

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique

Département de Métallurgie



Projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme
d'ingénieur d'état en Métallurgie

**CARACTÉRISATION MÉCANIQUE ET
THERMOMÉCANIQUE DE
COMPOSITES A BASE DE
POLYPROPYLENE RENFORCÉ PAR
DES FIBRES DE LIN**

Proposé et dirigé par :

**Mr N. MESRATI
Mme. M. SALVIA**

Etudié par :

Mlle Esma SENOUCI-BEREKSI

Septembre 2006

Année universitaire 2005-2006

E.N.P 10, Avenue Hassen-Badi, EL HARRACH, ALGER

Abstract

Polypropylene matrix composites, with different degrees of reinforcement with flax fibres, are employed in different fields of the industry, such as automotive. Therefore, dynamic mechanical, flexion tests and fatigue behaviour were carried out in order to compare the changes of the properties with temperature. These tests are accompanied with the microscopic pictures and IR spectra.

Thus, the dynamic mechanical properties of short flax fibre reinforced polypropylene composites both bleached and unbleached fibres have been studied with reference to manufacture process, charges added, frequency and temperature. By the incorporation of flax fibre into polypropylene, the storage moduli and loss moduli have been found to be increasing whereas the mechanical loss factor ($\tan \delta$) decreasing.

Keywords: composites, polypropylène, flax fibres, dynamic mechanical properties (DMA)

Résumé

Les composites à matrice polypropylène, avec différents taux de renforcement en fibres de lin sont employés dans plusieurs secteurs industriels, comme l'automobile. En outre, des essais mécaniques dynamiques et des tests de flexion et de fatigue ont été réalisés dans le but de comparer les changements dans les propriétés avec la variation de la température. Ces modifications sont accompagnées d'images microscopiques et de spectres infrarouges.

La variation des propriétés dynamiques mécaniques ont été étudiés en fonction du procédé de fabrication, de la présence de charges, du blanchiment des fibres de lin, de la fréquence et de la température.

Mots clés : composites, polypropylène, fibres naturelles de lin, propriétés mécaniques dynamiques (DMA).

الملخص

تستعمل المواد المركبة من البوليبروبيلان و نسب مختلفة من ألياف الكتان في مختلف المجالات و خاصة في صناعة السيارات. لقد قمنا في دراستنا بتجارب ديناميكية ميكانيكية و أخرى خاصة بالمرونة و الإجهاد من أجل مقارنة التغيرات في الخصائص مع تقلبات درجة الحرارة. ترافق هذه التجارب صور مجهرية و طيف في مجال ما تحت الأحمر. درست الخصائص الميكانيكية لهذه المواد المركبة بالنسبة إلى طريقة تحضيرها , وجود إضافات, التردد و تغيرات درجة الحرارة.

: المواد المركبة, بوليپروبيلان, الالياف الطبيعية (الكتان), الخصائص الديناميكية لكلمات الجوهرية ا الميكانيكية.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
<u>CHAPITRE PREMIER : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</u>	
PARTIE A : Les matériaux composites	
I. Définitions et généralités sur les composites.....	3
I.1. Introduction.....	3
I.2. Définition.....	4
I.3. Les familles des matériaux composites.....	5
I.3.1. Les composites à grande diffusion.....	5
I.3.2. Les composites à haute performance.....	5
II. Les différents constituants d'un composite.....	5
II.1. La matrice	5
II.1.1. Les composites à matrice organique.....	6
a. Les thermodurcissables.....	6
b. Les thermoplastiques.....	7
c. Les élastomères.....	10
d. Les thermostables.....	10
II.1.2. Les composites à matrice non-organique.....	11
a. Les composites à matrice céramique.....	11
b. Les composites à matrice métallique.....	12
II.2. Le renfort.....	12
II.2.1 Différents types de renfort.....	12
1. Verre.....	12
2. Carbone.....	14
3. Polyamides aromatiques.....	15
4. Fibres naturelles.....	16
4.1. Classification des fibres naturelles.....	16
4.1.1. Présentation des fibres d'origine végétale.....	17
a. Lin.....	17
b. Ramie.....	18
c. Chanvre.....	18
d. Jute.....	18
e. Sisal.....	19

f. Kénafe.....	19
4.1.2. Présentation des fibres d'origine animale.....	19
a. ver à soie.....	19
b. Araignée.....	20
II.3. Les charges et les additifs spécifiques.....	22
III. Importance de l'interface dans les matériaux composites.....	23
III.1. Notions d'interface.....	23
III.2. Définition de l'ensimage	23
PARTIE B : Le polypropylène	
I. Introduction.....	25
II. Polymérisation.....	26
III. Mise en œuvre.....	26
III.1. injection.....	27
III.2. Extrusion.....	27
IV. Microstructure et molécule.....	27
IV.1. Macromolécule.....	27
IV.2. Microstructure.....	30
IV.3. Réseau cristallin.....	31
IV.4. Structure lamellaire.....	31
IV.5. Sphérolite.....	32
V. Interaction phase amorphe/phase cristalline.....	32
VI. Propriétés générales du polypropylène.....	33
VI.1. Propriétés physiques.....	33
VI.2. Propriétés mécaniques.....	34
VI.2.1. Propriétés thermomécaniques.....	34
a. Transitions communes à tous les polymères amorphes.....	35
b. Transition secondaire : transition ductile-fragile.....	36
c. Transition majeure : transition vitreuse.....	36
d. Transition diffuse : transition liquide-liquide.....	36
e. Transition spécifique : fusion.....	37
f. Pseudo transition importante : dégradation thermique.....	37
g. Limite d'enchevêtrement des polymères linéaires.....	38
VI.2.2. Phénomènes de relaxation mécanique du polypropylène.....	39
VI.2.3. Propriétés chimiques	41
VI.2.4. Propriétés électriques.....	41
VI.2.5. Propriétés thermiques.....	42
VII. Quelques procédés de renforcement du polypropylène	42

VII.1. Injection.....	43
VII.2. Moulage de plaques en TRE.....	43
VII.3. Pultrusion.....	44
PARTIE C : Propriétés du lin : la cellulose	
I. Introduction.....	45
II. Principaux constituants de la fibre végétale.....	45
II.1. La cellulose.....	46
II.2. La lignine.....	47
II.3. Les hémicelluloses.....	47
III. Structure d'une fibre de lin.....	49
IV. Matériaux composites et fibres végétales.....	50
IV.1. Exemples d'applications.....	50
IV.2. Avantages d'utilisation.....	51
<u>CHAPITRE DEUXIEME : MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES</u>	
PARTIE A : Procédé de fabrication – Fibroline	
I. Introduction.....	53
II. Procédé Fibroline.....	53
III.	
Brevet.....	54
IV. Description du procédé.....	54
V. Avantages du procédé Fibroline.....	55
PARTIE B : Spécificités des matériaux	
I. Choix des matériaux.....	56
II. Composition des échantillons.....	56
III. Anisotropie.....	58
IV. Microstructure.....	58
PARTIE C : Méthodes d'analyse	
I. DMA : Dynamic Mechanical Analyser.....	60
I.1. Présentation de l'appareil.....	60
I.2. Paramètres des essais dynamiques.....	61
I.2.1. Excitation.....	61
I.2.2. Mesure de la raideur complexe.....	61
I.2.3. Dispositif de régulation de la température.....	61
I.3. Comportement en flexion trois points.....	62
I.3.1. Méthode de mesure	62
I.3.2. Fréquence de résonance de l'éprouvette.....	63

I.4. Comportement en traction-compression.....	63
I.4.1. Méthode de mesure.....	63
I.4.2. Facteur de forme.....	64
II. Autres techniques d'étude.....	65
II.1. Comportement monotone en flexion trois points.....	65
II.2. Essais de fatigue.....	66
III. Paramètres expérimentaux.....	67
III.1. Module de Young et angle de perte.....	67
III.2. Détermination des masses volumiques.....	69
<u>CHAPITRE TROISIEME : INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX</u>	
I. Introduction.....	71
II. Etude du composite lin non-blanchi/PP.....	72
II.1. Observation microscopique.....	72
II.2. Comportement dynamique.....	73
A. Flexion trois points appuyée.....	73
B. Traction/Compression.....	78
II.3. comportement en flexion monotone.....	80
III. Etude du composite lin blanchi/PP.....	82
III.1. Observation microscopique.....	82
III.2. Comportement dynamique en flexion.....	82
III.3. Comportement monotone en flexion trois points.....	87
III.4. Fatigue.....	89
IV. Spectre Infrarouge.....	91
V. Conclusions et perspectives.....	94
CONCLUSION GENERALE.....	95

Introduction générale

A la fin de la deuxième guerre mondiale, le monde occidental industrialisé a connu une forte croissance et, en conséquence, une consommation considérable des matériaux.

Par la suite, après les deux chocs pétroliers de 1974 et 1977, les matériaux ont été évalués en nombre de tonnes équivalent pétrole (TEP), calculé en incluant l'énergie nécessaire à leur production ainsi qu'à leur mise en œuvre. Toutefois, après que les problèmes pétroliers eussent perdu de leur gravité, les pouvoirs publics poussés par les associations écologiques se sont intéressés aux choix des matériaux. Ils ont préconisé des actions visant à traiter les déchets et réduire la pollution.

En 1993, l'Association des producteurs européens de matières plastiques (APME) a lancé le programme de recyclage des bouteilles en plastique à l'échelle de l'Europe. Aux Etats Unies, des programmes de conception de micro-ordinateurs portables recyclables existent, et un certain fabricant a même indiqué sur chaque pièce en plastique de plus de 100 g sa composition pour faciliter le retraitement.

Ensuite vint le Protocole de Kyoto sur les changements climatiques mondiaux et qui a eu pour effet d'accélérer la transition vers une économie durable et plus respectueuse de l'environnement. Ce protocole a poussé les industriels à s'orienter vers les richesses végétales. Etant une importante ressource renouvelable, les fibres ligno-cellulosiques issues des tissus de diverses plantes se sont vues jouer le principal rôle dans cette transition. Ils concurrencent les fibres synthétiques issues des produits pétrochimiques, tels le polypropylène (PP), le polyéthylène haute densité (HDPE) ou le polyuréthane (PU). Même si la pollution des eaux dérivant de la production des fibres naturelles est assez importante, elle reste, néanmoins, constituée que de produits biodégradables contrairement à celles des fibres polymériques.

De plus, une analyse récente a conclu que la production des fibres cellulosiques, en tenant compte de l'utilisation d'engrais, requiert environ 15 % de l'énergie nécessaire pour la production de fibres de polypropylène.

Aujourd'hui, les grands industriels et chercheurs s'intéressent de plus en plus aux plastiques renforcés par des fibres naturelles de part leur facilité de mise en œuvre, leur aptitude à être recyclés, leurs incidences environnementales positives et leurs propriétés remarquables. La singularité des plastiques renforcés est de faire intervenir les caractéristiques de chacun des constituants (matrice, fibres, charges et additifs) ainsi que celles issues de leur combinaison, les propriétés de l'interface et leur procédé de fabrication.

Nous tenons à préciser qu'au départ, l'utilisation des fibres cellulosiques se résumait à son association comme renfort dans les ciments dans le but de diminuer le coût de fabrication des matériaux de construction tels que les panneaux, les toits, les tuiles, les plaques et les poutres. Désormais, les domaines de leur application sont relativement variés : automobile, aérospatial, construction navale, habillement, sport...etc.

Ce présent document vise à examiner la faisabilité de l'emploi de composites à fibres végétales de lin dans l'industrie de l'automobile par l'étude des propriétés mécaniques et thermomécaniques et par l'évaluation du procédé de mise en œuvre. Nous nous sommes intéressés à un mécanisme de déformation, qui est la flexion, et nous avons mené des expériences de mesure de module dynamique en fonction de la température et de la fréquence à l'aide d'un instrument original. Cette étude nous permettra d'extraire les avantages potentiels dérivant de l'utilisation de ces fibres comme renfort de matériaux composites à base de polypropylène dans les applications industrielles.

Pour simplifier la lecture de ce document, l'étude a été divisée en trois parties principales :

- Le chapitre premier est consacré à l'étude bibliographique, elle-même subdivisée en trois parties :

- La première concerne la présentation de base des matériaux composites, elle comporte des définitions et des généralités sur les constituants des composites.

- La deuxième partie traite sur le matériau « polypropylène », matrice complexe de nos systèmes de par sa semi-cristallinité.

- Quant à la dernière partie, elle s'intéresse à la structure des fibres de lin, renfort de nos systèmes, ainsi qu'à leur composition.

- Le deuxième chapitre présente les principales techniques de caractérisation qui ont été employées et les conditions dans lesquelles les mesures ont été menées. Il décrit également les matériaux utilisés.

- Dans le troisième chapitre est entreprise la caractérisation mécanique dynamique des différents matériaux afin de voir quel type d'indications peut être attendu des techniques expérimentales. En outre, il décrit et interprète les résultats obtenus tout d'abord sur des composites avec des fibres n'ayant pas subi de blanchiment, puis sur une deuxième série de matériaux comportant des fibres de lin blanchi.

Chapitre Premier

Etude Bibliographique

Partie A

Les matériaux composites

I. Définitions et généralités sur les composites

I.1- Introduction

Depuis des siècles, l'homme ne s'est intéressé dans ses études et recherches qu'aux matériaux monolithiques, c'est-à-dire, ne se composant que d'un élément simple (métal pur, plastique non renforcé) ou de plusieurs éléments mélangés de manière indiscernable (alliages métalliques). Ce n'est qu'au siècle dernier, suite à des raisons industrielles, économiques et écologiques qu'il s'est tourné vers les matériaux composites. Ces derniers assurent des propriétés mécaniques concurrentielles avec les matériaux homogènes tels que l'acier et ont le privilège d'avoir de faibles masses volumiques.

En réalité, les matériaux composites ne sont pas une nouveauté, ils ont été utilisés dès l'antiquité par l'homme. Les premiers utilisés furent le bois et le torchis, ils s'employaient en construction pour leurs qualités d'isolation.

Parmi les premiers composites fabriqués par l'homme on trouve également les arcs Mongols (2000 ans avant J.C.). Leur âme en bois était contrecollée de tendon au dos et de corne sur sa face interne. Les sabres japonais traditionnels sont aussi un exemple de matériaux composites très anciens. Les forgerons nippons procédaient au pliage et au martèlement du métal jusqu'à obtenir une sorte de pâte feuilletée pouvant être composée de plus de 4000 couches. Le procédé de pliage était utilisé pour maîtriser précisément l'uniformité de l'acier ainsi que sa composition en carbone tout en conférant à la lame ses propriétés de résistance et de souplesse.

Par contre, le concept « matériau composite » est récent, et est apparu du fait des exigences de conception des matériaux afin d'optimiser au mieux leurs applications alors qu'avant, la fonction d'une pièce dépendait du matériau avec lequel elle devait être élaborée.

Ainsi, les premiers matériaux composites - selon le concept - apparurent au 19^{ème} siècle : En 1823, Charles Macintosh créa l'imperméable avec du caoutchouc sur du coton, et 1892, le brevet du béton armé fut déposé par François Hennebique [1].

Pendant la deuxième guerre mondiale, le besoin en de nouveaux matériaux qui associaient résistance et flexibilité était primordial, l'intérêt principal se porta sur des matériaux hétérogènes constitués d'une matrice plastique (polymère thermodurcissable ou thermoplastique) associée à un renfort fibreux généralement de verre ou de carbone.

L'histoire des thermodurcissables et des thermoplastiques remonte, selon les cas, à moins d'une cinquantaine d'années et déjà plus d'une dizaine de procédés de mise en œuvre ont été élaborés se basant sur des techniques de transformation très anciennes : fonderie, frittage, forge, emboutissage, soudage.

I.2- Définition

Un composite (ou matériau composite) est constitué d'au moins deux matériaux non miscibles dont les propriétés respectives se complètent pour former un matériau aux propriétés globales améliorées comparées à celles des éléments de base qui le constituent.

Il est formé d'une ossature dite *renfort*, se présentant la plupart du temps sous forme fibreuse et qui assure sa tenue mécanique et d'un liant protecteur dit *matrice* qui assure la transmission des efforts vers le renfort [1].

Entre le renfort et la matrice existe une zone de liaison appelée *interface*. Un matériau composite est la plupart du temps hétérogène et anisotrope.

