chaînes pliées et le matériau inter-lamellaire amorphe avant la déformation. Au cours de la première étape de la déformation (figure III.11b), les chaînes présentes dans les régions amorphes glissent l'une par rapport à l'autre et s'alignent dans la direction de la contrainte. Il s'ensuit que les rubans lamellaires glissent simplement l'un sur l'autre à mesure que s'étirent les

## Chapitre III : Comportements mécaniques des polymères

molécules de liaison présentes dans les régions amorphes. La deuxième étape se caractérise par une torsion des lamelles qui amène les chaînes pliées à s'aligner sur l'axe de traction (figure III.11c). Puis, des segments cristallins en bloc se détachent des lamelles tout en demeurant liés les uns aux autres par des chaînes de liaison (figure III.11d). À l'étape finale (figure III.11e), les blocs et les chaînes de liaison s'orientent sur l'axe de traction.



**Figure III.11** Étapes de la déformation d'un polymère semi-cristallin. [1]

Il s'avère ainsi qu'une déformation de traction notable de polymères semi-cristallins engendre une structure fortement Orientée. Au cours de la déformation, les sphérolites prennent une autre forme lorsque l'allongement est d'ampleur moyenne. Par contre, une déformation prononcée provoque la destruction de la structure sphérolitique. Il faut également souligner que la plupart des processus présentés à la figure III.11 sont réversibles, c'est-à-dire que si, à un moment ou à un autre, la déformation est interrompue et que l'éprouvette est chauffée à une température proche de son point de fusion (processus de recuit), le matériau reprend alors la structure sphérolitique qu'il avait avant la déformation et tend à se contracter pour retrouver la forme qu'il avait avant d'être déformé. L'ampleur du retour à la forme et à la structure initiale varie en fonction de la température de recuit et de l'importance de l'allongement. [1,4]

### III.5 Additifs ajoutés aux polymères

## Chapitre III : Comportements mécaniques des polymères

---

La plupart des propriétés des polymères décrites dans ce chapitre ont un caractère intrinsèque, c'est-à-dire qu'elles sont propres à un polymère donné ou ont une importance qui lui est fondamentale. Certaines de ces propriétés sont déterminées par la structure moléculaire. Or, il est souvent nécessaire d'obtenir une modification des propriétés mécaniques, chimiques et physiques des polymères supérieure à celle que permet une simple réorganisation de leur structure moléculaire fondamentale. Des substances étrangères appelées *additifs* sont alors ajoutées au polymère pour modifier ou améliorer bon nombre de ses propriétés et ainsi en accroître les possibilités d'utilisation. Les additifs les plus courants sont les charges, les plastifiants, les stabilisants, les colorants et les ignifugeants.

### **Charges**

L'ajout de **charges** à un polymère vise le plus souvent à en améliorer la résistance à la traction, à la compression et à l'abrasion, la ténacité, ainsi que certaines autres propriétés. Parmi les principales charges utilisées figurent la farine de bois (sciure de bois finement moulue), la farine et le sable de silice, le verre, l'argile, le talc, le calcaire et même des polymères synthétiques. La taille des particules de charge ne dépasse parfois pas 10 nm mais elle peut aussi prendre des proportions macroscopiques. L'ajout de ces matériaux bon marché à des polymères plus onéreux abaisse les coûts de production du produit fini.

### **Plastifiants**

La flexibilité, la ductilité et la ténacité des polymères peuvent être accrues par l'ajout de **plastifiants**, dont la présence entraîne également un amoindrissement de la dureté et de la rigidité. Les plastifiants sont généralement des liquides à faible masse molaire. Étant donné que leurs petites molécules s'insèrent entre les grandes chaînes des polymères, ils ont pour effet d'accroître la distance entre ces dernières et d'affaiblir du même coup les liaisons intermoléculaires de Van der Waals. On ajoute fréquemment des plastifiants aux polymères intrinsèquement fragiles à la température ambiante, tels que le polychlorure de vinyle et certains copolymères d'acétate, car ils abaissent la température de transition vitreuse de ces polymères. On peut ainsi les utiliser pour fabriquer des pellicules ou des couches minces, des tubes, des imperméables et des rideaux, car on obtient un degré de malléabilité et de ductilité en milieu ambiant suffisant.

### **Stabilisants**

Certains polymères sont sujets à une détérioration rapide de leur intégrité mécanique dans un environnement normal. Cette détérioration résulte le plus souvent d'une exposition à la lumière,

## Chapitre III : Comportements mécaniques des polymères

---

notamment au rayonnement ultraviolet, ou d'une oxydation. Le rayonnement ultraviolet altère et brise des liaisons covalentes le long de la chaîne moléculaire et engendre parfois une certaine réticulation moléculaire. Pour sa part, la détérioration par oxydation fait suite à une interaction chimique entre des atomes d'oxygène et les molécules du polymère. Les additifs employés pour contrer les processus de détérioration portent ainsi le nom de stabilisants.

### **Colorants**

Les **colorants**, sous forme de teintures ou de pigments, confèrent une couleur particulière à un polymère. En fait, les molécules d'une teinture se dissolvent et s'intègrent à la structure moléculaire du polymère. Les pigments, au contraire, sont des charges qui ne se dissolvent pas et qui demeurent en phase distincte. En général, ils sont constitués de petites particules, sont transparents et présentent un indice de réfraction voisin de celui du polymère. Par ailleurs, certains pigments rendent le polymère opaque en le colorant.

### **Ignifugeants**

L'inflammabilité des polymères constitue une préoccupation importante, notamment en ce qui concerne la fabrication de textiles et de jouets. La plupart des polymères sont inflammables à l'état pur, à l'exception de ceux à forte teneur en chlore ou en fluor tels que le polychlorure de vinyle et le polytétrafluoroéthylène. Il est possible d'augmenter la résistance à l'inflammabilité des polymères en y ajoutant des **ignifugeants**, dont l'action consiste à entraver le processus de combustion en phase gazeuse ou à déclencher une réaction chimique provoquant un refroidissement de la région ignée et un arrêt de la combustion. [1]

## **III.5 CONCLUSION**

Il est difficile de classer les polymères selon leur état, amorphe, élastomère, semi-cristallin, car les propriétés des polymères dépendent du temps et de la température. Par exemple, un élastomère à température ambiante peut devenir un amorphe ou un semi-cristallin à basse température, un semi-cristallin de faible cristallinité peut avoir des propriétés d'élastomère, un amorphe soumis à une contrainte pendant un très long temps peut se déformer comme un élastomère. Un élastomère aura des propriétés de verre aux fréquences élevées (temps court). Finalement un semi-cristallin peut contenir de la phase amorphe soit solide (verre) soit liquide (caoutchoutique) et comme précédemment les propriétés de cette phase dépendront des paramètres temps et température.



### Introduction

Nous présenterons les matières choisies pour notre étude, deux thermoplastiques qui sont le PP et le PA, et un élastomère qui est le SBR, des mélanges sont élaborés à différents taux de ces trois polymères par le procédé d'injection. Pour caractériser ces mélanges et évaluer leurs comportements, nous allons utiliser différentes techniques de caractérisation tel que l'essai de traction, l'essai de résilience, observation au microscope électronique à balayage et enfin la microdureté.

### IV.1 Matières premières

#### IV.1.1 Le polypropylène

Les polypropylènes (PP) sont des thermoplastiques semi cristallins obtenus par la polymérisation du propylène. Ils existent sous les trois formes suivantes qui dépendent de la position des groupes méthyle par rapport au plan contenant la chaîne carbonée principale :

- **polypropylène iso tactique (ipp)** : les groupes méthyles sont repartis de même côté de la chaîne moléculaire.
- **polypropylène syndiotactique (spp)** : les groupes méthyles sont disposés alternativement de part et d'autre de la chaîne moléculaire.
- **polypropylène atactique (app)** : dans ce cas, la répartition des groupes méthyles est aléatoire.

**Tableau IV.1** Caractéristiques du polypropylène utilisé.

Polymère	Fournisseur	Référence	MFI (g/10mn) ASTM D1238	Densité (g/cm <sup>3</sup> ) ASTM D792-A
PP	Sumitomo	Y101	15	0.900

#### IV.1.2 Le polyamide (PA)

Les polyamides (PA) sont des polymères semi-cristallins ou amorphes dont la formule chimique contient de façon régulière la **fonction amide** **-(CO-NH)-** dans la chaîne

## Chapitre IV : matériels et essais

carbonée. Il existe deux types de formules d'homopolyamides:

- $-(\text{CO-NH-R}_1)_n-$  où un seul groupement  $\text{R}_1$  se répète ;
- $-(\text{CO-NH-R}_2-\text{NH-CO-R}_3)_n-$  où deux groupements  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$  sont présents dans l'élément de répétition.

La nomenclature reflète ces éléments de structure. Ainsi quand  $\text{R}_1$  représente l'enchaînement  $-(\text{CH}_2)_6-$  à six carbones on parle de <polyamide 6> ou PA 6. De même on aura les PA 11 et PA 12.

Dans le cas de deux groupes  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$  on parlera par exemple de PA 66 ou de PA 46, et aussi de PA 6-10 et de PA 6-12 qu'on écrit le plus souvent PA 610 et PA 612.

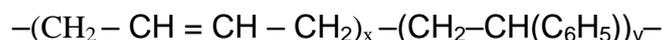
Quand les groupes R restent de même nature, on parle **d'homopolymères**. Il existe aussi des **copolymères**, comme dans l'exemple des PA 6/66 où la proportion d'enchaînements 6 et 66 dépend des propriétés mécaniques visées.

**Tableau IV.2** Caractéristiques du polyamide utilisé.

Polymère	Fournisseur	Référence	MFI (g/10mn) ASTM D1238	Densité (Kg/m <sup>3</sup> ) ASTM D792-A
PA	RADICI	PA6.6	8 a 12	1140

### IV.1.3 Styrène butadiène (SBR)

Le copolymère statistique de butadiène et de styrène (SBR : styrene-butadiene rubber), dont la formule chimique est :



Avec x allant de 84 a 60 % et y de 16 à 40 %

est fabriqué par polymérisation radicalaire en émulsion et contient 23,5 % de styrène.

Il existe des SBR froids(température de polymérisation 5°C), des SBR chauds (température de polymérisation 50°C), des SBR étendus a l'huile (par addition d'huile naphénique ou aromatique).

## Chapitre IV : matériels et essais

---

Le bloc de SBR 1502 (polymérisée à froid) utilisé, est coupé en petits morceaux à l'aide d'un ciseau afin d'améliorer l'homogénéisation de nos mélanges, comme le montre la figure IV.1 ci-après.



