

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

**ETUDE DU COMPORTEMENT MECANIQUE DU PPH
APRES DU VIEILLISSEMENT**

Proposé par :

Mme. MOHELLEBI..F

Etudié par:

Mme. BENKACIMI Dalila

Promotion 2016

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, nous devons remercier « ALLAH » le tout puissant de nous avoir donné tout le courage et la santé pour achever ce travail.

Je tiens à remercier Madame MOHELLBI Fadila , pour m'avoir suivi durant ce travail dans le cadre de ce mémoire, pour ces conseils précieux, pour sa disponibilité et la compétence de son encadrement, qu'elle trouve ici mes reconnaissance et mes respects.

Un grand merci à Monsieur MOUHELLBI, pour tous les conseils ainsi que le personnel du laboratoire du SDM ET RDM.

Enfin je remercie ma familles et ma belle famille, mes amis pour leur soutien moral et leurs aides, ainsi que tous ce qui m avaient soutenu et aidé tout au long de ce travail.

Liste des tableaux :

Tableau I .1 : Les domaines d’application des polymères.	12
Tableau I. 2 : Caractéristiques du polypropylène	18
Tableau III. 1 Caractéristiques du polypropylène utilisé.....	37
Tableau III.2. Paramètres de la machine à injection.....	39
Tableau III .3 Durées du séjour des éprouvettes dans l’étuve.....	40
Tableau III.4: Procédé de fabrication en fonction IF	43
Tableau III.5 Dimensions des éprouvettes de traction	48
Tableau IV.1. Valeurs des indices de fluidité	54
Tableau IV.2. Valeurs de la résilience pour le PPH vieilli à l’air libre en fonction du temps de vieillissement.....	59
Tableau V.3. Valeurs de la résilience pour le PPH vieilli à l’eau de mer en fonction du temps de vieillissement	64
Tableau IV.4. Valeurs de la résilience pour le PPH vieilli à l’eau javel en fonction du temps de vieillissement	68

Figure : I. 1 : modèle schématique de la synthèse d'un polymère.....	1
Figure : I. 2 : Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire.....	5
Figure : I. 3 : Représentation schématique d'un polymère bidimensionnel ...	5
Figure : I. 4 : Représentation schématique d'un polymère Tridimensionnel..	6
Figure : I. 5. Représentation schématique d'un polymère thermoplastique...	7
Figure : I. 6. Thermoplastiques : exemples de procédés.....	14
Figure : I. 7. Thermodurcissables :exemples de procédés	15
Figure : I. 8 Machine d'injection	16
Figure : I. 9. Polypropylène isotactique.....	17
Figure :I.10: Représentation schématique d'un sphérolite dans le Polypropylène.....	19
Figure : I. 11 : Morphologies du polypropylène obtenues par un taux de refroidissement : 5T/min et de 1000 C/min.....	21
Figure : I. 12. Variation de la température de fusion en fonction du taux derefroidissement	22
Figure : II.1: Effet plastifiant des molécules d'eau sur un polymère ...	26
Figure :II.2 : Gonflement du polymère après pénétration de moléculesd'eau.....	26
Figure : II .3 Processus de coupure statistique des squelettes macromoléculaires.....	29
Figure : II. 4 : Représentation schématique des processus de réticulation dans un polymère initialement linéaire et dans un polymère initialem tridimensionnel.....	29

Figure : II. 5 Les principaux types de réactions conservant le squelette macromoléculaire....a.....	30
Figure III.1. le polypropylène à l'état granuleux.....	37
Figure III.2. Machine à injection et moule éprouvette.....	38
Figure III.3 Eprouvettes élaborées par injection	38
Figure III.4 Disposition des éprouvettes dans les différents bains pour le vieillissement.....	40
Figure III.5 Étuve utilisée pour le vieillissement du PP	41
Figure III.6 Procédés de fabrication en fonction IF.....	42
Figure III.7 : Principe de fonctionnement du plastomètre.....	43
Figure III.8 : Balance de pesé et le plastomère	44
Figure III.9 : Morceaux de PP découpés pour déterminer le MFI	45
Figure III.10 : Machine de traction IBERTEST.....	46
Figure III.11 ; Géométrie de l'éprouvette de traction	47
Figure.III. 12: éprouvette en polypropylène	48
Figure III.13: Éprouvette de résilience.....	49
Figure III.14. Dispositif Charpy	50
Figure III.15. L'empreinte laissée par le pénétrateur sur l'échantillon...	51
Figure III.16 : Duromètre ZWICK/ROELL.....	52
Figure III.17: Microscope Electronique à Balayage	53
Figure IV.1. Variation de l'indice de fluidité du PPH avec le vieillissement..	55
Figure IV.2. Courbes Contrainte-Déformation du PPH non vieilli.....	56
Figure IV.3. Courbes Contrainte-Déformation du PPH vieilli à l'air libre à différents temps	57

Figure IV.4. Superposition des Courbes contrainte déformation du PPH vieilli à l'air libre et du PPH non vieilli	57
Figure IV.5. Variations du module d'élasticité du PPH vieilli à l'air libre en fonction du temps.....	58
Figure IV.6. Variations de la contrainte maximale du PPH vieilli à l'air libre en fonction du temps.....	59
Figure IV.7. Variations de l'allongement à la rupture du PPH vieilli à l'air libre en fonction du temps	61
Figure IV.8. Variation de la résilience du PPH vieilli à l'air libre en fonction du temps.....	61
Figure IV.9. Superposition des Courbes contrainte déformation du PPH vieilli à l'eau de mer	61
Figure IV.10. Superposition des Courbes contrainte déformation du PPH vieilli à l'eau de mer et du PPH non vieilli	62
Figure IV.11. Variations du module d'élasticité du PPH vieilli à l'eau de mer en fonction du temps.....	63
Figure IV.12. Variations de la contrainte maximale du PPH vieilli à l'eau de mer en fonction du temps.....	64
Figure IV.13. Variations de l'allongement à la rupture du PPH vieilli à l'eau de mer en fonction du temps.....	64
Figure IV.14. Variation de la résilience du PPH vieilli à l'air libre en fonction du Temps.....	65
Figure IV.15. Superposition des Courbes contrainte déformation du PPH vieilli à l'eau javel	65
Figure IV.16. Courbes Contrainte-Déformation du PPH vieilli à différents Temps.....	66
Figure IV.17. Variations du module d'élasticité du PPH vieilli.....	66
à l'eau javel en fonction du temps	67
Figure IV.18. Variations de la contrainte maximale du PPH vieilli à l'eau Javel	

en fonction du temps.....	67
Figure IV.19. Variations de l'allongement à la rupture du PPH vieilli dans l'eau Javel en fonction du temps.....	68
Figure IV.20. Variation de la résilience du PPH vieilli à l'eau javel en fonction du temps.....	69
Figure IV.21. Variations du module d'élasticité du PPH vieilli dans les différents milieux.....	70
Figure IV.22. Variations de la contrainte maximale du PPH vieilli dans les différents milieux	71
Figure IV.23. Variations de la contrainte maximale du PPH vieilli dans les différents milieux.....	72
Figure IV.24. Variations de la résilience du PPH vieilli dans les différents milieux.....	72
Figure IV.25. Observation au MEB des faciès de rupture du PP.....	73

Introduction générale

Le développement économique et industriel de ces dernières décennies combiné au souci de préserver l'environnement entraîne l'utilisation de nouveaux matériaux qui doivent répondre à ces deux tendances. Grâce à leurs performances physiques chimiques et mécanique, les thermoplastiques trouvent un champ d'application de plus en plus important dans diverses industries, par exemple, dans le domaine de la construction, de l'automobile ou encore de l'aéronautique, l'emploi des matières plastiques est relativement récent par rapport à son utilisation quotidienne et domestique. Les propriétés des thermoplastiques sont très différentes de celles des matériaux structuraux traditionnels comme les métaux et leurs alliages. Cependant, l'augmentation progressive du coût de certaines matières premières qui commencent à se raréfier donne une grande importance à la prévention de la dégradation de ces structures. Dès lors, il est nécessaire que leurs caractéristiques et leur évolution selon leurs utilisation dans le temps soient connues afin d'assurer leur performance adéquate dans ces nouvelles applications.

Le polypropylène, sujet de notre étude, possède différents avantages qui le rendent attrayant par rapport aux autres polymères. En effet, il a une forte résistance aux chocs, une haute rigidité, ainsi qu'un faible coefficient de dilatation thermique. Avec une augmentation de sa croissance de production mondiale de 6 à 10 % par année. Le polypropylène est l'un des polymères le plus utilisés sur le marché. Mais tout au long de sa vie utile, le polypropylène subit des sollicitations thermiques, chimiques, physiques et mécaniques qui altèrent ses propriétés. La sollicitation mécanique de ce matériau, même à de faibles valeurs, peut entraîner une apparition soudaine de défauts et conduire à sa rupture, soit directement en conséquence de diverses sollicitations ou à cause des changements structuraux que subit le polypropylène en fonction du temps. C'est ainsi que la connaissance avec exactitude de l'influence de ces paramètres sur les propriétés du polypropylène est devenue un grand défi pour l'industrie de pointe pour utiliser ces matériaux de manière économique et de façon optimale dans le design des structures.

Le but de ce travail consiste à étudier l'influence du vieillissement thermique ainsi que l'effet du milieu du vieillissement sur les propriétés mécaniques du polypropylène homopolymère, sachant que son utilisation dans les tâches domestiques tel que récipient en contact avec différents milieux à différentes températures (baignoire d'eau chaude, cuvette pour savons vaisselle et eau de javel, ...).

Pour mener à bien notre travail, nous l'avons réparti comme suit :

Le premier chapitre sera consacré aux généralités sur les polymères pour donner une idée sur les matériaux polymères. Le phénomène de vieillissement des polymères en particulier le polypropylène, qui fera l'objet de cette étude, sera abordé dans le chapitre deux. Le troisième chapitre portera sur le matériel et les dispositifs expérimentaux utilisés pour la réalisation des éprouvettes et leurs caractérisations. Le chapitre quatre sera consacré aux résultats obtenus après caractérisation et à leur interprétations et on terminera notre travail par une conclusion générale.

I. Introduction :

Ce n'est que dans les années 1920 que la notion de macromolécule a commencé à être largement acceptée par la communauté scientifique. Herman Staudinger, professeur de chimie à l'Ecole polytechnique fédérale de Zurich entre 1912 et 1926, ensuite professeur à Fribourg-en-Brisgau et notamment Prix Nobel de chimie en 1953, en a été l'un des principaux artisans. [01,02].

Il a démontré que les matières polymères comme la cellulose, la soie et le caoutchouc étaient formées de longues chaînes moléculaires, qualifiées de macromolécules. Cette idée a ouvert la voie à une recherche plus systématique, tant chimique que physique, sur la synthèse, la structure et le comportement des polymères solides. [03].

I. 1. LES POLYMERES

I.1.1 Définition :

Le terme polymère (du grec polus qui signifie « nombreux, plusieurs » et mēros qui signifie « unité, partie »); qui sont typiquement regroupés tout matériau formés par la répétition d'un très grand nombre n de petites molécules de faible masse moléculaire appelées monomères qui liés entre eux par des liaisons primaires (liaisons covalentes) sachant que le monomère est une molécule de base (pouvant être par exemple non saturée ou cyclique ou encore comportant des fonctions réactives à ses extrémités). [4].

L'assemblage des monomères pour l'obtention de polymères (ou macromolécules) s'appelle la polymérisation. La réaction de polymérisation est également utilisée par les organismes vivants.

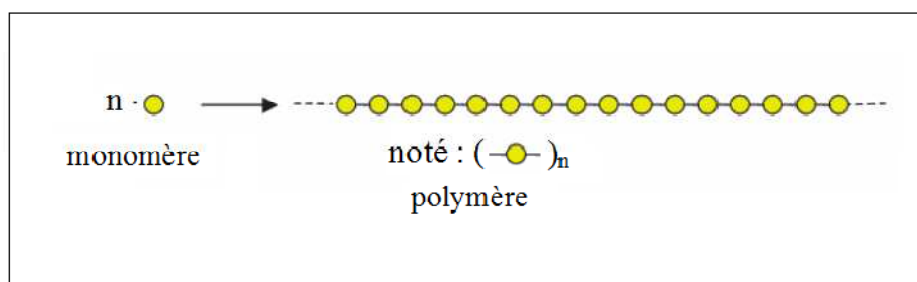


Figure.I.1 : modèle schématique de la synthèse d'un polymère. [04].

La lettre n est appelée « degré de polymérisation » ou « indice de polymérisation », pour des valeurs élevées de n ($n > 100$), on parle de macromolécules. La plupart des macromolécules synthétiques se présentent de façon semblable, sous forme de fils longs et souple. [01, 04,05].

Un polymère peut être caractérisé par son degré de polymérisation ou sa masse moléculaire. Le degré de polymérisation est le nombre total de monomères contenus dans une macromolécule. [06].

La polymérisation, qui désigne la réaction chimique de fabrication des macromolécules. Lorsque ce degré de polymérisation (DP) est inférieur à 30, on parle d'oligomère et lorsqu'il est supérieur à 30, c'est un polymère. [07]

Généralement, les polymères sont très utilisés dans les matières plastiques, les fibres, élastomères, peintures, adhésifs,...etc. [08].

I.1.2.Classification des polymères :

Il existe plusieurs modes de classification des polymères, ils peuvent être classés selon divers critères:

I.1.2. A. Selon leur nature chimique :

On distingue :

- **Polymères minéraux :**

Ils sont constitués soit de chaînes renfermant un seul corps simple: diamant, graphite, phosphore, soufre...Ou de chaînes renfermant plusieurs hétéroatomes: (silicates acides polyphosphoriques, chlorure de polyphosphonitrile). [09].

- **Polymères organiques :**

C'est la classe la plus riche comme : les polydiènes, les polyacryliques, les polyamides, les polyvinyles. [10].

- **Polymères mixtes :**

Doués de propriétés intéressantes dont une bonne résistance thermique ($\sim 300^{\circ}\text{C}$ – 350°C) comme les silicones. [11].

I.1. 2. B. Selon l'origine :

On distingue les polymères naturels, les polymères Artificiels et les polymères Synthétiques :

- **Les polymères naturels :**

Issus des règnes végétal, animal ou minéral leur économique et le rôle qu'ils jouent dans les mécanismes vitaux leur àassuré une place de premier choix depuis une trentaine d'années. [12].

Exemples :

- ❖ Les polysaccharides (cellulose, amidon...).
- ❖ Les protéines (la laine, la soie ...).
- ❖ Le caoutchouc naturel... [06, 08].

- **Les polymères artificiels : (dérivés des polymères naturels)**

Sont obtenue par modification chimique de polymères naturels de façon à transformercertaines de leurs propriétés.

Exemples :

- ❖ les esters cellulosiques (nitrocellulose, acétate de cellulose ...etc.).
- ❖ ébonite (caoutchouc fortement réticulé par le soufre). [06,08].
- ❖ Les polymères synthétiques :

Les molécules monomères qui permettent de les obtenir n'existent pas dans la nature.

Cependant, on peut remarquer que les structures réalisées par synthèse sont souvent prochesde celles des polymères naturels. [13]

I.1.2.C. Selon leur domaine d'application :

On regroupe les polymères en 3 grandes catégories :

- **Les polymères de grande diffusion :**

Encore appelés polymères de commodité, dont la production annuelle s'évalue par millions de tonnes, sont devenus d'un emploi quotidien pour tous. Le polyéthylène, le polystyrène, le poly (chlorure de vinyle) et quelques autres sont à classer dans cette catégorie d'une importance économique considérable. [14].

- **Les polymères techniques :**

Ont des caractéristique qui leur permettent de se substituer, de plus en plus aux matériaux traditionnels (métaux, céramiques...) pour nombreuses application ; les polyamides, les polyacétales...fond partie de cette famille. [15].

Les polymères spéciaux : Ou polymères de fonction Présentent généralement une propriété qui induit leur utilisation pour une application particulière. C'est dans cette catégorie que se trouvent les polymères conducteurs, photo actifs, thermostables, adhésifs, etc. [06].

I.1.2. D.Selon leur structure des chaines : (dimensionnalité)

Les polymères peuvent encore être classés en trois catégories :

- **Polymères linéaires ou monodimensionnels :**

Pour lesquels, chaque chaine macromoléculaire est constituée d'un nombre (éventuellement) élevé mais fini d'unités monomères ; de tels systèmes correspondent à la polymérisation de monomères bivalents et une macromolécule linéaire peut être très schématiquement représentée par un trait continu divisé en intervalles figurant chacun une unité monomère (Fig. I.2) chaines polymères est constitué de longueur variable, propriété désignée par le terme poly molécularité. [06].

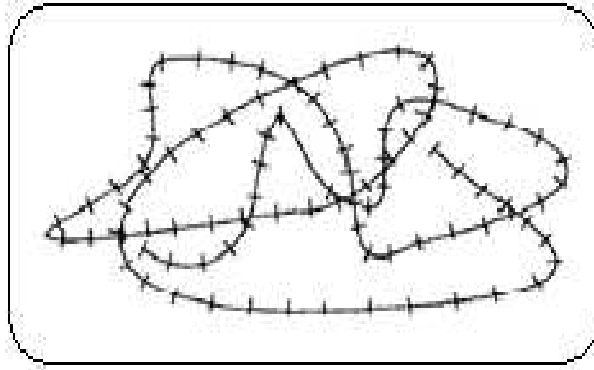


Figure.I.2 : Représentation de la chaine d'un polymère linéaire. [06]

- **Polymères bidimensionnels :**

Dont certains peuvent être produits par la nature (carbone graphite, kératine...) ; dans le domaine des polymères synthétiques ce sont encore des curiosités de laboratoire.ils se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels, d'épaisseur comparable à celle des molécules simples (Fig.I.3). [16].

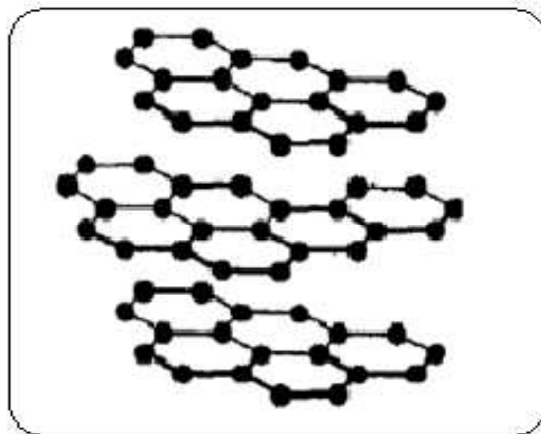


Figure.I.3 : Représentation schématique d'un polymère Bidimensionnel:
le carbone graphite. [16].

- **Polymères tridimensionnels :**

Qui résultent de la polymérisation de monomères dont la valence moyenne est supérieure à deux ou encore de la réticulation (formation d'un réseau tridimensionnels), par voie physique ou chimique, de polymères linéaires. [17].

Leur dimension moléculaire peut être considérée comme infini puisque toutes les unités monomères constituées d'un objet sont liées de façon covalente pour former une seule macromolécule.

Les liaisons se développent dans les trois dimensions et un élément de volume d'un tel peut être représenté sur la (figureI.4). [17].

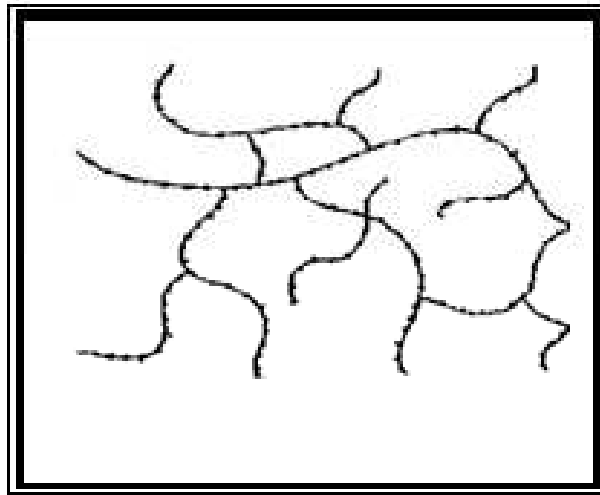


Figure I.4 : Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel. [17].

I.1.2. E. Selon leur comportement thermique :

Les propriétés des polymères permettent des usages très variés. On peut ainsi les regrouper dans quatre familles :

- Les thermoplastiques.
- Les thermodurcissables,
- Les élastomères,
- Les élastomères thermoplastiques.

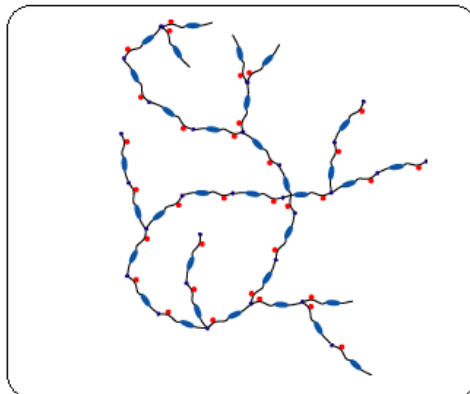
Tous ces polymères peuvent être des homopolymères ou des copolymères et peuvent être obtenus par polymérisation (polymérisation en chaîne ou polycondensation). Ils se différencient par l'architecture de leurs macromolécules (linéaire, ramifié ou réseau

tridimensionnel), par leur mise en œuvre plus ou moins aisée et par leur propriété d'élasticité. [18].