En plus de la matrice et du renfort, parfois il est ajouté des *charges* ou *additifs* qui ont pour principal rôle l'amélioration des propriétés et/ou la diminution du coût de fabrication. Cependant, ils peuvent être utilisés dans un but purement esthétique (coloration par exemple).

Cette classe de matériaux (les composites) est connue pour la variété de ses domaines d'application qui va du transport aérien, maritime ou ferroviaire à l'industrie de l'automobile et l'aérospatial en passant par le bâtiment et les sports et loisirs [2].

I.3- Les grandes familles des matériaux composites

Il existe dans le jargon de l'industrie du composite deux grandes familles : les composites « à grande diffusion » et les composites « à haute performance » [3].

I.3.1. Les composites à grande diffusion (GD)

De par leur coût peu élevé, ils représentent 95% des composites utilisés dans les grandes et petites industries. Ils se composent généralement de matériaux peu onéreux : résine thermodurcissable et fibres de verre.

L'anisotropie est mal maîtrisée parce que les fibres utilisées sont souvent très courtes et disposées aléatoirement. Leur taux avoisine les 30%.

I.3-2. Les composites à haute performance (HP)

Ce sont les composites exploités dans les secteurs aéronautique et aérospatial, ils possèdent des propriétés mécaniques remarquables (résistance et rigidité), parfois même supérieures à celles des métaux et alliages métalliques.

Les fibres-renforts sont généralement longues et influent nettement sur le coût des matériaux, ces derniers sont très dispendieux.

II. Constituants des matériaux composites

II.1. La matrice

La matrice joue le rôle de liant pour le renfort, assure sa protection chimique vis-à-vis des diverses conditions environnementales et le maintient dans sa position initiale tout en garantissant une meilleure transmission mécanique des efforts.

Elle donne de plus la forme du produit à réaliser et est généralement un polymère ou une résine [4].

Cet organigramme (Fig. 1) illustre les différentes matrices existantes :

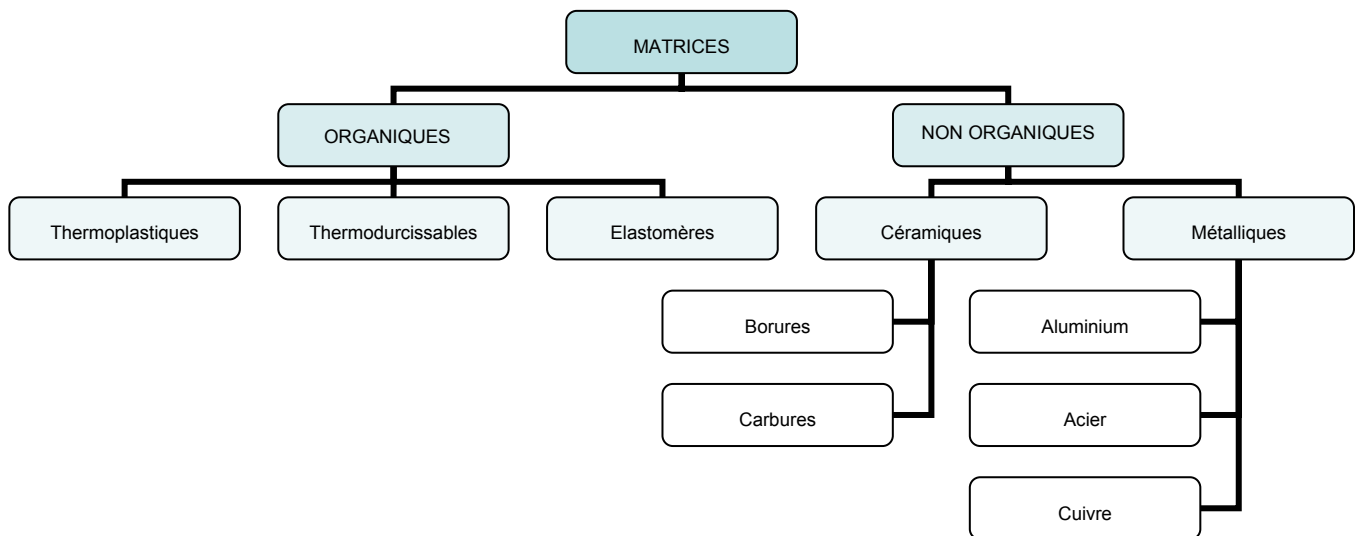


Figure 1. Différents types de matrices de base [3].

Ainsi, les composites peuvent être classés, selon le type de la matrice, en deux grandes familles [1] :

1. Les composites à matrice organique (CMO).
2. Les composites à matrice non-organique (CMC et CMM).

II.1.1. Les composites à matrice organique

Dans le cas des CMO, les résines (polymères ou matières plastiques) les plus utilisées sont :

a. Les thermodurcissables (TD)

Ce sont les polymères qui prennent leur forme définitive au premier refroidissement, ordinairement sous l'action de la chaleur ou de la pression, la réversibilité de leur transformation physico-chimique est impossible. La réticulation (gélification ou pontage) est l'opération par laquelle la matière première est transformée en matériau rigide, insoluble et infusible. Elle correspond à l'étape finale de la polymérisation.

La réticulation d'une résine thermodurcissable peut être amorcée par la chaleur, un catalyseur, une irradiation ou par le moyen de leurs effets conjugués.

C'est grâce à leur structure fortement réticulée et l'immobilisation de leurs molécules que les thermodurcissables ne peuvent s'écouler, ils possèdent une dureté élevée et s'offrent une bonne tenue au fluage à l'ambiante contrairement aux thermoplastiques [5]. C'est pour ces raisons là qu'ils sont souvent utilisés comme éléments structuraux.

Ils sont aussi employés dans les matériaux composites pour leur fluidité avant réticulation et pendant la mise en œuvre ainsi que pour leur résistivité thermique. Ils ont une grande résistance mécanique.

On en cite :

- les polyesters insaturés : polyesters condensés, vinylesters, dérivés allyliques...etc.
- les résines de condensation : phénoliques, furaniques...etc.
- les résines époxydes.
- les aminoplastes : urée, mélamine, formaldéhydes...etc.
- les alkydes [3,5]

b. Les thermoplastiques (TP)

Les thermoplastiques sont dérivés de polymères légèrement ramifiés (linéaires). C'est pour cette raison qu'ils se déforment et se ramollissent sous l'action de la chaleur, qui se traduit par l'écoulement des chaînes moléculaires les unes sur les autres. En refroidissant, ils reprennent une nouvelle forme. Cette caractéristique particulière de ramollissement au chauffage et de durcissement au refroidissement peut se répéter un bon nombre de fois car, contrairement aux matières thermodurcissables, les thermoplastiques ne subissent aucune transformation chimique ce qui facilite leur fabrication et leur recyclage. Cependant, leur sensibilité à la chaleur reste un inconvénient majeur dans des conditions réelles de travail.

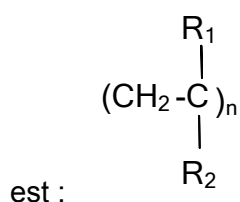
Néanmoins, il s'est développé actuellement des résines thermoplastiques avec des résistances thermiques élevées [4].

De nos jours, les pièces fabriquées à partir de thermoplastiques peuvent couvrir toute une gamme de produits, allant des épingles et capteurs à des grands réservoirs d'eau et peuvent inclure des formes complexes telles que des revêtements, des adhésifs, des mousses, des plastiques renforcés (armés), ainsi que des matériaux résistants aux températures élevées [6].

Les principales familles de thermoplastiques trouvées dans le commerce sont :

- les polyéthylènes,
- les polypropylènes,
- les plastiques à base de poly (chlorure de vinyle),
- les polystyrènes,
- les acryliques,
- les nylons,
- les cellulosiques.

A l'exception des nylons et des cellulosiques, le polymère de base de chaque famille possède une chaîne principale entièrement en carbone-carbone, dont la formule générale



Les groupes désignés par R_1 et R_2 sont donnés dans le tableau suivant (Tableau 1) :

Tableau 1. Les groupements de base de certains polymères thermoplastiques [12].

R_1	R_2	Nom du polymère	Abréviation
H	H	Polyéthylène	PE
H	CH_3	Polypropylène	PP
H	Cl	Poly (chlorure de vinyle)	PVC
H	C_6H_5	Polystyrène	PS
H	COOCH	Poly (acrylate de méthyle)	PAM
CH	COOCH	Poly (méthacrylate de méthyle)	PMM

Les nylons, les cellulosiques et les aromatiques sont dérivés de polymères des atomes autres que le carbone dans la chaîne principale. On n'y retrouve principalement les polyamides (ex. Nylon®), les polyoxyméthylènes (POM), les polyéthylènetéréphtalates (PET) ou les polymères fluorés (PTFE).

Les propriétés mécaniques typiques de certains thermoplastiques sont données dans le tableau 2 ci-dessous :

Tableau 2. Propriétés mécaniques de certains thermoplastiques [13]

Nom du Thermoplastique		Résistance à la traction (lb/po ²) ⁽¹⁾	Allongement (%) ⁽¹⁾	Module de traction (10 ⁵ /po ²) ⁽¹⁾	Résistance à la compression (lb/po ²) ⁽²⁾	Résistance à la limite élastique (flexion) (lb/po ²) ⁽³⁾	Dureté*
Polyéthylène	basse densité	600- 3,500	50 - 800	0.14-0.55	-	4,800- 7,000	41-60 (Shore D), R10-R15
	haute densité	3,100- 5,500	20 - 1,000	0.6-1.8	2,200- 3,600	-	60-70 (Shore D)
Polypropylène		4,300- 5,500	200 - 700	1.60-2.25	5,500- 8,000	6,000- 8,000	R85- R11
Poly(chlorure de vinyle) rigide		5,000- 9,000	2 - 40	3.5-6.0	8,000-13,000	10,000- 16,000	65-85 (Shore D)**
Poly(chlorure de vinyle) souple		1,500- 3,500	200 - 450	-	900- 1,700	-	50-100 (Shore A)**
Polystyrène*		5,000-12,000	1 - 2.5	4.0-6.0	11,500-16,000	8,700- 14,000	M65- M80
Poly(méthacrylate de méthyle)		7,000-12,500	2 - 10	3.5-4.8	11,000-21,000	12,000- 19,000	M61- M105
Nylon 66		9,000-12,000	60 - 300	1.75-4.15	6,700-12,500	No break	R108- R120
Acétate de cellulose		1,900- 9,00	6 - 70	0.7-6.0	2,000-36,000	2,000- 16,000	R34- R125

* Les chiffres précédés de M ou de R (symboles de l'échelle de dureté) représentent les valeurs obtenues au moyen de duromètre Rockwell (ASTM D-785)

** Les lettres A et D désignent le type de duromètre Shore (ASTM D-2240)

(1) ASTM D-638

(2) ASTM D-695

(3) ASTM D-790

Le tableau suivant (Tableau 3) nous renseigne sur certaines caractéristiques des résines thermoplastiques et thermodurcissables.

Tableau 3. Différentes caractéristiques des résines thermoplastiques et thermodurcissables [3].

Caractéristiques	Thermoplastiques	Thermodurcissables
Etat de base	Solide (prêt à l'emploi : polymérisé)	Liquide visqueux à polymériser
Stockage matière de base	Illimité	Temps réduit (précautions à prendre)
Mouillabilité des renforts	Difficile	aisée
Moulage	Chauffage (fusion/ramollissement +refroidissement de fixation)	chauffage continu
Cycle	court	plus long (polymérisation)
Tenue au choc	assez bonne	limitée
Tenue thermique	réduite sauf nouveaux TP thermostables	meilleure
Chutes et déchets	recyclables	perdus
Conditions de mise en œuvre	bonnes + propreté	émanations pour méthode humide (allergie possible)

c. Les élastomères

Les élastomères ont des structures et des propriétés voisines de celles des matières thermoplastiques [7]. (On peut les inclure dans la famille des TP)

Ils sont plus connus sous le nom de « caoutchouc ». Ce sont des polymères fortement élastiques, ils sont assez spéciaux du fait qu'ils peuvent être étirés de plusieurs fois leur longueur et ils reprennent toujours leur forme initiale sans garder une déformation permanente. Dans la famille des élastomères on retrouve :

- le polyisoprène (caoutchouc naturel),
- le polybutadiène,
- le polyisobutylène,

La principale différence entre un thermoplastique et un élastomère est la température de transition vitreuse. Cette dernière est en dessous de la température ambiante pour le thermoplastique ce qui le rend dur et cassant alors qu'elle est en dessus de l'ambiante pour l'élastomère le rendant mou et souple (Cette règle n'est valable que pour les polymères amorphes).

Les élastomères sont fortement réticulés et la plupart des objets en caoutchouc ne contiennent qu'une seule macromolécule, ce qui les rend difficilement recyclables.

Cependant l'élaboration de matériaux dits « thermoplastiques élastomères » associent les caractéristiques fonctionnelles et les propriétés des caoutchoucs thermodurcis classiques aux conditions de mise en œuvre des matières thermoplastiques. Les produits ainsi fabriqués (moulage par injection, extrusion ou extrusion-soufflage) donnent aux concepteurs d'avantage de souplesse pour des applications ergonomiques et des cycles de fabrication plus rapides.

Mais tout comme les résines thermostables, les élastomères ne sont pas très employés dans l'industrie des composites [8].

d. Les thermostables

Ce sont des polymères présentant des caractéristiques mécaniques stables sous des pressions et des températures élevées (>200°C) appliquées de façon continue. Cette propriété est mesurée en déterminant la température que peut supporter la résine durant 2000 heures sans perdre la moitié de ses caractéristiques mécaniques [8].

II.1.2. Les composites à matrice non-organique

Par rapport aux plastiques, les matières non-organiques sont moins utilisées dans l'industrie du composite. Elles englobent les céramiques et les métaux ou alliages métalliques.

a. Les composites à matrice céramique (CMC)

Les céramiques sont connues pour leur caractère réfractaire et leur grande résistance thermique, ceux-ci sont dus à leurs fortes liaisons (covalente et ionique) et leur légèreté. Elles sont aussi connues pour travailler dans des conditions extrêmes, ainsi malgré leur fragilité mécanique, elles sont adoptées dans l'aérospatial et l'aéronautique.

Les plus utilisées sont les matrices de carbone ou de carbure de silicium déposées généralement soit par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) par densification d'une préforme fibreuse, soit à partir de résines cokéifiables (ex. résines phénoliques) [9].

b. Les composites à matrice métallique (CMM)

Les métaux procurent aux composites de hautes résistances thermiques et mécaniques de part leur possibilité de déformation plastique et leur transfert optimum de charge. Ils sont utilisés dans différents domaines, en particulier l'aéronautique. La matrice métallique peut être de l'aluminium, du magnésium, du zinc ou de l'acier doux et les renforts sont eux aussi le plus souvent métalliques (fils d'acier) ou parfois en céramique (particules de carbone de silicium, alumine, etc.) [9].

↳ Les polymères sont les matrices les plus utilisées dans l'élaboration de matériaux composites, de part leur légèreté et leur facilité de mise en œuvre sans pression [4].

En conséquence, nous nous sommes intéressés aux plastiques renforcés et particulièrement à base de polypropylène (polymère thermoplastique), ses différentes caractéristiques seront données dans la partie suivante de ce chapitre.

II.2. Le renfort

Le renfort est un matériau plus résistant que la matrice se définissant comme un arrangement de fibres continues ou discontinues [10]. Parfois, il se présente sous forme de granulats ou d'armature.

Les fibres les plus employées sont les fibres de verre, de carbone, de polyamide aromatique, ainsi que les fibres continues de bore, d'alpha quartz et d'alumine, les filaments discontinus de whiskers (trichytes) et les fibres d'origine naturelles [4]. Ces dernières sont de plus en plus utilisées dans les industries de l'automobile et de l'aéronautique. Dans la troisième partie de ce chapitre, nous nous intéresserons aux fibres végétales de lin.

II.2.1. Les différents types de renforts

1. Verre

L'industrie verrière propose plusieurs sortes de verre classées selon la composition chimique, la qualité et le prix. Les principaux verres parvenus à la production industrielle sont cités dans le tableau 4.

Cependant, Les verres E et les verres R et S sont les plus réponsus en industrie.