Figure IV.1 Le SBR coupé

### IV.2 Procédés de mise en œuvre des mélanges de polymères

#### IV.2.1 Préparation des mélanges

Cette étape consiste à faire tout d'abord mélanger deux polymères (PP/PA) à des fractions massiques différentes, de façon à avoir une masse de 1,5 Kg de chaque mélange (Tableau VI.4).

Mélange	PP (%)	PA (%)
1	100	00
2	80	20
3	60	40
4	50	50
5	40	60
6	20	80
7	00	100

Tableau IV.3: Nomenclature des mélanges élaborés.

## Chapitre IV : matériels et essais

En deuxième lieu une quantité de 10% de compatibilisant (SBR) est ajouté aux mélanges précédents, sur le tableau VI.2 nous avons représenté la nomenclature alphanumérique de nos mélanges (PP/PA/SBR) en fonction de leurs compositions.

Mélange	PP (%)	PA (%)	SBR (%)
1	100	00	10
2	80	20	10
3	60	40	10
4	50	50	10
5	40	60	10
6	20	80	10
7	00	100	10

**Tableau IV.4:** Nomenclature des mélanges élaborés.

Les mélanges à froid sont réalisés à l'aide d'un mélangeur électrique (Figure VI.1), qui sert à faire disperser les grains des polymères entre eux, afin d'obtenir une répartition plus au moins régulière.

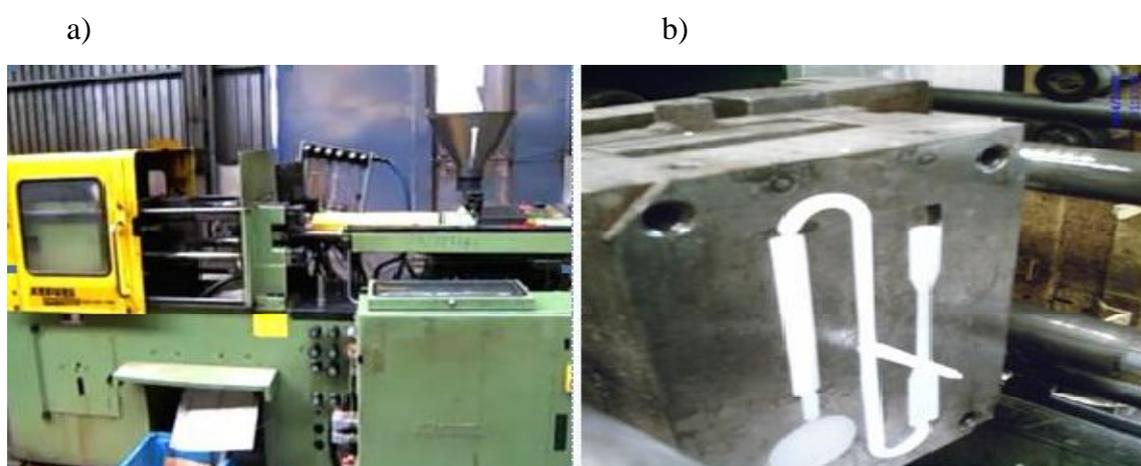


**Figure IV.2** Mélangeur électrique

### VI.2.2 Injection des éprouvettes

Après la préparation des mélanges, une étape d'injection est nécessaire afin de réaliser des éprouvettes destinées à être caractérisées par la suite.

L'injection d'éprouvettes s'effectue sur une machine à injection ARBOURG qui est illustrée sur la figure VI.3a ci-dessous. Le gradient de température est croissant de l'alimentation à la buse d'injection, et la pression est adaptée afin d'assurer le meilleur remplissage possible du moule. Ce dernier permet de mouler une éprouvette de type barreau de dimensions  $120 \times 12 \times 6 \text{ mm}^3$ , une éprouvette de type haltère, et un disque d'épaisseur 3mm et de diamètre égal à 50mm (figure VI.3b).



**Figure IV.3** Machine à injection et moule éprouvette

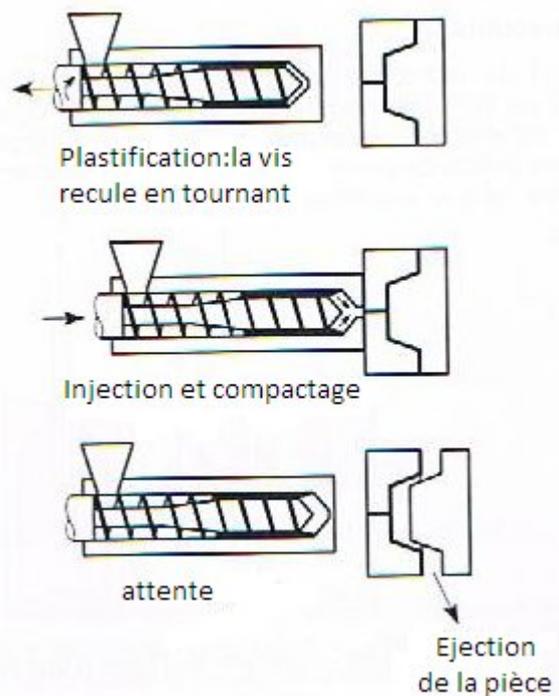
Les différentes phases du cycle d'injection, décrites à la Figure.VI.4, se déroulent de la manière suivante :

- Le polymère est fondu dans un dispositif vis four.
- Dans un premier temps, la buse à l'extrémité du fourreau étant obturée, la vis tourne en reculant et le polymère fondu s'accumule en tête de vis.
- Une fois que la quantité de polymère nécessaire à la fabrication de la pièce a été Fondue, la buse s'ouvre et la vis se transforme en piston qui injecte à grande vitesse le polymère chaud dans un moule fermé et froid : c'est la phase de **remplissage** durant laquelle les pressions engendrées sont considérables du fait de la forte viscosité du polymère mais également des grandes vitesses d'injection.
- Le refroidissement du polymère est lent du fait de sa faible conductivité thermique. . Il est donc possible de compenser en partie la variation de volume

## Chapitre IV : matériels et essais

spécifique du polymère en continuant à injecter du polymère liquide sous forte pression : c'est la phase de **compactage**.

- Une fois que le canal reliant la buse de la presse à injecter au moule est solidifié, il n'y a plus de compactage possible. La pièce continue à se refroidir dans le moule puis, après éjection, à l'extérieur du moule.



**Figure IV.4** : Les différentes phases du cycle d'injection.

Certaines phases du cycle d'injection peuvent, bien entendu, se dérouler simultanément. Il est possible d'achever le refroidissement d'une pièce dans le moule tout en débutant la plastification du polymère pour la fabrication de la pièce suivante.

Les paramètres de la machine d'injection sont résumés dans le tableau ci-après

**Tableau IV.5** paramètres de la machine à injection

Paramètre	valeur
Dosage	164 mm
Temps d'injection	2,5 s
Temps de maintien	1,6 s
Temps de refroidissement	16 s
Temps de pause	0,2 s
Retard départ injection	0,2 s

### IV.3 Outils de caractérisation des formulations

Divers outils ont été utilisés dans le but de caractériser les propriétés morphologiques et mécaniques des mélanges après leur mise en œuvre. Ces divers outils sont résumés dessous, ainsi que les paramètres d'utilisation.

#### IV.3.1 Microscopie à balayage électronique

Les caractérisations morphologiques des différents faciès de rupture, ont été réalisées grâce au Microscope Électronique à Balayage (MEB) au niveau du laboratoire de chimie de Hasnaoua.

- **principe**

Le principe de fonctionnement du MEB est le suivant : un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillons réfléchis (ou rétrodiffusés) sont collectés par un détecteur ; le signal ainsi obtenu est transformé en un point lumineux sur l'écran de ce tube à rayons cathodique ; la brillance de ce point dépend de l'intensité du signal détecté ,et sa position sur l'écran correspond à celle du point frappé par le faisceau d'électron : l'image résultante permet d'étudier les caractéristiques de la surface de l'échantillon et elle peut être photographiée .



**Figure IV.5 :** Microscope électronique a Balayage

### IV.3.2 Essai de traction

- **Introduction**

Parmi tous les essais mécaniques, l'essai de traction est certainement l'essai le plus fondamental. Il sert à déterminer les principales caractéristiques mécaniques usuelles telles que le module d'élasticité, la contrainte au seuil d'écoulement, la contrainte au plateau de plasticité, la contrainte et l'allongement à la rupture. Ainsi, dans ce qui suit nous présenterons les résultats associés à cette technique expérimentale.

- **Principe de l'essai**

Cet essai destructif consiste à soumettre une éprouvette à un effort de traction, et cela généralement jusqu'à rupture.

L'éprouvette utilisée de géométrie parfaitement définie est encastrée à ses deux extrémités dans des mors ou des mâchoires. L'un de ces mors est fixe. L'autre mors est mobile et relié à un système d'entraînement à vitesse de déplacement imposé

L'éprouvette au repos présente une longueur initiale  $L_0$  et une largeur initiale  $l_0$ . Lorsque les efforts sont appliqués axialement, un allongement est constaté suivant la longueur  $L$ , tandis que sa largeur  $l$ , diminue.

La contrainte nominale  $\sigma = \frac{F}{S_0}$  (I.1)

$F$  est la force appliquée et  $S_0$  est la section initiale de l'éprouvette.

La déformation nominale mesure l'allongement relatif,  $\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0}$  (I.2)

- **Machine de traction**

Les propriétés mécaniques des différents mélanges mis en œuvre, ont été caractérisées grâce à une machine de traction du laboratoire de génie mécanique de capacité 100KN de marque IBERTEST.

Les essais ont été réalisés à température ambiante (30° C), pour une vitesse de traverse égale à 10mm/min.

## Chapitre IV : matériels et essais

Pour chaque lot, Cinq éprouvettes ont été testées afin de vérifier la reproductibilité des expériences. Ainsi grâce à ces tests, le module d'Young, la contrainte au seuil d'écoulement ainsi que l'élongation à la rupture ont été déterminés.



Figure IV.6 : Machine de traction

### VI.3.3 Mesure de la résistance à l'impact

Les éprouvettes injectées de type barre (120 x 12.7 x 6 mm<sup>3</sup>) ont été coupées à des longueurs de 63mm afin de les caractérisées par des tests chocs Charpy entaillés à température égale à 23°C (figure IV.7).