- **Les thermoplastiques :**

Un thermoplastique est un polymère linéaire ou ramifié pouvant être ramolli par chauffage et durci par refroidissement dans un intervalle de température spécifique. Ces polymères peuvent cristalliser thermoplastes amorphes ou thermoplastes semi-cristallins comme le polyéthylène (PE), le poly (chlorure de vinyle) (PVC) ou le polystyrène (PS) sont mis en forme par diverses techniques comme l'injection, l'injection-soufflage, l'extrusion ou le rotomoulage. (Voir Figure I.5).

Dans la majorité des cas, le polymère ayant la forme désirée récupère son état partiellement cristallin ou amorphe après refroidissement. [01,09].



FigureI.5 : Représentation schématique d'un polymère thermoplastique. [01, 09].

- **Les thermodurcissables :**

Un thermodurcissable est un produit (poudre à mouler solide ou résine liquide) transformé irréversiblement par polymérisation en un réseau tridimensionnel infusible et insoluble que l'on qualifie de thermodurcis.

Il est souvent d'usage, dans l'industrie, d'employer abusivement le terme thermodurcissable pour désigner à la fois le système réactif initial, soluble et fusible et le produit final et infusible.

Le réactif initial peut être composé d'un monomère ou d'un mélange de monomères (résines aminoplastes et phénoplastes, silicone,...) ou plus fréquemment d'un mélange de polymère linéaire de faible masse molaire et de monomère (résine époxy, résines polyesters insaturés,...). [01, 09].

Dans tous les cas, la réticulation s'effectue sous l'action de la chaleur et / ou de catalyseurs. Ces polymères amorphes ont une température de transition vitreuse élevée (80 °C à + de 150 °C) mais, du fait de la réticulation, ne présentent pas d'état caoutchoutique ni d'état liquide.

La mise en œuvre des thermodurcissables est donc moins aisée que celle des thermoplastiques car il faut impérativement effectuer la mise en forme en même temps que la réaction chimique de réticulation. Cependant, les thermodurcissables présentent une résistance mécanique, chimique et thermique plus élevées que les thermoplastiques. [19].

- **les élastomères :**

Un élastomère est un polymère linéaire ou ramifiée transformé par vulcanisation en un réseau tridimensionnel faiblement réticulé infusible et insoluble.

Les élastomères se différencient des thermodurcissables par leur propriété d'élasticité caoutchoutique, c'est-à-dire la capacité à subir de très grandes déformations réversibles sous l'action de contraintes mécaniques.

Ils peuvent atteindre de très grandes allongements (jusqu'à 500%) tout en étant capables de retrouver leur géométrie initiale en restituant au milieu l'énergie qui leur a été fournie lors de la déformation. [20].

- **les élastomères thermoplastiques :**

Un élastomère thermoplastique est un polymère linéaire ou ramifié présentant les propriétés d'élasticité caoutchoutique d'un élastomère et de facilité de mise en œuvre d'un thermoplastique.

Les élastomères thermoplastiques sont le souvent des copolymères à blocs (ou des mélanges d'homopolymères et /ou copolymère) dont la structure à l'état solide résulte toujours de l'association d'au moins deux phases distinctes non miscibles :

Une phase souple (température de transition vitreuse comprise entre 90 °C et 40 °C) associée à une phase rigide (température de transition vitreuse ou température de fusion supérieure à 90 °C).

C'est donc un matériau multiphasé ou la phase rigide est dispersée dans la phase souple. [21].

I.1.2. f. Selon les usages technologiques :

On peut distinguer :

- Les fibres synthétiques (nylon, tergal) ou naturelles (coton, soie).
- Les plastiques : ce sont les plastiques au sens large, regroupant les thermodurcissables et les thermoplastiques.
- Elastomères : Doués de propriétés élastiques et / ou caoutchoutiques.
- Caoutchoucs synthétiques : polymères du butadiène de l'isoprène chloroprène.
- Caoutchoucs naturels. [21].

I.1.2. G.Selon l'importance économique :

Pour les polymères, comme pour tous produits industriels, il existe une corrélation entre le tonnage et le prix, ceci permet de distinguer trois grandes catégories de polymères commerciaux :

- Les polymères de grande diffusion : dont le volume des ventes et de production est élevé et dont le prix est faible. Comme : PE, PP, PS, PVC.
- Les polymères à hautes performances : dont le volume des ventes est le plus faible et les prix les plus élevés.
- Les polymères techniques : dont le volume et le prix sont intermédiaires entre les deux catégories précédentes, comme : polyamides, Polyéthylène. [08].
-

I.1.3. Propriétés des polymères :

Les propriétés des matériaux polymères sont beaucoup plus sensibles que celles des métaux aux influences extérieures telles que la température, la dureté, l'intensité de la contrainte appliquée, les radiations UV et les agents chimiques.

Les caractéristiques de résistance peuvent différer seulement d'un ordre de grandeur. Hormis les paramètres spécifiques ou matériaux (masse molaire, taux de ramification, mobilité des chaînes, taux de réticulation,...), et les conditions extérieures (humidité, agents chimiques, température, vitesse de sollicitation, type et intensité des contraintes appliquées). [22].

I.1.3. A. Propriétés physiques des polymères :

Avant tout, rappelons qu'il existe une grande variété de matières plastiques, tout comme il existe un grand nombre d'alliages métalliques, une des caractéristiques physiques générales des polymères est :

o La masse volumique :

La masse volumique des matières plastiques est peu élevée. La légèreté des polymères est sans aucun doute une des qualités qui a le plus largement contribué à leur diffusion.

En ce qui concerne le rapport (résistance à la traction / masse volumique), certains polymères sont en fait supérieurs bien à des matériaux métalliques.

La faible masse volumique des plastiques est due au faible poids atomique des principaux atomes de leurs chaînes (principalement l'hydrogène et le carbone). [23].

I.1.3. B. Propriétés thermiques :

o La température :

La température de transition vitreuse "Tg" et la température de fusion "Tf" sont les deux températures fondamentales nécessaires dans l'étude des matériaux polymères.

La température de transition vitreuse est partiellement importante pour les polymères amorphes, notamment les thermoplastiques amorphes, pour lesquels, il n'existe aucune force de cohésion importante autre que l'enchevêtrement. [24].

Les températures caractéristiques d'un seul et même matériau peuvent alors être classées de la façon suivante :

Température de transition vitreuse < Température de cristallisation < Température de fusion < Température de décomposition thermique. [24].

Selon la température à laquelle il est soumis, un matériau polymère peut présenter des comportements mécaniques différents. Ceci peut se produire pour les thermoplastiques semi cristallins dans un domaine même étroit de la température. [24].

I.1.4.Applications des polymères :

Les polymères constituent une des principales révolutions techniques du XXème siècle .ceux-ci sont utilisés pour un nombre extraordinaires d'applications à tous les échelons de la vie. (Voir Tableau I.1). [25].

Tableau I.1: Les domaines d'application des polymères.

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

I.1.5 transformation des polymères :

Le but de la transformation est, dans des conditions techniques, économiques et écologiques satisfaisantes, de :

- Donner la forme et l'aspect voulus au polymère pour obtenir la pièce ou le demi produit à fabriquer ;

- formes et aspects jusqu'à la mise en service (et après) ;
- Amener les propriétés physiques, mécaniques, sensorielles au stade voulu.

Les polymères de départ peuvent avoir :

- Des formes physiques très variées, depuis des liquides fluides jusqu'à des solides de grandes dimensions ;
- Des états chimiques différents :

Monomères, oligomères, polymères thermoplastiques ou thermodurcissables. Dans ce dernier cas le durcissement ou la réticulation constitue une étape supplémentaire intervenant obligatoirement lorsque la mise en forme est effective. Certains polymères utilisés couramment à l'état thermoplastique peuvent être éventuellement réticulés, comme le polyéthylène, ce qui améliore ses propriétés mécaniques et chimiques. D'autres familles de polymères telles que les polyuréthanes existent sous des formes thermodurcissables, la plus courante dans ce cas, et sous la forme thermoplastique, TPU. Les procédés de transformation et les caractéristiques finales sont alors différents.

La transformation peut également incorporer des matériaux étrangers :

- Autre matière plastique: co-moulage, surmoulage ;
- Inserts, feuilles de contrecollage ;
- Renforts et mousses pour les composites.

Le procédé doit alors respecter des matériaux d'apport aussi divers que :

- D'autres plastiques et élastomères ;
- Des métaux ;
- Des papiers et cartons ;
- Des textiles ;
- Du verre ;

- Des matériaux naturels comme le bois ou le cuir...

Suivant les cas, on sera amené à choisir entre un certain nombre de procédés, toutes les méthodes ne pouvant pas s'appliquer à un cas déterminé.

Les (figures I.6 et I.7) présentent un certain nombre de solutions sans prétention d'exhaustivité.

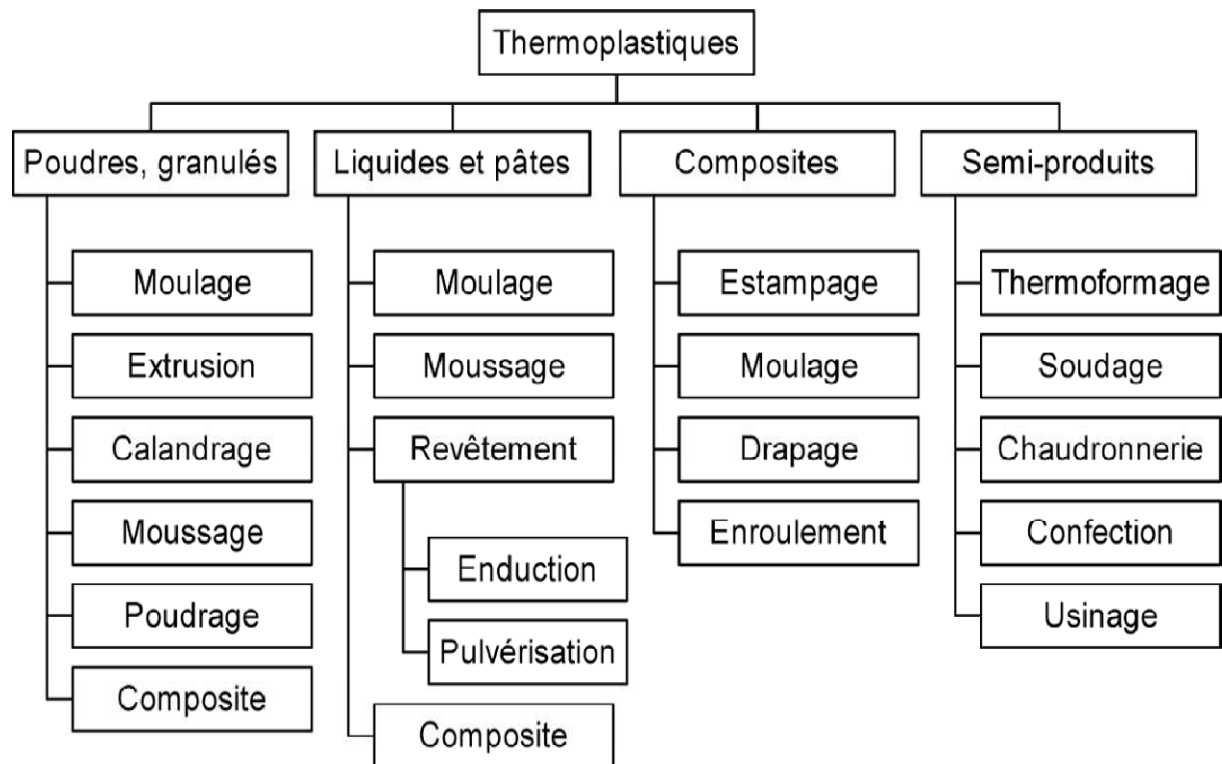
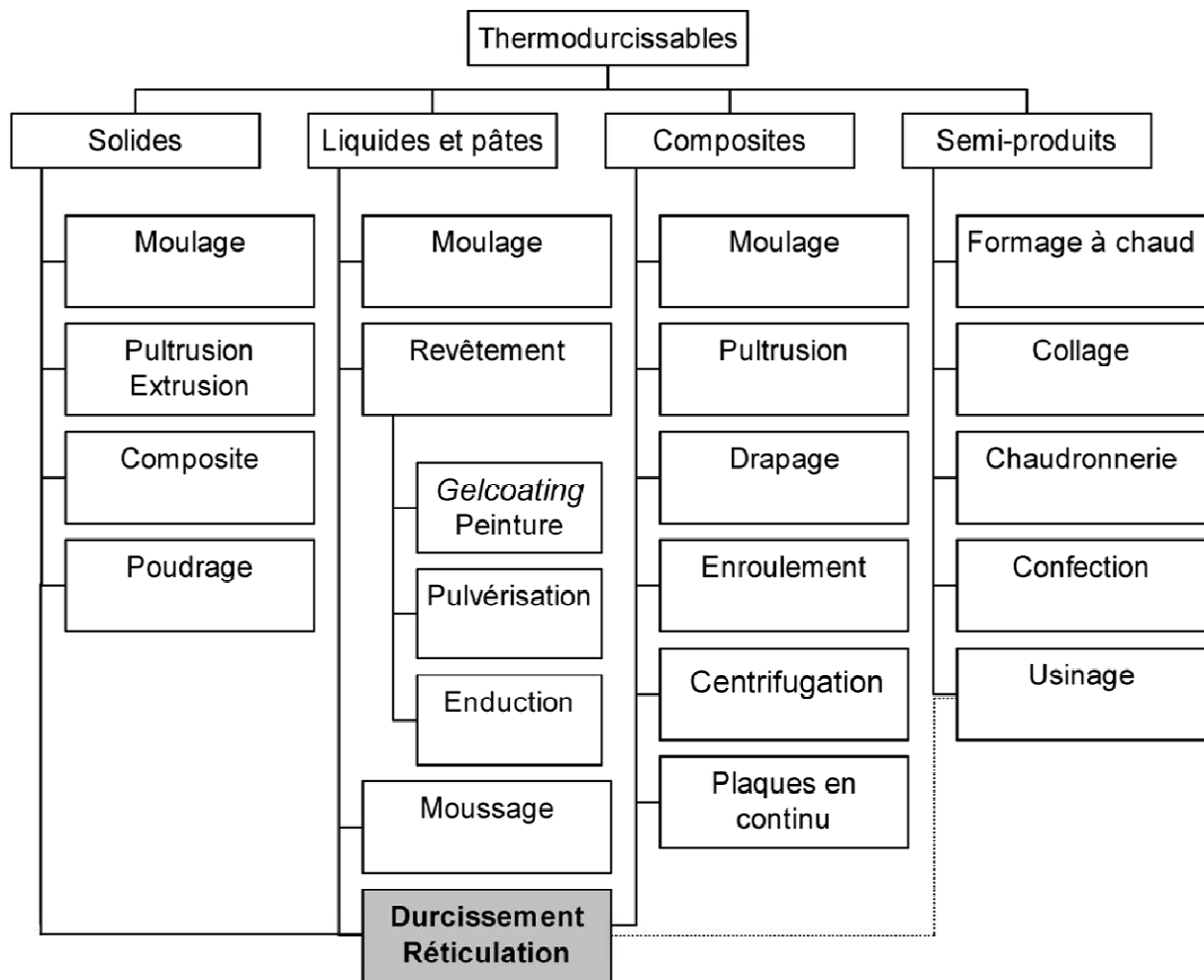


Figure I.6. Thermoplastiques : exemples de procédés [25]



FigureI.7. Thermodurcissables : exemples de procédés [25].

- **Principe de l'injection des thermoplastiques:**

Le procédé d'injection sous haute pression des résines thermoplastiques est important : il intéresse en valeur, plus de 40% de l'industrie de transformation des matières plastiques. Les presses d'injection représentent 60% du parc-machine des transformateurs. L'injection permet de fabriquer des pièces de géométrie complexe en grande série, suivant un principe simple de fonctionnement. En effet, le polymère utilisé est chauffé afin de lui donner la consistance d'un liquide visqueux. Ce liquide est ensuite injecté dans un moule, réalisé en plusieurs parties. Le polymère se refroidit jusqu'à l'état solide à la suite de quoi la pièce est extraite après ouverture de

l'outillage. Une nouvelle injection est réalisée quand l'outillage est à nouveau fermé. Une machine d'injection présente toujours l'allure qui suit (figure I. 8)

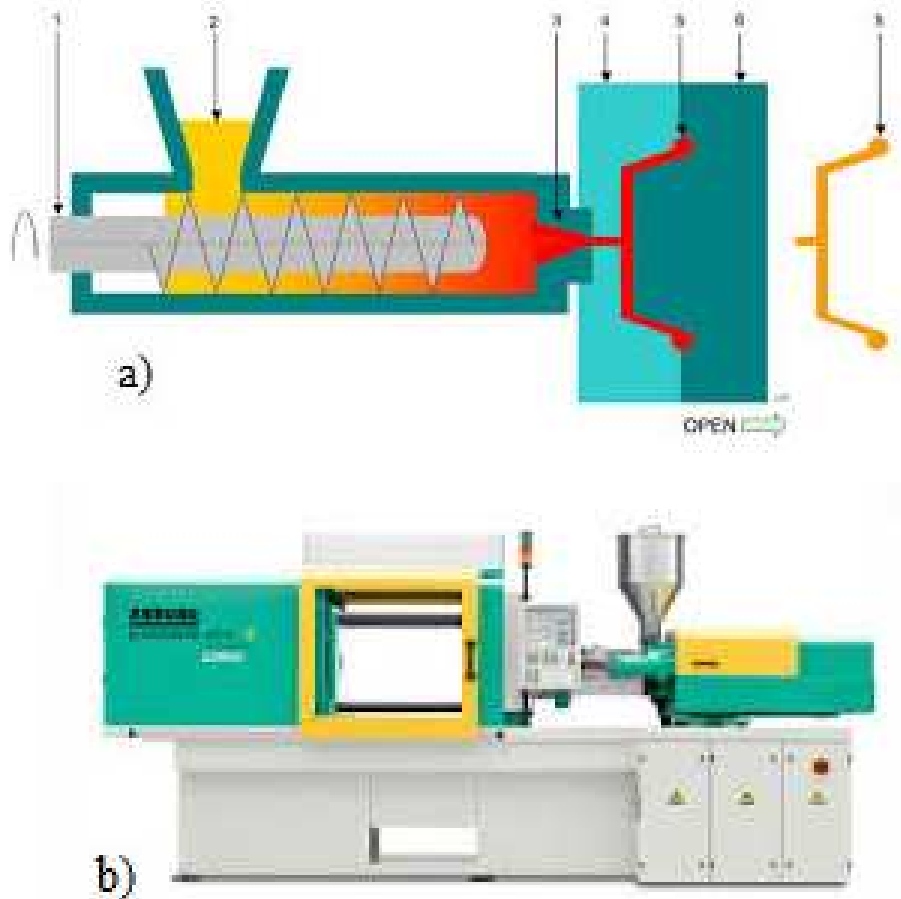


Figure I.8 : Machine d'injection (a) schéma de la machine, b) photo d'une machine d'injection)

I. 2. Définitions du polypropylène :

Le Polypropylène (souvent dénommé «polypro» - PP) est la deuxième matière plastique la plus utilisée sur terre avec plus de 45 millions de tonnes en 2007. [26]

Elle est essentiellement utilisée dans l'emballage, mais également dans des pièces automobiles et des accessoires de la vie de tous les jours. Il existe différents types de PP, homopolymère (plus rigide) ou copolymère (plus résistant au choc) . Il fait partie de la famille des thermoplastiques. Cette famille de polymère est constituée de macromolécules organiques reliées entre elles par des liaisons faibles de type liaison de Van der Waals. Ainsi, les thermoplastiques qui sont solides à température ambiante

se ramollissent à des températures élevées pour atteindre un état plastique dans lequel ils se déforment assez facilement.

Le polypropylène provient de la polymérisation du monomère propylène. Le mode de synthèse le plus répandu actuellement est le procédé de catalyse hétérogène Ziegler Natta qui conduit à l'obtention de polypropylène isotactique (voir figure I.9)

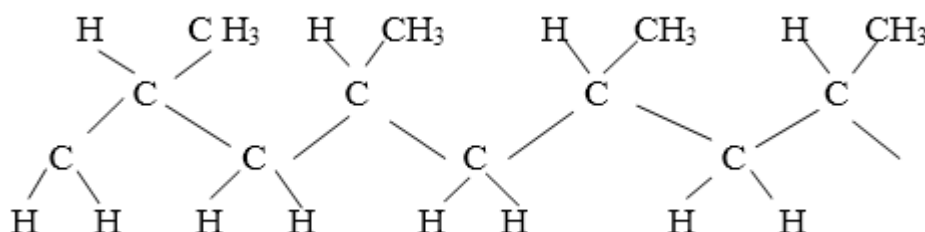


Figure I.9 Polypropylène isotactique.

D'autres modes de synthèse permettent l'obtention de conformations atactiques (position aléatoire du groupement méthyle) ou syndiotactiques (position alternée du groupement méthyle).

Le polypropylène isotactique est le plus répandu car sa stéréorégularité confère au polymère une haute cristallinité et par conséquent de bonnes propriétés mécaniques. Le polypropylène peut cristalliser selon trois phases : principalement la phase monoclinique

(a), la phase hexagonale ($\sim$) et la phase triclinique (γ). Les grades de polypropylène commercialisés cristallisent majoritairement dans la phase a, avec exceptionnellement la présence d'une faible quantité de la phase hexagonale $\sim$.