Le verre « textile » (utilisé en tant que renfort) est produit par fusion directe. A sa sortie des trous de filière, le verre « pâteux » est étiré en filaments continus ou fibres discontinus puis refroidi.

Selon le type de l'étirage, plusieurs sortes de verre peuvent être produites :

- l'étirage mécanique produira la silionne.
- l'étirage pneumatique produira la verranne.

Les fibres subissent différents traitements de surface destinés à empêcher leur rupture pendant leur mise en œuvre (ensimage textile) et à améliorer l'adhérence de la résine choisie à l'intérieur du stratifié (ensimage plastique). Certains traitements sont supposés assurer les deux fonctions (ensimage textilo-plastique).

L'ensimage textilo-plastique des fibres de verre se fait dès leur sortie des filières, cela permettra d'éviter l'abrasion entre filaments, la reprise d'humidité ou la création de charges électrostatiques [12].

Il contient, le plus souvent, des agents lubrifiants, des filmogènes collants, des agents de couplage et des agents isostatiques.

La littérature concernant les ensimages est relativement rare [4].

Verres E

Ce sont des borosilicates d'alumine à très faible teneur en oxydes de métaux alcalins. Développés initialement pour leurs bonnes propriétés électriques d'isolation, ils ont vu leur production et leur emploi se réduire ensuite se généraliser en raison de leur relative facilité de fibrage, de leurs bonnes propriétés mécaniques et de leur coût modéré. Ils constituent le renfort par excellence de tous les matériaux composites à matrices organiques.

Tableau 4. Différents types de verre de renforcement (dits textile)⁽¹⁾ [11]

Type	Indication générale
E	À usage général ; bonnes propriétés électriques
D	Hautes propriétés diélectriques
A	Haute teneur en alcali ⁽²⁾
C	Bonne résistance chimique
S	Haute résistance mécanique
R	Haute résistance mécanique
AR	Résistant en milieu basique
E-CR	Pour usage en milieu acide

(1) Norme NF ISO 2078

(2) Hydroxyde d'un métal alcalin

Verres R et S

Ce sont des verres à hautes teneurs en silice et en alumine, pour lesquels il n'y aucun apport d'oxyde de bore ou de métaux alcalins (le verre R est français et le verre S est américain).

L'absence de ces composants entraîne des conditions d'élaboration et de fibrage plus difficiles ainsi que des coûts plus élevés.

Ils se distinguent des verres E par de meilleures propriétés mécaniques. Leur masse volumique est légèrement inférieure. Ils possèdent également une meilleure tenue en température que les verres E, ainsi qu'une meilleure résistance chimique (milieux acides).

Initialement utilisés dans les industries aérospatiales, ils y sont largement concurrencés par les fibres de carbone et d'aramides [11].

Les applications du verre comme renfort sont très nombreuses et vont de la planche à voile et la coque du bateau à la carrosserie de voiture en passant par les cannes à pêches, les pales d'hélicoptère ou les réservoirs sous pression [11,13].

2. Carbone

La première fibre de carbone, obtenue en 1880 par T. Edison à partir d'une fibre de bambou, fut brevetée et utilisée comme filament dans une lampe à incandescence. Puis, elle fut « réinventée » dans les années 50 par une compagnie américaine et une compagnie française. Les fibres de carbone sont utilisées comme tissu de filtration, comme réfractaire ou comme fibres de renforcement dans les matériaux composites.

Les premières utilisations de composites à renfort « carbone » dans l'aéronautique ont commencé avec les pales d'hélicoptères puis les aérofreins, les déflecteurs (spoilers) et les trappes d'accès. Ensuite, ils ont été introduits dans les articles de sport : raquette de tennis, canne à pêche, vélos (Figure 2).

Ils sont utilisés dans les polymères sous trois formes :

- les fibres de carbone,
- le noir de carbone (Carbon black),
- le graphite.

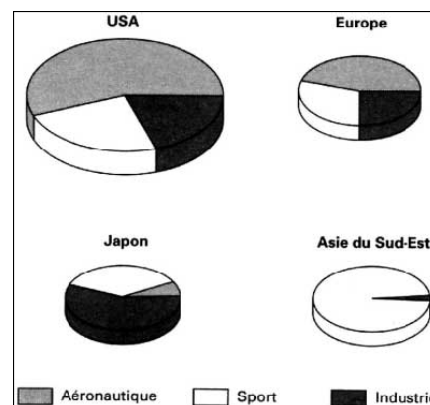


Figure 2. Répartition du marché des fibres de carbone en 1992 (estimation Soficar) [14]

Les fibres de carbone

La fibre de carbone est la plus utilisée dans l'industrie des composites. Elle est flexible, obtenue par pyrolyse contrôlée en atmosphère non oxydante d'une fibre organique (orientée et réticulée) dite précurseur, elle convient à tous les produits finis.

Les propriétés physiques du carbone sont liées à sa structure de type graphite, c'est-à-dire ayant un faible coefficient de frottement, un faible coefficient de dilatation linéique, une bonne résistance à l'usure et une bonne tenue aux hautes températures. Ces bonnes propriétés mécaniques permettent aux fibres de carbone d'être employées dans des pièces qui sont hautement sollicitées. Malgré leur densité relativement élevée ($\sim 1,90 \text{ g/cm}^3$), elle reste 4 fois inférieure à celle de l'acier pour des propriétés mécaniques voisines (module d'élasticité et résistance en traction) [3,12].

Les fibres de carbone ont une excellente tenue en fatigue et le fluage est réduit. Leur tenue thermique est remarquable tant que le milieu n'est pas oxydant, l'inertie chimique est excellente, les fibres sont conductrices et conduisent à des composites de meilleure tenue que le verre.

Le seul inconvénient de ces fibres est leur prix de revient, bien qu'en baisse grâce aux nouveaux procédés de fabrication. Elles sont principalement utilisées dans les technologies de pointe (voilure d'avion, bateau de compétition, pale d'hélicoptère).

Le « Carbon black »

Actuellement, les « Carbon black » servent de stabilisant d'usage courant dans les composites ou de charges conductrices. Ils ont été longtemps utilisés dans les caoutchoucs naturels pour leur apporter une résistance au vieillissement ultraviolet [12].

Le graphite

Pour la réalisation de pièces autolubrifiantes, on se sert du graphite comme renfort de plastiques ayant de bonnes propriétés, comme le polyamide, on réduit ainsi le frottement et l'usure. Exemple d'application : palier, coussinet, etc. [12]

3. Polyamides aromatiques

Les fibres para-aramides sont connues sous la marque Kevlar®, ces fibres de polyamides aromatiques ont été commercialisées par Dupont et Nemours. Ensuite, la fibre Technora® de Teijin (Japon) entre dans la désignation para-aramide, elle correspond à un polyamide aromatique modifié. Quant à la fibre méta-aramide, la plus connue est le Nomex® qui a été commercialisé en 1962 par Dupond et Nemours [15].

Elles ont une bonne résistance thermique car elles peuvent être utilisées jusqu'à 180°C. De plus, elles ont une bonne tenue en traction et en fatigue, elles sont auto-extinguibles. Leur faible densité qui est de 1,49 g/cm³ permet un gain de poids au matériau composite auquel elles servent de renforts par rapport aux autres fibres.

Le Kevlar® sert généralement de renfort aux caoutchoucs (pneumatique, courroies, bandes transporteuses), dans les plastiques (garnitures de freins, embrayages, coques de bateaux) mais sert aussi seul comme tissu ou cordage.

L'inconvénient principal du Kevlar® reste son allongement sous contrainte élevée et sa tenue limitée en compression [12].

4. Fibres naturelles

L'homme ne s'est intéressé aux fibres naturelles que ces dernières décennies où le besoin de développer des matériaux et des technologies qui donnent de l'importance à l'environnement est devenu majeur. Par ailleurs, la valorisation des ressources locales dans les pays peu industrialisés est bénéfique aussi bien du côté écologique qu'économique.

Le terme « fibres naturelles » regroupe les fibres organiques d'origine végétale (cellulosique) et animale (protéinique), ainsi que les fibres minérales (telles que l'amiante). Quasiment toutes ces fibres sont connues pour être biodégradables, leur dégradation forme de l'eau, une quantité de dioxyde de carbone égale à celle absorbée par la plante durant sa croissance et/ou du méthane et des sous-produits non-toxiques. Un matériau est dit « biodégradable » lorsqu'il peut être dégradé par des micro-organismes.

Vu le nombre phénoménal de variétés de fibres naturelles, on en citera que les plus intéressantes et ceux présentant de bonnes performances.

4.1. La classification des fibres naturelles

Pour une application de renforcement de polymère, on s'intéresse dans ce qui suit aux fibres ayant un rôle structural et possédant des propriétés mécaniques avantageuses. L'organigramme de la figure 3 regroupe les différentes variétés de fibres organiques et minérales selon leurs origines.

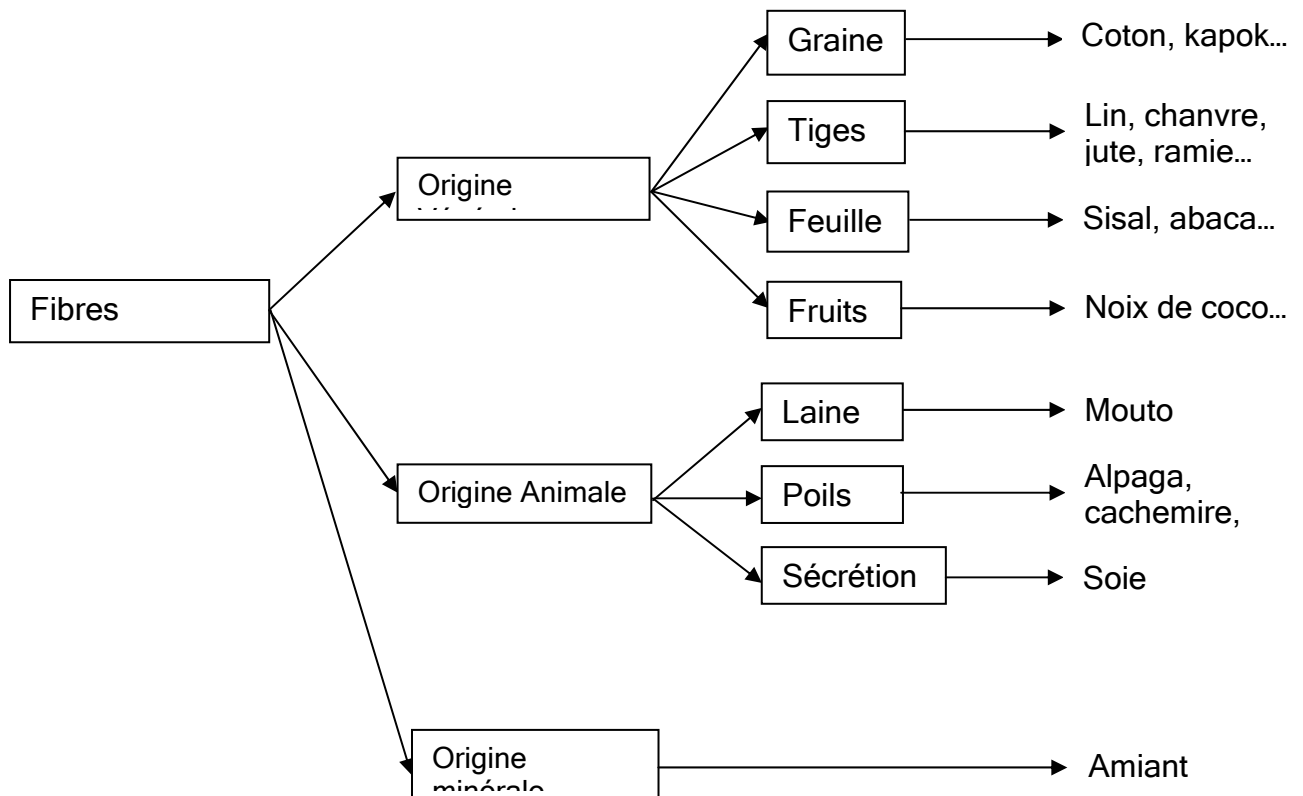


Figure 3. Organigramme de la classification des fibres naturelles selon leurs origines [10].

4.1.1. Présentation des fibres d'origine végétale

Les fibres naturelles les plus utilisées pour le renforcement des matières plastiques sont les fibres d'origine végétale. En Europe, il est aisé de produire du bois, du lin ou du chanvre.

De point de vue de la gestion des ressources, le lin et le chanvre sont des plantes annuelles, et par conséquent, leur croissance peut être accrue facilement, tandis que le bois qui, lui, nécessite des années avant de pouvoir être exploité [16].

a. Lin

Le lin est une plante annuelle de la famille des linacées (*linum usitatissimum*), cultivée pour ses graines ou pour ses fibres (lin textile). Un plant de lin textile possède généralement une tige unique, qui atteint 0,60 à 1,20 m de hauteur et qui est plus longue que celle du lin oléagineux (à graines) [10,17].

Le lin est récolté par déracinage des plants qui sont ensuite empilés pour sécher. Après la récupération des graines, la paille est traitée par rouissage permettant la séparation de la partie ligneuse des fibres. Le rouissage par immersion se fait dans certains pays ; les pailles sont plongées dans des mares ou ruisseaux où les micro-organismes favorisent la décomposition.

Après le rouissage, vient alors le teillage où les fibres de lin sont broyées. Cette étape donne naissance à deux sortes de fibres : les fibres linéaires (droites et longues) et la fillasse (fibres enchevêtrées et emmêlées). Les deux variétés de fibres sont employées dans l'industrie des composites [17].

Dans la dernière partie de ce chapitre, il sera cité, en détails, les différentes parties composant une fibre de lin et énuméré les caractéristiques et avantages de l'emploi de telles fibres dans des plastiques comme renforts.

b. Ramie

En anglais, elle est appelée *China grass*. La ramie est un arbuscule de la famille des urticacées originaire d'Asie. Elle se présente sous la forme d'une touffe formée de tiges d'environ 1,5 à 3 m de longueur avec de grandes feuilles. L'extraction des fibres se fait par décorticage et dégomme poussés. Destinée à l'habillement grâce à son aspect soyeux et sa couleur laiteuse, la fibre de la ramie ressemble fortement à celle du coton, sa cristallinité et son degré de polymérisation sont élevés et son taux de cellulose est important [10].

c. Chanvre

Le chanvre (*Cannabis sativa*) est une plante herbacée annuelle d'Eurasie appartenant à la famille des cannabacées. La hauteur des tiges varie de 1 à 5 m. La tige est creuse et recouverte d'écorce fibreuse, ce sont les fibres de cette écorce qui servent de renfort après avoir subi le même traitement que celui des fibres de lin. La fibre ultime est moins régulière, plus aplatie et légèrement plus lignifiée que celle du lin [10,17].

d. Jute

Le jute est la filasse extraite de la tige des plantes herbacées du genre *Corchorus* issues de la famille des Tiliacées [17].

Il pousse en grande partie à Bengladesh, sa hauteur varie de 4 à 6 m avec un diamètre d'environ 3 cm. Il existe deux espèces de jute : une blanche et une rouge.

La fibre de jute contient des paquets de cellules fondamentales qui contiennent des microfibrilles orientées et reliées entre elles sous la forme d'une spirale. Leur structure est assez similaire à celle du lin, du chanvre et du sisal [18].

e. Sisal

Le sisal est une espèce d'agave, ses fibres sont extraites des feuilles de la plante sisal dont le nom scientifique est *agave sisalana*. Originaire du Yucatan (près des Antilles), elle est essentiellement cultivée en Amérique du sud, en Afrique et en extrême orient.

Un plant de sisal produit jusqu'à 300 feuilles et chaque feuille contient 1000 à 1200 paquets de fibres. Ces dernières sont relativement rigides et flexibles et sont multicellulaires avec des cellules ayant différentes formes.

La longueur des fibres de sisal varie de 0,6 à 1,2 m avec un diamètre moyen de 200µm leur couleur est crème (parfois jaunâtre) [19].

Les méthodes de traitement pour l'extraction des fibres ressemblent étroitement à celles du lin ; les fibres sont ensuite lavées à grande eau afin d'enlever les déchets [10,19].

f. Kénaf

Connu aussi sous le nom de dah ou *hibiscus hemp*, le kénaf provient d'une plante cultivée en Indes, en Guyane et dans l'île de Java.