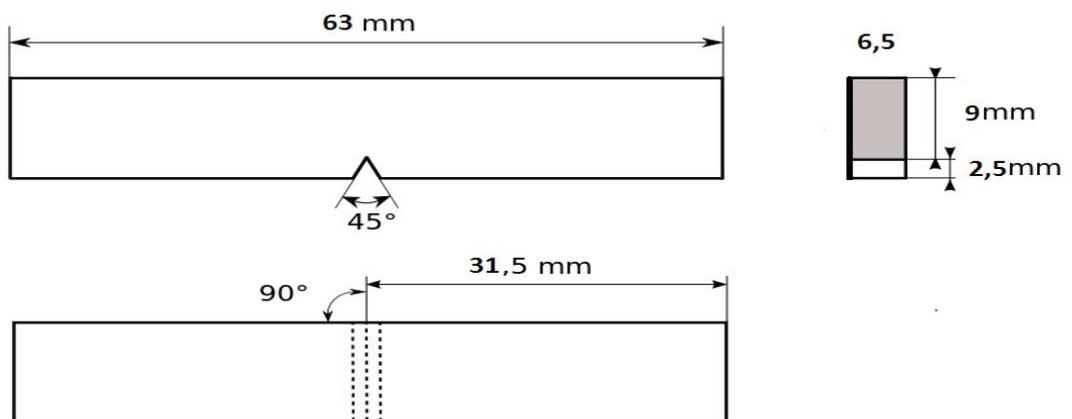


Figure IV.7 : Dimensions de l'éprouvette de résilience

Les essais sont réalisés à l'entreprise Electro-industries de Fréha sur la machine ZWICK 5102 illustré à la figure VI.8.

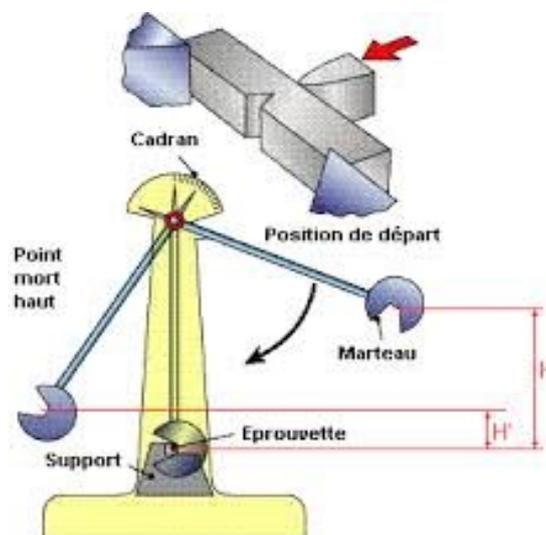


**Figure VI.8** Machine charpy

Comme pour la caractérisation des propriétés mécaniques, Cinq échantillons par lot ont été testés afin de vérifier la reproductibilité et une moyenne des valeurs a été déterminée.

### Principe

Le barreau carré de dimension  $(63 \times 12.7 \times 6 \text{ mm}^3)$  est posé horizontalement entre deux enclumes, il est frappé par un impacteur sa capacité de travaille est  $1\text{ j}$  animé d'un mouvement de pendule avec une énergie connue (figure VI.8). La remontée de l'impacteur après la rupture correspond à l'énergie non utilisée dans la rupture. On en déduit l'énergie utilisée, qui est rapportée à l'aire de la section du barreau. Le résultat s'exprime en  $\text{kJ/m}$



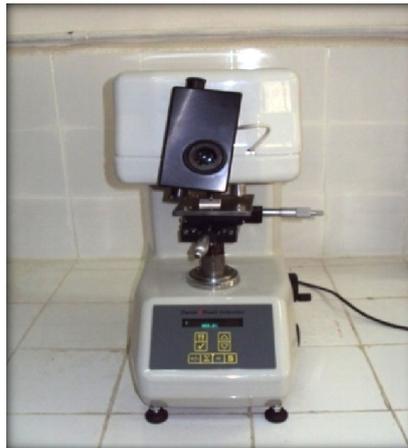
**Figure VI.9** Agencement expérimental et éprouvettes Charpy

### VI.3.4 Micro dureté

#### VI.3.4.1 Le microduromètre

Le microduromètre utilisé est de marque ZWICK/ROELL (Figure IV.9). Il a une capacité de chargement max de 1Kgf, une durée de chargement max de 60s ainsi qu'un zoom optique X100. Il est piloté par un logiciel interne qui traite et donne directement la dureté. Il est constitué :

- d'un bâti rigide muni d'une base mobile qui permet de centrer l'éprouvette ;
- d'une partie microscope pour voir l'empreinte couplée au pénétrateur qui exerce l'effort à l'aide d'un moteur électrique ;
- d'un écran et d'un pavé digital qui permettent d'entrer les paramètres relatifs à l'essai et de lire les résultats ;



**Figure IV.10 : Duromètre ZWICK/ROELL**

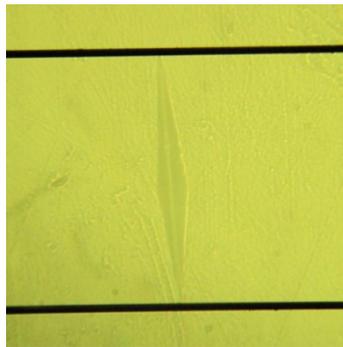
#### IV.3.4.2 Conditions expérimentales des essais de dureté

Les essais de micro dureté ont été réalisés à température ambiante (298k), sur des éprouvettes plates, avec une force de chargement constante  $F=25$  gf appliquées pendant 20s..

### VI.3.4.1 Principe

L'essai consiste à soumettre une éprouvette à un effort de compression uni axiale, à l'aide d'un pénétrateur (de forme pyramidale, pour les essais Knoop) pendant un certain temps.

L'empreinte (Figure VI.11) laissée par le pénétrateur sur l'échantillon permettra de déterminer la dureté de celui-ci.



**Figure IV.11** : Empreinte laissée par le pénétrateur.

### Conclusion

Après le choix de la matière première à utiliser, l'élaboration puis la caractérisation par les différentes techniques nous permettront d'analyser le comportement mécanique des différents mélanges et d'obtenir des résultats à analyser.

### Introduction

Le polypropylène et le polyamide sont des polymères incompatibles et immiscibles. L'objectif de notre travail consiste donc à élaborer ces mélanges (PP/PA) dans un premier temps, puis étudier l'influence de l'ajout d'un comptabilisant (qui est le SBR), sur les propriétés mécaniques. L'élaboration se fait par procédé d'injection puis le mélange est caractérisé par l'essai de traction, résilience, micro dureté et MEB.

### V.1 Essais de traction

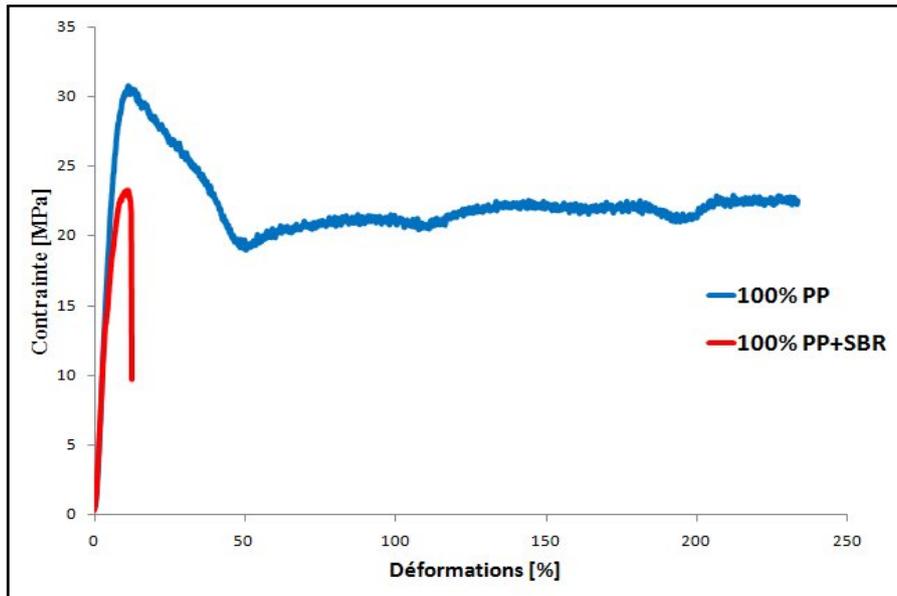
La machine de traction, nous donne des résultats, de la force (KN) en fonction de l'allongement  $\Delta L$  (mm), nous allons transformer ces résultats de la machine, en divisant la force (F) sur la surface initiale ( $S_0$ ) pour obtenir de la contrainte  $\sigma$  (MPa) et en divisant l'allongement ( $\Delta L$ ) par la longueur initiale ( $L_0$ ) pour avoir la déformation ( $\epsilon\%$ ). Toutes ces opérations effectuées à l'aide de Microsoft office Excel 2007. On déduit à partir de la courbe contrainte-déformation les caractéristiques mécaniques suivantes :

- ✓ **Le module d'Elasticité E (MPa)** : C'est le module tangent déterminé, à partir de la tangente à l'origine de la courbe contrainte-déformation, c'est-à-dire la pente de la tangente ( $E=d\sigma/d\epsilon$ ).
- ✓ **La contrainte associée au seuil d'écoulement ( $\sigma_e$ )** : C'est le rapport de la force appliquée début de la striction par la section initiale. On se sert généralement de cette contrainte comme limite d'Elasticité.
- ✓ **La contrainte associée à la résistance à la rupture ( $\sigma_r$ )** : C'est le quotient de la force appliquée au moment de la rupture par la section initiale.
- ✓ **L'allongement à la rupture (A%)** : c'est la capacité d'un matériau à s'allonger sous charge avant sa rupture.