Le polypropylène se caractérise par plusieurs propriétés intéressantes comme une faible densité (0.9 g/cm^3), une relative stabilité thermique et une bonne résistance à la dégradation grâce auxquelles le large champ de ses applications industrielles en fait un des polymères le plus utilisé (voir tableau I.1). Ses propriétés sont déterminées par sa structure mais sa masse moléculaire joue également un rôle important. En effet, plus la masse moléculaire est grande, plus les chaînes moléculaires sont longues, donc plus elles présentent des difficultés à s'arranger parallèlement les unes aux autres, ce qui influence la structure du polypropylène.[27]

Tableau I.2 : Caractéristiques du polypropylène [27]

Propriétés	polypropylène
Masse volumique (g/cm ³)	0.9
Contrainte à la rupture (MPa)	30-35
Température de fléchissement sous charge(°C)	50-60
Température de fusion(°C)	160

L'utilisation d'un polymère dépend en partie de l'habilité de sa structure à rester inchangée le plus longtemps possible. Le vieillissement du polypropylène se manifeste par une variation lente de ses propriétés. Elle est causée par différents mécanismes qui se produisent dans sa structure et qui entraînent en général sa fragilisation. Il existe plusieurs types de vieillissement, mais les plus importants (les plus étudiés) pour le polypropylène sont le vieillissement physique et le vieillissement chimique. Le vieillissement physique est lié uniquement à des causes internes au matériau et le vieillissement chimique est dû à l'influence de son environnement. Plusieurs techniques complémentaires permettent de caractériser les modifications structurales dues au processus de vieillissement. De ces techniques, les plus importantes sont la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), les mesures diélectriques, l'analyse dynamique thermomécaniques (DMTA) et les tests mécaniques standards (traction, impact, flexion, compression). Dans notre étude, nous allons utiliser principalement le test de traction et résilience pour caractériser l'effet du vieillissement physique et chimique sur la structure et les propriétés mécaniques du polypropylène.

1.2. La structure du polypropylène

a. La structure semi cristalline :

La quasi-totalité du volume du polypropylène est constitué d'une partie cristalline. Lors de sa mise en œuvre, il passe par un état fluide caractérisé par une température de fusion T_m . Pendant son refroidissement, les chaînes moléculaires adoptent une conformation régulière en zigzag plan ou hélice, et s'empilent de façon ordonnée et compacte: le polypropylène se cristallise. Les chaînes ainsi disposées forment des

lamelles cristallines. L'épaisseur d'une lamelle est de quelques dizaines de motifs monomères, de l'ordre d'une centaine d'Angströms, ce qui est inférieur à la longueur d'une macromolécule (1000 à 100000 Å). Par conséquent, une même chaîne macromoléculaire peut être incluse dans plusieurs domaines cristallins et amorphes. Cette chaîne macromoléculaire peut également être ainsi repliée sur elle-même dans une même cristallite. D'un point de vue local, un polymère semi cristallin peut être décrit comme une alternance de lamelles cristallines et de zones amorphes. Les lamelles cristallines sont connectées à travers la phase amorphe par des fragments de molécules [28] (voir figure 10). À une échelle supérieure, de l'ordre de quelques microns à quelques millimètres, l'arrangement particulier des lamelles cristallines orientées radialement par rapport au centre de germination forme des sphérolites.

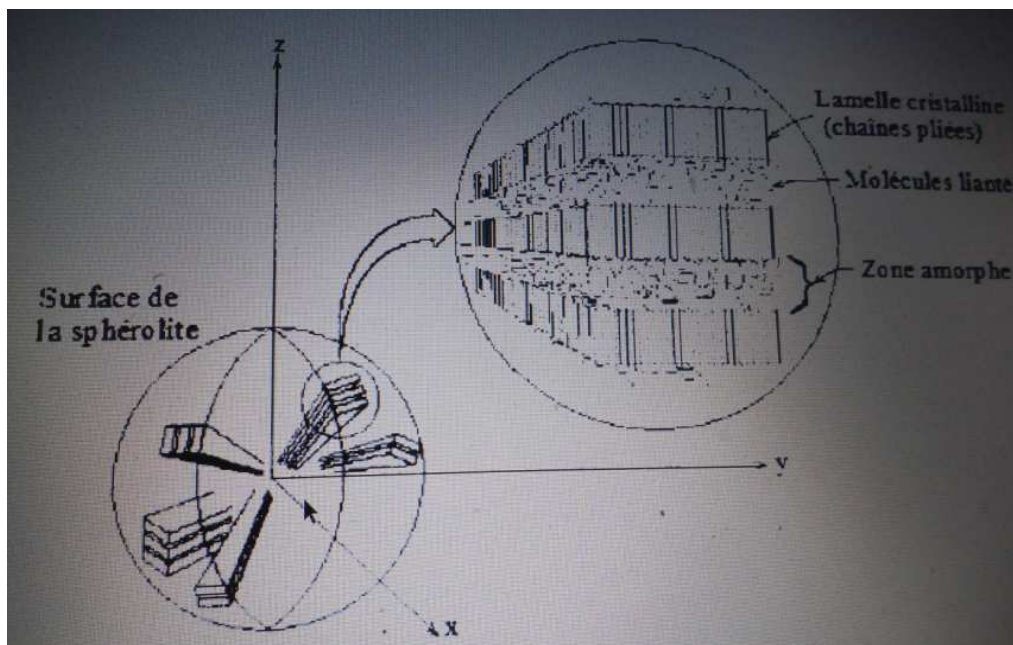


Figure I.10 : Représentation schématique d'un sphérolite dans le polypropylène.

Les sphérolites sont obtenus lors de la cristallisation du polypropylène lorsque les conditions favorables sont réunies. Les conditions sont [29]:

1. Une symétrie des chaînes par rapport à leur axe, donc une structure moléculaire simple (cas du polyéthylène linéaire);
2. Une régularité de la structure des chaînes, donc une grande régularité stérique (cas du polypropylène isotactique);

3. Une absence de ramification importante ou de réticulation;
4. Une présence de liaisons secondaires (liaisons de Van der Waals ou ponts hydrogène) entre les chaînes.

La cristallisation du polypropylène est gouvernée par d'une part le taux de refroidissement et d'autre part, par l'équilibre thermodynamique existant dans le système. Dans le cas de l'équilibre thermodynamique, l'énergie libre de Gibbs reliée à l'enthalpie H et à l'entropie S de l'échantillon décrit la cristallisation du système [30].

$$G=H-TS \dots\dots\dots (1.1)$$

Le système est en équilibre lorsque l'énergie libre G est minimale. Ainsi, en dessous de la température de fusion T_m , la cristallisation se produit lorsque la réduction de l'enthalpie $\sim H_m$ est plus grande que le produit de la température de fusion par le changement d'entropie ($T_m \sim S_m$).

La cristallisation est aussi contrôlée par le taux de refroidissement. La formation des cristaux est en effet liée à la vitesse de refroidissement du polypropylène. Plus ce taux est faible, plus la structure cristalline est dense. Cette théorie cinétique est développée par Avrami-Evans [29]. Le taux des cristaux X_c est une fonction de la vitesse de refroidissement. Ce taux est décrit sous la forme :

$$X_c(t) = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (1.2)$$

où K une constante caractéristique du polymère, t le temps de croissance des cristaux et n l'exposant d'Avrami. L'exposant n dépend du type de nucléation et de la géométrie de la croissance cristalline. Il peut représenter aussi l'habilité de l'échantillon à se cristalliser [30].

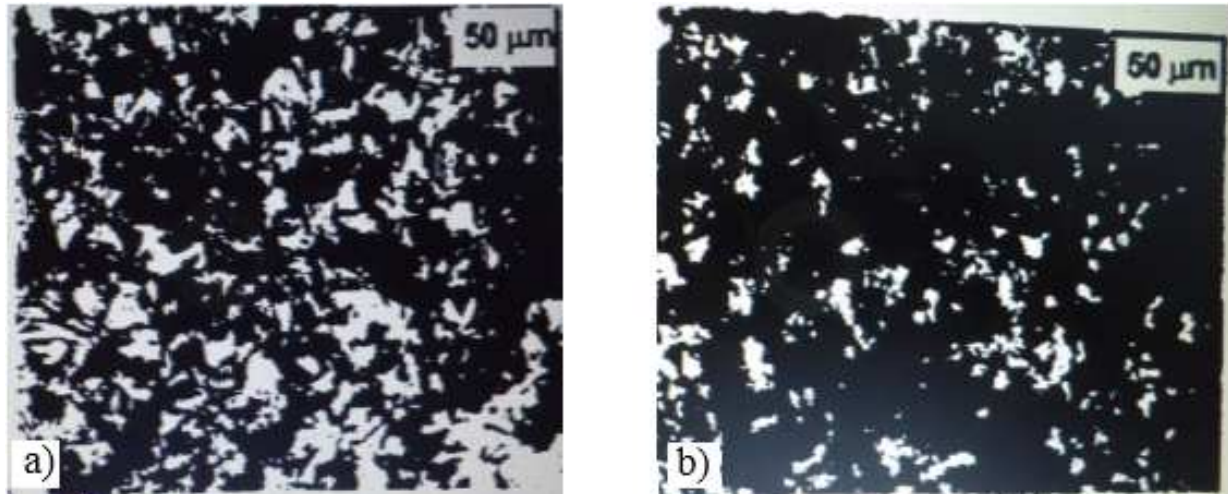


Figure I.11 : Morphologies du polypropylène obtenues par un taux de refroidissement de
a) 5T/min et b) de 1000 C/min [31]

La figure I.11 : présente deux morphologies du polypropylène obtenu avec deux taux de refroidissement différents

Les parties blanches représentent les cristaux et la partie noire représente les zones amorphes. Ces figures illustrent donc que les cristaux sont plus compacts dans le cas d'un refroidissement lent ce qui entraîne un plus haut taux de cristallinité [9]. Cette augmentation de la cristallinité se traduit par une température de fusion plus élevée comme 1 'illustre la figure 11. Il y a un décalage de la température de fusion vers les plus hautes températures lorsque la cristallinité augmente.

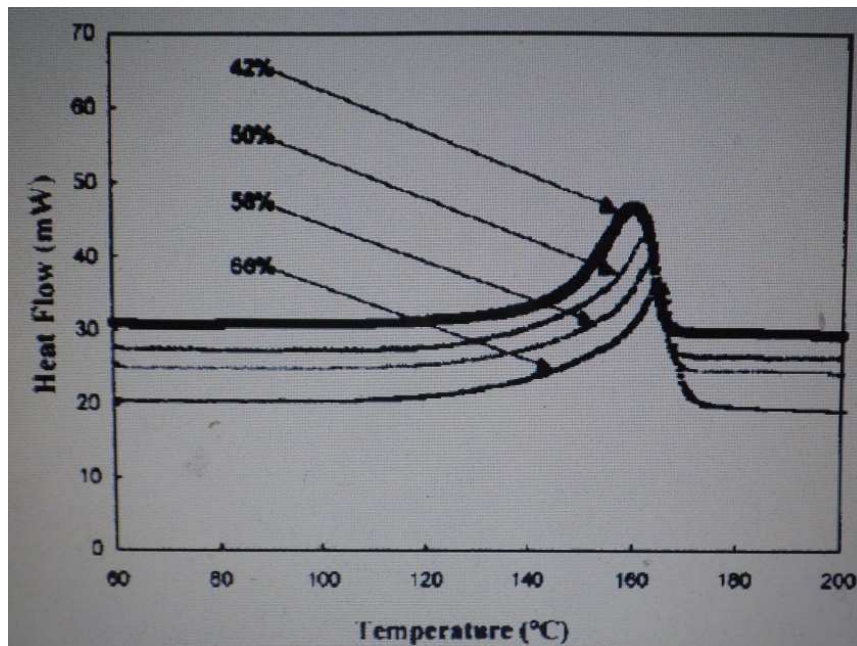


Figure I.12. Variation de la température de fusion en fonction du taux de refroidissement [32]

b. La structure amorphe

Le polypropylène est constitué également d'une zone amorphe qui est caractérisée par l'absence d'ordre à grande distance. Dans cette zone, les macromolécules peuvent former des zones d'enchevêtrement physique. La longueur des segments entre ces enchevêtrements est assez grande pour que les segments se comportent comme des chaînes individuelles. La présence de volume libre dans cette zone détermine la mobilité des macromolécules et l'aptitude du polymère à changer de conformation. Ainsi, seule la fraction amorphe est affectée par le vieillissement physique.

Conclusion

Ce chapitre est une étude bibliographique portée sur les matériaux polymérique, nous avons donné la définition du mot polymère, la classification, les mode de transformation des polymères. Nous nous somme intéressé en particulier au polypropylène, polymère thermoplastique sujet de notre étude.

II. Introduction :

Le vieillissement correspond à une évolution lente et irréversible d'une ou de plusieurs propriétés du matériau à partir d'un point de référence, généralement pris dès la fin du cycle de fabrication. Cette évolution peut résulter de modifications de la structure des macromolécules qui assurent leur cohésion mécanique, de leur composition ou de sa morphologie.

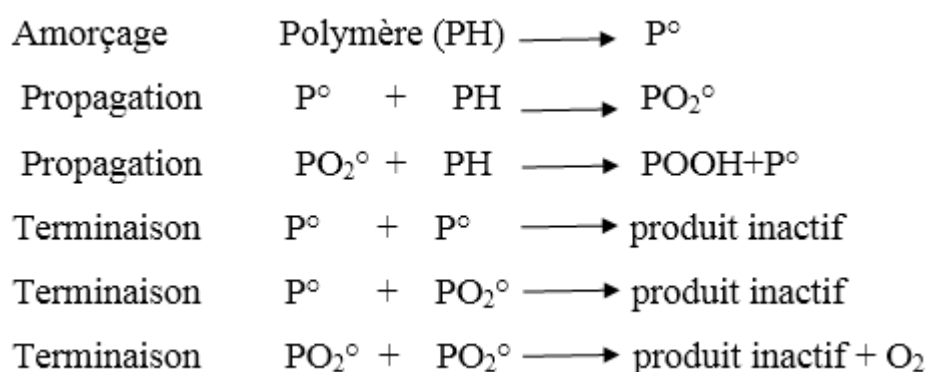
Le vieillissement se traduit par une altération des propriétés fonctionnelles (aspect, résistance mécanique, etc) ou de propriétés plus spécifiques liées à une utilisation donnée (isolation électrique, perméabilité gazeuse ou liquide, protection contre le feu, ...). [33]

II.1. Mécanisme de vieillissement :

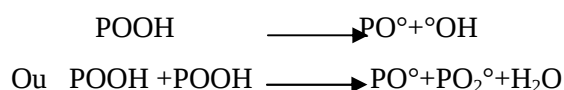
Le vieillissement correspond à une évolution lente et irréversible d'une ou de plusieurs propriétés du matériau à partir d'un point de référence, généralement pris dès la fin du cycle de fabrication.

Un schéma « standard » encore utilisé de nos jours depuis les années 1940, est établi par les chercheurs de la RAPRA [34]

Il s'agit d'une réaction radicalaire en chaîne qui, dans le cas le plus simple, compte six étapes élémentaires :



Des équipes de recherche, américaines [35] principalement ont été intéressées de ce schéma et ont essayé de l'améliorer. Très rapidement, il s'est avéré que la prise en compte d'une ramification par décomposition des hydroperoxydes était nécessaire :



Cette découverte a considérablement compliqué la résolution des équations issues du schéma mécanistique précédent, et vu que les moyens de calcul de l'époque n'étant pas suffisamment sophistiqués, les auteurs ont donc été contraints de poser des hypothèses simplificatrices. On peut en citer quelques-unes ici :

- l'état stationnaire ;
- les longues chaînes cinétiques ;
- des relations mathématiques « pratiques » entre les constantes de vitesse de terminaison ;
- etc.

II.2.Vieillissement physique :

Ce type de vieillissement correspond à tout processus conduisant à une modification des propriétés d'utilisation du matériau sans qu'il y ait modification de la structure chimique de ce dernier. Il englobe les phénomènes de vieillissement sous contrainte mécanique, les phénomènes de relaxations, les phénomènes liés au transfert de masse (pénétration de solvants, migration d'adjuvants) et les phénomènes de surface.

II.2.1 Vieillissement physique des polymères par absorption d'eau :

L'effet physique de l'eau sur les propriétés des matériaux polymères est lié essentiellement à l'hydrophilie du polymère. La molécule H_2O , du fait de sa polarité élevée, est capable d'établir des liaisons hydrogène relativement fortes avec les groupes polaires portés par le polymère.

Il est donc important de faire quelques rappels sur le caractère hydrophile des polymères afin de mieux comprendre les mécanismes physiques qui se produisent au sein du matériau en contact de l'eau.

- **Hydrophilie des polymères**

L'hydrophilie d'un polymère peut être appréciée d'après la teneur en eau W_m , généralement exprimée en pourcentage massique, qu'il est capable d'absorber à l'équilibre.

En milieu atmosphérique, W_m est une fonction croissante de l'hygrométrie relative HR.

On peut généralement écrire :

$$W_m = K (HR)^\alpha \quad [36]$$

Avec K : une constante dépendant de la nature du polymère et de la température

α : un exposant généralement voisin de l'unité.

Selon Van Krevelen (Van Krevelen and Hoftyzer 1976), la quantité de molécules d'eau fixées par un groupement chimique donné est indépendante de la structure dans laquelle il est engagé et l'absorption d'eau dans un polymère est une fonction molaire additive. Van Krevelen propose alors une relation empirique simple pour estimer la quantité d'eau maximale que peut absorber un polymère :

$$W_m = H.1800 / M$$

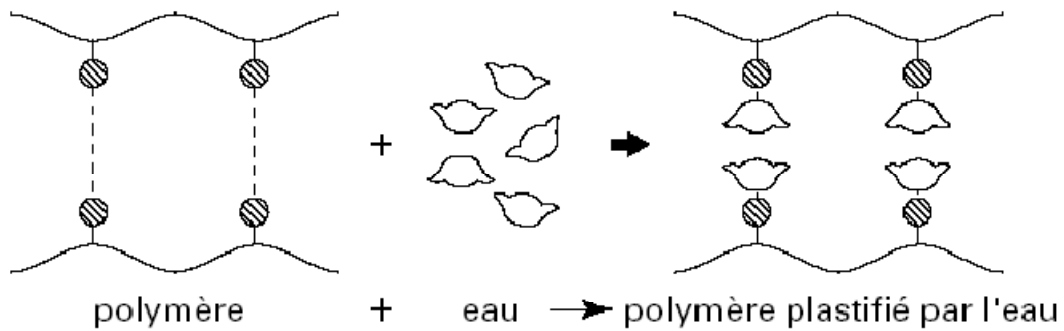
- **Conséquences de l'absorption d'eau sur les propriétés physiques des polymères :**

Les deux principales conséquences « primaires » de l'absorption d'eau sont la plastification et le gonflement du polymère. Ces phénomènes ont des conséquences importantes sur le comportement mécanique et physico-chimique du polymère vieilli.

- **Plastification:**

Les molécules d'eau s'insèrent dans le réseau macromoléculaire et détruisent les liaisons secondaires de type Van der Waals ou liaisons hydrogène entre groupes

polaires portés par des chaînes macromoléculaires voisines[37] (pour établir des liaisons préférentielles avec eux comme le montre la figure II.1[36])



Zones hachurées : groupements polaires.

Figure II.1: Effet plastifiant des molécules d'eau sur un polymère[36]

Les molécules d'eau détruisent partiellement la cohésion mécanique du réseau qui était assurée par ces liaisons secondaires et augmentent la mobilité des chaînes ou des segments de chaînes macromoléculaires. Cette mobilité accrue va affecter les propriétés mécaniques ainsi que physico-chimiques du polymère [25]

Gonflement:

Lorsque l'eau pénètre dans un polymère, son volume tend à s'ajouter à celui de ce dernier, il y a donc gonflement. Les molécules d'eau s'insèrent entre les chaînes et tendent à écarter ces dernières les unes des autres comme la montre la figure II.2[37]

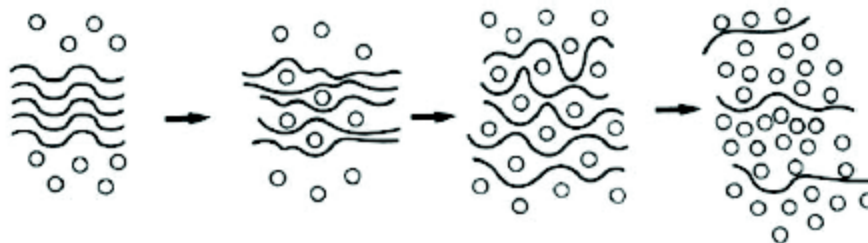


Figure II.2: Gonflement du polymère après pénétration de molécules d'eau[12]

La plastification et le gonflement sont théoriquement des phénomènes réversibles, autrement dit les propriétés initiales du matériau peuvent être retrouvées après dessiccation de celui-ci.

Cependant cette réversibilité n'est pas toujours respectée et peut être altérée par divers phénomènes :

- Rupture par gonflement différentiel résultant du gradient de concentration d'eau dans la profondeur du matériau avant saturation (profil de vieillissement);
- Hydrolyse;
- Relaxation de contraintes résiduelles et réarrangements morphologiques divers (post-cristallisation par exemple) facilités par l'état de plastification

II.3. Vieillessement chimique :

Il correspond à tout phénomène impliquant une modification chimique du matériau sous l'influence de son environnement d'usage. Dans la pratique, ce vieillissement se superpose le plus souvent au vieillissement physique et les deux phénomènes interfèrent.

Le vieillissement chimique comprend [37]

- **Le vieillissement thermochimique :**

Qui correspond à tout vieillissement chimique en atmosphère inerte (thermolyse) ou dans l'air (thermoxydation), dont la cinétique dépend essentiellement d'un paramètre externe qui est la température. Pour le cas particulier de la dégradation à des températures très élevées, on parle de pyrolyse.