Les fibres de kénaf sont aussi extraites de la plante *hibiscus cannabinus* (espèce d'hibiscus originaire des Antilles). D'une couleur blanche dorée, la fibre de kénaf a des qualités comparables à celle du jute [20].

4.1.2. Présentation des fibres d'origine animale

a. Ver à soie

La soie est une substance sécrétée sous forme de fil par certains arthropodes (chenilles et araignées). Bien que de nombreux insectes fabriquent des fibres pour leurs cocons, seules celles de la chenille du bombyx du mûrier (*Bombyx mori*), appelée ver à soie, et quelques autres espèces ressemblantes sont utilisées dans l'industrie [17].

La soie est l'une des plus anciennes fibres textiles. Lors de la transformation de la chenille en papillon, c'est-à-dire au moment où la chenille se transforme en chrysalide à l'intérieur du cocon, les insectes sont tués avant l'ouverture des cocons et les fils de soie sont débobinés.

On considère la soie du ver à soie comme étant le seul fil continu fourni par la nature et il se compose de filaments d'une longueur comprise entre 800 m et 1200 m. Cette sécrétion est composée de deux substances : la fibroïne (75 à 80 %) accolée par un ciment et le grès (20 à 25 %) ; d'où le nom de soie grège. La soie sauvage, telle la soie tussah, est produite par des chenilles non domestiquées (*Antherea Pernyi*). La fibre de soie a une section triangulaire, ce qui confère aux tissus de soie des qualités spéciales de réflexion de la lumière, les distinguant des autres tissus par leur aspect dit soyeux.

Le fil du ver à soie de la chenille *Bombyx mori* est moins résistant que celui des araignées mais peut rivaliser avec lui si, lors de sa production, le ver est immobilisé et le fil étendu de façon ininterrompue [10].

b. Araignée

La soie produite par l'araignée est aussi une protéine fibreuse secrétée sous forme liquide, elle entre dans la fabrication de certains produits manufacturés, en particulier les réticules de télescopes et d'autres instruments optiques [17]. Dernièrement, compte tenu des performances mécaniques de telles fibres, un grand nombre de chercheurs s'intéressent à la confection de textile technique pour le renforcement de matériaux composites.

Les soies d'araignée ont différentes fonctions telles que : la capture de proies, la reproduction et la détection des vibrations. Les performances mécaniques des soies d'araignées combinent résistance en traction-compression et ténacité. Les meilleures performances mécaniques mesurées sur des soies naturelles sont un module d'Young initial de 60 GPa, une contrainte à la rupture de 2900 MPa et un allongement à la rupture jusqu'à 200 %. Cet allongement à la rupture en traction très important explique que, pour l'absorption d'énergie mécanique, les soies d'araignée sont inégalées dans le monde de fibres synthétiques ou naturelles.

Il y a au moins 34 000 espèces d'araignées. L'araignée *Nephila clavipes* est la plus étudiée actuellement, grâce aux bonnes propriétés de sa soie, supérieures à celles des vers à soie. Cette soie est stable jusqu'à une température d'environ 230 °C. Du fait de sa nature prédatrice et solitaire, l'araignée est difficilement domesticable contrairement aux vers à soie; de plus, sa productivité est loin d'égaliser celle du ver : Cependant, pour obtenir une production de fibres permettant d'envisager des applications industrielles, des tentatives faisant appel à d'autres méthodes sont en cours. Par exemple, Nexia Biotechnologies commercialisera prochainement son fil BioSteel™ inspiré des soies d'araignées et produit dans du lait de chèvre. Cette matrice contient des protéines dérivant de la soie d'araignée [10].

Tableau 5. Propriétés mécaniques moyennes de différentes fibres [10].

Fibres	E (GPa)	A (%)	σ (MPa)	Densité
Fibres synthétiques				
Verre E				
Filament vierge	72 - 73	4,6 - 4,8	3200 – 3400	2,54
Filament industriel	72 - 73	3	2000 - 2400	2,54
Carbone				
Toray T300	230	1,5	3530	1,7 – 1,9
Thorneel P-120 S	825	0,3	2350	1,87 - 2
Aramide				
Kevlar 49	124	2,9	3620	1,44
Fibres végétales				
Lin	12 - 85	1 - 4	600 - 2000	1,54
Lin : moyenne	43 - 73	3,27 \pm 0,84	1339 \pm 486	1,53
Mini - maxi	27 - 91	1,6 - 5,9	531 - 3282	
Ramie	61,4 –128 27 65 \pm 18	1,2 – 3,8 3,2	400 – 938 755 800 - 1000	1,56
Chanvre	35	1,6	389	1,07
Jute	26,5	1,5 – 1,8	393 - 773	1,44
Sisal	9 - 21	3 - 7	350 – 700	1,45
Noix de coco	4 - 6	15 - 40	131 - 175	1,15
Coton	5,5 -12,6	7 - 8	287 - 597	1,5 – 1,6
Fibres animales				
Ver à soie				
<i>Attacus atlas</i>	5	18	200	-
Ver à soie				
<i>Bombyx mori</i>	16	15	650	-
Araignée				
<i>Argiope trifasciata</i>	7	30	600	-
E : Module de Young en traction ; A : Allongement à la rupture en traction ; σ : Contrainte à rupture en traction				

Le tableau 5 présente les propriétés mécaniques en traction des différentes fibres naturelles comparées aux fibres conventionnellement utilisées en industrie des matériaux composites.

II.3. Les charges et les additifs spécifiques

Afin d'atteindre les propriétés souhaitées, le plasturgiste est contraint de modifier les polymères en leur incorporant - de plus des fibres de renforts - des additifs divers : charges, adjuvants (stabilisants, pigments, lubrifiants...etc.).

Les charges sont par définition toute substance inerte d'origine minérale ou végétale apportant une propriété particulière ou complémentaire au matériau composite par la modification de ses propriétés mécaniques, électriques ou thermiques. Parfois, leur ajout ne sert qu'à améliorer l'aspect de surface ou encore abaisser le prix de revient du matériau composite [10,21].

En ce qui concerne les polymères thermoplastiques, les charges permettent surtout de :

- régulariser l'expansion thermique et le retrait,
- augmenter la dureté,
- diminuer le fluage,
- améliorer la tenue thermique,
- baisser le coût du matériau.

Le plus souvent, la mise en œuvre des thermoplastiques renforcés sera effectuée à partir de granulés contenant le polymère et les charges (et éventuellement d'autres adjuvants).

Dans certains cas, les additifs sont des catalyseurs, des accélérateurs de polymérisation, ou bien des agents thixotropiques.

Et contrairement aux renforts, les charges ne sont pas filamenteuses, elles se présentent souvent sous formes de particules.

Parmi les charges les plus utilisées, on trouve les charges cellulosiques, les craies et les carbonates, les charges organiques synthétiques, les silices, les talcs et les oxydes et hydrates métalliques [21].

III. Importance de l'interface dans les matériaux composites

III.1. Notions d'interface

Le comportement des matériaux composites ne peut être prédit sur la base de l'association des propriétés des divers éléments qui le forment. En effet, la surface des fibres conditionne nettement les possibilités des liens chimiques et mécaniques qui définissent l'adhésion à l'interface des constituants. Cette interface est définie par l'interphase, la zone dans laquelle existe un gradient de concentration des deux adhérents (fibre/matrice).

Les propriétés et la morphologie dans l'interphase (ou à l'interface) ne ressemblent ni à celles de la fibre, ni à celle de la matrice. Cependant, elles sont fortement liées par la « compatibilité » chimique et mécanique des deux unités constitutives.

Dans la plupart des cas, on a recours à des revêtements de la fibre de renfort par un ensimage afin de faciliter la mise en œuvre ou améliorer les propriétés à l'interface.

III.2. Définition de l'ensimage

Un ensimage désigne aussi bien les traitements de surface appliqués aux fibres de renfort en sortie de filière (ensimage textile) et sur les tissus (ensimage plastique) que les produits utilisés.

L'ensimage dit "textile" est appliqué sur les filaments. Il consiste à déposer un agent de liaison assurant la cohésion des filaments entre eux, diminuant l'abrasion et facilitant les manipulations ultérieures (tissage) et évitant la formation de charges électrostatiques. Il est surtout utilisé pour les fibres de verre et de céramique, en quantité relativement importante (5 à 10% en poids); il est, en général, incompatible avec les systèmes de résine d'imprégnation. Livré avec cet ensimage, le tissu est appelé "écru" ou "tombé de métier sans finish".

L'ensimage "plastique" ou "finish" appliqué sur les tissus consiste à déposer un agent de pontage dont les rôles sont d'assurer une liaison physico-chimique entre les fibres et la résine et de protéger la fibre de son environnement [22].

Choisi en fonction du système d'imprégnation ultérieur, l'ensimage constitue un paramètre important de la qualité de liaison fibres/matrice ainsi que de la tenue en fatigue et du

vieillessement. L'ensimage "textilo-plastique" assure un compromis entre les propriétés textiles et plastiques (compatibilité résine) [23].

En conclusion, la pratique veut que l'ensimage se résume en un ensemble de produits et traitements relativement complexes ayant chacun un rôle bien particulier (voir tableau 6).

Tableau 6. Différents types d'ensimage [23].

Ensimage	Liant	Lubrifiant	Agent de pontage	Agent antistatique
Concentration d'emploi (%)	3 à 15	0,005 à 2	0,1 à 0,5	-
Applications	Intégrité, raideur, imprégnation	Protection, lubrifiant	Ancrage verre/résine	Elimination des charges
Exemples	-Polyacétate de vinyle -Résines époxy ou polyester	Tensioactifs : -Sel d'ammonium -Amines	- Organosilanes de type $RSi(OR')_3$	-Sulfonâtes d'alkyryles -Sel d'ammonium quaternaire.

Partie B

Le polypropylène

I - Introduction

Découvert en 1957, le polypropylène -abrégié PP- a connu un très fort développement au cours de ces dernières années grâce à son introduction massive dans le domaine de l'automobile (ex : tableaux de bord, pare-chocs). Son développement exceptionnel au cours de ces dernières années est dû au perfectionnement de ses procédés industriels de fabrication. Car tout comme le polyéthylène (PE), le polystyrène (PS) et le poly(chlorure de vinyle) (PVC), il fait partie des thermoplastiques de grande diffusion. Il est fabriqué à partir du naphte, lui-même obtenu après raffinage et distillation du pétrole, puis " vapocraqué " pour produire de nombreuses molécules chimiques dont le propène (ou propylène). Par réaction de polyaddition de ces molécules, il se forme le polypropylène [24,25,26].

Le PP est une polyoléfine (figure 4a). A l'état de granulés, il est moulé en produits finis. Ses principales techniques de transformation sont : l'injection, l'extrusion, le moulage et l'enduction.

C'est l'un des polymères les plus polyvalents vu qu'il sert aussi bien comme résine que comme fibre.



Figure 4. Formule générale du monomère d'une : a) polyoléfine et de la molécule de : b) propylène. (R_1 et R_2 sont des groupements hydrocarbonés).

Son monomère étant peu toxique, il est aussi connu pour ne présenter aucun danger spécifique dans la l'industrie alimentaire.

II. Polymérisation

Le polypropylène présente 21% en tonnage des matières plastiques. Sous le nom de polypropylène, on peut distinguer les homopolymères et les copolymères. Le homopolymère est préparé en liant que des monomères de propylène entre eux. Un copolymère est un assemblage de plusieurs monomères : du propylène, en l'occurrence, et généralement de l'éthylène.

Néanmoins, quelque soit la variété du polypropylène, elle est issue de la polymérisation du propylène gazeux selon le procédé « basse pression » de type **Ziegler-Natta**. Il peut être réalisé en solution dans un solvant hydrocarboné en présence d'amorceurs à condition de maintenir la température suffisamment élevée pour que le polymère soit dissous (160 à 250 °C). Basé sur l'utilisation de catalyseurs, ce procédé nécessite l'utilisation de faibles pressions (<50 bars). Au départ, le système catalytique du professeur Ziegler était une suspension résultante de la réaction entre tétrachlorure de titane $TiCl_4$ et d'alkylaluminium $Al(C_2H_5)_3$ (figure5) ; ensuite, il s'est développé une série particulière de catalyseurs Ziegler [24]. Ce procédé permet d'obtenir des chaînes linéaires macromoléculaires facilement cristallisables [25].

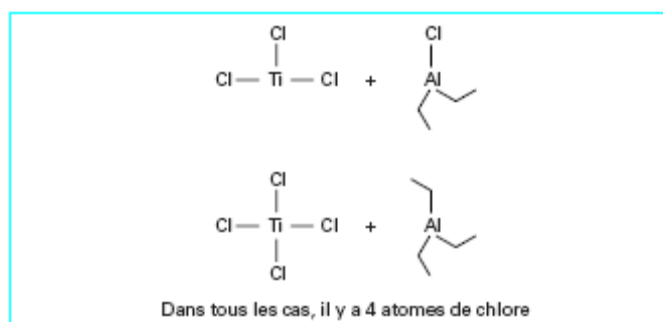


Figure 5. Deux ensemble de catalyseurs Ziegler-Natta + cocatalyseurs [24]

De nouveaux catalyseurs, voisins des précédents mais solubles dans le milieu réactionnel, associant des métallocènes et des méthylaluminoxanes, sont de plus en plus utilisés industriellement pour la production de polyéthylènes linéaires et le seront bientôt pour celle du polypropylène et du polystyrène syndiotactiques [26].

III. Mise en œuvre

Comme la plupart des polyoléfines, le polypropylène se met facilement en œuvre par les techniques classiques de mise en œuvre des polymères.

III.1. Injection

La plage de température de l'injection du polypropylène varie de 130 à 300°C ce qui permet la facilité de l'injection et la pression varie entre 80 et 200 MPa. Toutefois, il faut éliminer toute l'humidité qui se pose sur la surface des granulés avant l'opération.

Il existe plusieurs types d'alimentation du moule : capillaire, sous-marine, directe...etc. Et le démoulage est simple puisque les pièces sont élastiques à l'ambiante. Quant au retrait, il peut aller jusqu'à 4%, entraînant des retassures et la déformation des pièces massives.

Tout contact avec les métaux (et en particulier le cuivre) devrait être proscrit ; ils se comportent comme des catalyseurs de dégradation [12,24].

III.2. Extrusion

C'est l'un des procédés le plus utilisé pour la fabrication de profilés (plaques, joncs, tubes, fils), de films ou de corps creux (bouteilles, réservoirs, bidons). Dans ce dernier cas, l'extrusion se fait par soufflage.

La mise en œuvre du PP par extrusion exige en général une vis d'extrusion d'au moins 25 diamètres de longueur et de taux de compression compris entre 3 et 3,5. La température d'extrusion est comprise entre 180 à 300 °C. Un agent gonflant se décompose en gaz lors de l'extrusion permettant ainsi l'expansion du produit (sacs, nappes, serres) et le refroidissement de l'objet peut se faire :

- par contact avec un cylindre chromé refroidi par de l'eau ;
- par trempe dans de l'eau ;
- par refroidissement par de l'air pulsé [24].

L'aspect final est satiné.

IV. Microstructure et molécule

IV.1. Macromolécule

Comme nous l'avons dit précédemment, le polypropylène est une polyoléfine (Fig.4 a), un matériau résultant de la polymérisation des monomères de propylène (Fig. 4 b) en présence de catalyseurs suivant le procédé Ziegler-Natta (Figure 6).

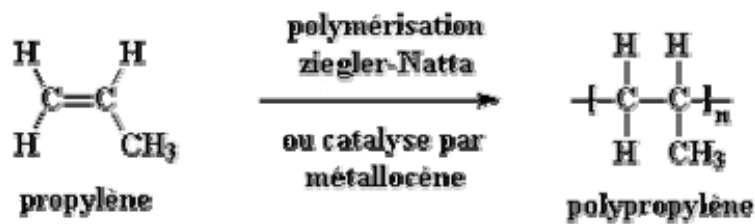
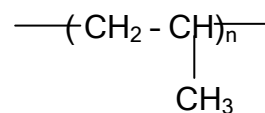


Figure 6. Polymérisation Ziegler-Natta

Les polyoléfines sont des monomères hydrocarbonés insaturés, les plus utilisées sont le polyéthylène (PE) et le polypropylène (PP).