#### V.1.1 Courbes contrainte-déformation

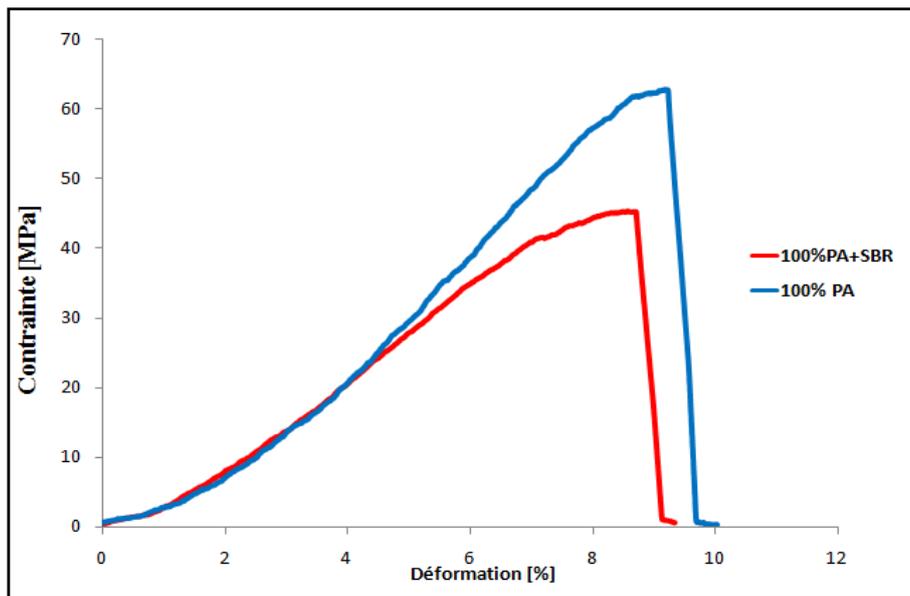
Tout d'abord, nous allons présenter les courbes contrainte – déformation associées à chaque mélange. Pour chaque mélange, nous superposons la courbe de traction du mélange sans compatibilisant et avec la courbe de traction du mélange avec compatibilisant.

La figure V.1 montre que le PP vierge est très ductile, sa déformation atteint 250% et une contrainte maximale conforme à la bibliographie. L'ajout de 10% de SBR n'améliore en aucun cas les propriétés mécanique, à l'inverse, il fait chuter la contrainte maximale ainsi que sa ductilité.



**Figure V.1 :** courbe de traction du mélange 100%PP avec et sans compatibilisant.

La figure V.2 montre aussi que l'ajout de 10% de SBR au polyamide le rend le PA moins résistant et moins ductile



**Figure V.2 :** Courbe de traction du mélange 100%PA avec et sans compatibilisant

Les figures V.3 à V.7 illustrent clairement l'effet compatibilisant du SBR, en effet l'ajout de 10% de SBR aux mélanges PP/PA aux taux de 20% à 80% améliore nettement la ductilité ainsi que la contrainte maximale.

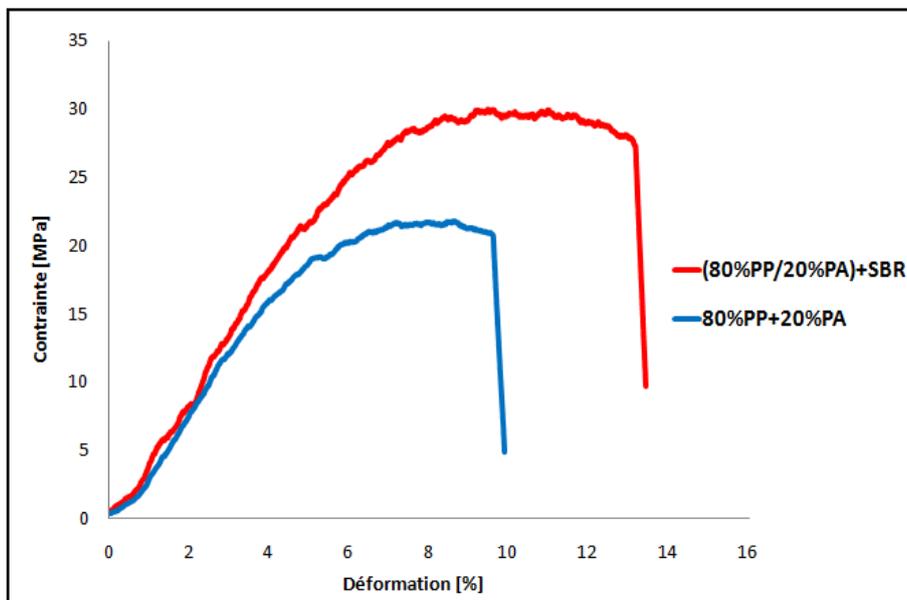


Figure V.3 : courbe de traction du mélange 80%PP/20%PA avec et sans compatibilisant

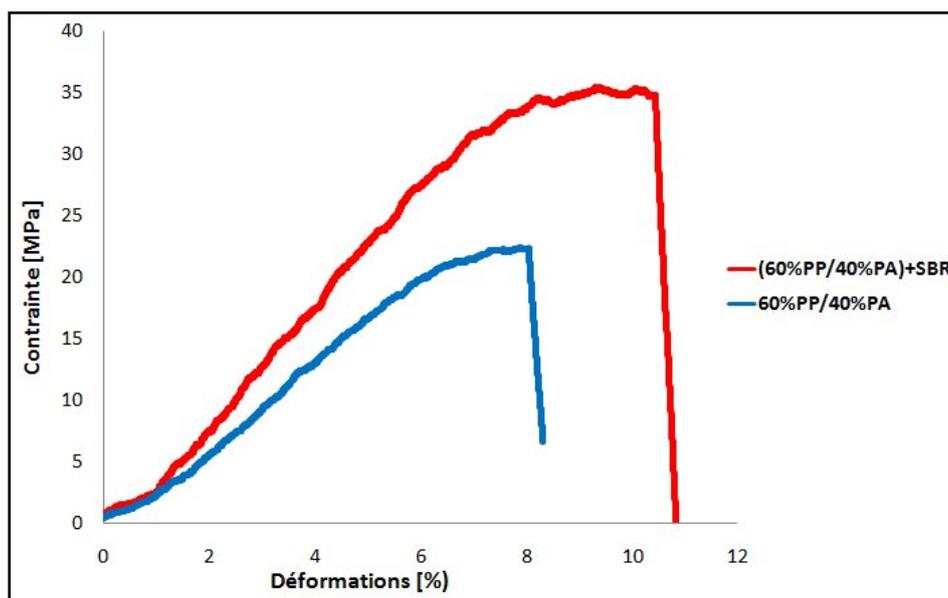


Figure V.4: courbe de traction du mélange 60%PP/40%PA avec et sans compatibilisant

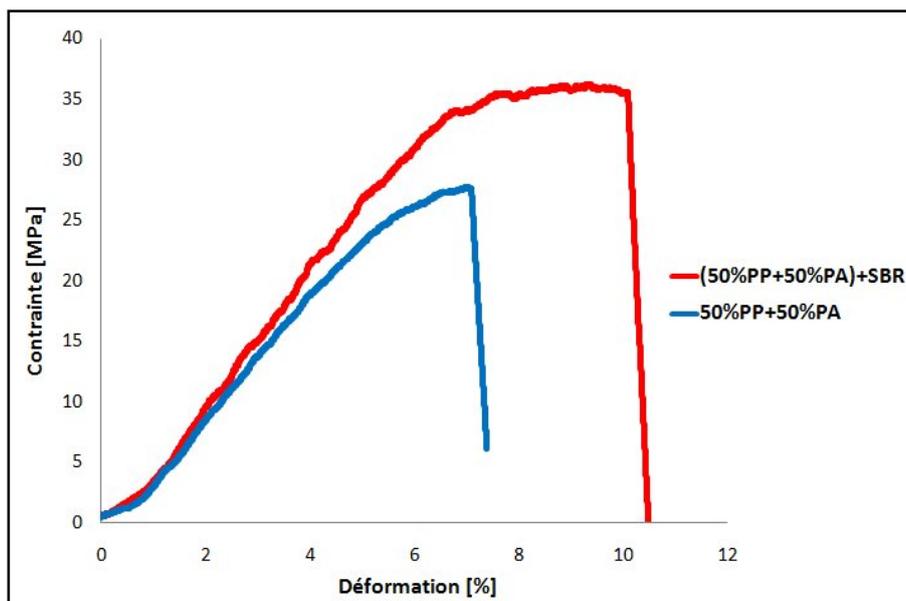


Figure V.5: courbe de traction du mélange 50%PP/50%PA avec et sans compatibilisant

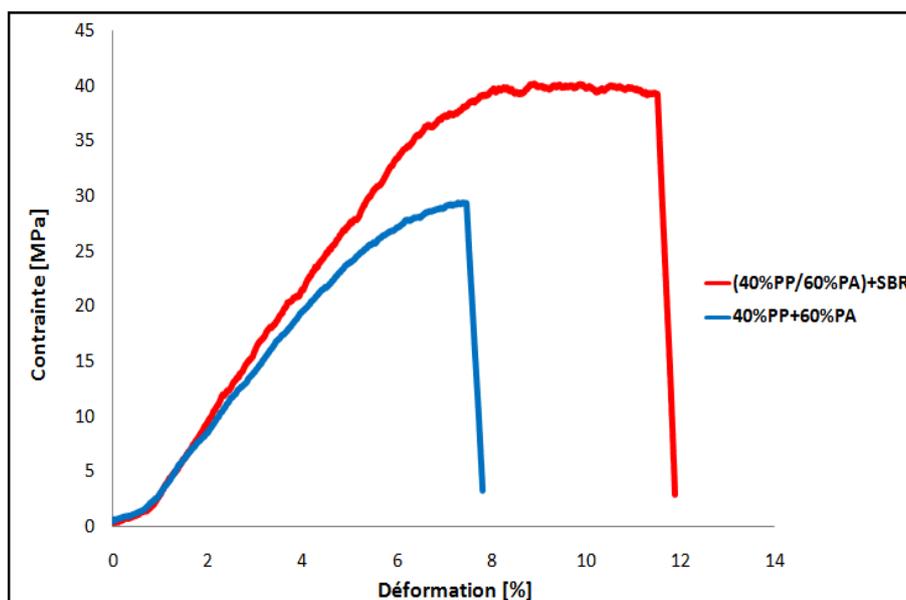
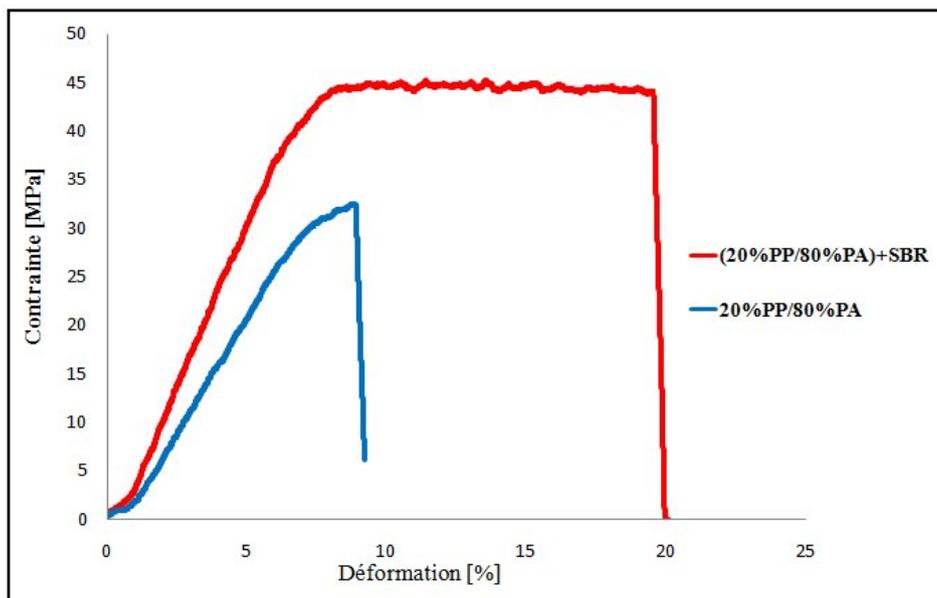


Figure V.6: courbe de traction du mélange 40%PP/60%PA avec et sans compatibilisant



**Figure V.7:** courbe de traction du mélange 20%PP/80%PA avec et sans compatibilisant

### V.1.2 Propriétés mécaniques caractéristiques usuelles :

A partir des courbes contrainte-déformation des mélanges étudiés, plusieurs paramètres peuvent être relevés par un simple constat visuel. Le module de Young, la limite élastique, la résistance à la rupture, et l'allongement à la rupture.