- **Le vieillissement photochimique :**

C'est-à-dire le vieillissement résultant de l'exposition directe au rayonnement solaire. L'acte primaire de tout processus photochimique est l'absorption d'un photon. Cette absorption va amener l'espèce absorbante A à l'état excité $[A]^*$, c'est-à-dire à un niveau électronique d'énergie plus élevée, conférant à la molécule une réactivité qu'elle n'a pas à l'état fondamental.

$A + h\nu \rightarrow [A]^*$ avec $h\nu$: l'énergie du photon

La grande majorité des polymères n'absorbent pas dans l'UV c'est-à-dire à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm. Le vieillissement photochimique est alors lié à la réactivité de défauts de structure et d'impuretés absorbantes qui induisent celle du polymère.

- **Le vieillissement hydrolytique :**

S'accompagnant d'une hydrolyse, entraîne des coupures statistiques des chaînes macromoléculaires du polymère, d'où une altération, à terme, des propriétés mécaniques. La réaction est généralement très lente à température ambiante, la vitesse de l'action chimique élémentaire étant elle-même faible et le processus étant le plus souvent contrôlé par la diffusion (également lente) de l'eau dans le matériau.

- **Le vieillissement radiochimique :**

Par des radiations ionisantes de forte énergie (X, α , β , γ , neutrons).

D'autres types de vieillissement chimique peuvent exister. On peut citer par exemple le vieillissement en milieu réactif, le vieillissement biochimique, le vieillissement sous contrainte mécanique conduisant à des coupures de chaînes (mécanochimique), etc.

Les processus communs à tous les types de vieillissement chimique, sont les suivants :

- **Les coupures statistiques des chaînes :**

Le processus de la coupure dépend de l'énergie de dissociation des liaisons chimiques dans la structure qui correspondent à la création de deux chaînes polymères à partir d'une seule [37]

Le terme «statistique» ne correspond pas nécessairement à la réalité, il est utilisé car il fait partie de la terminologie courante "randomchain scission".

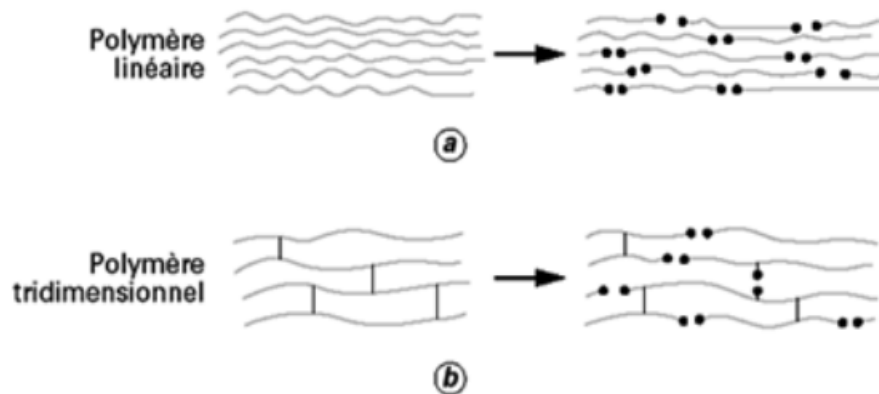


Figure II.3:Processus de coupure statistique des squelettes macromoléculaires [38]

- **La réticulation :**

C'est le processus inverse de la coupure de chaînes. Il se traduit par une augmentation de la masse moléculaire à cause de la création d'une seule "grande" chaîne à partir de deux chaînes polymères (voir Figure 1.2) [38]

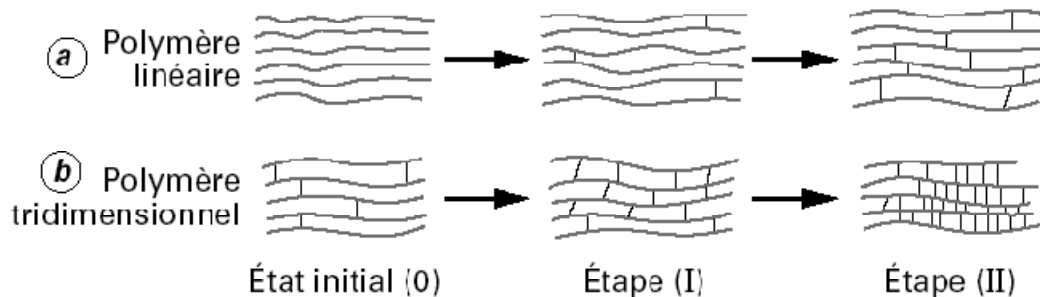


Figure II.4 : Représentation schématique des processus de réticulation dans un polymère initialement linéaire et dans un polymère initialement tridimensionnel [38]

Si certains polymères réagissent essentiellement par coupures de chaînes (polyméthacrylate de méthyle (PMMA), polypropylène (PP), polyoxyméthylène (POM)...), d'autres, par contre, peuvent subir simultanément des coupures de chaînes et des réticulations (polyéthylène (PE), polychlorure de vinyle (PV), nombreux polymères tridimensionnels). Leurs propriétés évoluent alors en fonction de la part relative de chacun des processus.

- **Les réactions de dépolymérisation :**

comme leur nom l'indique, l'inverse des réactions de polymérisation. Elles font donc intervenir une élimination séquentielle de molécules de monomère, à partir d'un site particulièrement instable préexistant (par exemple une extrémité de chaîne) ou résultant d'une coupure statistique.

- **Les réactions conservant le squelette macromoléculaire :**

Pour des taux d'avancement relativement faibles, ces réactions n'ont pratiquement aucun effet sur les propriétés mécaniques, mais peuvent affecter d'autres propriétés des polymères, essentiellement les propriétés électriques et optiques. Ce type de réactions se produit essentiellement au niveau des groupements latéraux par leur modification, l'élimination et la formation de doubles liaisons ou par cyclisation intramoléculaire comme la montre la figure II.5 [39].

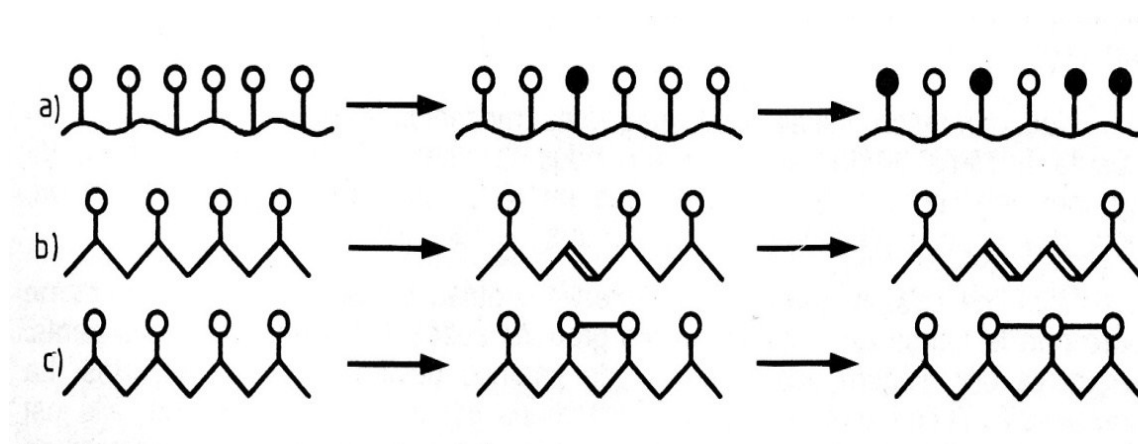


Figure II.5 : Les principaux types de réactions conservant le squelette macromoléculaire (a) modification des groupements latéraux, (b) élimination de groupements latéraux et formation de doubles liaisons et (c) cyclisation intramoléculaire [37]

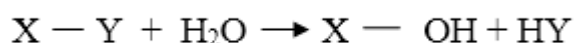
II .3.1 .Vieillessement chimique des polymères en présence d'eau :

- **L'hydrolyse**

Dans certains cas, le polymère ne se contente pas de fixer des molécules d'eau, il réagit plus ou moins rapidement avec elles. L'hydrolyse peut intervenir sur des

liaisons latérales (par exemple 13 esters acryliques), mais le cas le plus fréquent et le plus important sur le plan pratique est celui des coupures statistiques du squelette macromoléculaire, qui entraînent une diminution de la masse molaire et une perte des propriétés mécaniques, d'où son importance au plan du vieillissement.

L'hydrolyse peut être schématisée comme suit [37] :



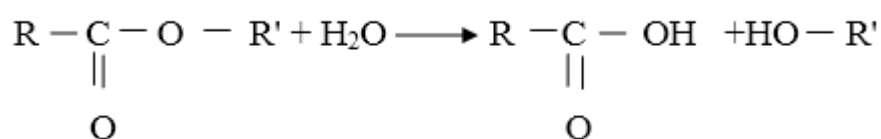
Les effets de l'hydrolyse se superposent à ceux résultant de l'interaction physique entre le polymère et l'eau.

Les principales caractéristiques des phénomènes d'hydrolyse sont les suivantes :

- Ils sont généralement très lents à température ambiante, la vitesse de l'action chimique élémentaire étant elle-même faible et le processus étant souvent contrôlé par la diffusion, également lente, de l'eau dans le matériau. Les effets de l'hydrolyse se manifestent donc à long terme (plusieurs mois ou plusieurs années).
- L'hydrolyse est une réaction activée thermiquement : elle devient très rapide aux températures de mise en œuvre, d'où l'importance d'une dessiccation des poudres et granulés de polymère avant la mise en œuvre du matériau.
- L'hydrolyse est une réaction susceptible d'être catalysée par des agents chimiques divers: ions H^+ , métaux de transition, ..., d'où l'importance de la composition du milieu réactionnel sur le vieillissement.

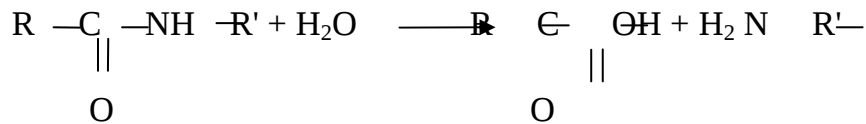
Les principaux groupements chimiques hydrolysables dans les polymères sont :

- Les groupes ester :



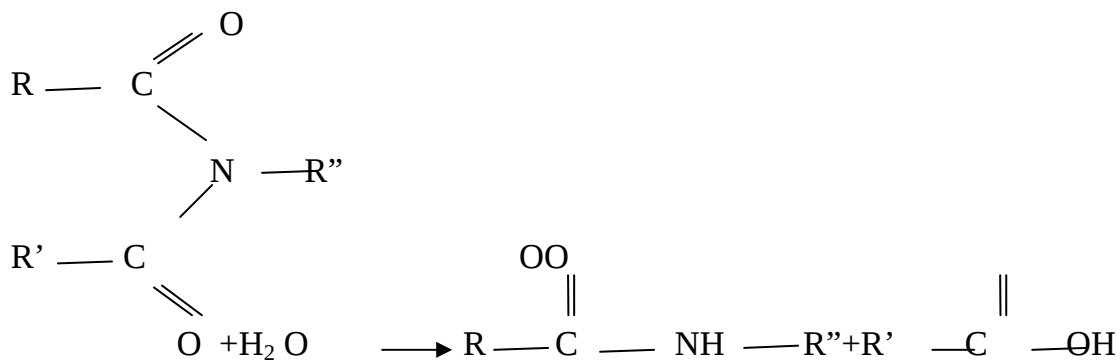
On les trouve dans les polyesters linéaires (polyéthylène téréphtalate (PET), polybutylène téréphtalate (PBT), polycaprolactone, polycarbonate et polyesters aromatiques), les polyesters tridimensionnels (polyesters insaturés, poly-(phtalate de diallyle), résines alkydes...), les aramides, les époxydes réticulés par des anhydrides.

- Les groupes amide :



Ils se trouvent dans les polyamides et les poly(amides-imides).

- Les groupes imide :



Ils se trouvent dans les polyimides et poly(amides-imides).

II. 4 Vieillessement accéléré :

Pour observer le comportement des matériaux à moyen ou long terme, un vieillissement accéléré est souvent utilisé. Ces méthodes classiquement employées permettent aussi de prédire la durée de vie d'un matériau. Pour ce faire, de haute température sont souvent utilisées, et les données recueillies sont extrapolées pour prédire le comportement des matériaux à des températures classiques d'utilisations [40].

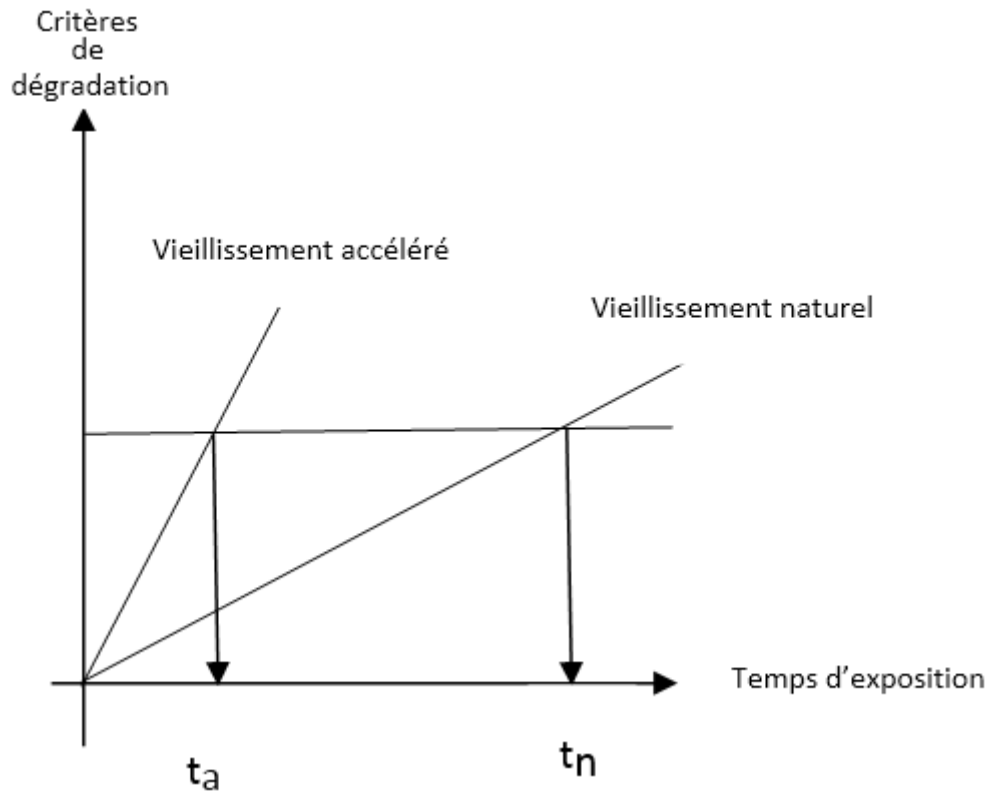


Figure II.6. Comparaissant entre vieillissement naturel et vieillissement accéléré [41]

L'hypothèse principale de cette approche est la suivante : si les conditions de vieillissement accéléré sont convenablement choisies alors les courbes cinétiques du vieillissement accéléré et naturel sont homothétiques et on peut définir un facteur d'accélération F_a caractéristique des conditions de vieillissement accéléré choisies telles que les durée de vie en vieillissement naturel (T_n) et accéléré (T_a) liée par une relation de proportionnalité :

$$T_n = F_a \cdot T_a$$

Le vieillissement accéléré a plusieurs avantages comme :

- Prévoit le comportement du matériau à long terme
- Réduit le délai de réalisation
- Détermine les mécanismes responsables de la dégradation

II.5. Vieillissement du polypropylène :

II.5.1 Vieillissement physique du polypropylène :

Le vieillissement physique d'un polymère est uniquement lié à des causes internes au matériau [37], c'est-à-dire, au fait que le matériau soit, au terme de sa mise en œuvre, dans un état thermodynamique instable (déséquilibre thermodynamique). Le vieillissement physique résulte donc d'une évolution plus ou moins lente vers un état plus stable.

Lors de sa mise en œuvre, le polymère amorphe passe par un état fluide caractérisé par une grande mobilité de ses chaînes moléculaires, à un état solide caractérisé par une viscosité extrêmement élevée donc une très faible mobilité moléculaire. Ce passage se fait à la température de transition vitreuse du polymère [36]. Ce passage étant brutal par rapport à l'échelle de temps moléculaire, les changements de configuration du réseau macromoléculaire, nécessaires pour atteindre l'équilibre thermodynamique deviennent alors trop lents pour que l'équilibre puisse être atteint dans l'échelle de temps imposée par la vitesse de refroidissement. Ce qui entraîne une situation instable, et se traduit par l'augmentation de l'énergie du système [25]. Les chaînes moléculaires cherchent à revenir vers un état plus stable. Mais ce phénomène est gêné par la viscosité élevée de l'état solide: l'attente de l'état d'équilibre dans ces conditions est donc un phénomène lent.

Conclusion :

Nous avons abordé dans ce chapitre les types de vieillissement ainsi que les mécanismes qui les gouvernent, nous avons traité le vieillissement du polypropylène en particulier.

III.1 Introduction :

Dans ce chapitre nous décrivons le mode opératoire utilisé pour la préparation des échantillons, nous présentons aussi les dispositifs expérimentaux choisis pour caractériser nos échantillons après vieillissement.

III.2 Matériau utilisé :

A

Le matériau utilisé dans ce projet est le polypropylène homopolymère, le PPH, c'est un thermoplastique semi cristallins obtenus par la polymérisation du propylène, on représente dans la figure III.1 notre polymère à l'état granuleux.



Figure III.1. le polypropylène à l'état granuleux

Les caractéristiques du PP données par le fournisseur sont résumées dans le tableau III.1.

Tableau III.1 Caractéristiques du polypropylène utilisé

polymère	fournisseur	référence	MFI (g/10mn) ASTM D1238	Densité (g/cm3) ASTM D792-A
PP	Sumitomo	Y101	15	0.900

III.2.1 Injection des éprouvettes

L'injection des éprouvettes s'effectue sur une machine à injection ARBOURG qui est illustrée sur la (figure III.2) 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 III.3).

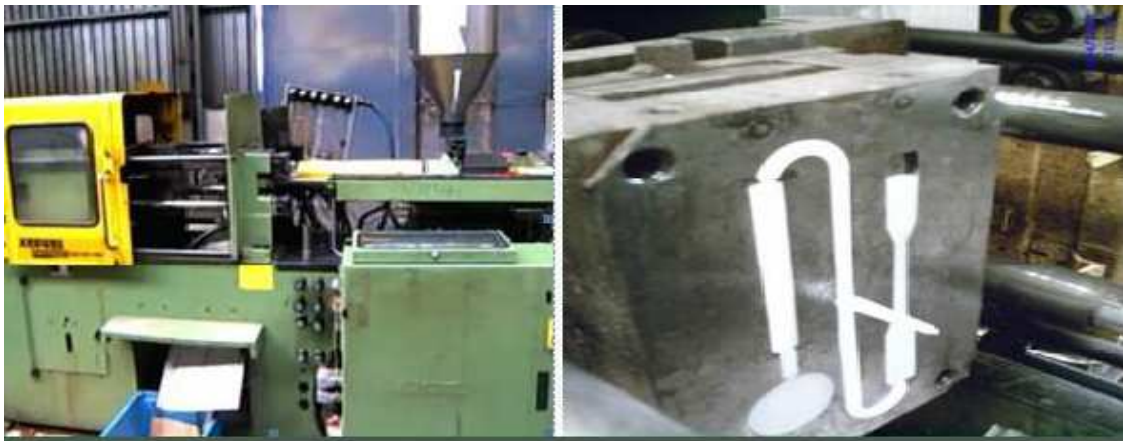


Figure III.2. Machine à injection ARBOURG et moule éprouvette

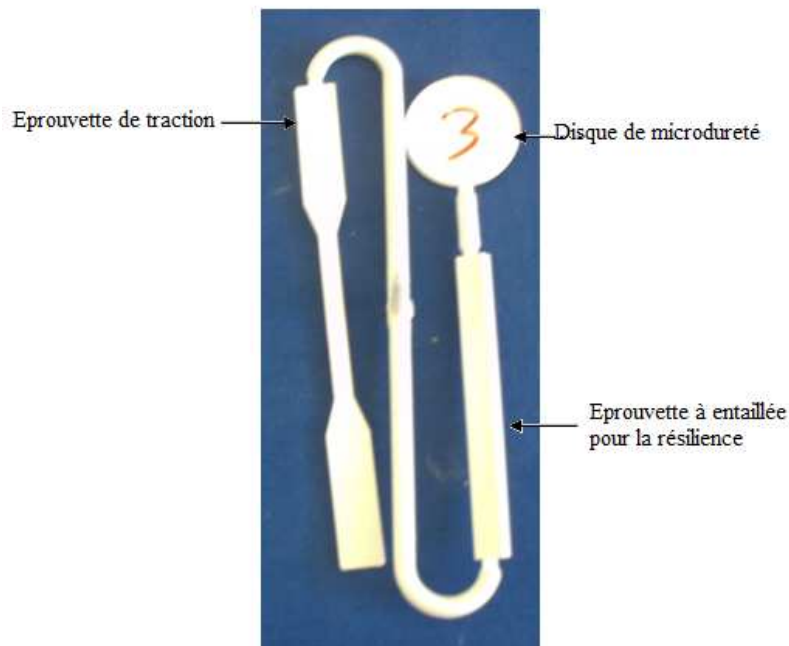


Figure III.3 Eprouvettes élaborées par injection

On donne dans ce qui suit les paramètres utilisés lors de l'injection de nos éprouvettes.