La formule générale du polypropylène, est la suivante :



Selon le mode de synthèse, le PP peut exister dans trois configurations : isotactique, syndiotactique ou atactique (figure 7).

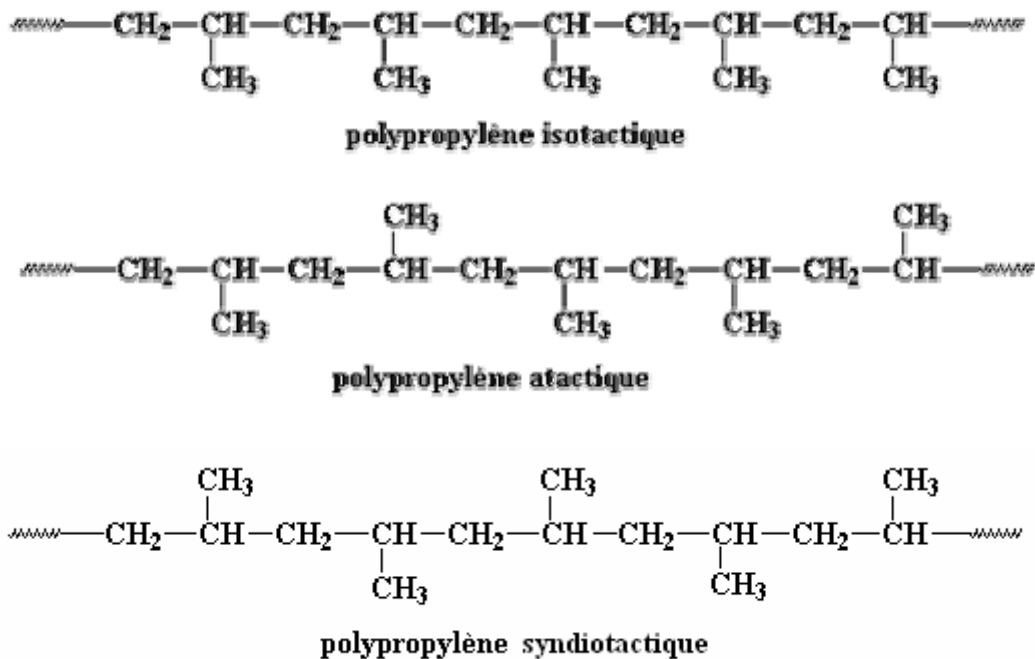


Figure 7. Tacticité du polypropylène [27]

- Les groupements méthyles successifs du polypropylène *syndiotactique* (sPP) sont situés de part et d'autre du plan contenant la chaîne carbonée. Actuellement, il n'est pas produit à l'échelle industrielle.
- Le polypropylène *atactique* voit ses groupements méthyles distribués aléatoirement. Ce polymère est amorphe et très collant, exploité en faible tonnage.
- Le polypropylène obtenu par le procédé Ziegler-Natta est à plus de 95% *isotactique*, les chaînes isotactiques peuvent s'ordonner les unes par rapport aux autres. Le PP a donc tendance à cristalliser lors de la mise en œuvre et il se présente généralement sous la forme semi-cristalline d'environ 30 à 70%, ce taux varie selon la vitesse de refroidissement et de la masse moléculaire. Le polypropylène isotactique (iPP) est la seule forme véritablement intéressante et produite en grand tonnage [28].

Cependant, en utilisant une catalyse spéciale par métallocène on peut faire des copolymères séquencés. Avec ce même principe, il est aisé de préparer des polymères qui contiennent des séquences de polypropylène isotactique et des séquences de polypropylène atactique dans la même chaîne de polymère (polypropylène isomère) comme le montre la figure 8.



Figure 8. Représentation simplifiée de polymère à chaînes isotactique et atactique.

Ce polymère est considéré comme un thermoplastiques-élastomère parce qu'il est caoutchouteux. Les séquences isotactiques du polymère forment des cristaux qui sont liés entre eux par des blocs atactiques (élastomères) et rendent le matériau plus résistant. Sans elles, le polypropylène se détériorerait très vite.

L'étude viscoélastique est très sensible au taux de cristallinité ainsi qu'à la microstructure. C'est pour cela qu'une bonne connaissance de la structure est nécessaire dans l'interprétation des résultats.

Sur le schéma de la figure 9, le polypropylène, comme la plupart des matériaux semi-cristallins sollicités mécaniquement, se comporte comme un matériau « composite » ayant deux phases complètement différentes dont l'une est amorphe et l'autre cristalline mais avec de fortes interactions entre les deux phases (appartenance commune aux deux phases de quelques chaînes) [29].

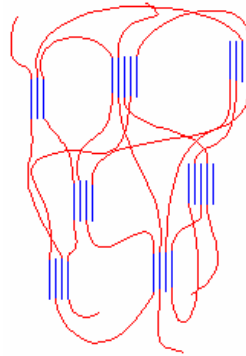


Figure 9. Représentation simplifiée du polypropylène semi-cristallin

IV.2. Microstructure

D'importants travaux ont été consacrés à l'étude de la microstructure à différentes échelles du polypropylène semi-cristallin [30]. De part ces travaux, il a été conclu que la chaîne du polypropylène possède une chaîne linéaire constituée de liaisons covalentes carbone-carbone de type σ . La liberté des rotations internes de ces liaisons est gênée par l'encombrement des groupements méthyles.

Une configuration hélicoïdale qu'on voit sur la figure 10 (droite ou gauche) comporte trois motifs monomères, elle est la configuration la plus stable et correspond à l'énergie potentielle la plus faible.

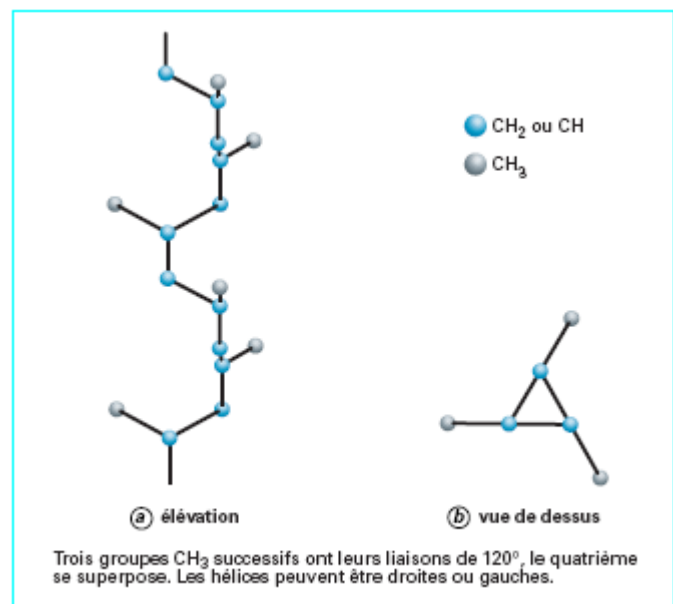


Figure 10. Conformation isotactique de la chaîne isotactique [24].

IV.3. Réseau cristallin

La molécule du polypropylène isotactique peut prendre l'une des trois formes suivantes :

- Monoclinique « α » (figure 11). La forme la plus stable et la plus compacte ($c = 0,66$) dont les paramètres de maille sont les suivants : $a = 6,65 \text{ \AA}$, $b = 20,96 \text{ \AA}$, $c = 6,6 \text{ \AA}$, $\beta = 99,33^\circ$
- Hexagonale « β » : forme métastable, obtenue à partir de l'état fondu entre 110° et 132°
- Triclinique « γ » : la forme la moins habituelle. Ces conditions d'obtention sont particulières : fortes pressions, refroidissement lent, masses moléculaires faibles...etc.

NB : les deux dernières formes peuvent se transformer facilement en la première forme puisqu'elles possèdent des compacités plus faibles et des chaleurs latentes de fusion plus faibles [31].

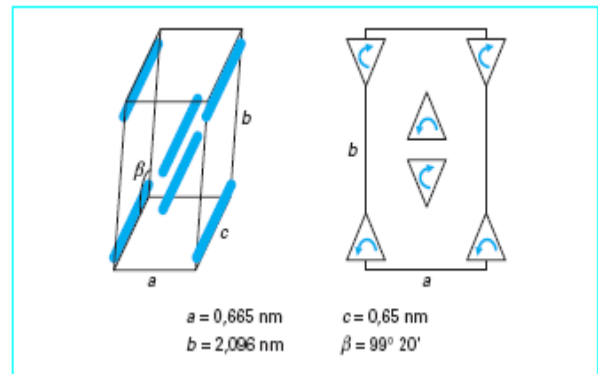


Figure 11. Structure monoclinique ou α .

Petraccone et al [32] relèvent l'existence de désordre dans l'orientation (haut et bas) des groupes méthyles par rapport au sens de l'hélice.

IV.4. Structure lamellaire

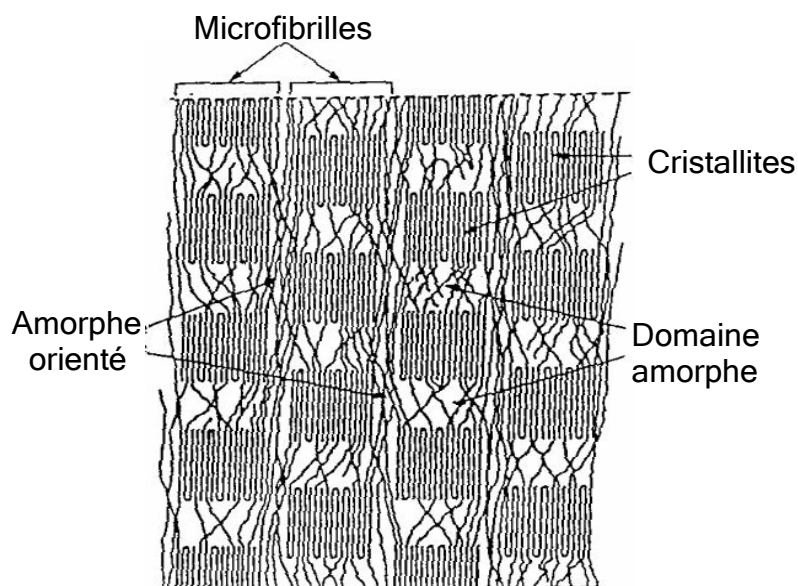


Figure 12. Structure du polypropylène semi-cristallin

Le polypropylène comme tous les matériaux semi-cristallins présentent une structure lamellaire qui se traduit par l'alternance de plaquettes de phases cristallines dans la phase amorphe (figure 12).

Différentes méthodes permettent d'évaluer les paramètres des lamelles, c'est-à-dire, la périodicité et l'épaisseur, on peut en citer :

- la diffraction X (largeur des raies)
- la température de fusion et de recuit.
- la spectroscopie de Raman...etc.

Par exemple, au-delà d'une certaine température ($\sim 80^{\circ}\text{C}$), l'épaisseur de la lamelle augmente avec l'augmentation de la température de recuit du polypropylène.

IV.5. Sphérolite

Comme le montre la figure ci-dessous, c'est l'observation à une échelle plus grande des lamelles. Ainsi, la sphérolite correspond à l'arrangement des lamelles cristallines orientées radialement par rapport au centre, elles sont obtenues lors de la cristallisation.

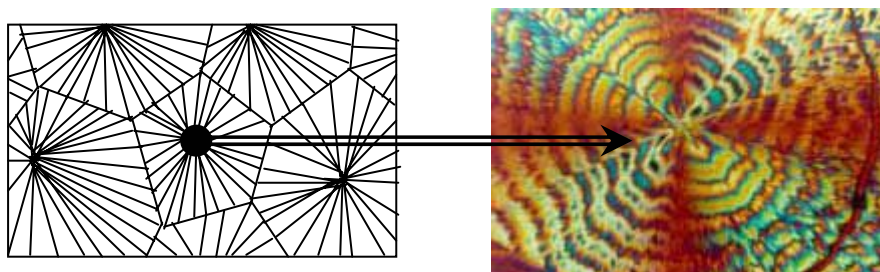


Figure 13. Observation au MEB d'une sphérolite (microstructure du polypropylène semi-cristallin) [32].

V. Interactions phase amorphe - phase cristalline

La phase amorphe dans un matériau semi-cristallin est beaucoup moins connue et difficile à caractériser par rapport à la phase cristalline.

Le fait de considérer le polymère semi-cristallin comme étant un matériau composite nous permettra de séparer le comportement de chaque phase suite à une sollicitation mécanique.

Cependant le matériau n'est pas un composite au sens usuel étant donné les fortes interactions entre les phases.

Si on se pose au point de vue de l'étude de l'influence de la phase cristalline sur la phase amorphe et non le contraire et qu'on examine une portion de chaîne appartenant aussi bien à la phase amorphe qu'à la phase cristalline, on voit qu'elle est réticulée par la phase cristalline qui n'a pas de mobilité. Ainsi, on peut considérer les cristallites comme étant des renforts. De ce fait, l'influence de la phase cristalline par un effet de type réticulation amène à considérer que le module caoutchoutique est beaucoup plus élevé que celui du polypropylène atactique (ne possédant pratiquement pas de phase cristalline).

Néanmoins, les zones interfaciales et en volume (inter- et intra-sphérolitiques) sont plus affectées par la présence des cristallites que les autres zones. Ces différentes zones pourraient donner lieu à des relaxations différentes [32].

VI. Propriétés générales du polypropylène

VI.1. Propriétés physiques

Le polypropylène est autoclavable et translucide (opaque en forte épaisseur et transparent en film). Tout comme la majorité des polyoléfines, il a l'aspect blanc laiteux et le toucher cireux. Résistant à la rupture, non toxique et non contaminant. L'augmentation de la cristallinité se traduit par une diminution de la solubilité et de la diffusivité et donc de la perméabilité car le transport ne peut se faire dans la phase amorphe. Le polypropylène est légèrement plus sensible que le polyéthylène aux agents oxydants forts. Ce polymère peut être endommagé par une exposition prolongée aux UV. Les produits fabriqués en polypropylène sont cassants à 0°C et peuvent se fendre ou se rompre s'ils tombent sur le sol depuis la paille.

- température de fusion : 170°C
- température de transition vitreuse T_g : -10°C
- densité : $\sim 0,9 \text{ kg/dm}^3$
- module de Young : $\sim 1,5 \text{ MPa}$

Le polypropylène avec un grade d'injection est très facilement recyclable.

Ses caractéristiques principales sont :

- légèreté,
- thermoformable,
- bonne rigidité,
- bonne tenue en température (de -40°C à 110°C),
- faible pouvoir d'absorption d'eau,
- inertie physiologique (contact alimentaire),
- excellente stabilité aux agents chimiques et aux solvants,
- faible conductivité thermique,
- bonne résistance mécanique (compression),
- bonne résistance à l'abrasion,
- baccilité de moulage,
- bonne mémoire élastique,
- facilité à être réutilisé et recyclé.

Exemples d'applications : Chaudronnerie plastique pour l'industrie chimique, ventilation, billots de découpe, bagagerie et tubes pour fluides corrosifs et chauds.

Il est aussi présent dans les tapis, les fibres textiles, sous de forme de films dans les emballages, et essentiellement sous forme moulée dans l'électroménager et ustensiles (vaisselle pour four à micro-ondes ou congélation), on le retrouve aussi dans l'industrie automobile (batterie, pare-choc, tableau de bord, poutre absorbeur de choc, intérieur de portière) ou dans l'habillement technique, les jouets, les bagages ou les accessoires de sport (planche à voile, rollers, skis, protèges genoux) [12,27].

VI.2. Propriétés mécaniques

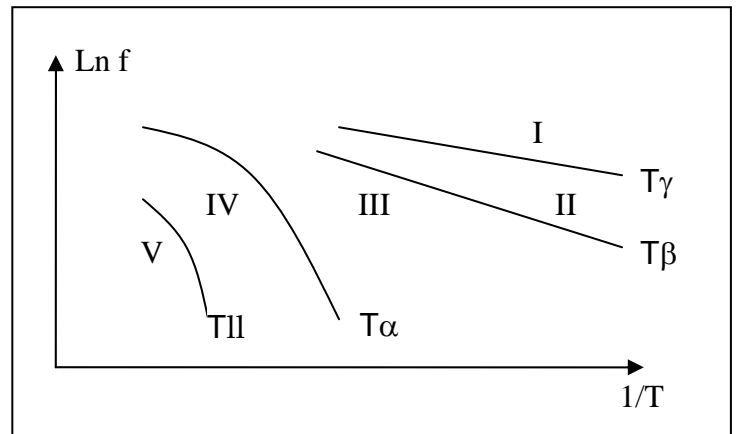
A température ambiante, le PP, partiellement cristallin, est au-dessus de sa température de transition vitreuse T_g (voir paragraphe suivant). De ce fait, sa phase amorphe est caoutchoutique [32].