#### V.1.2.1 Propriétés mécaniques caractéristiques du mélange (PP/PA)

Les propriétés mécaniques des mélanges (PP/PA), sont résumées dans le tableau V.1 ci-dessous :

**Tableau V.1** propriétés mécaniques du mélange (PP/PA), mesurées en traction uniaxiale :

Mélange PP+PA	E(MPa)	$\sigma_e$ (MPa)	$\sigma_r$ (MPa)	A(%)
(100%PP)	498	31	21	104
(80%PP+20%PA)	410	22	22	9
(60%PP+40%PA)	352	22	22	8
(50%PP+50%PA)	498	27	27	7
(40%PP+60PA)	501	29	29	7
(20%PP+80PA)	496	32	32	9
(100%PA)	920	63	63	9

### V.1.2.2 Propriétés mécaniques caractéristiques du mélange ((PP/PA) + SBR)

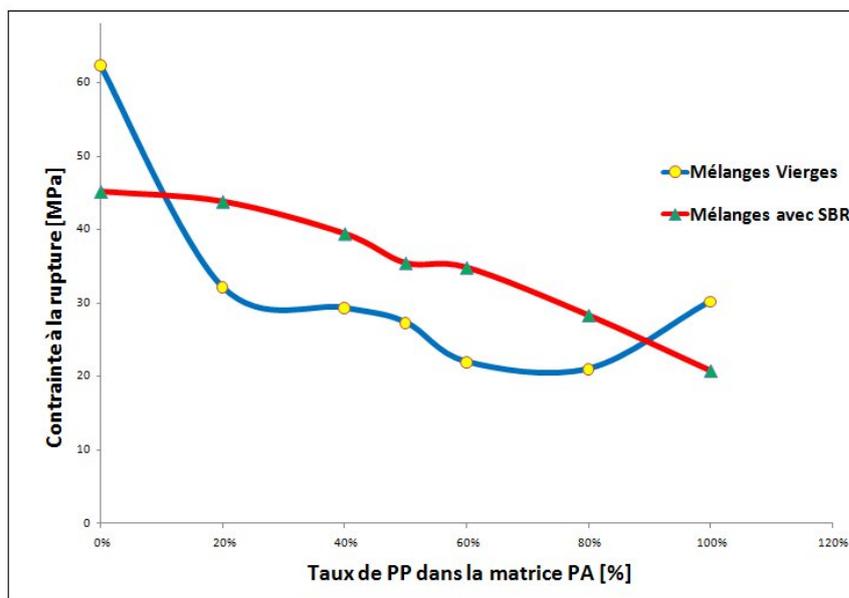
Les Propriétés mécaniques caractéristiques du mélange ((PP/PA) + SBR), sont résumé dans le tableau suivant :

**Tableau V.2** propriétés mécaniques du mélange ((PP/PA) + SBR), mesurées en traction uniaxiale.

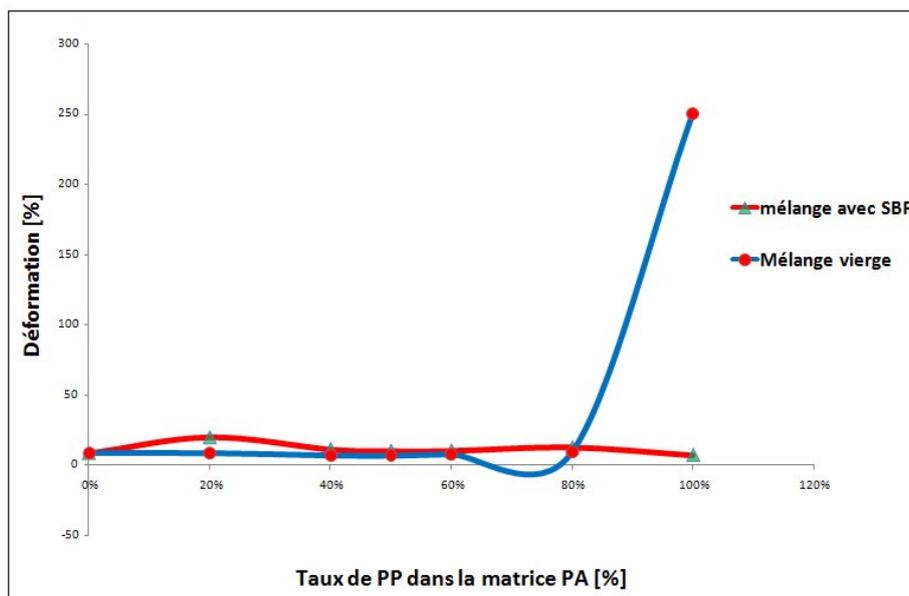
Mélange (PP/PA) +SBR	E(MPa)	$\sigma_e$ (MPa)	$\sigma_r$ (MPa)	A(%)
(100%PP)+SBR	423	23	22	12
(80%PP+20%PA) +SBR	463	30	28	13
(60%PP+40%PA) +SBR	502	35	35	10
(50%PP+50%PA) +SBR	584	36	36	10
(40%PP+60PA) +SBR	623	39	39	11
(20%PP+80PA) +SBR	677	45	44	19
(100%PA)+SBR	638	45	45	8.5

### V.1.3 Courbes des caractéristiques mécaniques usuelles en fonction des pourcentages

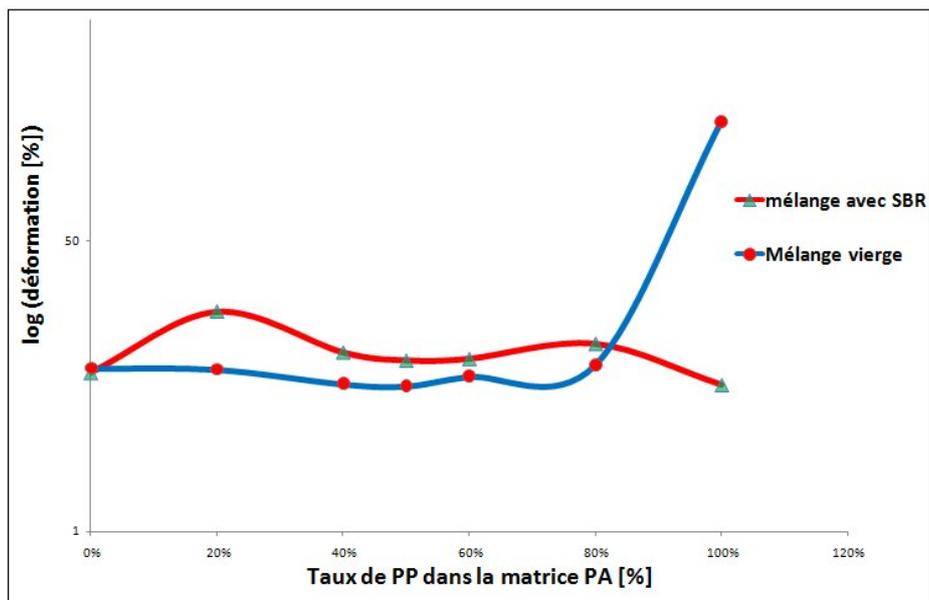
Afin de mettre en évidence l'influence de l'ajout du SBR aux mélanges PP/PA nous avons tracé la courbe des contraintes maximales (figure V.8) et des allongements à la rupture (figure V.9) en fonction du taux de PP dans la matrice PA pour chaque mélange, ainsi on remarque que les mélanges avec le SBR voient la contrainte maximale augmenter de manière appréciable. Pour mettre en évidence la ductilité nous avons retracé la figure (figure V.10) avec les déformations à l'échelle logarithmique et on remarque que les mélanges gagnent en ductilité, ce qui justifie l'effet compatibilisant du SBR.



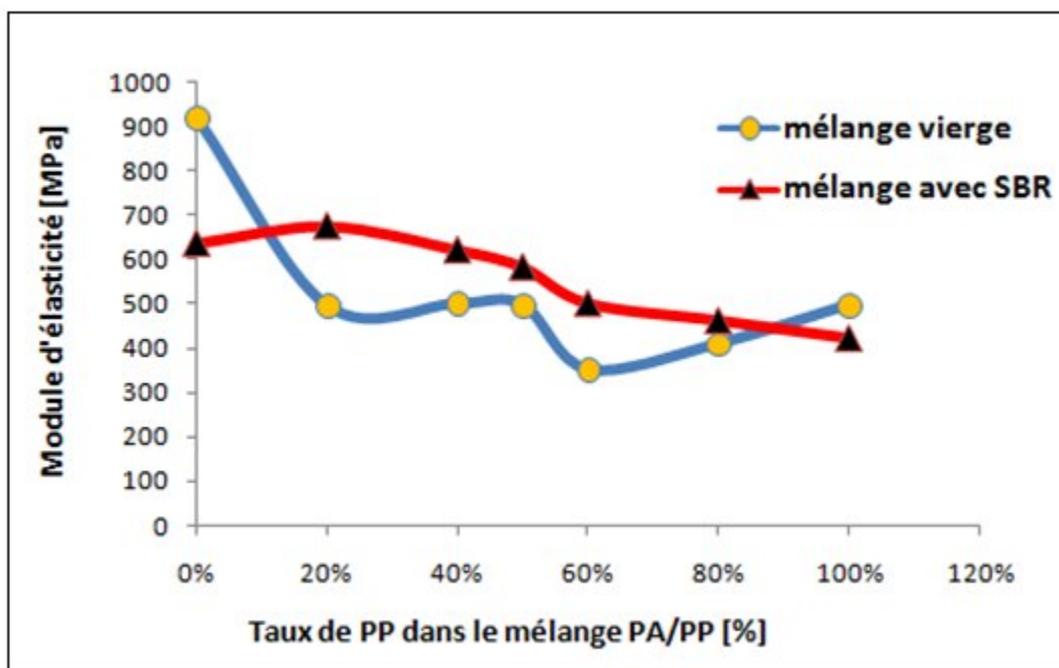
**Figure V.8:** Courbe de traction des mélanges PP/PA avec et sans compatibilisant en fonction du taux de PP dans la matrice PA