Tableau III.2.. Paramètres de la machine à injection

Paramètres	Valeur
Température des zones	240°-280°-290°-300°
Dosage	76 mm
Pression de projection	30 bars
Pression de maintien	80 bars
Contre pression	24 bars
Vitesse d'ouverture	20 bars
Vitesse de fermeture	20 bars
Vitesse d'injection	20 bars
Vitesse de rechargement vis	40 bars
Temps d'injection	1,5s
Temps martien d'injection	3,6s
Temps refroidissement	18s
Temps ouverture + fermeture	1s

.III.3Mode opératoire :

On a choisi trois milieux de vieillissement pour nos échantillons de PP, l'air libre, l'eau de mer et l'eau de javel, le séjour dans l'étuve durera respectivement : 48h, 2*48h, 3*48h, 4*48h, 5*48h, 6*48h et 7*48h. Les différentes éprouvettes sont mises dans des bouteilles en PET remplies de liquide (eau de mer, eau de javel) comme montré dans la figure III.4 le dernier lot d'éprouvette est disposé dans l'étuve à l'air libre.



Figure III.4 Disposition des éprouvettes dans les différents bains pour le vieillissement.

Les éprouvettes baignant dans leurs différents milieux, seront mises à l'intérieure de l'étuve portée à 80° C. La durée du séjour des éprouvettes dans l'étuve à cette température est donnée dans le tableau suivant :

Tableau III 3 Durées du séjour des éprouvettes dans l'étuve :

48h*1	48h*2	48h*3	48h*4	48h*5	48h*6	48h*7
-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Matériels utilisés :

Pour étudier le phénomène de vieillissement de notre PP, nous avons utilisé une étuve de laboratoire indiquée sur la figure ci dessous



Figure III.5 Étuve utilisée pour le vieillissement du PP

L'étuve utilisée est de marque HERAEUS, c'est un appareil de chauffage fonctionnant le plus souvent à la pression atmosphérique (parfois sous vide ou sous gaz neutre) et permettant d'effectuer divers traitements thermiques à température réglée.

Le thermostat peut être réglable de 30 °C à environ 300 °C.

III.3Caractérisation des éprouvettes

Des tests mécaniques statiques en traction, micro-dureté, résilience et des observations au microscope électronique à balayage ont été menés à fin d'analyser l'effet du vieillissement de nos échantillons dans les différents bains

III.3.1Caractérisation physique

Indice de fluidité:

L'indice de fluidité ou Melt Flow Index (MFI) est la masse de polymère extrudé, à température de fusion constante à travers une filière cylindrique sous l'action d'une charge.

La connaissance de l'indice de fluidité est un moyen simple et rapide pour appréhender les différences de viscosité de plusieurs matériaux plastique, fournissant

ainsi une indication utile de leur fluidité lors de la transformation et choisir le procédé de fabrication adéquat.

A titre indicatif, le tableau ci-dessous, tableau III.3, nous renseigne sur le choix du mode d'élaboration de matériaux polymériques en fonction de l'indice de fluidité. On note que les polymères à grand indice de fluidité se prêtent mieux à l'élaboration par injection et que pour un faible indice de fluidité, l'extrusion est la plus adaptée. La figure III.6: représente le procédé de fabrication à adopter en fonction de l'indice de fluidité IF.

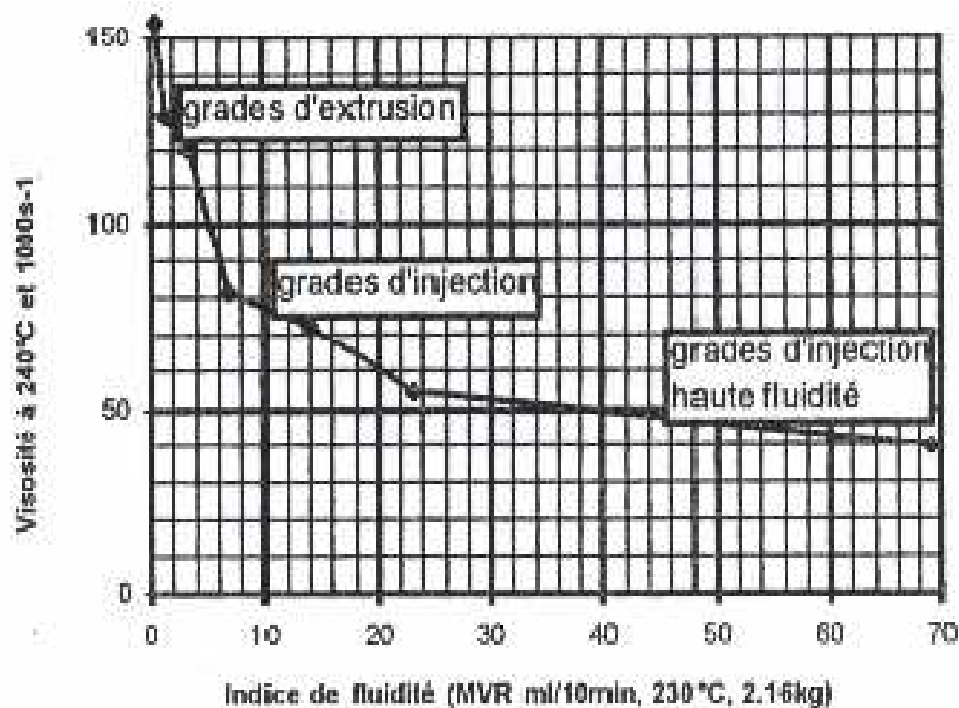


Figure III.6 Procédés de fabrication en fonction IF

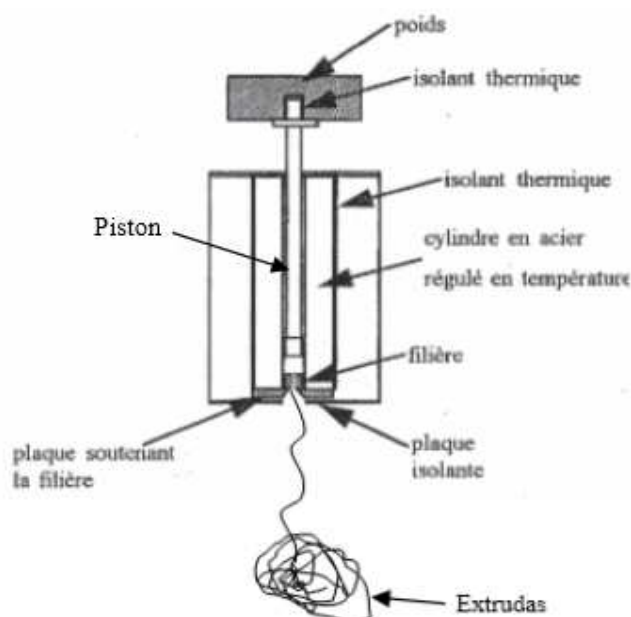
On donne ci-dessous quelques exemples pratiques de procédés de fabrication en fonction de l'indice de fluidité

Tableau III.4: Procédé de fabrication en fonction IF

Procédé	Produit fabriqué	MFI
Extrusion	Tuiles	< 0,1
	Feuilles, bouteilles, tubes fins	0,1 – 0,5
	Fils, câbles	0,1 – 1
	Feuilles minces	0,5 – 1
	Cordes, multifilaments	1 – 40
	Bouteilles	1 – 2
	Film	9 – 15
Moulage par injection	Pièces diverses	> 12
Enduction		9 – 15
Thermoformage		0,2 – 0,5

Principe de mesure de l'indice de fluidité:

Mesure de la masse de matière thermoplastique traversant une filière donnée sous l'action d'une pression fixée, pendant un temps donné et à une température fixée. On détermine l'indice de fluidité de la matière (IF). La figure III.7 schématise le fonctionnement d'un plastomètre.

**Figure III.7 :** Principe de fonctionnement du plastomètre

Sur la figure 8, on observe la balance utilisée pour la pesée des masses de PP à extruder, ainsi que les masses des extrudats.



Figure III.8 : Balance de pesée et le plastomètre

Protocole expérimental pour déterminer le MFI

Pour chaque thermoplaste, la norme donne les paramètres à suivre

La norme NF T 51-016 ,ISO 1133. Pour les PP, la masse est de 2kg, la température de 230°C, le diamètre de filière de 2.1mm et le temps de 600s.

Echantillon :

Les échantillons à introduire dans la filière du plastomètre peuvent être : de la poudre, des granulés ou des morceaux de feuilles, etc. l'échantillon doit peser entre 3 à 8g de matière .Nous avons utilisé 7 g pour nos échantillons de PP. Sur la figure 8 on voit les morceaux de PP découpés pour introduire dans le plastomètre.



Figure III 9 : Morceaux de PP découpés pour déterminer le MFI

Calcule du MFI :

L'indice de fluidité à chaud (MIF) est donné, en grammes durant le temps de référence, par l'équation :

$$IF = \frac{(s * m)}{t} \quad [g/10min] \quad (III.1)$$

s : temps de référence en seconde (s=600s).

m : masse moyenne des extrudas obtenue en (g).

t : intervalle de temps en seconde entre deux coupe d'un extruda.

III.3.2Caractérisation mécanique

A fin de caractériser le comportement mécanique de notre PP, nous avons effectué des essais de traction (pour la détermination du module de Young, limite élastique, contrainte à la rupture et la déformation), des essais de résilience et des essais de micro-dureté.

III.3.2.1 Essai de traction

C'est l'essai le plus fréquemment utilisé afin de déterminer le comportement mécanique d'un matériau. Cet essai est caractérisé par sa facilité de mise en œuvre et par la richesse des informations fournies.

On exerce une force de traction sur un barreau de dimension standardisée, jusqu'à sa rupture, en suivant un processus de mise en charge à une vitesse de déformation constante.

➤ **Présentation de la machine de traction utilisée :**

La machine de traction (IBERTEST) est constituée essentiellement d'une traverse inférieure fixe sur laquelle repose un dynamomètre servant à mesurer le déplacement et la Force appliquée à l'éprouvette et d'une traverse supérieure mobile entraînée par deux vis sans fin mises en rotation par un moteur électrique situé dans le compartiment inférieur de la Machine. Sur chacune des traverses se trouvent des mors permettant de fixer l'éprouvette. La Machine est pilotée automatiquement par un microordinateur. La Machine est pilotée automatiquement par un microordinateur (Figure III.10).



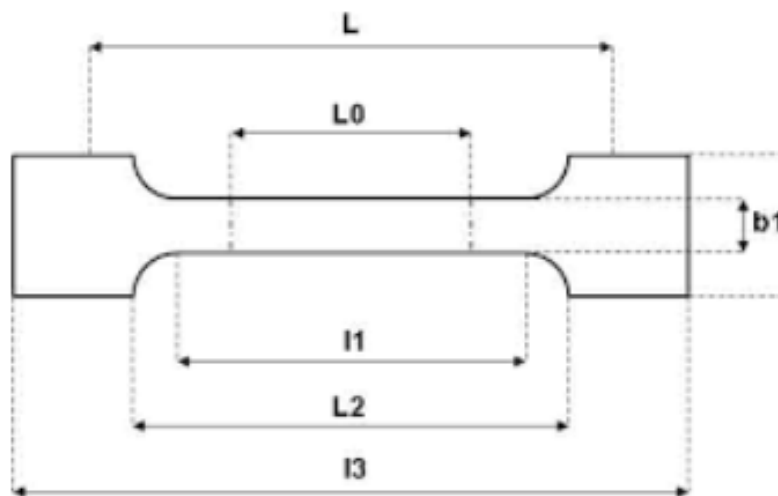
Figure III 10 : Machine de traction IBERTEST

➤ Principe de l'Essai

Cet essai destructif consiste à soumettre des éprouvettes du matériau concerné, en forme de barreau cylindrique ou prismatique comportant une partie centrale calibrée à section constante S_0 et longueur L_0 raccordée à chaque extrémité à deux textes de section plus importante à un effort de traction, et cela généralement jusqu'à rupture.

➤ Présentation des éprouvettes normalisées :

L'éprouvette d'essai est prélevée dans le matériau à caractériser et usinée à des dimensions normalisées, afin d'assurer une meilleure comparaison des essais effectués dans différents laboratoires. Pour chaque type de matériau, il existe un type d'éprouvette, Nous présentons ci-dessous (Figure III.11) la géométrie des éprouvettes normalisées utilisées dans notre travail.



- L_0 : longueur de mesure
- L : distance entre les mâchoires.
- l_2 : longueur entre la largeur de la partie.
- l_3 : longueur total.
- b_1 : Largeur la partie étroite.
- b_2 : Largeur aux extrémités

Figure III.11 ; Géométrie de l'éprouvette de traction

Les dimensions des éprouvettes sont représentées dans le tableau III.3

Tableau III.5 Dimensions des éprouvettes de traction

Dimension des éprouvettes	Valeurs	Unité
Longueur entre repères (L_0)	70	mm
Largeur (l)	7	mm
Epaisseur (e)	3	mm
Section initiale (S_0)	21	mm ²

La figure 12 présente l'éprouvette de traction élaborée par injection du PP.



Figure III. 12: Eprouvette en polypropylène.

III.3.2.2 Essai de résilience

L'essai de résilience est un essai de flexion par choc sur une éprouvette entaillée (ou non), mesure la résistance d'un matériau à la rupture brutale. C'est un essai de résistance au choc, qui constitue à mesurer l'énergie nécessaire pour casser une éprouvette préalablement entaillée, l'entaille peut être soit en V (angle de 45° et de profondeur 2mm), soit en U de profondeur 5mm et de rayon en fond d'entaille de 1mm.

La résilience est l'énergie exprimée en Joules par cm², nécessaire pour produire la

rupture de l'éprouvette rapportée à la section de l'éprouvette au niveau de l'entaille (cm^2).

- Les éprouvettes injectées de type barreau ($120 \times 12.7 \times 6 \text{ mm}^3$) ont été coupées à des longueurs de 63mm afin de les caractériser par des tests chocs Charpy entaillés à température égale à 23°C comme indiqué sur la figure III.13.

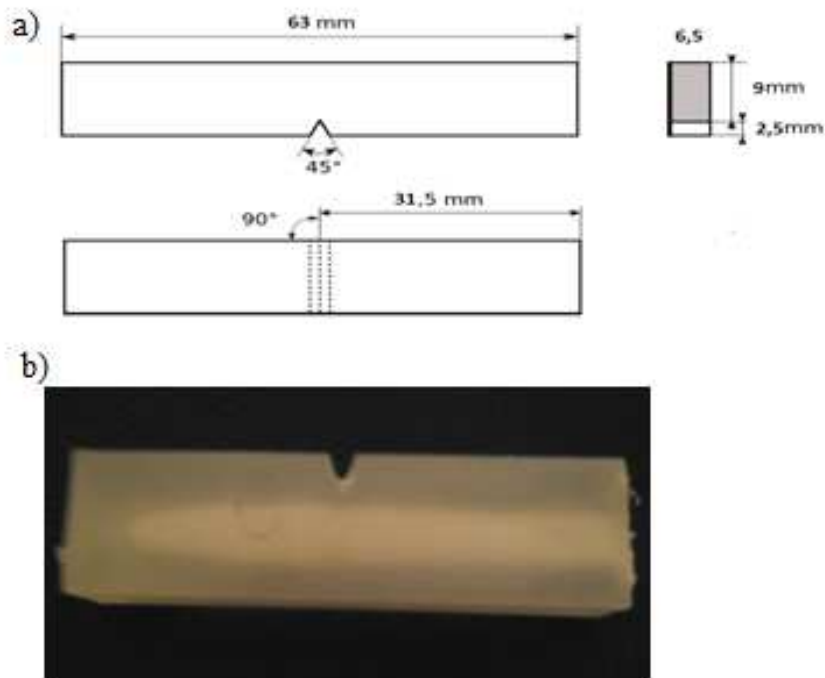


Figure III.13: Éprouvette de résilience

a) Norme de l'éprouvette, b) éprouvette de résilience élaborée en PP.

➤ Principe de l'essai de résilience :

L'essai consiste à évaluer l'énergie qu'il faut fournir à un pendule pesant pour briser une éprouvette entaillée du matériau à tester. L'Energie absorbée est obtenu en comparant la différence d'énergie potentielle entre le départ du pendule et la fin de l'essai. La machine est munie d'index permettant de connaître la hauteur du pendule au départ ainsi que la position la plus haute que la pendule atteindra après la rupture de l'éprouvette.

L'énergie obtenue (en négligeant les frottements) est égale à :

$$W = m . g . h - m . g . h' \quad (\text{III.2})$$

m : masse du mouton-pendule

g : accélération de la pesanteur (environ 9.81 m.s^{-2})

h : hauteur du mouton-pendule à sa position de départ h' : hauteur du mouton-pendule à sa position d'arrivée, une éprouvette préalablement entaillée en son milieu et à mesurer l'énergie W (en joules) absorbée par la rupture. **La résilience** est définie par la lettre K (Joules/cm²).

Le dispositif Charpy est représenté sur la figure III.14.



Figure III.14.Dispositif Charpy.

III.3.2.3 Essai de micro-dureté

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

L'empreinte (Figure III.15) laissée par le pénétrateur sur l'échantillon permettra de déterminer la dureté de celui-ci.

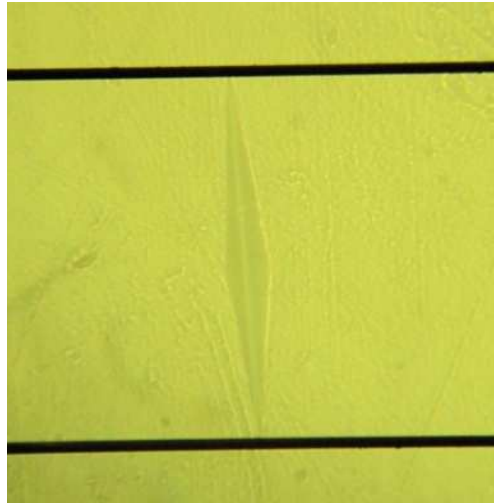


Figure III.15 L'empreinte laissée par le pénétrateur sur l'échantillon

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

Le microduromètre utilisé est de marque ZWICK/ROELL (Figure III.16). 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 ;

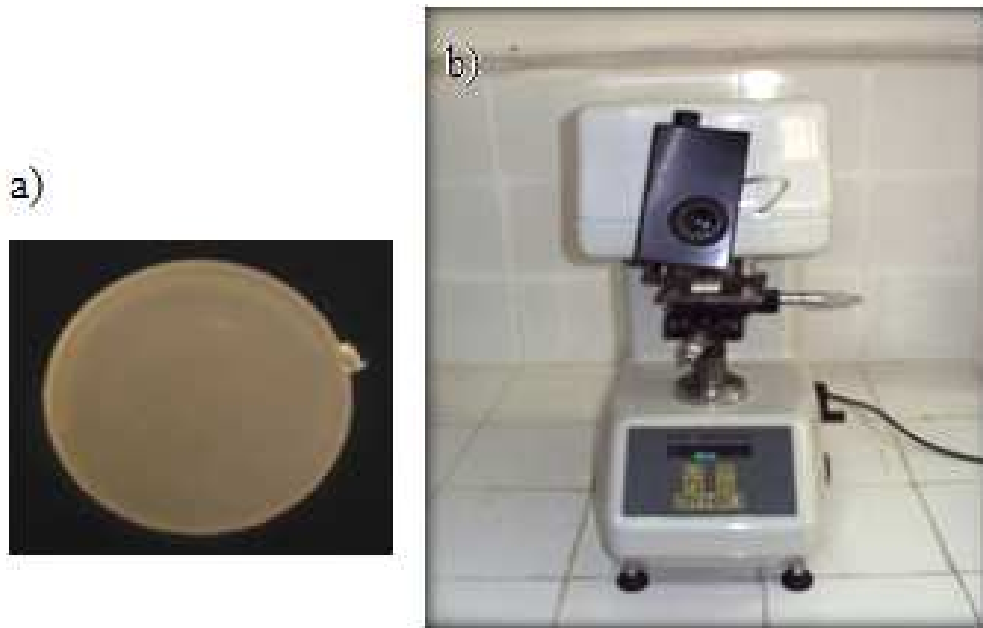


Figure III.16 :Duromètre ZWICK/ROELL

a) Empreinte de microdureté

b) Dispositif Charpy

III.3.3Caractérisation morphologique

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 de fonctionnement du Microscope Électronique à Balayage

Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon, ils sont réfléchis (ou rétrodiffusés) et 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, sa position sur l'écran correspond à celle du point frappé par le faisceau d'électrons. L'image résultante permet d'étudier les caractéristiques de la surface de l'échantillon et peut être photographiée.



Figure III.17: Microscope Electronique à Balayage :

IV.1.Introduction :

Dans ce qui suit nous présenterons les résultats obtenus suite aux différents essais effectués sur les différentes éprouvettes. Nous rappelons que les différents essais auxquels nous avons soumis nos échantillons sont : l'essai de traction, l'essai de résistance aux Chocs, l'essai de microdureté Knoop et une caractérisation morphologique au Microscope électronique à balayage. Une interprétation et discussion suivra chaque résultat.

Le polypropylène homopolymère est soumis à un vieillissement thermique à différents temps d'exposition dans différents milieu: à l'air libre, dans l'eau de mer et dans de l'eau Javel. Le but est de déterminer la variation des propriétés mécaniques et morphologiques de ce polymère après vieillissement dans les différents milieux.

IV.2. Caractérisation physique : Indice de fluidité :

Nous représentons sur le tableau IV.1 les résultats des valeurs des indices de fluidité moyens des éprouvettes du PPH vieilli à l'air libre, à l'eau de mer et à l'eau Javel pendant 144 heures et 366 Heures.