IV.2.1- Propriétés thermomécaniques

La carte de relaxation $\ln f t = f\left(\frac{1}{Tf}\right)$ d'un polymère donne une image panoramique du comportement du matériau dans une large gamme de fréquences et de températures (Fig. 14).

Domaine I : Pas de mouvement moléculaire.
Domaine II : Mouvements localisés de type γ .
Domaine III : Mouvements localisés de type γ et β .
Domaine IV : Mouvements coopératifs.
Domaine V : Mouvements coopératifs + reptation.

Figure 14. Allure d'une carte de relaxation [12]



a. Transitions communes à tous les polymères amorphes

Tout polymère amorphe ou ayant une partie amorphe possède au moins deux transitions :

- la transition α associée à la transition vitreuse ; (courbe (G) de la figure 15), c'est le passage du polymère de l'état vitreux à l'état liquide-caoutchoutique.
- la transition β associée à l'apparition de mouvements locaux (courbe (B) de la figure 15). La chute du module est moins importante à T_α .

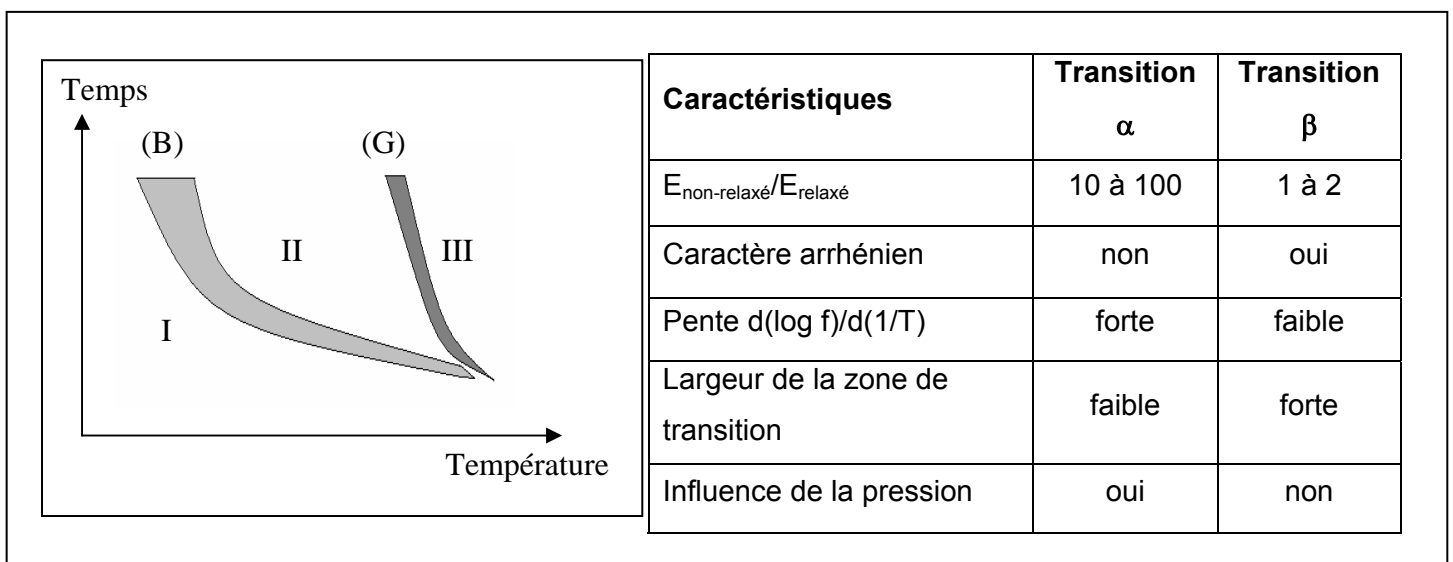


Figure 15. Allure des transitions communes à tous les polymères ainsi que leurs caractéristiques.

b. Transition secondaire : transition ductile-fragile

La transition ductile-fragile (T_{DF}) sépare deux domaines distincts : le domaine où le matériau se comporte comme un verre fragile (rupture fragile sans déformation plastique) et celui où il a un comportement ductile avec seuil et déformation plastique. Elle est liée à la transition β , c'est-à-dire, impliquant le mouvement du squelette et non des groupements locaux.

c. Transition majeure : transition vitreuse

Comme on l'a vu, elle est liée à l'état amorphe du polymère et correspond au passage de l'état vitreux impliquant que des mouvements locaux à l'état caoutchoutique qui fait intervenir des mouvements coopératifs et faisant chuter le module d'élasticité d'une ou deux décades.

La transition α qui lui est associée n'obéit pas à une loi d'équivalence temps-température arrhénienne.

La loi WLF (William, Landel et Ferry) donne l'énergie d'activation apparente liée à cette transition :

$$\ln a_T = \ln \frac{f(T)}{f(T_g)} = - \frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)}$$

T_g : température de transition vitreuse « statique ».

a_T : facteur de déplacement.

C_1 et C_2 : constantes quasi universelles ($C_1 \approx 40$ et $C_2 \approx 50$ K)

La transition vitreuse est la limite (supérieure pour les plastiques et inférieure pour les caoutchoucs) d'utilisation du polymère. Sur le plan pratique, elle le définit le point de ramollissement du polymère où ce dernier perd considérablement de sa rigidité.

d. Transition diffuse : transition liquide-liquide

La transition liquide-liquide T_{ll} est observée dans les polymères linéaires de masse molaire élevée ($\geq 10^4$ g.mol⁻¹) ayant un plateau caoutchoutique. Par contre, dans les polymères tridimensionnels, le plateau caoutchoutique est borné par la dégradation thermique du polymère comme indiqué dans la figure 16.

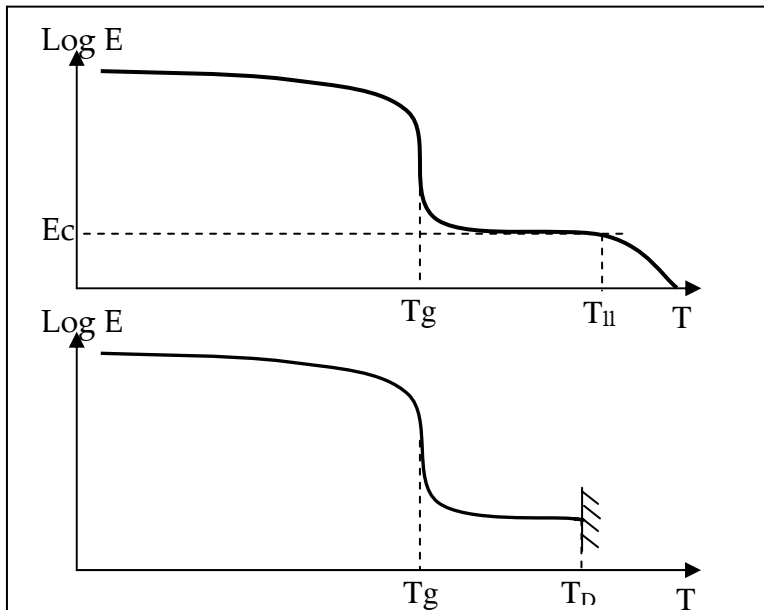


Figure 16. Plateau caoutchoutique pour un polymère de masse molaire typiquement comprise entre 10 et 100 kg.mol (*en haut*) et pour un polymère tridimensionnel ou un polymère linéaire de masse molaire typiquement supérieur à 10^3 kg.mol⁻¹ (*en bas*).

T_D = température de dégradation.

T_{ll} = température transition liquide-liquide.

e. Transition spécifique : fusion

La fusion est régie par les mêmes facteurs que ceux de la transition vitreuse, en particulier cohésion et rigidité dynamique des chaînes. De ce fait, il existe, pour la plupart des polymères, une corrélation entre les températures de ces deux transitions spécifiques : $0,5 < T_g / T_F < 0,8$.

f. Pseudo-transition importante : dégradation thermique

Les propriétés mécaniques des polymères évoluent sous l'effet de la dégradation thermique si on les porte à une température assez élevée pendant une certaine durée. Si cette durée est suffisamment longue, ces propriétés atteignent une valeur seuil pour laquelle le matériau devient impropre à l'utilisation. Subséquemment, on définit la durée de vie t_f du plastique correspondante à la température T_i comme le montre la figure 17.

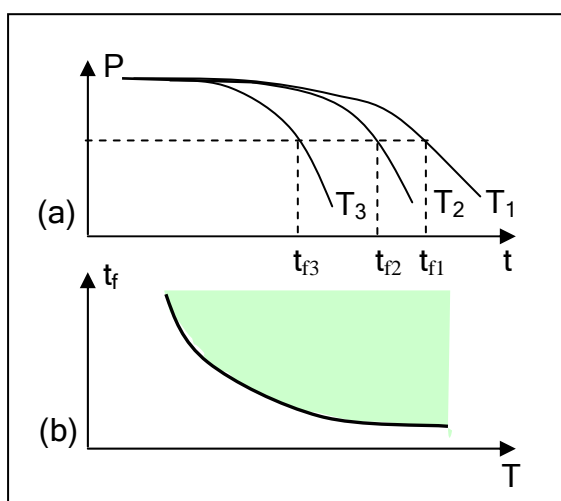


Figure 17. Essais de dégradation thermique d'un polymère à différentes températures $T_1 < T_2 < T_3$.

(a) Détermination d'une durée de vie conventionnelle

(b) Durée de vie en fonction de la température ; la limite à ne jamais dépasser.

P : Propriété quelconque.

L'équation de t_f obéit souvent à la loi d'Arrhenius $t_f = t_{f0} \exp \frac{E_D}{RT}$

g. Limite d'enchevêtrement des polymères linéaires

La plupart des propriétés intrinsèques des polymères telles la température de transition vitreuse, la densité ou la température de fusion dépendent de la longueur des chaînes et varient d'une manière quasi monotone.

Par contre, certaines autres propriétés comme la ténacité ou l'élasticité caoutchoutique varient de façon discontinue au voisinage d'une masse critique notée M_c (de l'ordre de 10^4 g.mol^{-1}).

Ceci est dû à l'enchevêtrement des chaînes et l'apparition de nœuds. Ce phénomène apparaît pour des longueurs de chaînes importantes et qui se traduit par une masse molaire élevée. L'enchevêtrement est mécaniquement actif à partir de la masse molaire critique M_c . (Fig. 18)

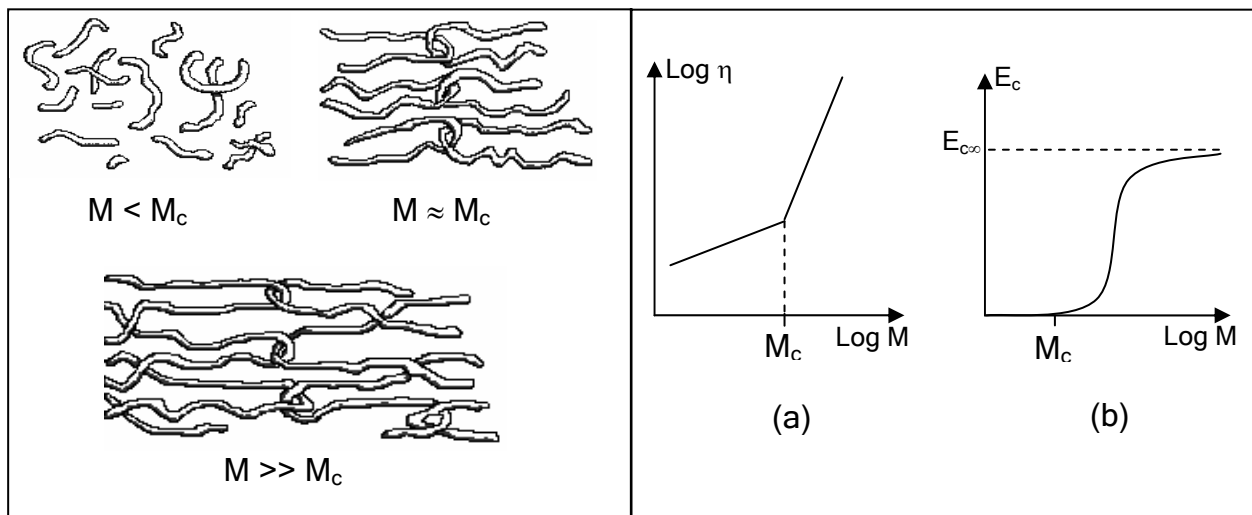


Figure 18. Enchevêtrements pour différentes longueurs de chaînes (à gauche) et allure de la variation de deux propriétés en fonction de la variation de la masse molaire (à droite)

(a) – Viscosité, (b) – Module d'élasticité à $T > T_g$.

Sur la figure 18 (a), on voit que la viscosité augmente au moment de la formation de nœuds entre les chaînes. On remarque sur la figure (b) l'existence d'un plateau caoutchoutique permettant le thermoformage.

VI.2.2. Phénomènes de relaxation mécanique du polypropylène

Les figures ci-après représentent l'exemple du spectre E' et $\tan \delta$ obtenu à une fréquence de 1Hz en fonction de la température du polypropylène homopolymère et copolymère (resp. HPP et CPP) avec 0 ou 10% de charges, et pour des recuits à 110 ou 130°C

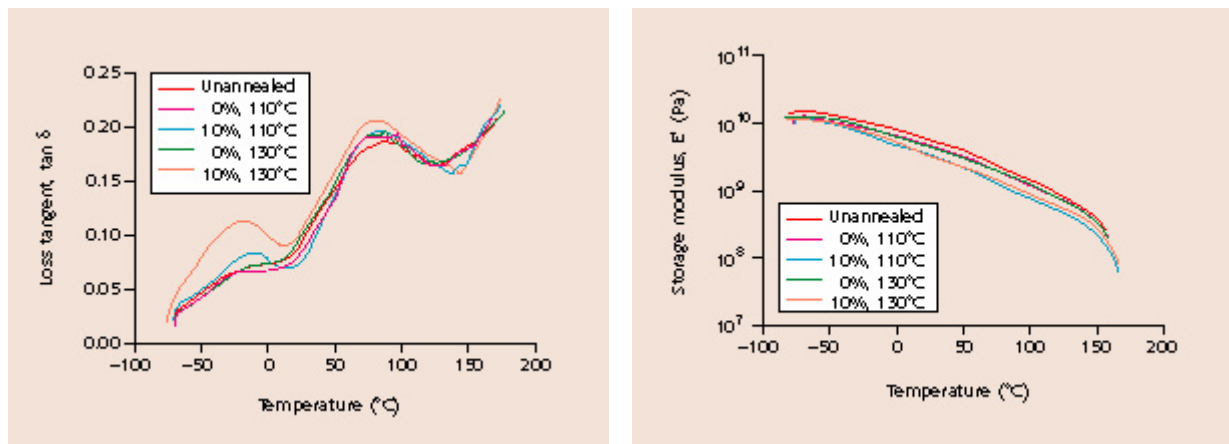


Figure 19. Le module de conservation et l'amortissement du H- polypropylène.