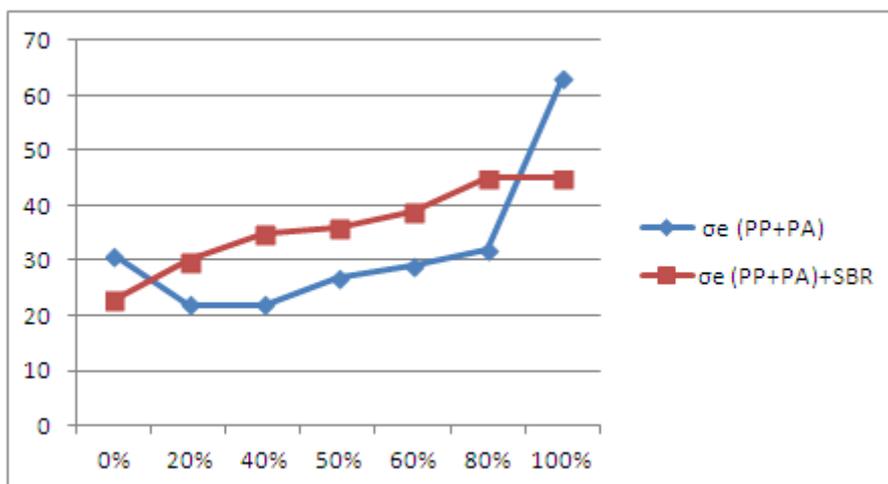
**Figure V.9:** Courbe des allongements à la rupture des mélanges PP/PA avec et sans compatibilisant en fonction du taux de PP dans la matrice PA



**Figure V.10 :** Courbe des allongements à la rupture à l'échelle logarithmique des mélanges PP/PA avec et sans compatibilisant en fonction du taux de PP dans la matrice PA



**Figure V.11 :** Evolution du module de Young des mélanges (PP/PA) et ((PP/PA)/SBR) en fonction du pourcentage en PA.



**Figure V.12** Evolution de la limite élastique des mélanges (PP/PA) et ((PP/PA)/SBR) en fonction du pourcentage en PA.

### V.2 Résultats de l'essai Charpy

Comme nous avons déjà souligné dans le chapitre précédent, la graduation de la machine Charpy permet d'obtenir directement une valeur en joule, cette dernière on la converti en valeur de résistance au choc avec la formule suivante :

$$\text{Résistance au choc} = \text{énergie (j)} / \text{surface de rupture (mm}^2\text{)}$$

Avec : Surface de rupture :  $9 \times 6,5 = 58,5$  (mm<sup>2</sup>)

**Tableau V.3** : Résultats des essais Charpy des mélanges (PP/PA)

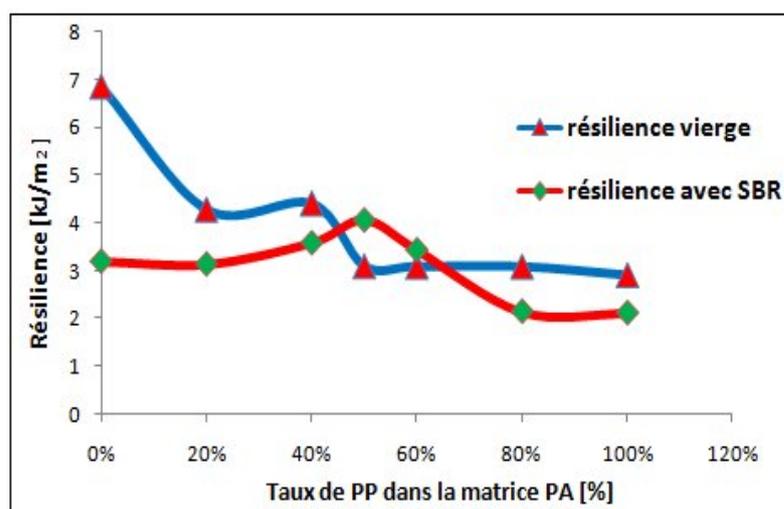
Mélange PP+PA	Énergie dissipée (j)	Résistance au choc (KJ /m <sup>2</sup> )
100%PP	0.17	2.9
(80%PP+20%PA)	0.18	3.08
(60%PP+40PA)	0.18	3.08
(50%PP+50%PA)	0.23	3.09
(40%PP+60%PA)	0.26	4.4
(20%PP+80%PA)	0.25	4.27
100% PA	0.04	0.68

## Chapitre V : Résultats et interprétations

**Tableau V.4:** Résultats des essais Charpy des mélanges ((PP/PA)+SBR)

Mélange (PP+PA) +SBR	Énergie dissipée	Résistance au choc (KJ /m <sup>2</sup> )
(100%PP) +SBR	0.12	2.05
(80%PP+20%PA) +SBR	0.13	2.22
(60%PP+40PA) +SBR	0.20	3.4
(50%PP+50%PA) +SBR	0.24	4.1
(40%PP+60%PA) +SBR	0.21	3.6
(20%PP+80%PA) +SBR	0.18	3.07
(100% PA) +SBR	0.19	3.25

Les résultats des essais de résilience ne sont guère concluant ni sur l'influence du taux de PP dans la matrice PA ni sur l'influence du compatibilisant sur les mélange, ceci est du certainement au mode d'élaboration des mélanges qui est l'injection qui n'a pas permis un bon mélangeage des différents constituants du mélange (Figure V.13).



**Figure V.13** Courbe de la résilience des mélanges PP/PA avec et sans compatibilisant en fonction du taux de PP dans la matrice PA.

### V.3 Résultats de micro dureté

Les tableaux suivants regroupent les résultats de micro dureté Vickers obtenus avec une charge de 25gf pendant 20s, pour les mélange (PP/PA) et ((PP/PA) + SBR).

**Tableau V.5** : Résultats de l'essai de micro dureté Vickers de type KNOOP pour les mélanges (PP/PA).

Mélanges	Duretés HK des déferrent essais	Duretés HK moyenne
100 % PP	17 - 22 - 24 - 25	22
80%PP+20%PA	27 - 24 - 22 - 29 - 28	26
60%PP+40%PA	21 - 16 - 24 - 18 - 17 - 27	20
50%PP+50%PA	19 - 13 - 19 - 16 - 19 - 16	17
40%PP+60%PA	15 - 14 - 17 - 15 - 16 - 14	15
20%PP+80%PA	13 - 12 - 14 - 14 - 12 - 13	13
100%PA	10 - 7 - 10 - 11 - 11	10

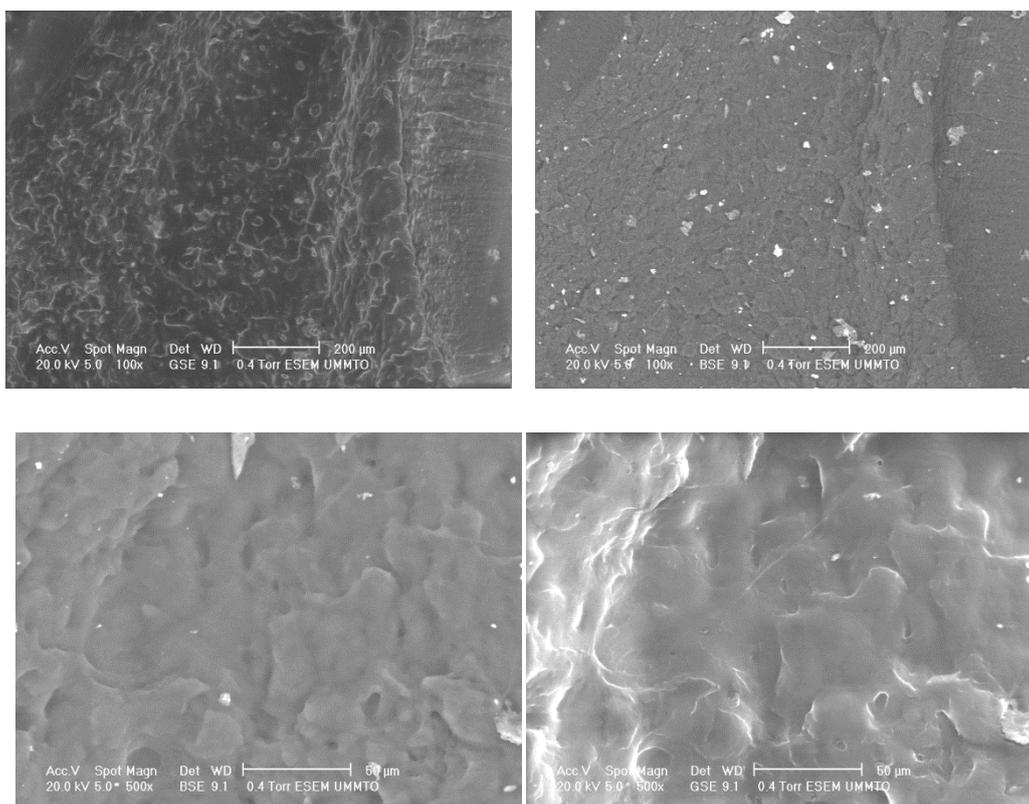
**Tableau V.6** : Résultats de l'essai de micro dureté Vickers de type KNOOP pour les mélanges ((PP/PA) + SBR).