Tableau IV.1 : Valeurs des indices de fluidité

Milieu	MFI (gr/10mn) : Vieillissement pendant 144 (3*48) Heures	MFI (gr/10mn) : Vieillissement pendant 366 (7*48) Heures
Air libre	45.27	51.76
Eau de mer	46.01	46.68
Eau javel	45.40	47.57
PPH non vieillis	53.40	

D'après le tableau ci-dessus nous traçons la courbe de la variation de l'indice de fluidité et que nous reportons sur la figure IV.1. Nous constatons la diminution de cet indice de fluidité

avec le vieillissement, la diminution est accentuée dès les premières heures de vieillissement puis connaît une légère augmentation pour les vieillissements de 366 heures .

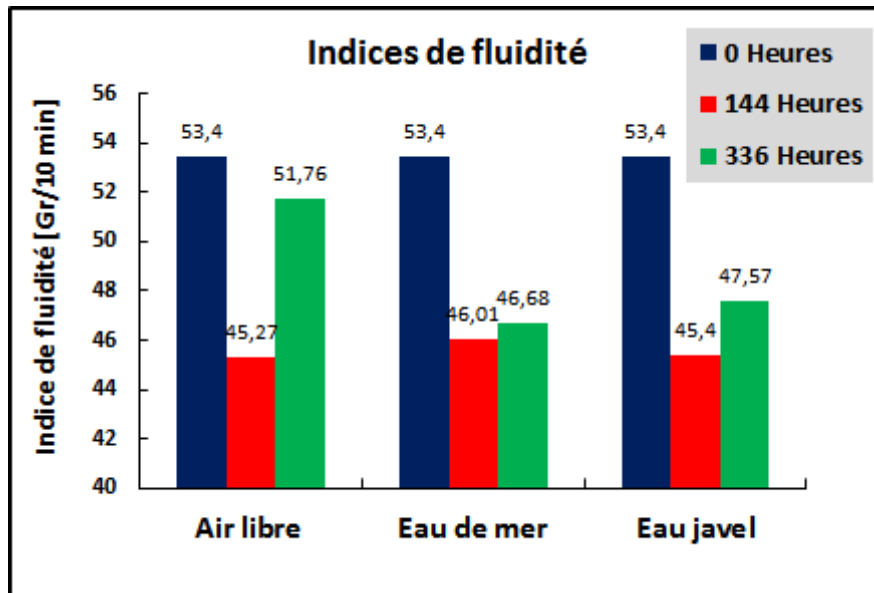


Figure IV.1 : Variation de l'indice de fluidité du PPH avec le vieillissement

IV.3.Caractérisation Mécanique :

IV.3.1. Courbes Contrainte-Déformation :

IV.3.1.1. Courbes Contrainte-Déformation du PPH non vieilli :

La courbe de la figure IV.2 représente la courbe contrainte déformation du PPH où on constate le caractère très ductile du polymère qui atteint 345% avec une contrainte maximale de 32 MPa.

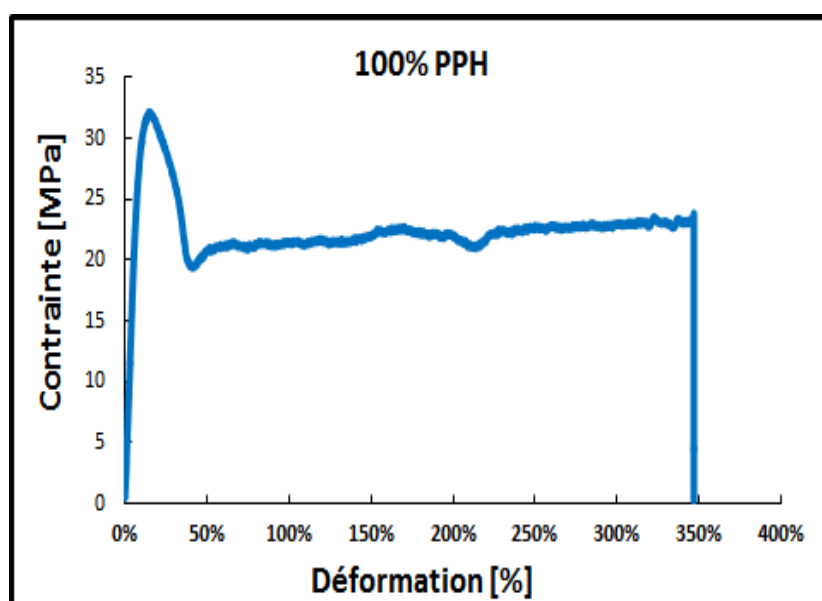


Figure IV.2 : Courbes Contrainte-Déformation du PPH non vieilli

IV.3.1.2. Courbes Contrainte-Déformation du PPH vieilli à l'air libre :

La superposition des courbes de traction du PPH vieilli à 80°C pendant 48, 96, 144, 192, 240, 288 et 336 heures et représentée par la figure IV.3 , montre de faibles variations de la ductilité par rapport au premier temps de vieillissement de 48 heures. On constate aussi une faible variation de la rigidité donnée par la tangente à la partie courbe élastique.

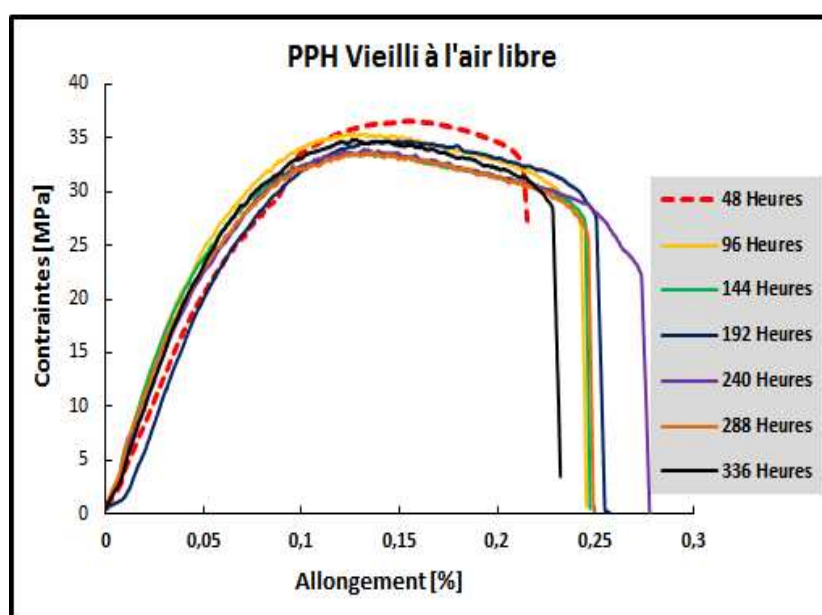


Figure IV.3 : Courbes Contrainte-Déformation du PPH vieilli à l'air libre à différents temps

La figure IV.4 représente la superposition des courbes contraintes-déformations du PPH vierge avec celles du PPH vieilles à l'air libre. On constate une diminution importante de la ductilité et une variation de la de la contrainte limite d'écoulement (contraintes Max).

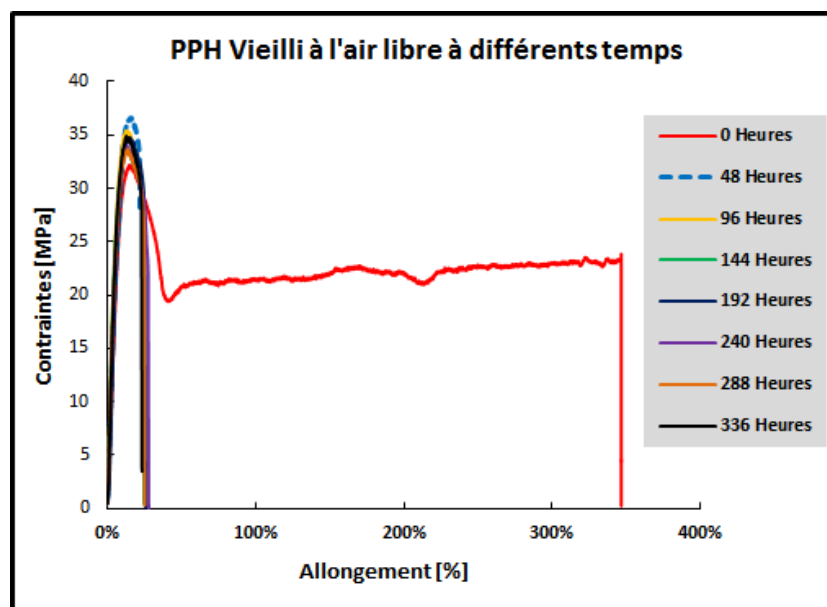


Figure IV.4 : Superposition des Courbes contrainte déformation du PPH vieilli à l'air libre et du PPH non vieilli.

a) Module d'élasticité :

On constate sur la figure IV.5, qui représente la variation du module d'élasticité pour le PPH vieilli à l'air libre en fonction de la durée du temps de vieillissement, une faible variation du module d'élasticité en fonction du temps de vieillissement.

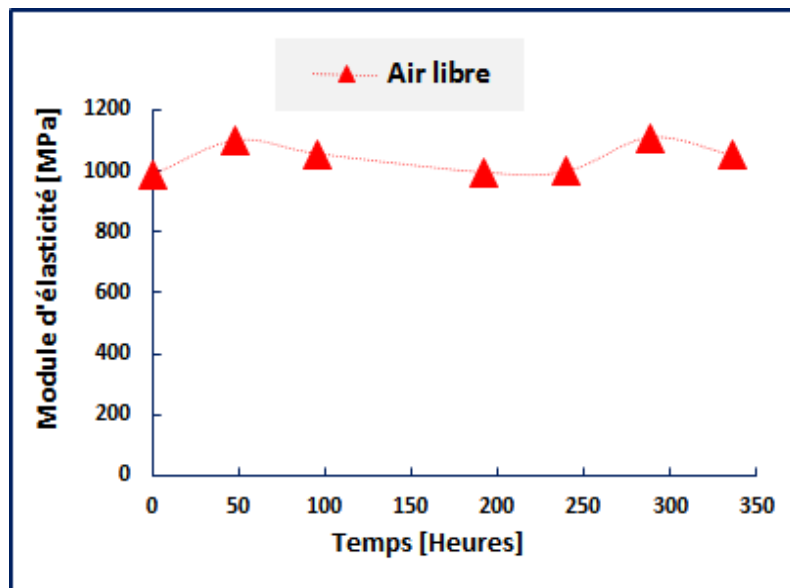


Figure IV.5 : Variations du module d'élasticité du PPH vieilli à l'air libre en fonction du temps

b) Contrainte maximale :

Sur la figure IV.6 qui représente la variation de la contrainte maximale pour le PPH vieilli à l'air libre en fonction de la durée du temps de vieillissement, on constate une augmentation de la contrainte maximale qui passe de 31 MPa à 35 MPa puis diminue à 33 MPa pour se stabiliser globalement. On peut dire que globalement la contrainte maximale enregistre une augmentation.

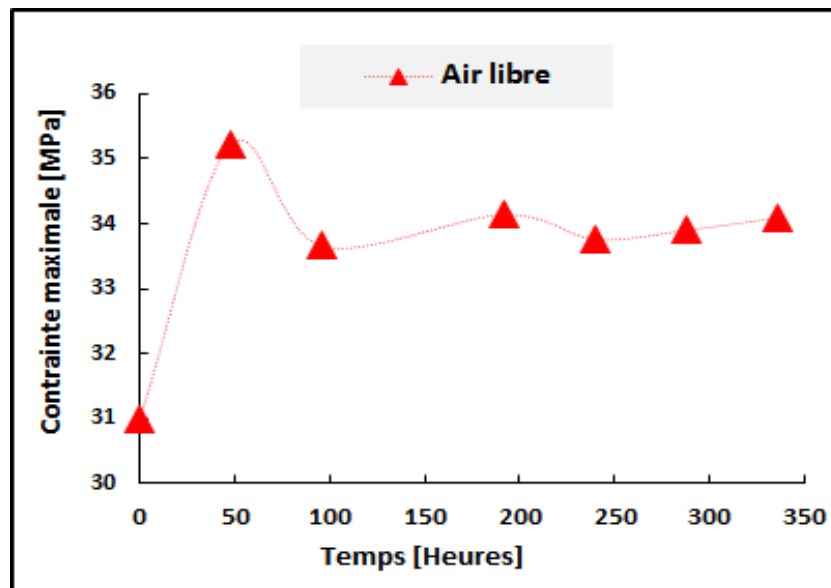


Figure IV.6 : Variations de la contrainte maximale du PPH vieilli à l'air libre en fonction du temps

c) Allongement à la rupture :

Sur la figure IV.7, qui représente la Variation de l'allongement à la rupture pour le PPH vieilli à l'air libre en fonction de la durée du temps de vieillissement, on constate une diminution brutale de la ductilité. Elle passe de 345% à 23% après un vieillissement de 48 heures puis se stabilise avec un plateau plastique assez faible et un état relativement fragile.

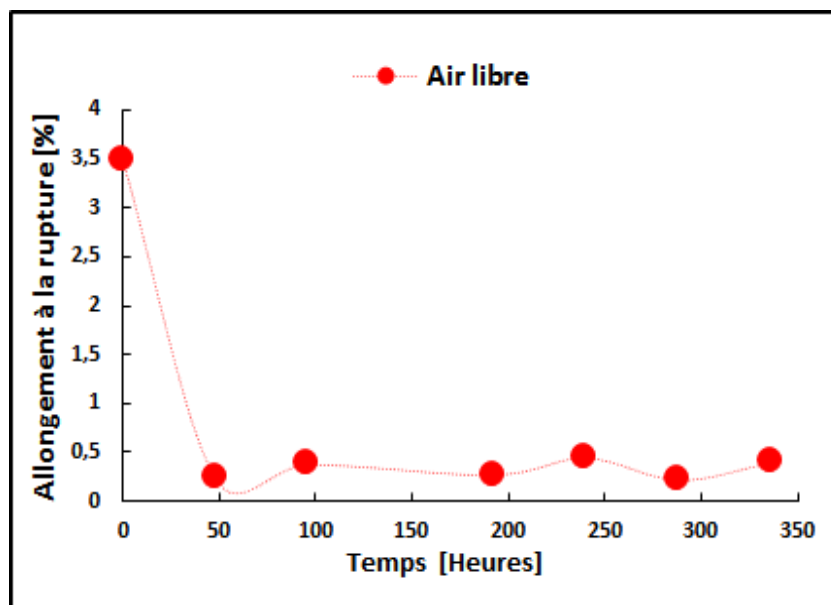


Figure IV.7 : Variations de l'allongement à la rupture du PPH vieilli à l'air libre en fonction du temps

- **Résilience**

Nous représentons sur le tableau IV.2 les résultats des valeurs moyennes de la résistance aux chocs des éprouvettes du PPH vieilli à l'air libre en fonction du temps de vieillissement

Tableau IV.2 : Valeurs de la résilience pour le PPH vieilli à l'air libre en fonction du temps de vieillissement

Temps de vieillissement	Résilience [kJ/m ²]
0	2,598425
48	2,503937
96	2,46063
144	2,299213
192	2,191601
240	2,099738
288	2,106299
336	2,15748

D'après le tableau ci-dessus nous traçons la courbe de la résilience du PPH vieilli à l'air libre en fonction du temps de vieillissement et qu'on représente sur la figure IV.8. On remarque une diminution de la résilience avec l'augmentation de la durée du vieillissement le polymère dégradé sous l'action du vieillissement thermique et devient non resillant.

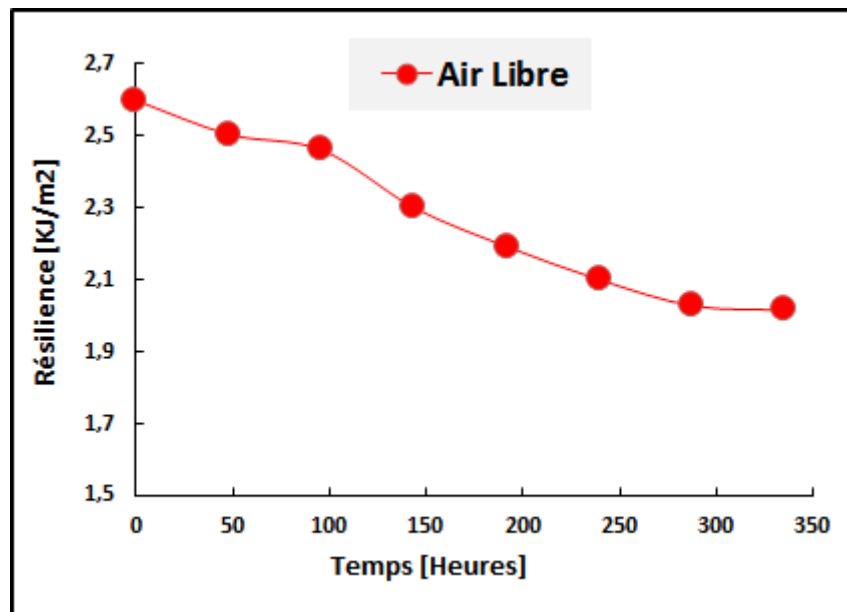


Figure IV.8 : Variation de la résilience du PPH vieilli à l'air libre en fonction du temps

IV.3.1.3. Courbes Contrainte-Déformation du PPH vieilli à l'eau de mer :

La superposition des courbes de traction du PPH vieilli à 80°C dans l'eau de mer pendant 48, 96, 144, 192, 240, 288 et 336 heures et représentée par la figure IV.9 , montre de faibles variations de la ductilité par rapport au premier temps de vieillissement de 48 heures. On constate aussi une faible variation de la rigidité donnée par la tangente à la partie courbe élastique.

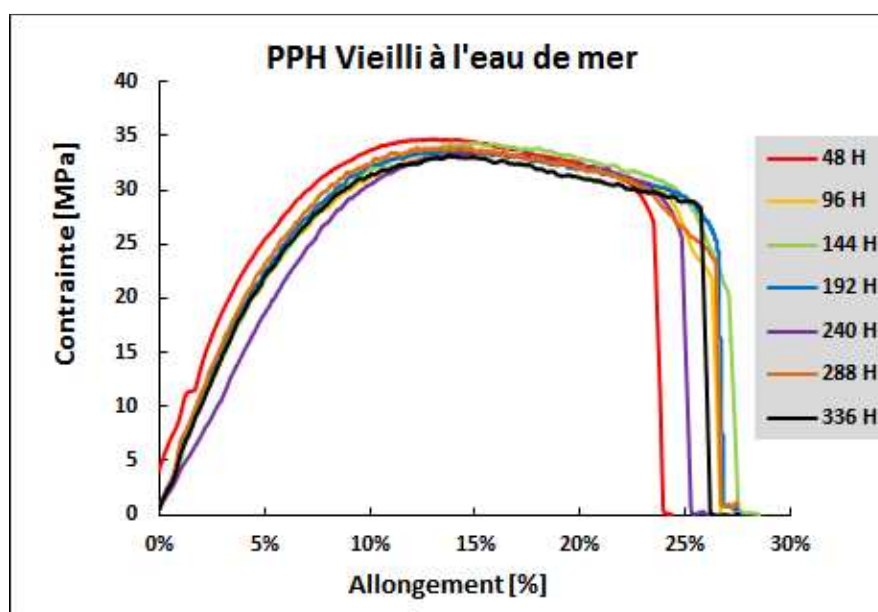


Figure IV.9 : Superposition des Courbes contrainte déformation du PPH vieilli à l'eau de mer

La figure IV.10 représente la superposition des courbes contraintes-déformations du PPH non vieilli avec celles du PPH vieilles. On constate une diminution importante de la ductilité et une variation de la de la contrainte limite d'écoulement.

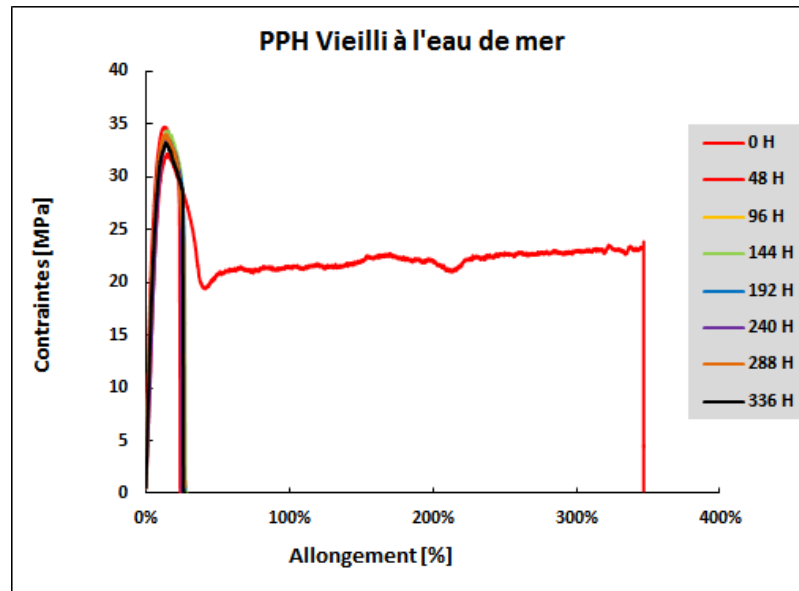


Figure IV.10 : Superposition des Courbes contrainte déformation du PPH vieilli à l'eau de mer et du PPH non vieilli

Module d'élasticité :

La figure IV.11 représente la variation du module d'élasticité pour le PPH vieilli à l'eau de mer en fonction de la durée du temps de vieillissement. On constate aussi, comme dans le cas de l'air libre, une faible variation du module d'élasticité en fonction du temps de vieillissement.