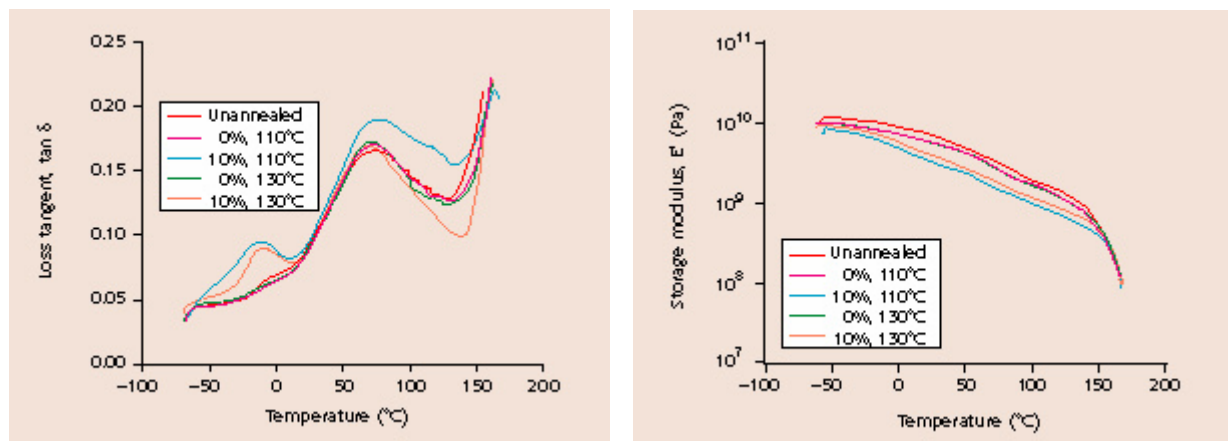


Figure 20. Le module de conservation et l'amortissement du C-polypropylène

La courbe qui nous intéresse le plus est celle en rouge (polypropylène brut isotactique). Elle est isolée sur la figure 21 (HPP) et sur laquelle il est donné l'allure générale de la courbe d'amortissement des autres polymères.

Au début de l'étude du polypropylène, les chercheurs avaient découvert une transition à environ 60°C, cette transition a été cataloguée à la transition vitreuse qu'ils désignaient par « transition α ». Quelques temps après, Wada [33] a identifié une autre transition à une plus basse température (avoisante l'ambiante), le nom de transition β lui a été alloué ; elle a été vaguement interprétée et a fait l'objet de controverses. Plus tard, Les chercheurs ont été unanimes sur la nature de cette transition : c'est la relaxation majeure, associée à la phase amorphe du polymère donc à la transition vitreuse. Elle a gardé sa désignation malgré une éventuelle confusion.

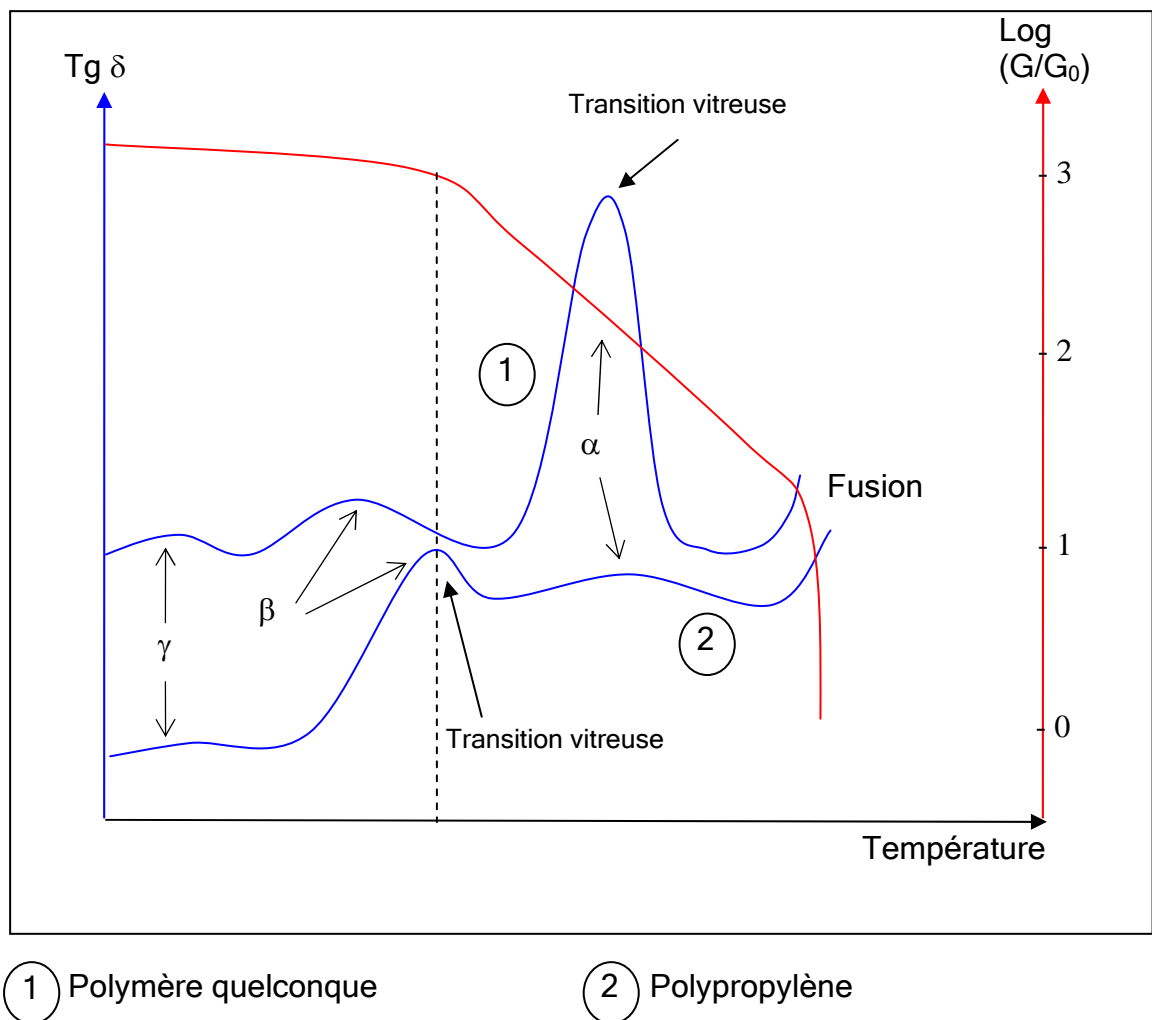


Figure 21. Module et amortissement en fonction de la température du polypropylène du polypropylène et d'un polymère quelconque à une fréquence de 1Hz.

Outre la fusion à environ 160°C, il fait apparaître trois relaxations.

- Relaxation « γ » vers -120°C : c'est une relaxation correspond à première vue à des mouvements très localisés de la phase amorphe.
- Relaxation « β » vers 0°C : elle est attribuée précisément à la transition vitreuse de la phase amorphe.
- Relaxation « α » entre 25 et 45°C : liée à la présence de la phase cristalline et qu'on ne retrouve pas dans la courbe d'amortissement du polypropylène atactique.

Remarque : les conditions d'essai sont quasi-statiques, la température de transition vitreuse du polypropylène étant très proche de l'ambiante.

Le passage de la transition vitreuse est d'autant moins sensible que le polypropylène est plus cristallin.

Le polypropylène possède d'excellente propriétés en fatigue (flexion répétée) d'où son utilisation pour la réalisation de charnières intégrées à la pièce injectée.

VI.2.3. Propriétés chimiques

Le polypropylène comme la majorité des polyoléfines sont souvent utilisés dans l'industrie alimentaire (bouteilles de lait, boîtes de congélation) pour leur stabilité chimique : elles ne sont attaquées ni par les acides (sauf oxydants), ni par les bases ou solutions de sels. Elles sont pratiquement insolubles pour des températures inférieures à 60°C.

Le polypropylène a une tendance hydrophobe. Cependant, il est sensible aux hydrocarbures et aux rayons ultraviolets en présence d'oxygène (air). Afin de remédier à ce dernier problème, il existe des photostabilisants qui se sont avérés efficaces comme le carbon black mais qui colorent inévitablement le polymère en noir.

La solubilité du polypropylène dépend aussi de son taux de cristallisation, la cristallisation peut être considérée comme une réticulation physique. Un polymère interagit d'autant moins avec les solvants qu'il est plus réticulé [12,32].

VI.2.4. Propriétés électriques

Le polypropylène est un excellent isolant électrique aux différentes conditions de travail ; sa résistivité est très élevée tout comme sa rigidité diélectrique, il a même tendance à être électrostatique.

La polarisation molaire du groupement $-CH_3$ est de 5,64, elle est assez faible comparée à celles des groupements alcool, phénol, acétone, aldéhyde ou les radicaux aromatiques qui varient de 6 à 25.

La valeur de la polarité d'un polymère est donnée par la relation suivante :

$$P = \sum P_i = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{\rho} \quad (\text{Lorentz-Lorenz})$$

Elle dépend de la valeur P_i (polarisation molaire) des différents groupements i constituant le polymère et elle possède des propriétés additives. M étant la masse molaire du polymère, ρ sa masse volumique et ε sa permittivité relative [12].

La permittivité relative ε du polypropylène est très faible, sachant que plus la permittivité est faible, plus le matériau est isolant (tableau 7).

Polymère	PTFE	PP	PE	PS	PVC	PC	PETP	PAN	POM	PA 6.6
ε	2,1	2,2	2,3	2,6	2,8	2,9	3,0	3,1	3,1	4,0

Tableau 7. Permittivité relative de quelques polymères industriels [12].

VI.2.5. Propriétés thermiques

Le polypropylène brûle même en l'absence de la flamme initiatrice avec une flamme bleutée et ils « gouttent ». Sa combustion incomplète forme de l'oxyde de carbone et de faibles quantités d'hydrocarbures [12].

En l'absence de contrainte, le polypropylène peut supporter une température de 100 à 120°C. Mais cette température décroît avec le taux de charge et peut être inférieur à 100°C.

VII. Quelques procédés de renforcement du polypropylène

Le taux de renfort dans les polypropylènes varie entre 20 et 60%, les renforts se présentent sous différentes formes : fils coupés de quelques millimètres, fibres broyées, rovings ou mats à fils continus. L'obtention de pièces en matière de thermoplastiques renforcés se fait soit par injection à partir de granulés, soit par compression à partir de plaques (parfois par pultrusion ou enroulement filamentaire) [34].

Ces procédés connaissent plusieurs variantes, ne nous intéresserons qu'aux plus compatibles avec les renforts d'origine végétale.

VII.1. Injection

Au moyen d'extrudeuses se fait l'incorporation du renfort fibreux dans la résine selon des méthodes conventionnelles de compoundage ou « fabrication de granulés ». Le mélange se fait à l'entrée de l'extrudeuse par une trémie contenant un mélange homogène de poudre thermoplastique et de fibres, l'homogénéité de la répartition n'empêche pas une certaine orientation des fibres et donc une anisotropie des propriétés.

Quant au dosage séparé, il consiste à alimenter séparément la trémie en polymère et en renfort (figure 22). C'est le plus courant dans l'industrie de renforcement des thermoplastiques avec des fibres végétales.

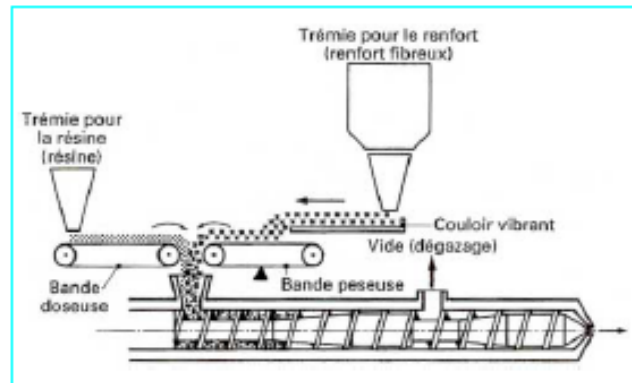


Figure 22. Extrusion avec dosage séparé [34].

La résine fond sous l'action de la chaleur du fourreau et par les forces de cisaillement développées par l'action de la vis qui a pour second but le mélange et la bonne répartition des fibres.

A la sortie des extrudeuses sont disposées des filières munies d'orifices de diamètres variés par lesquelles est extrudée la résine renforcée. Le refroidissement se fait par simple coupe sous eau ou à l'air.

Après séchage des granulés s'effectue l'emballage dans des sacs et cartons étanches.

VII.2. Moulage de plaque en TRE

Les plaques en TRE (Thermoplastique Renforcé Emboutissable) sont nées du besoin d'améliorer les propriétés mécaniques des thermoplastiques armés. Le procédé de la figure 23 dit par « voie sèche » à été mis au point par la société Pittsburg Plate Glass (PPG). Le moulage des pièces se fait selon deux techniques : l'emboutissage et l'estompage.

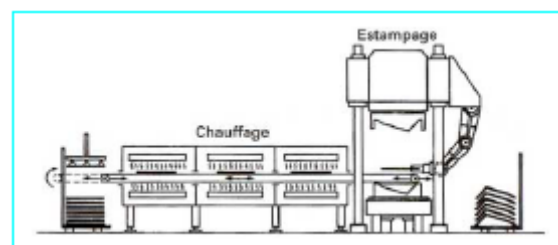


Figure 23. Schéma de la transformation de TRE [34]

L'emboutissage s'apparente à la fois à la transformation de la tôle et au thermoformage de feuilles thermoplastiques, les cadences de fabrication sont très élevées.

L'estompage s'apparente au moulage par compression des SMC (Sheet Molding Compound). Le moulage s'effectue par écoulement de la matière où les plaques de TRE sont préchauffées à la température de plastification de la matrice et les moules à des températures inférieures. Les propriétés des pièces moulés par cette méthode sont meilleures que celles des autres procédés.

Le moulage de pièces en TRE peut conduire à des pièces complexes (variation d'épaisseur, bossages, évidements) et ses applications concernent surtout l'industrie de l'automobile [34].

VII.3. Pultrusion

Les mèches imprégnées de résine thermoplastique peuvent également servir à la réalisation de profilés pultrudés, il permet de réaliser des profilés pleins ou creux, de formes complexes, avec des variations de l'épaisseur.

Le principe consiste à tirer, à travers une filière chauffée, des renforts imprégnés de résine, la polymérisation s'effectuant dans la filière. À la sortie de cette dernière, le profilé est extrait par une machine de traction puis découpé à la longueur souhaitée [34].

Le tableau 8 présente des exemples de technologies de transformation de différents couples matrice/fibres.

Technologie	Fibre	Matrice
Résines thermoplastiques		
Injection	Chanvre	ABS
Pultrusion	Lin	Polypropylène
TRE	Lin	Polyéthylène
Compression	Kenaf	Acrylique
Résines élastomères		
Compression	Coire	Caoutchouc naturel

Tableau 8. Exemples de procédés de transformation de matériaux composites renforcés par des fibres naturelles [12].

La tenue thermique des fibres (environ 200 à 230 °C) est toutefois une limite d'utilisation des structures (évaporation d'eau et perte de propriétés) mais aussi une limite pour la température de transformation des matrices thermoplastiques.

Partie C

Les propriétés du lin

I - Introduction

Avec la photosynthèse, il est produit environ 300 milliards de tonnes de biomasse végétale par an, cette source - considérée inépuisable - est en grande partie exploitée pour l'alimentation, la production d'énergie, d'huile et de fibres. Elle constitue également une voie de plus pour l'élaboration de matériaux : matériaux de structure, matériaux de base pour la production de fibres textiles et papier ou matériaux d'appoint dans les composites.

Dans le tableau 9, il est donné un inventaire sur la production de fibres issues de plantes annuelles :

Tableau 9. Production de fibres issues de plantes annuelles.

Fibres	Production annuelle	Origine
Bois	1.750.000	Tige
Bambou	10.000	Tige
Coton	18.450	Fruit
Jute	2.300	Tige
Lin	830	Tige
Sisal	378	Feuille
Chanvre	214	Tige
Ramie	100	Tige
Coir	100	Fruit

II. Principaux constituants des fibres végétales

Les végétaux présentent une très grande diversité de composition. Néanmoins, ils sont tous constitués, à des proportions variables, de cellulose, hémicellulose, lignine, substance « extractible » et sels minéraux (tableau 10).

Tableau 10. Différents constituants des fibres végétales (valeurs moyennes).						
Composants	Lin	Coton	Jute	Ramie	Sisal	Bois
Cellulose	64,1	82,7	64,4	68,6	65,8	40
Hémicellulose	16,7	5,7	12,0	13,1	12,0	35
Pectine	1,8	5,7	0,2	1,9	0,8	-
Lignine	2,0	-	11,8	0,6	9,9	25
Cires	1,5	0,6	0,5	0,3	0,3	-
Eau	13,9	11	11,1	15,5	11,2	-

II.1. La cellulose

La cellulose est un polymère naturel, son rôle structural est important dans tous les végétaux. C'est l'élément constitutif majeur du lin et de la plupart des fibres végétales.