Mélanges	Duretés HK du plastomère	Duretés HK de l'élastomère
(100 % PP) +SBR	29	19
(80%PP+20%PA) +SBR	22	20
(60%PP+40%PA) +SBR	12	13
(50%PP+50%PA) +SBR	15	14
(40%PP+60%PA) +SBR	17	12
(20%PP+80%PA) +SBR	13	10
(100%PA) +SBR	10	11

### V.4 Résultats de l'observation au microscope électronique à balayage

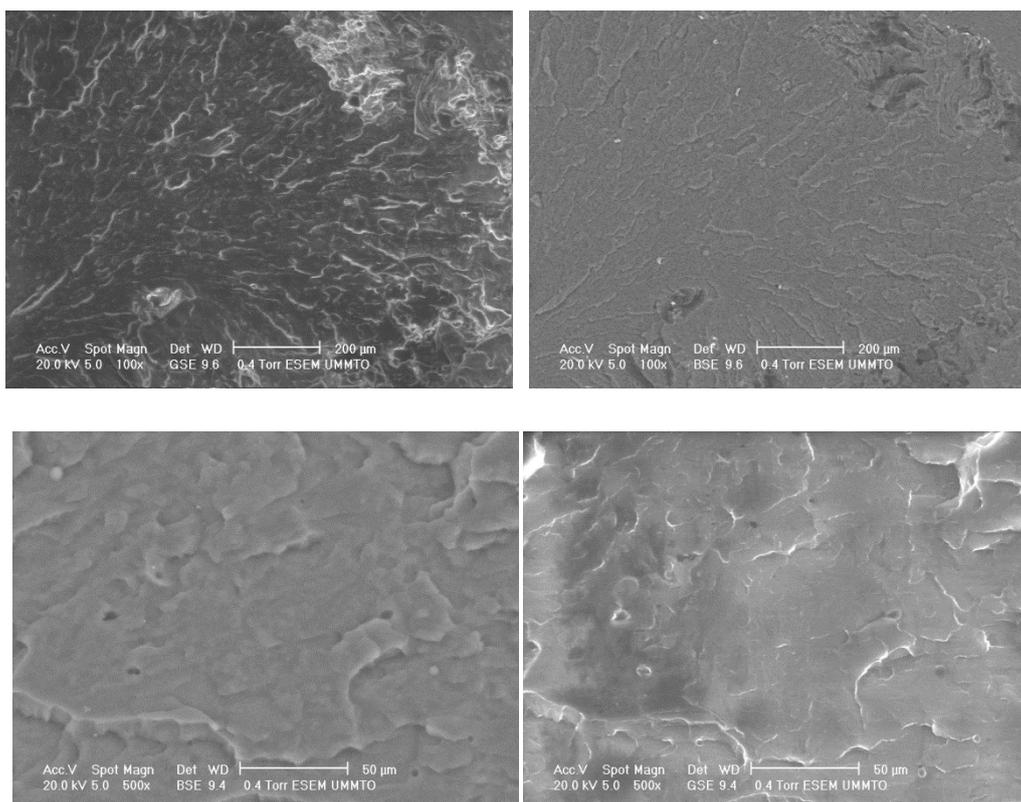
L'observation des faciès de rupture des différents mélanges au microscope électronique à balayage nous donne les différentes figures

La figure V.14 représente le faciès de rupture du mélange 100%PP , en analysant l'agrandissement à 50µm on remarque une homogénéité de la matrice PP.

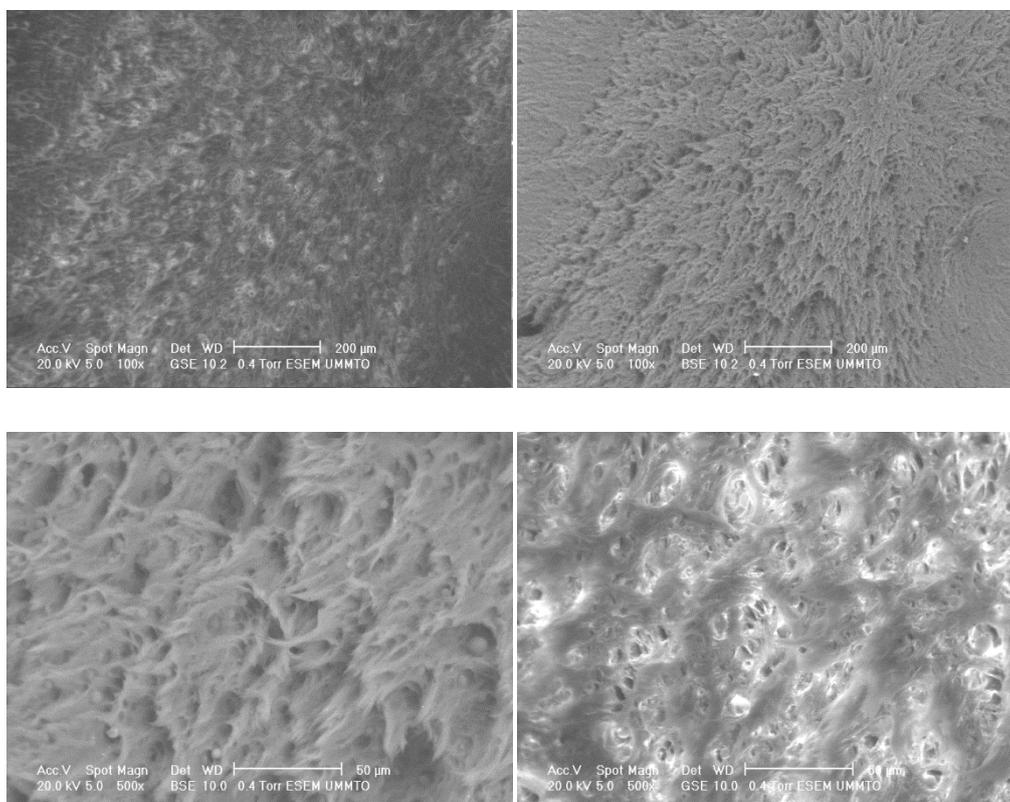


**Figure V.14 :** Observation au MEB des faciès de rupture du mélange 100%PP

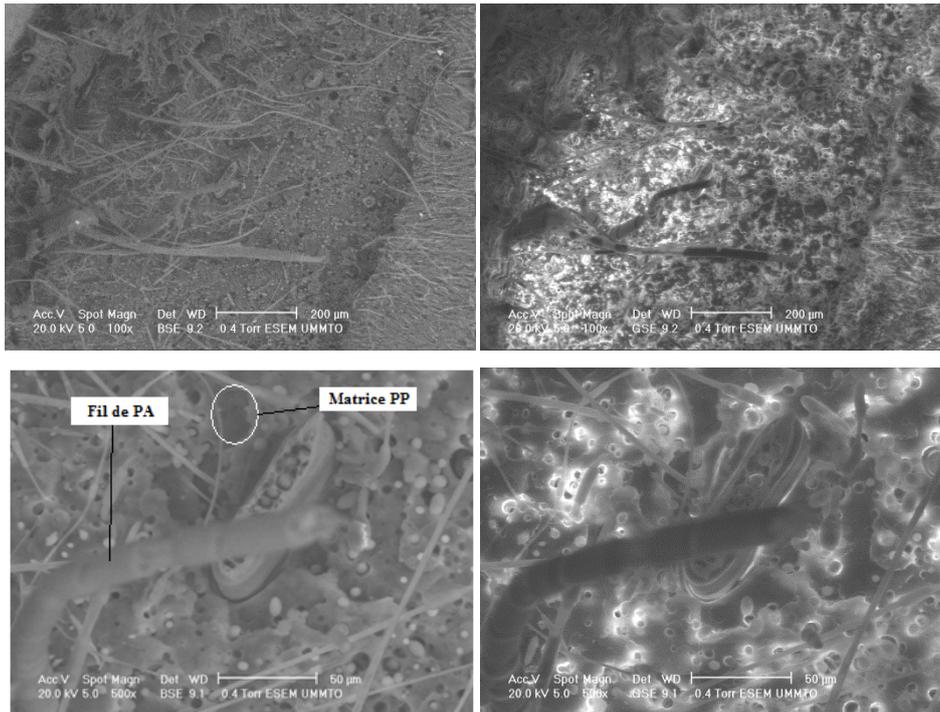
La figure V.15 représente le faciès de rupture du mélange 100%PP+SBR , en analysant l'agrandissement à 50µm on constate la fragmentation de la matrice due à l'incorporation de l'SBR dans la matrice PP, ce qui a dégradé les propriétés mécanique de ce dernier mis en évidence par l'essai de traction illustrée par la figure V.1.