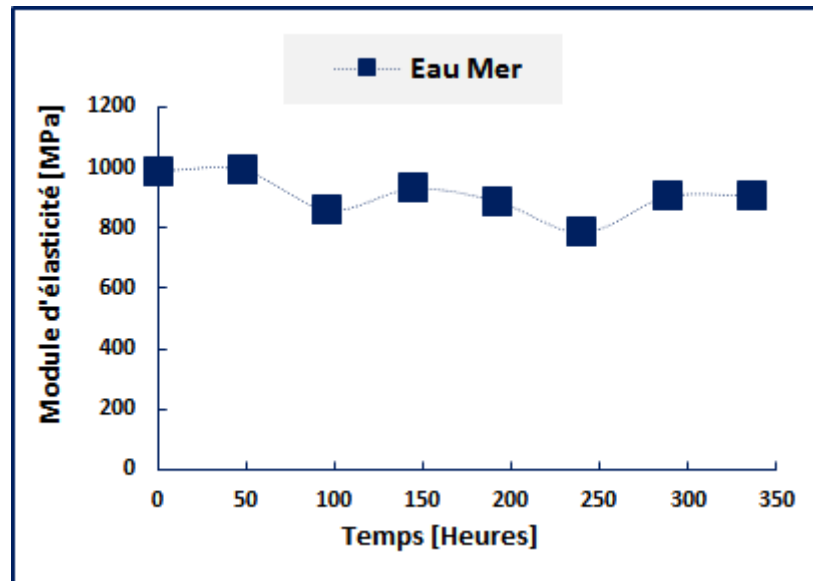


Figure IV.11 : Variations du module d'élasticité du PPH vieilli à l'eau de mer en fonction du temps

Contrainte maximale :

Sur la figure IV.12 qui représente la variation de la contrainte maximale pour le PPH vieilli à l'air libre en fonction de la durée du temps de vieillissement On constate une augmentation de la contrainte maximale qui passe de 31 MPa à 39,4 MPa puis diminue à 33,1 MPa pour subir de faibles variations. On peut dire que globalement la contrainte maximale enregistre une augmentation par rapport au PPH non vieilli.

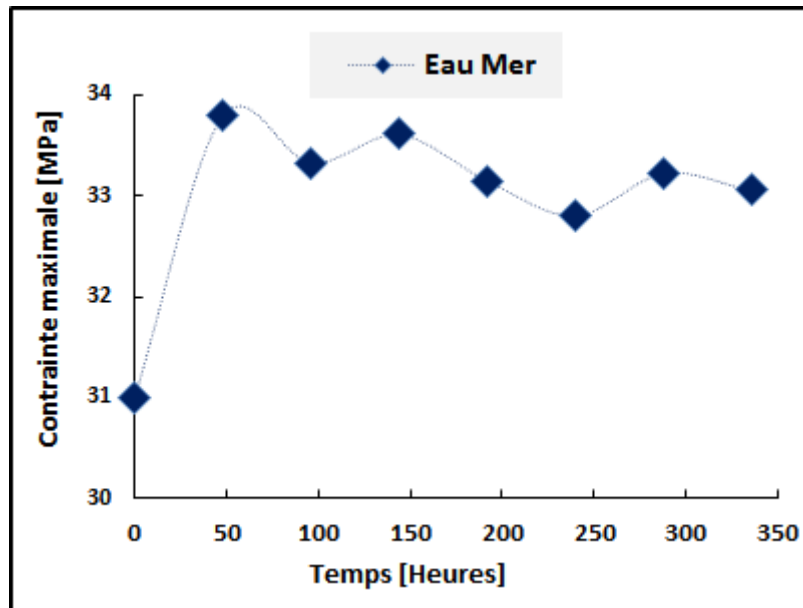


Figure IV.12 : Variations de la contrainte maximale du PPH vieilli à l'eau de mer en fonction du temps

Allongement à la rupture :

Sur la figure IV.13 qui représente la variation de l'allongement à la rupture du le PPH vieilli à l'eau de mer en fonction de la durée du temps de vieillissement, on constate une diminution brutale de la ductilité. Elle passe de 345% à 43% après un vieillissement de 48 heures puis se stabilise globalement.

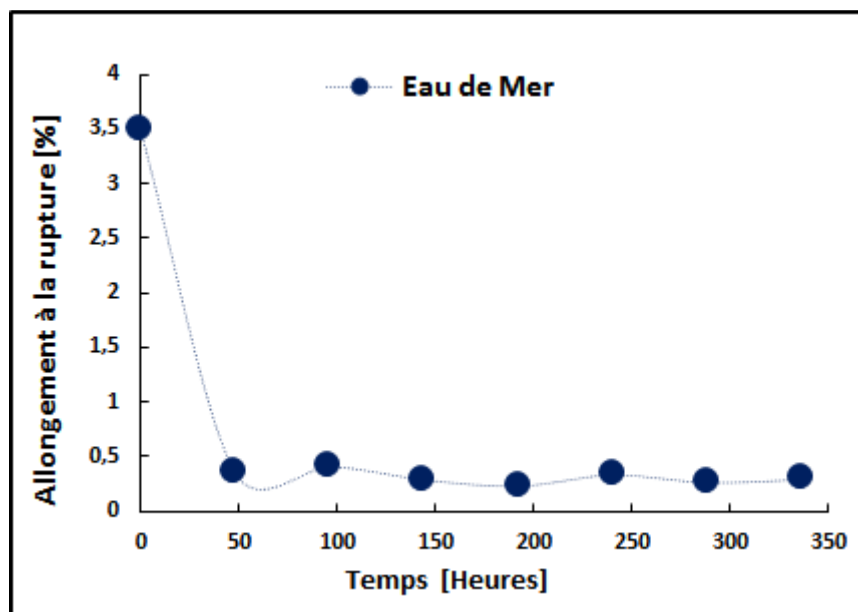


Figure IV.13 : Variations de l'allongement à la rupture du PPH vieilli à l'eau de mer en fonction du temps

Résilience :

Nous représentons sur le tableau V.3 les résultats des valeurs moyennes de la résistance aux chocs des éprouvettes du PPH vieilli à l'eau de mer en fonction du temps de vieillissement

Tableau IV.3 : Valeurs de la résilience pour le PPH vieilli à l'eau de mer en fonction du temps de vieillissement

Temps de vieillissement	Résilience [kJ/m^2]
0	2,598425
48	2,082695
96	1,914242
144	1,856815
192	1,933384
240	1,837672
288	1,807044
336	1,751914

D'après le tableau ci-dessus nous traçons la courbe de la résilience du PPH vieilli à l'air libre en fonction du temps de vieillissement et qu'on représente sur la figure IV.14. On remarque une diminution de la résilience avec l'augmentation de la durée du vieillissement

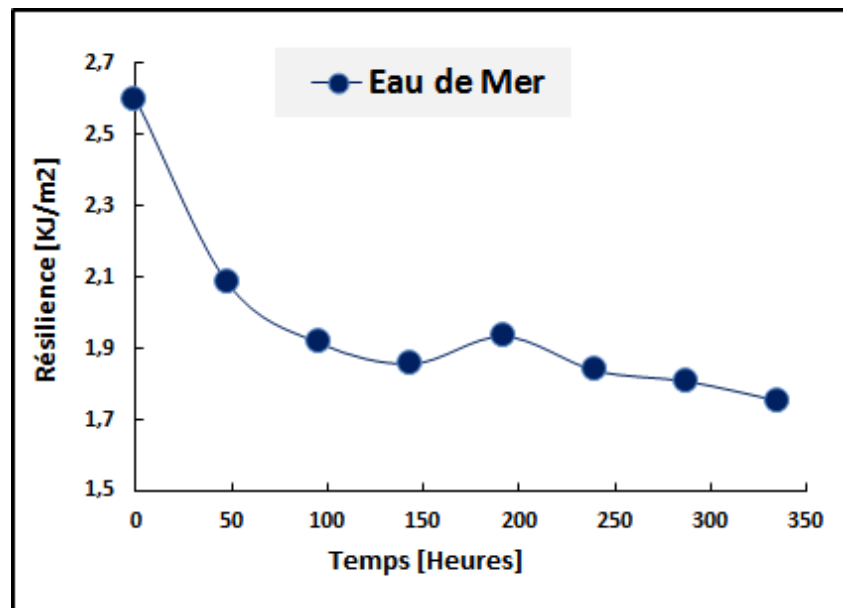


Figure IV.14 : Variation de la résilience du PPH vieilli à l'air libre en fonction du temps

IV.3.1.4. Courbes Contrainte-Déformation du PPH vieilli à l'eau Javel :

La superposition des courbes de traction du PPH vieilli à l'eau javel à la température de 80°C pendant 48, 96, 144, 192, 240, 288 et 336 heures et représentée par la figure IV.15. On constate toujours de faibles variations de la ductilité par rapport au premier temps de vieillissement de 48 heures. On constate aussi une faible variation de la rigidité donnée par la tangente à la partie courbe élastique.

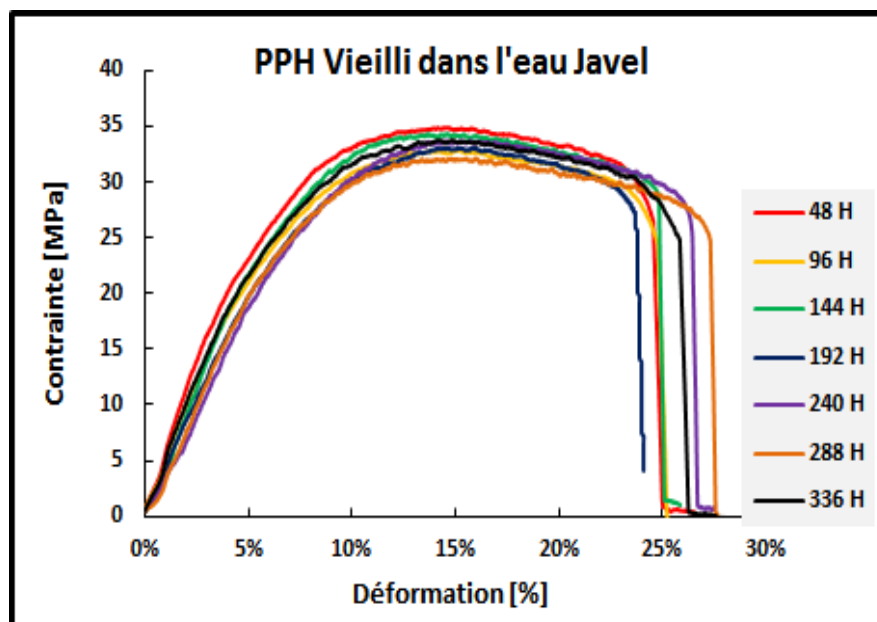


Figure IV.15 : Superposition des Courbes contrainte déformation du PPH vieilli à l'eau javel

La figure IV.16 représente la superposition des courbes contraintes-déformations du PPH vierge avec celles du PPH vieilles. On constate une diminution importante de la ductilité et une variation de la de la contrainte limite d'écoulement

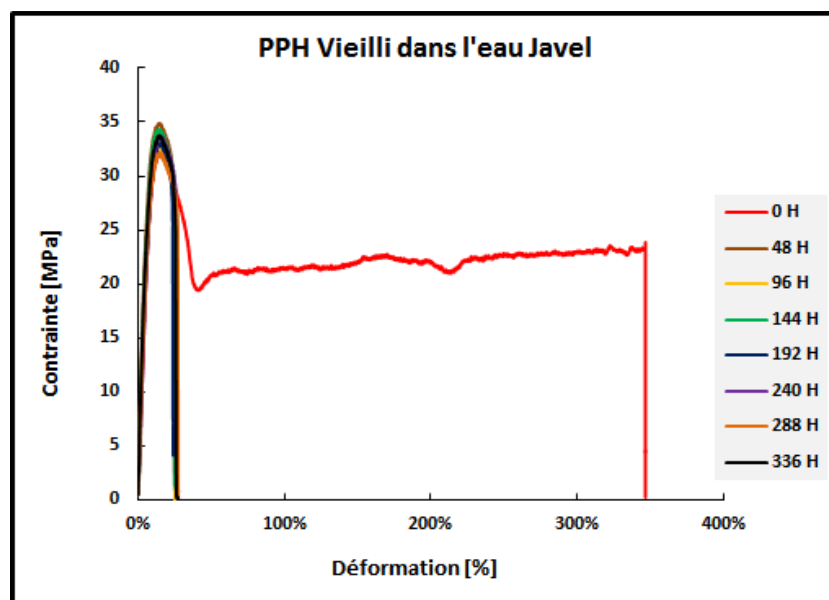


Figure IV.16 : Courbes Contrainte-Déformation du PPH vieilli à différents temps

Variation du module d'élasticité :

La figure IV.17 représente la variation de la contrainte maximale. On constate une faible variation du module d'élasticité en fonction du temps de vieillissement.

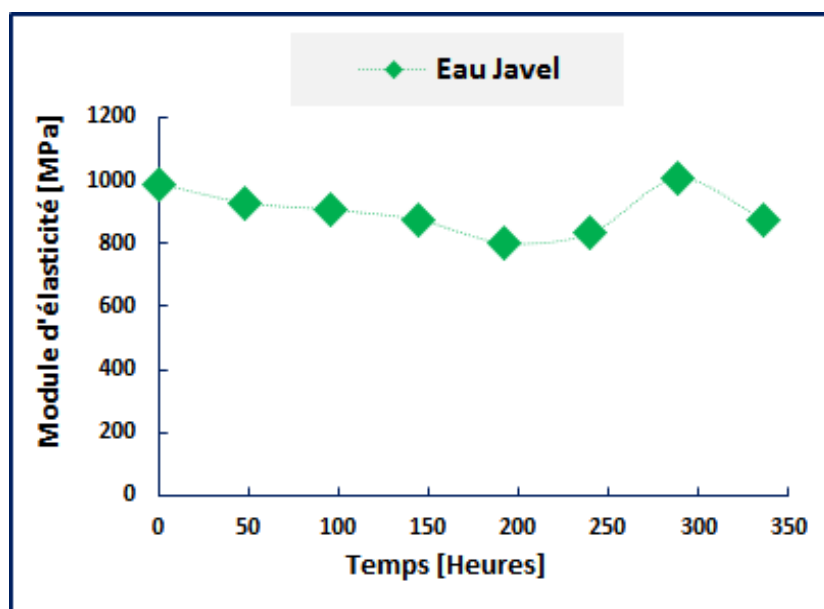


Figure IV.17 : Variations du module d'élasticité du PPH vieilli à l'eau javel en fonction du temps

Contrainte maximale :

La figure IV.18 représente la variation de la contrainte maximale. On constate une augmentation de la contrainte maximale qui passe de 31 MPa à 34,5 MPa puis diminue à 33,2 MPa pour se stabiliser globalement.

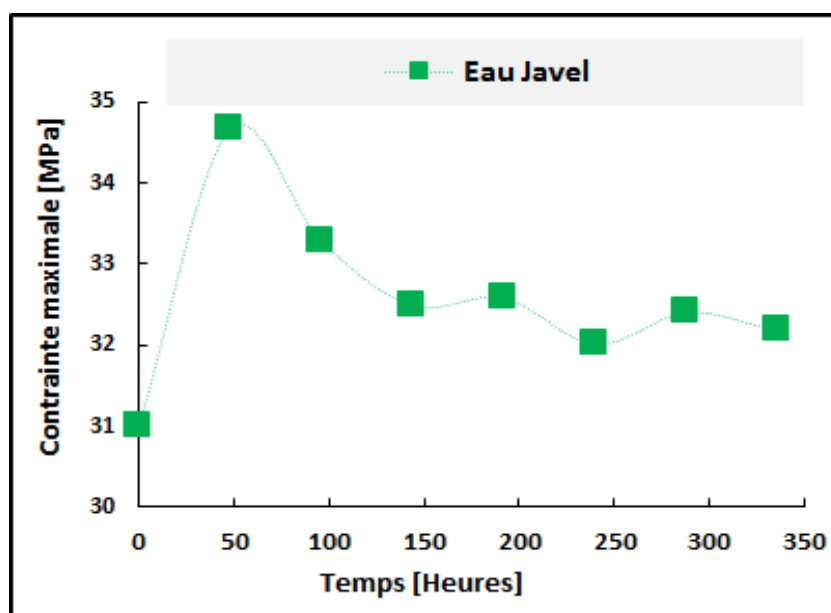


Figure IV.18 : Variations de la contrainte maximale du PPH vieilli à l'eau Javel en fonction du temps

Allongement à la rupture :

Sur la figure IV.19 qui représente la variation de l'allongement à la rupture du le PPH vieilli à l'eau de mer en fonction de la durée du temps de vieillissement, on constate une diminution brutale de la ductilité. Elle passe de 345% à 45% après un vieillissement de 48 heures puis subie de faibles variations.

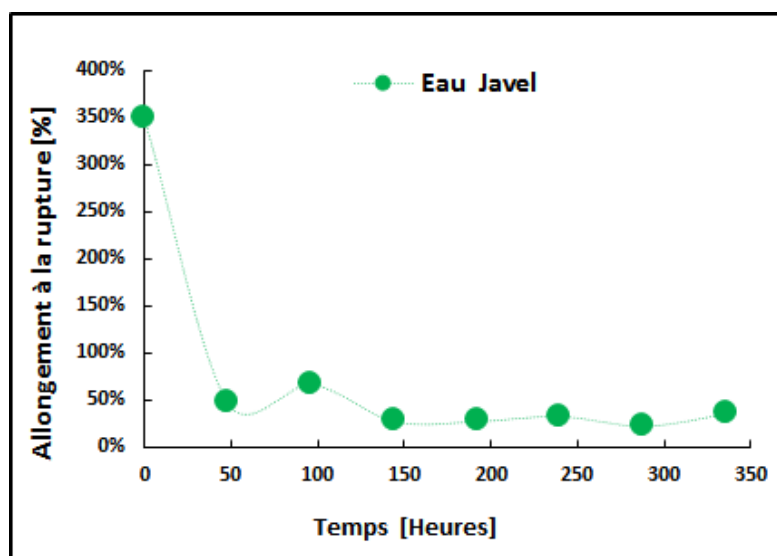


Figure IV.19 : Variations de l'allongement à la rupture du PPH vieilli dans l'eau Javel en fonction du temps

- **Résilience :**

Nous représentons sur le tableau V.3 les résultats des valeurs moyennes de la résistance aux chocs des éprouvettes du PPH vieilli à l'eau Javel en fonction du temps de vieillissement

Tableau IV.4 : Valeurs de la résilience pour le PPH vieilli à l'eau javel en fonction du temps de vieillissement

Temps de vieillissement	Résilience [kJ/m^2]
0	2,598425
48	2,346457
96	2,330709
144	2,251969
192	2,125984
240	1,92126
288	1,874016
336	1,858268

D'après le tableau ci-dessus nous traçons la courbe de la résilience du PPH vieilli à l'eau Javel en fonction du temps de vieillissement et qu'on représente sur la figure IV.2. On remarque une diminution de la résilience avec l'augmentation de la durée du vieillissement

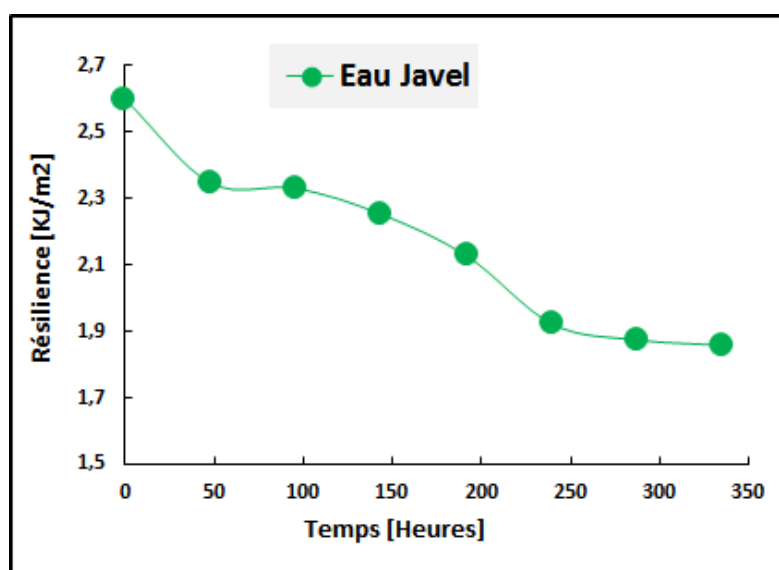


Figure IV.20 : Variation de la résilience du PPH vieilli à l'eau javel en fonction du temps

IV.3.1.5. Récapitulatif

- **Variations du module d'élasticité du PPH vieilli dans les différents milieux**

La figure IV.21 représente la variation du module d'élasticité pour le PPH vieilli dans les différents milieux : à l'air libre, dans l'eau de mer et dans l'eau Javel. Nous constatons que le module d'élasticité subie de faibles variations.

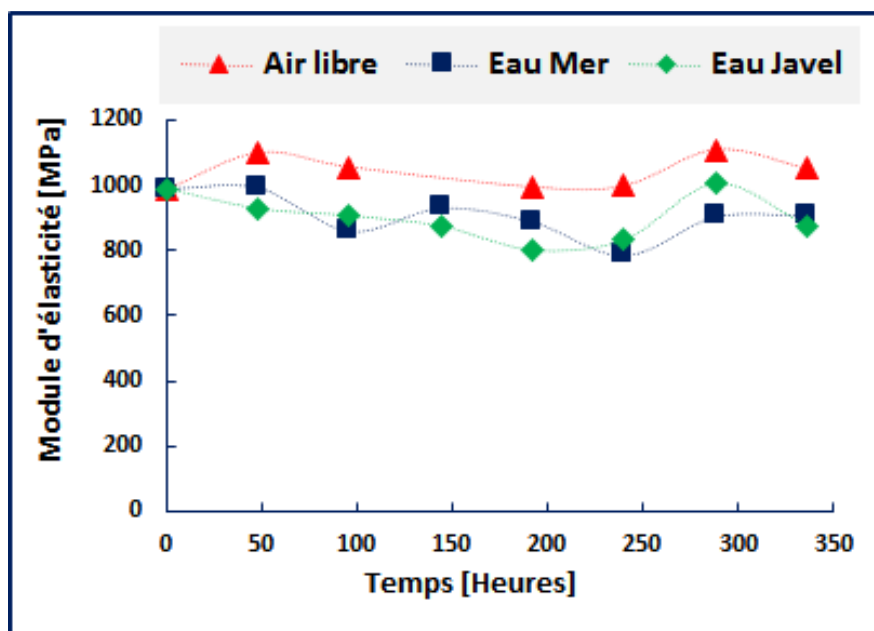


Figure IV.21 : Variations du module d'élasticité du PPH vieilli dans les différents milieux

- **Variations du module de la contrainte maximale du PPH vieilli dans les différents milieux**

La figure IV.22 représente la variation de la contrainte maximale du PPH vieilli dans les différents milieux : à l'air libre, dans l'eau de mer et dans l'eau Javel. Nous constatons que la contrainte maximale devient plus importante pour le vieillissement à l'air libre, et diminue pour l'eau de mer et l'eau Javel. Néanmoins elle reste plus importante que pour le PPH non vieilli.

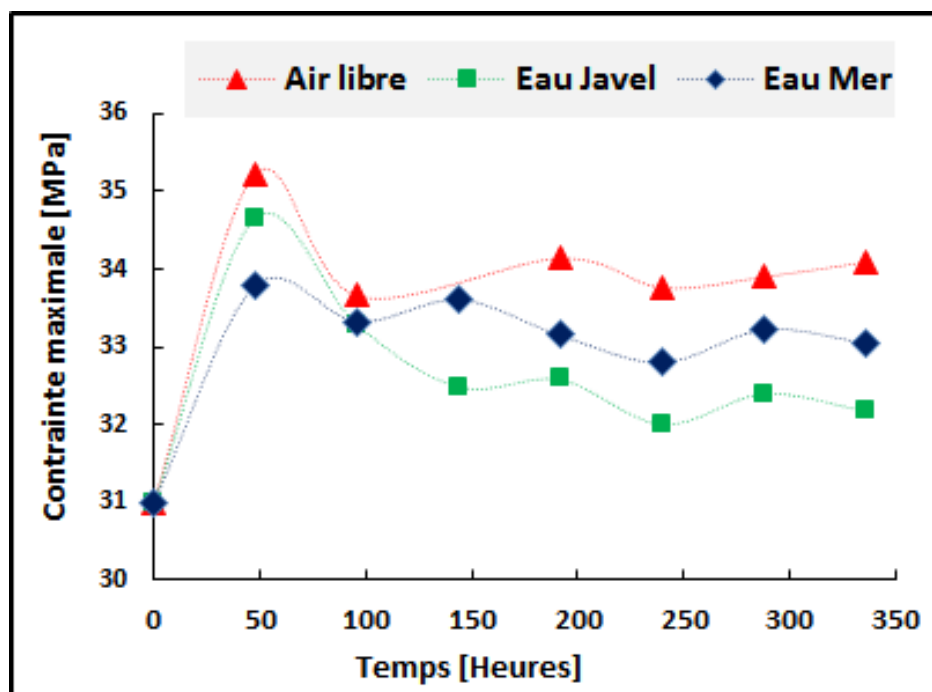


Figure IV.22 : Variations de la contrainte maximale du PPH vieilli dans les différents milieux

- **Variations du module de l'allongement à la rupture du PPH vieilli dans les différents milieux**

La figure IV.23 représente la variation de l'allongement à la rupture du PPH vieilli dans les différents milieux : à l'air libre, dans l'eau de mer et dans l'eau Javel.

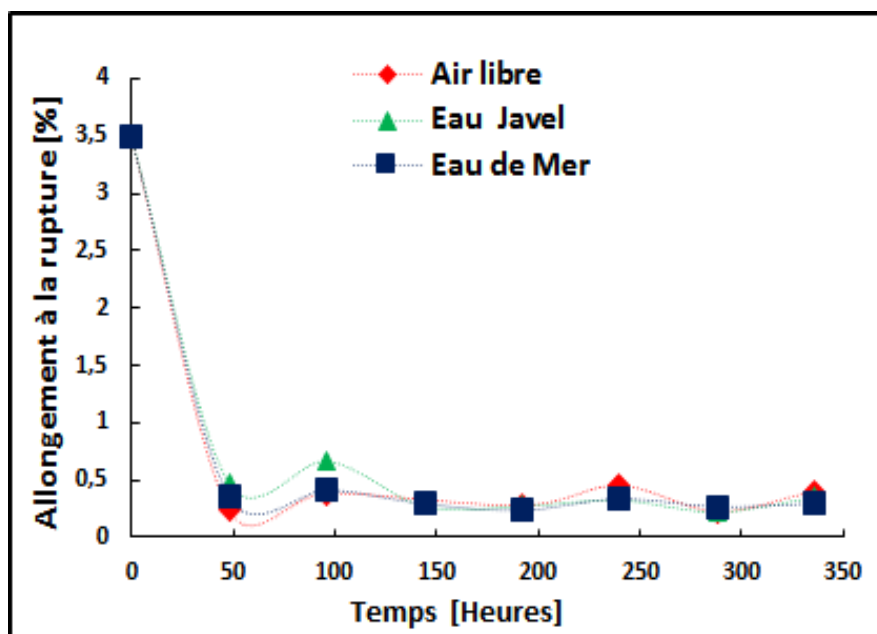


Figure IV.23 : Variations de la contrainte maximale du PPH vieilli dans les différents milieux

- **Variations de la résilience du PPH vieilli dans les différents milieux :**

La figure IV.24 représente la variation de la résilience du PPH vieilli dans les différents milieux : à l'air libre, dans l'eau de mer et dans l'eau Javel.

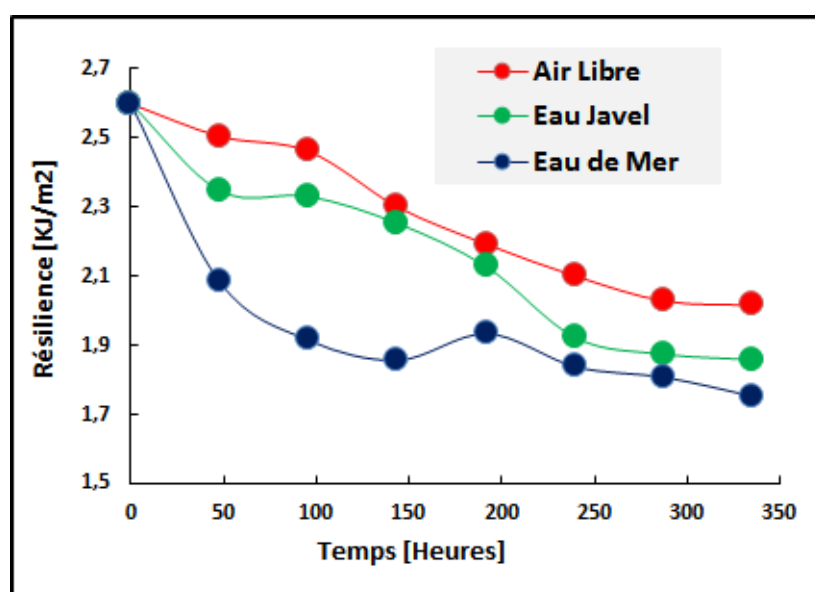


Figure IV.24 : Variations de la résilience du PPH vieilli dans les différents milieux

Caractérisation morphologique :

Après la rupture des éprouvettes lors de l'essai de traction, le faciès de rupture est soumis à une observation au microscope électronique à balayage. Ces observations au MEB ont été réalisées au niveau de l'université MOULOUD MAMMERI de Tizi-Ouzou, sur un microscope de type Phillips ESEM XL 30 à filament en tungstène, couplé à un système complet de microanalyse par dispersion d'énergie (EDS X).

Observation microscopique des échantillons :

La figure IV 25 représente le faciès de rupture du PPH avant et après vieillissement de 366 heures dans les différents bains dans le four à la température de 80°C.

On voit clairement la nature ductile et le caractère monophasique du polymère PPH sur la figure IV 25 a) le caractère ductile de la rupture se caractérise par une surface de domaine de rupture large qui a tendance à faire des filaments avant la rupture.

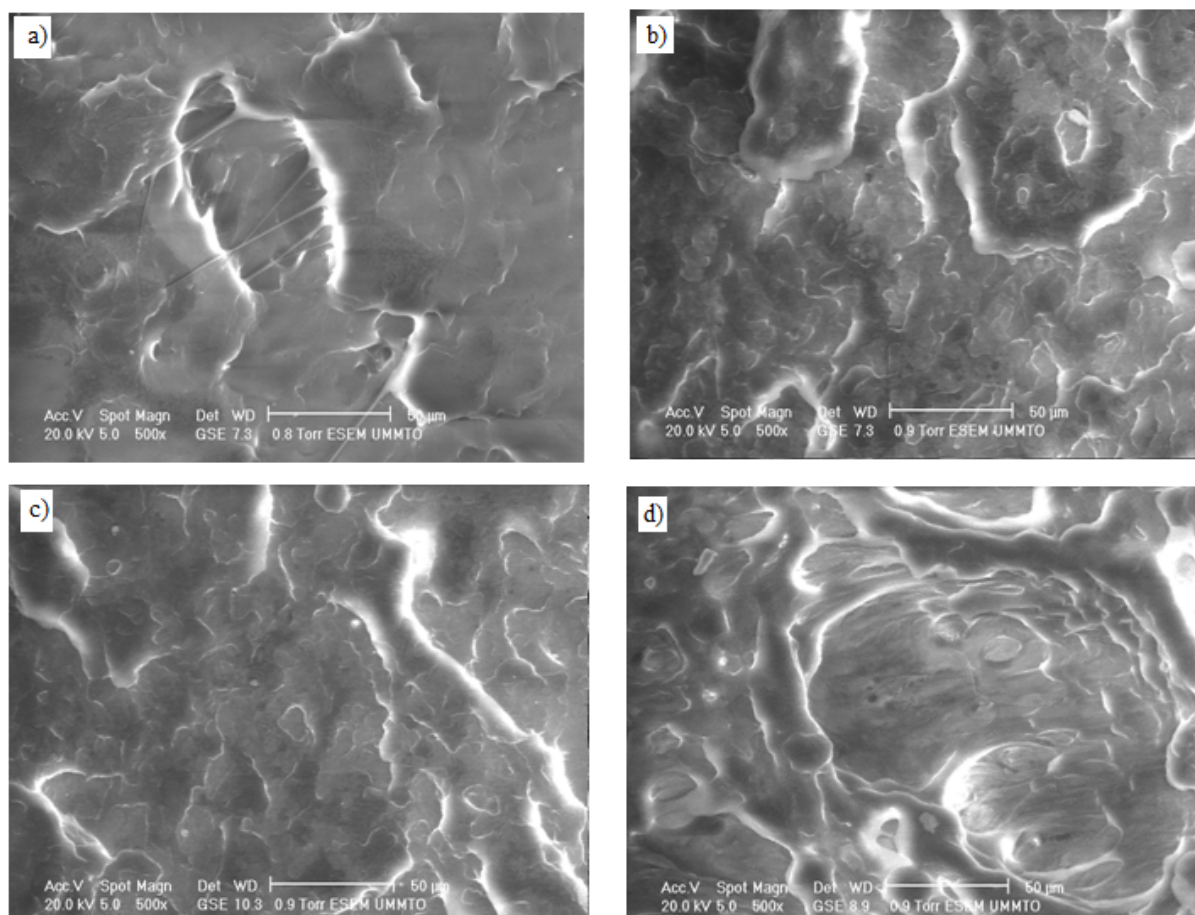


Figure IV.25 : Observation au MEB des faciès de rupture du PP

a) non vieilli, b) vieilli à l'air libre pendant 366 heures

c) vieilli à l'eau de mer pendant 366 heures d) vieilli à l'eau de javel pendant 366 heures

Sur la figure IV.25 b) on observe le faciès de rupture de l'éprouvette en PPH vieilli 366 heures à l'air libre à l'intérieur du four porté à 80°C, ce faciès de rupture est clairement différent du faciès de rupture du PPH non vieilli, les zones de rupture deviennent presque circulaires, la tendance à faire des filaments est moins accentuée, la rupture demeure ductile mais avec une déformation très faible par rapport à celle du PPH non vieilli.

La figure IV. 25 c) représente le faciès de rupture du PPH vieilli à l'eau de mer pendant 366 Heures. On voit clairement la ductilité affectée par le vieillissement. On remarque l'absence de filaments et le caractère monophasique du polymère PPH. Le faciès de rupture du PPH vieilli à l'eau de mer à la température de 80°C, ressemble considérablement au faciès de rupture du PPH vieilli à l'air libre dans le four à 80° C.

Sur la figure IV. 25d) on observe le faciès de rupture du PPH vieilli à l'eau Javel pendant 366 Heures. On voit clairement la ductile affectée par le vieillissement. On remarque l'absence filaments et le caractère monophasique du polymère PPH.

Conclusion

Après élaboration des éprouvettes nous avons procédé à la caractérisation mécanique et morphologique des mélanges. Nous avons montré que le vieillissement thermique engendre une variation des caractéristiques mécaniques du PPH. La contrainte maximale augmente, le module d'élasticité varie faiblement, par contre la ductilité est très affectée ainsi que la résilience qui diminuent considérablement. On a aussi montré que l'eau javel est un milieu agressif par rapport à l'eau de mer et l'air ambiant.

Conclusion générale

Ce travail a porté sur l'étude du vieillissement du polypropylène homopolymère PPH dans différents milieux à la température de 80°C dans le but d'analyser la dégradation de ce polymère sous l'action de la température et du milieu. Nous avons considéré trois milieux : à l'air libre, dans de l'eau de mer et dans de l'eau Javel. Le vieillissement est effectué dans une étuve portée à la température de 80°C. Nous avons aussi considéré des temps de vieillissement de 48, 96, 144, 192, 240, 288 et 336 heures (48h*1, 48h*2, 48h*3.....jusqu'à 48h*7).

L'élaboration des éprouvettes normalisées s'est faite par procédé d'injection. Les échantillons ont été soumis aux différents tests, en l'occurrence l'essai de traction, l'essai de résilience et l'essai de microdureté. Nous avons aussi soumis les faciès de rupture par traction de nos échantillons à une observation au Microscope Electronique à Balayage (MEB).

Après analyse des courbes de traction, nous avons constaté que l'allongement à la rupture du PPH diminue considérablement dans tous les milieux et cela dès le vieillissement de 48 heures. Nous avons aussi montré que le module d'élasticité varie faiblement dans tous les milieux.

La contrainte maximale augmente pour le PPH vieilli à l'eau javel puis augmente pour le vieillissement dans l'eau de mer et encore plus à l'air libre. Nous avons aussi montré que la résilience diminue avec l'augmentation du temps de vieillissement et l'agressivité du milieu. L'indice de fluidité est aussi affecté par cette dégradation thermique et chimique, du fait qu'il diminue après 48h de vieillissement et cela dans tous les milieux, et puis il ya augmentation de la valeur de l'indice de fluidité pour les échantillons vieillis à 366h (48h*7h).

L'observation au microscope électronique à balayage, montre une surface de rupture de faciès de rupture très différente entre l'échantillon non vieilli et les autres échantillons vieillis à différents temps et différents milieux. La rupture devient moins ductile avec le vieillissement.

Dans ce travail nous avons constaté l'impotence du phénomène de vieillissement thermique, ainsi que l'importance du milieu de vieillissement, sachant que la plus part des polymère et surtout le polypropylène travail à température variable et dans des

milieux variable, notamment en conditionnement de produits alimentaire et ustensile de cuisine.

Dans notre étude l'influence de la température lors de la dégradation du polymère a été conjuguée à l'influence du milieu du vieillissement, pour cela nous nous proposons d'étudier séparément ces deux phénomènes séparément et cela en élaborant un nombre important d'éprouvettes. Une caractérisation mécanique plus détaillée sera menée en observant cette dégradation par une analyse spectroscopique infra rouge par Transformé de Fourier, ainsi qu'une analyse par diffraction des rayons X.

- [1]. **J.-M. Berthelot**, *Matériaux composites : comportement mécanique et analyse des structures*. **MASSON** ed. Vol. 2 2^{ème} édition. 1996. 620.
- [2]. **Gahleitner, M., et al.**, *Post-Crystallization and physical aging of polypropylene: Material and processing effects*. Journal of Macromolecular Science - Physics, 2002.41 8(4-6)
- [3] **J. Perez**, physique et mécanique des polymères, Lavoisier ed.
- [4]. **Jean-Marie Doriot, Jean-Paul Bailon, and J. Masounave**, *Des Matériaux*. 2^{ème} ed, ed. É.P.d. Montréal. 1986. 467.
- [5]. **Jarrousse, G.**, *Adhésion des polymères semi-cristallins entre leur température de transition vitreuse et leur température de fusion, en Chimie Physique et Chimie Analytique*. 2004, Paris VI: Paris..
- [6]. **M. Avrami**, *Kinetics of phase change. i*. Journal of Chemical Physics, 1939.
- [7]. **M. Avrami**, *Kinetics of phase change ii*. Journal of Chemical Physics, 1940.
- [8] **I.H. Hall**, structure of crystalline polymer, Elsevier Applied Science ed.
- [9]. **Dudic, D., V. Djokovic, and D. Kostoski**, *The high temperature secondary crystallisation of aged isotactic polypropylene*. Polymer Testing, 2004.
- [10]. **Elmajdoubi, M. and T. Vu-Khanh**, *Effect of cooling rate on fracture behavior of polypropylene*. Theoretical and Applied Fracture Mechanics, 2003.
- [11]. **Msuya, W.F. and C.Y. Yue**, *Correlation between the lamellar thickness and the degree of crystallinity in semicrystalline polymers*. Journal of Materials Science Letters, 1989.
- [12]. **Guy Lv** (contribution au recyclage des polypropylène par une thermolise ménagée en solution). thèse d'état de l'Université Claude Bernard – Lyon.
- [13]. **MobiScience. Briand** (Familles de plastiques et leurs usages)
- [14]. **Adrien BOUTEILLE** GSM06 MPI Mini---mémoire DD01_Janvier 2015
- [15]. **par Gbeuli Guero** (étude du vieillissement physique et chimique du polypropylène)

Montréal, le 08 Septembre 2006

[16] **Wang X., Sun J. and Huang R.** Influence of the compounding route on the properties of polypropylene/nano-CaCO₃/ethylene-propylene-diene terpolymer tercomponent composites.

[17] **56J.S. Dupuy**, « identification des propriétés mécanique de matériaux composite par analyse vibratoire. Université Montpellier II-Science et technique du Languedoc, 2008 »

[18] **J. Verdu** 1984

[19] **Mitsuishi K., Kodama S. and Kawasaki H.** Mechanical properties of polypropylene filled with calcium carbonate. Polym Eng Sci, 1985, vol 25,

[20] **Marisa C.G. Rocha, Antonio H.M.F.T. Silva, Fernanda M.B. Coutinho and Ana Lucia N. Silva.** Study of composites based on polypropylene and calcium carbonate by experimental design. Polymer Testing, 2005, vol 24,

[21] **Zebarjad S.M., Tahani M. and Sajjadi S.A.** Influence of filler particles on deformation and fracture mechanism of isotactic polypropylene. Journal of Materials Processing Technology, 2004, vol 155,

[22] . [[**Bolland J.L.B. et Gee G.**, « Kinetic Studies in the Chemistry of Rubber ABD Related

Materials II. The kinetics of oxidation of unconjugated olefins », Trans. Faraday Soc., 42, 1946].

[23] **Maiti S and Lopez B.** Tensile properties of polypropylene/kaolin composites. J Appl Polym Sci, 1992, vol 44,.

[24] .[**Tobolsky A.V., Metz D.J. et Merosbian A.B., J. Amer. Chem. Soc.**, 72, 1942, 1959] et russes .

[25] .(**Adamson 1980; Morgan, O'Neal et al. 1980; Ennis, Pearce et al. 1989**).

[26]**Premphet K. and Horanont P.** Influence of stearic acid treatment of filler particles on the structure and properties of ternary-phase propylene composites. J Appl Polym Sci, 1999, Vol 74

- [27] **Zhang L., Li C. and Rui Huang R.** Toughness mechanism of polypropylene/elastomer/filler composites. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 2005, vol. 43,
- [28] **Chan C.M., Wu J.S., Li J.X. and Chueng Y.K.** Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites. Polymer, 2002, vol 43
- [29] **Tsagaropoulos G., Eisenberg A.** Dynamic Mechanical Study of the factors affecting the two glass transition behavior of filled polymers. Similarities and differences with random ionomers. Macromolecules, 1995
- [30] **Ivanchenko P.A., Kharitonov V.V. et Denisov Y.E.T.,** Polym. Sci. USSR, 11, pp.1840-1852, 1969
- [34] **.10^{ème}** rencontre Géosynthétiques 24-26 mars 2015 La rochellee
- [37] **. Danieley and Long Jr 1981; Peyser and Bascom 1981; Maggana and Pissis 1997)**
- [36] **J Verdu 2000).**
- [41] Chimie en Auvergne.(vieillissement des matériaux polymères et des composites
.Jacques Lacoste et Sandrine Therias