**Figure V.15** : Observation au MEB des faciès de rupture du mélange 100%PP+10% de SBR

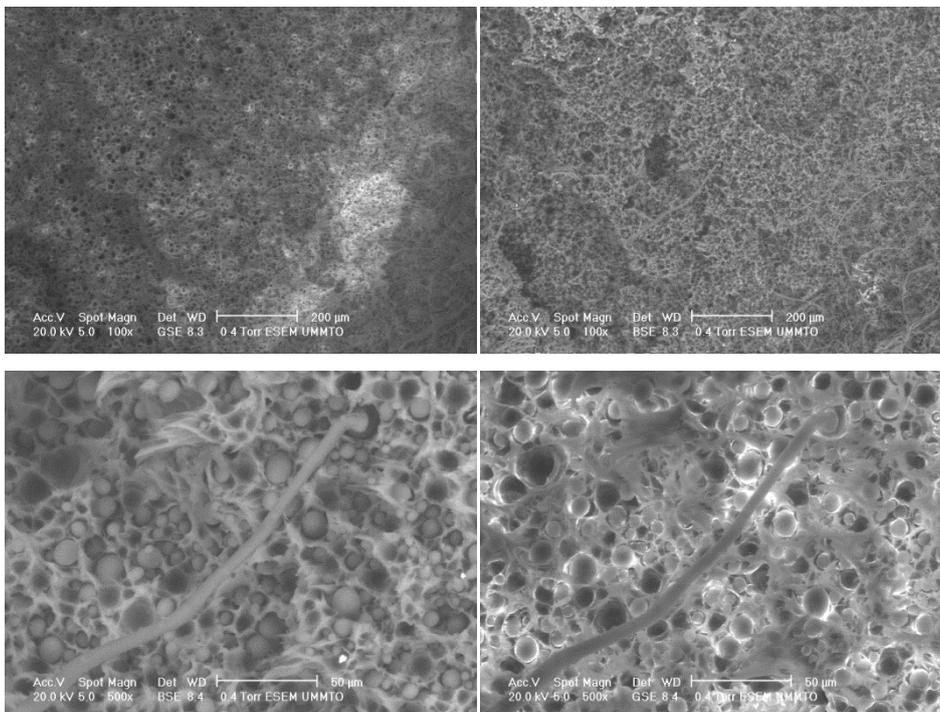


**Figure V.16** : Observation au MEB des faciès de rupture du mélange 100%PA



**Figure V.17 :** Observation au MEB des faciès de rupture du mélange 80%PP+20%PA

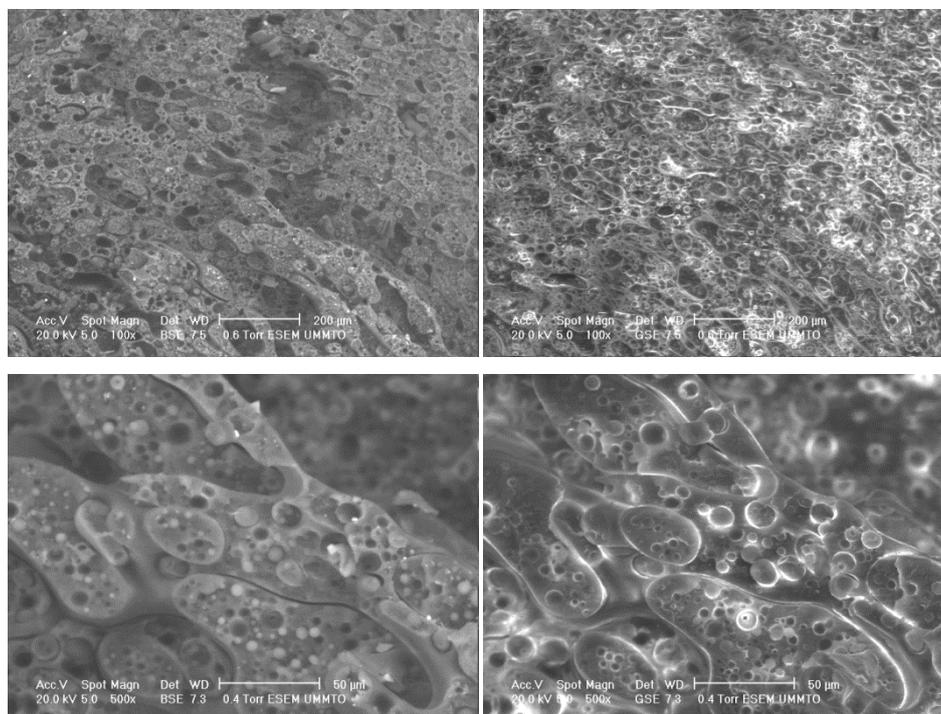
La figure V.17 représente le faciès de rupture du mélange 80%PP+20%PA sans SBR, en analysant l'agrandissement à 50µm nous observons clairement les fils de PA à l'intérieur de la matrice PP et on constate aussi l'hétérogénéité de la structure, ce qui reflète l'altération du comportement mécanique par rapport au PP vierge et au PA vierge.



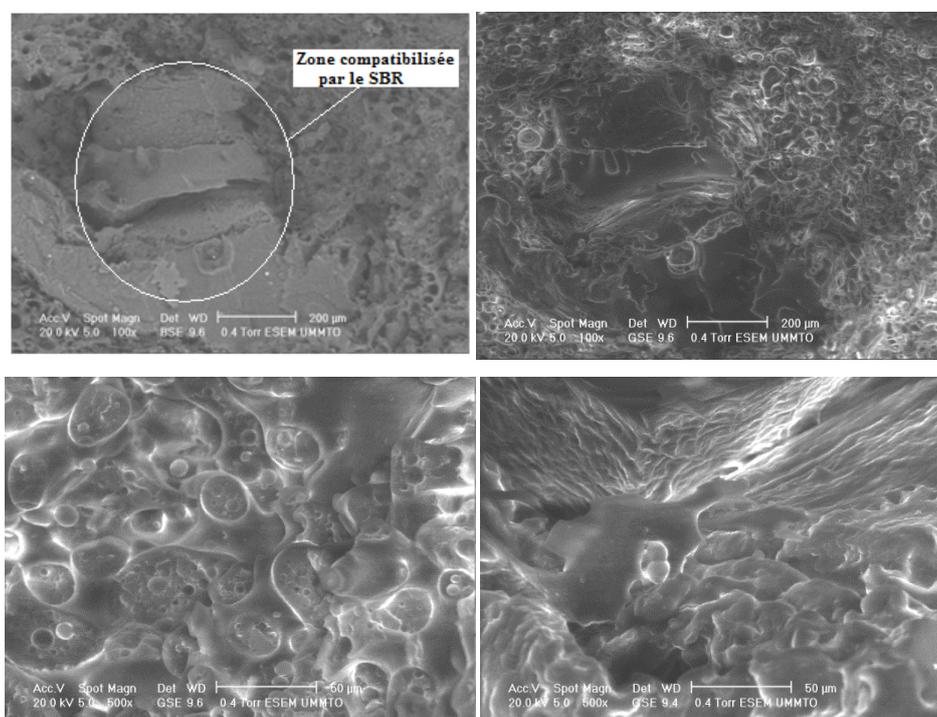
**Figure V.18 :** Observation au MEB des faciès de rupture du mélange 20%PP+80% PA

## Chapitre V : Résultats et interprétations

La figure V.18 représente le faciès de rupture du mélange 20%PP+80%PA sans SBR, en analysant l'agrandissement à 200 $\mu$ m nous observons clairement une structure poreuse hétérogène qui se traduit par un comportement mécanique fragile (figure V.7)



**Figure V.19 :** Observation au MEB des faciès de rupture du mélange 50%PP+50%PA



**Figure V.20 :** Observation au MEB des faciès de rupture du mélange 50%PP+50%PA+SBR

## Chapitre V : Résultats et interprétations

---

La figure V.19 représente le faciès de rupture du mélange 50%PP+50%PA sans SBR (sans compatibilisant), en analysant l'agrandissement à 50 $\mu$ m nous observons une distribution équivalente du PA et du PP.

La figure V.20 représente le faciès de rupture du mélange 50%PP+50%PA avec SBR (compatibilisant), en analysant l'agrandissement à 200 $\mu$ m nous observons des zones où le PP et le PA sont confondus, car compatibilisés par le SBR.

### **Conclusion**

Après élaboration des mélanges par injection, l'analyse des éprouvettes par les différentes méthodes de caractérisation nous n'avons constaté que le déficit des propriétés mécaniques des mélanges PP/PA comparativement au PP et au PA individuellement. Par contre l'ajout d'un élastomère en l'occurrence le SBR améliore considérablement quelques propriétés mécaniques telles que le module de Young, la limite élastique, la contrainte à la rupture ainsi que l'allongement à la rupture.

## Conclusion générale

Bien que les mélanges de polymères ne soient pas miscibles, de nombreuses études permettent de prédire avec plus ou moins de justesse leur comportement, tant au niveau de la morphologie, que de l'adhésion entre les phases. Ainsi, en jouant sur les caractéristiques des polymères et les conditions de mise en œuvre, il est possible d'obtenir différents matériaux faciles à caractériser par des mesures simples de propriétés mécaniques ou thermiques. Cependant, les propriétés finales dépendent majoritairement des propriétés des constituants de base des mélanges. De plus la stratégie de compatibilisation des mélanges binaires de polymères permet, grâce à des mécanismes connus et pouvant être caractérisés, une meilleure adhésion entre la phase continue (matrice) et la phase dispersée permettant d'améliorer les propriétés générales du matériau final. Le mélange de polymères est donc une stratégie ayant largement fait ses preuves. Que ce soit dans le but de créer un matériau avec une synergie des propriétés des constituants qui le composent, ou bien dans le but de diluer un matériau de haute performance avec un matériau à bas coût. Le mélange de polymères reste donc une solution à de nombreux problèmes.

Notre étude est basée sur le terme **compatibilisant**, car nous avons en un premier lieu, élaboré des mélanges PP/PA (par procédé d'injection) que nous avons analysé et caractérisé par différentes techniques, en deuxième lieu, nous avons élaboré les mêmes mélanges mais en leur incorporant 10% de SBR (compatibilisant choisi dans notre étude), l'analyse des différents résultats nous conduit à plusieurs constatations :

- Le déficit des propriétés mécaniques des mélanges PP/PA comparativement au PP et au PA individuellement.
- L'ajout d'un élastomère en l'occurrence le SBR améliore considérablement quelques propriétés mécaniques telles que le module de Young, la limite élastique, la contrainte à la rupture ainsi que l'allongement à la rupture.
- L'observation au MEB révèle une hétérogénéité des mélanges PP/PA, de la porosité dans sa structure, ce qui conduit à la détérioration de toutes les caractéristiques mécaniques de résistance et de ductilité.
- L'observation au MEB des mélanges compatibilisés par l'ajout de l'SBR révèle des zones de miscibilité totale des deux éléments (le PP et le PA), ce qui améliore considérablement le comportement mécanique de ces mélanges compatibilisés par rapport au même mélange non compatibilisés .

Les résultats obtenus par cette étude comparative des deux mélanges polymériques (compatibilisés et sans compatibilisés) sont appréciables, mais il reste tout au moins à dire que le procédé d'élaboration de ces éprouvettes qui est l'injection handicape ces résultats, car il ne permet pas un bon mélangeage des différents éléments, c'est pour cela que nous visons à améliorer nettement ces résultats, en adoptant un autre mode d'élaboration qui est l'extrusion, qui permet un très bon malaxage des différents polymères dont on veut élaborer un mélange.

## Références bibliographiques

- [1] : william D .Callister, Jr. science et génie des matériaux, john Wiley et Sons,Inc[ 2007] .
- [2] : Michel Dupeux : Aide-Mémoire science des matériaux.
- [3] : Jean - Paul Bailon , Jean – Marie Dorlot, : Des matériaux., ISBN 2-553-00770-1.
- [4] : Méchel Colombié et coll : Matériaux polymères DUNOD, Paris [2000] , ISBN 2100057855.
- [5] : Nizar MNIF : Elaboration et caractérisation de mélanges complexes à base de polypropylène en vue de son écoconception et de son recyclage dans les véhicules hors d'usage, Lyon (INSA)[2008].
- [6] : Matériaux polymère propriétés mécanique et physique (chapitre 5) p141.
- [7] : CERCLÉ Claire : Optimisation du phénomène d'émulsion dans les Mélanges amidon thermoplastique/polyéthylène, UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL [2009].
- [8] : Melle MAOU Samira : Etude des propriétés thermiques de mélanges à base de PVC et PVC- PEHD et les phénomènes de dégradation, UKMO [2012]
- [9] : DIDOUCHE AHMED : Elaboration et caractérisation des mélanges de polymères PP/PS, PP/PEHD, PP/PEBD Et application au recyclage, UMMTO [2010].

[10] : Mélanges de polymères à goutte composite application recyclage, pierre le corrole département de génie chimique, Ecole Polytechnique de Montréal, [2010].

[11] : Technique de l'ingénieur AM 3620.

[12] : N,Billon : Matériaux pour l'ingénieur, chapitre 17 ,comportement de polymères.