Le glucose de la cellulose a été isolé par hydrolyse acide pour la première fois par Anselme Poyen. En 1933, la structure exacte de la cellulose fut établie. Il a été montré que la cellulose est un polymère semi-cristallin linéaire constitué de cellobiose, un motif constitué de deux cycles de D-glucose (figure 24). Sa linéarité quasiment parfaite est due aux positions des groupements hydroxyles. Les propriétés physiques et chimiques de la cellulose sont intimement liées aux groupements qui la constituent ainsi qu'aux liaisons hydrogène inter et intramoléculaires établies, conjuguées aux forces de Van Der Waals.

La condensation de ce polymère donne un polysaccharide formé par des cycles de pyranose.

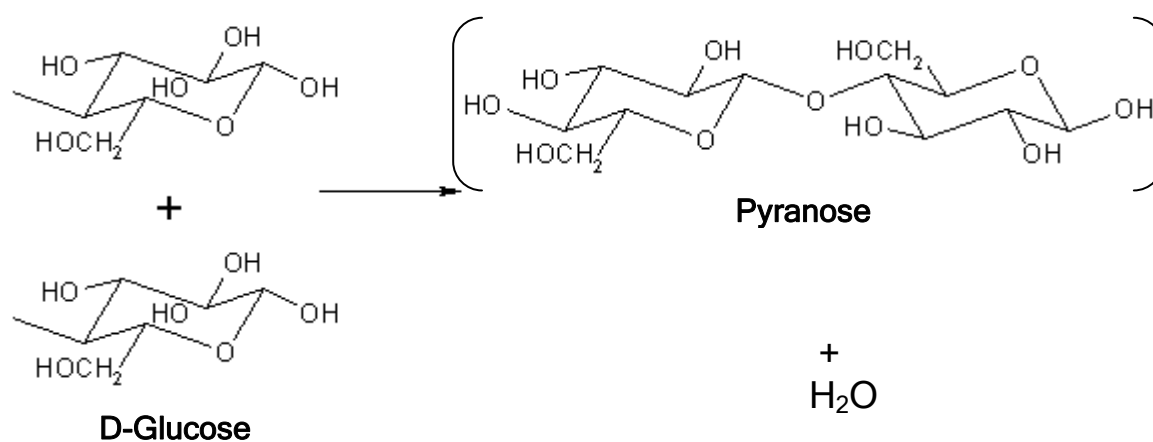


Figure 24. Condensation et structure macromoléculaire de la cellulose [23].

Le degré de polymérisation de la cellulose D_p varie selon son origine (tableau 11), cependant, il varie de 2500 pour les fibres traitées mécaniquement et 10000 pour la cellulose native.

Tableau 11. Degré de polymérisation de la cellulose de différentes fibres végétales [23].

Fibres	Dp
Coton	7000
Lin	8000
Ramie	6500

II.2. La lignine

La lignine est un polymère réticulé in situ ayant une structure assez complexe d'une espèce à une autre et qui dépend de l'endroit où pousse le végétal. La figure 25 montre le motif de base d'une molécule de lignine, la macromolécule est formée de ces motifs (groupes phénoliques) reliés entre eux par des connexions covalentes.

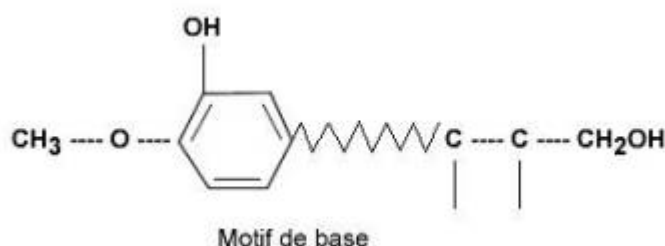


Figure 25. Structure typique d'une molécule de lignine.

Les lignines s'oxydent à l'oxygène de l'air. Les molécules se cassent et donnent une coloration marron (papier XIX^{ème} siècle, papier journal etc.).

Elles sont liées aux polysaccharides par des liaisons covalentes améliorant l'adhésion entre la lignine (qui joue le rôle de matrice) et les fibres cellulosiques.

II.3. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses se forment eux-aussi de cellobiose, leur structure est moins régulière que celle de la cellulose par la présence de ramification (figure 26).

Par extension, il est appelé tout polysaccharide se trouvant dans les parois végétales n'étant ni de la cellulose, ni une substance pectine.

Les agents chimiques attaquent beaucoup plus facilement les hémicelluloses.

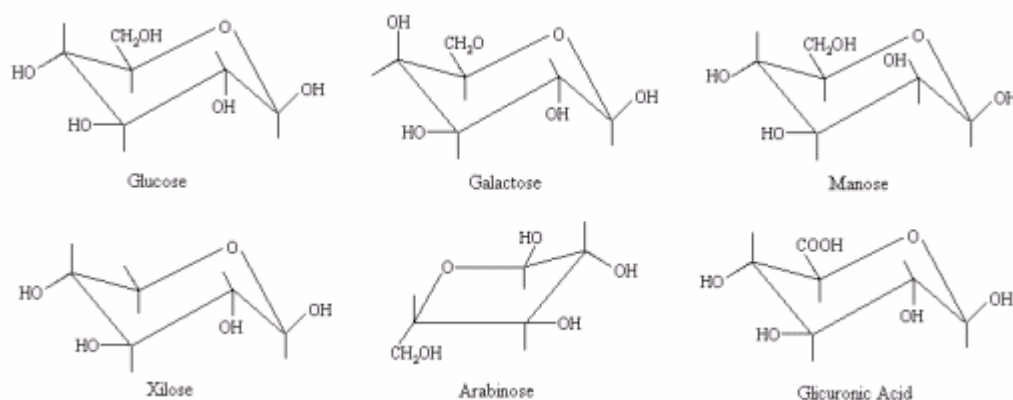


Figure 26. Différents sucres présents dans l'hémicellulose. Dans la macromolécule, ils sont liés entre eux par les groupements hydroxyles [23].

En dehors de la cellulose, de la lignine et de l'hémicellulose, on retrouve dans le lin :

- Des matières minérales : Le calcium, le potassium, le magnésium et le sodium.
- Des matières pectiques : Ce sont des gommés, à bas poids moléculaire, faciles à éliminer [35].

Le tableau 12 présente, pour différentes fibres, le pourcentage de cellulose, l'angle microfibrillaire, les dimensions des fibres et le rapport d'aspect L / d (longueur/diamètre). Le rapport L / d est un paramètre important pour permettre le transfert de charges entre fibre et matrice [36].

Tableau 12. Propriétés de différentes fibres végétales [10]

Nature des fibres	% de cellulose	Angle microfibrillaire (degrés)	Diamètre (μm)	Longueur (mm)	Rapport L / d
Lin	64 - 71	10	5 - 76	4 - 77	1 687
Ramie	83	7,5	16 - 126	40 - 250	3 500
Chanvre	78	6,2	10 - 51	5 - 55	960
Jute	61 - 71	8	25 - 200	-	110
Sisal	67 - 78	20	7 - 47	0,8 - 8	100
Noix de coco	43	45	12 - 24	0,3 - 1	35

III. Structure d'une fibre de lin

Si l'on considère que le lin est un matériau composite dans lequel la cellulose est les fibres de renfort et la lignine est la matrice, les hémicelluloses jouent le rôle de comptabilisation à l'interface de ces deux éléments.

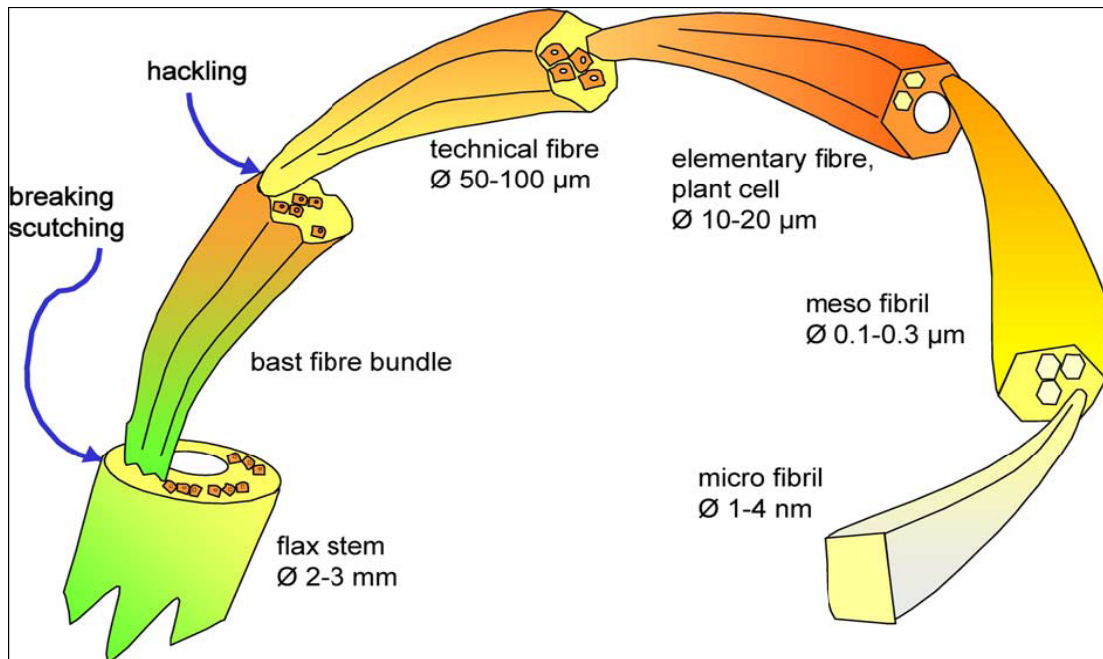


Figure 27. Représentation schématique de la fibre de lin, de la tige à la microfibrille.

La structure schématique d'une fibre de lin, de la tige à la microfibrille est donnée sur la figure 27. La paroi rugueuse est isolée du reste de la tige par le procédé de défibrage mécanique (rupture, teillage et affinage → breaking, scutching and hackling) ; il en résulte les fibres techniques (aussi appelées « paquet de fibres »).

La fibre technique fait approximativement 1m de long et se compose d'environ 10 à 40 fibres élémentaires (simples fibres) dans sa section transversale.

Les fibres élémentaires ont une longueur variant de 2 à 5 centimètres et un diamètre de 5 à 35 µm. Ils se chevauchent sur une longueur considérable et sont collés les uns aux autres par une interphase comportant principalement des pectines et des hémicelluloses mélangées à des polysaccharides de faible masse moléculaire.

Les fibres élémentaires ne sont pas circulaires mais possédant une section polyédrique avec, habituellement, 5, 6 ou 7 angles afin d'améliorer l'empaquetage de la fibre technique. Elles se composent d'une paroi de cellules primaire, une paroi de cellules secondaire et un lumen, un canal ouvert situé au centre de la fibre (figure 28).

La paroi secondaire compose en une très grande proportion la surface de la fibre et se compose essentiellement de cellulose et hémicellulose. Les cristallites de cette paroi-là sont fixées entre elles en de microfibrilles fortement cristallines, orientées et collées les unes-aux-autes par la phase amorphe de l'hémicellulose. Comparées aux autres fibres naturelles, la fibre textile de lin est relativement résistante. Bos et al sont parvenus à estimer les résistances des fibres élémentaires et des fibres techniques à respectivement 1500 MPa et 800 MPa. Le module des fibres de lin fut étudié par Baley puis par Baley et Lamy. Ils conclurent qu'il dépend fortement du diamètre des fibres, et varie de 39 GPa pour des fibres d'environ 35 μm de diamètres à 78 GPa pour des fibres d'approximativement 5 μm de diamètre. Ils spéculèrent sur l'origine de cette variation et pensent qu'elle reliée probablement à la taille relative du lumen entre les fibres de différents diamètres. Un module de Young moyen de 54 GPa a été estimé par Baley, résultant de plusieurs essais de résistance sur des fibres de lin élémentaires.

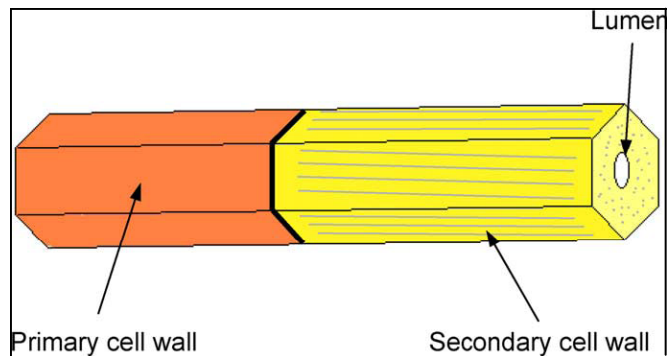


Figure 28. Représentation d'une fibre élémentaire [37].

IV. Matériaux composites et fibres végétales

IV.1. Exemples d'utilisation

En Inde, en 1978, des maisons et un silo ont été réalisés à Madras en polyester renforcé par des fibres de jute. Pal [10], quant à lui, présente la réalisation de barques par moulage au contact ; la coque est renforcée par des fibres de verre et du jute.

Pendant des décennies, les fibres issues des déchets textiles ont renforcé le matériau synthétique de la carrosserie de la « Trabant » en Allemagne de l'Est. Mercedes-Benz, utilise pour son modèle « Classe A », un composite renforcé par des fibres de lin et de sisal afin de réaliser les



Figure 29. Habillage de portière de voiture lin/polypropylène

garnitures intérieures de portières (Figure 29), dossiers de sièges, support de moquette, habillage de coffre, etc. Pour cette application, des

non-tissés à base de fibres végétales et de fibres thermoplastiques sont transformés par compression en température (TRE : Thermoplastique Renforcé Estampable). On note enfin le développement de granulés de polypropylène renforcés par des fibres naturelles végétales et utilisés dans différents domaines (cosmétique, automobile, horticulture, électroménager, mobilier urbain, outillage...)

IV.2. Avantages d'utilisation :

L'utilisation des fibres naturelles dans le renforcement des composites n'a reçu d'attention que tardivement, aussi bien par l'académie que par l'industrie. L'emploi de telles fibres fut conduit par des raisons écologiques et économiques : les fibres végétales sont recyclables, biodégradables, moins abrasives et moins irritantes à la peau et au système respiratoire des personnes les maniant. De plus, elles rentrent dans la fabrication de composites légers auxquels l'industrie automotrice porte un intérêt particulier depuis que le poids des véhicules

Tableau 13. Principaux avantages et inconvénients des renforts végétaux pour matériaux composites

Avantages	Inconvénients
Faible coût	Absorption d'eau
Bonnes propriétés mécaniques (rigidité, résistance)	Faible stabilité dimensionnelle
Biodégradabilité	Biodégradabilité
Non-abrasif pour les outillages	Faible tenue thermique (jusqu'à 300°C max)
Neutre pour l'émission CO ₂	Fibres anisotropes
Demande peu d'énergie pour être produite	Variation de qualité selon le lieu de croissance
Pas de résidus après incinération	Demande une gestion de stock
Pas d'irritation cutanée lors de la manipulation des fibres	Renfort discontinu
Bonne isolation thermique et acoustique	
Ressource renouvelable	

lié à la consommation du carburant s'est avéré un problème majeur : L'utilisation de ce matériau s'inscrit dans une démarche d'écoconception.

Et de toutes les fibres végétales, le lin est considéré comme étant le plus résistant [38].

La biodégradabilité des fibres peut être considérée comme un avantage ou comme un inconvénient (tableau 13). Pour le recyclage, c'est un avantage. En outre, il n'existe pas de pièces industrielles à durée de vie illimitée, tout matériau étant voué à devenir déchet. L'utilisation de ce type de matériaux impose, par une conception réfléchie, de placer la structure en matériaux composites en dehors des conditions de biodégradabilité. Cette démarche est appliquée depuis longtemps pour des ouvrages en bois. Il n'y a pas de mauvais matériaux mais de mauvaises conditions d'utilisation [12].

Chapitre Deuxième

Matériaux et
Techniques
expérimentales

Partie A

Procédé de fabrication - Fibroline

I. Introduction

Plus que tous les autres matériaux homogènes et isotropes, les composites requièrent une intégration étroite des connaissances reliées aux matériaux constitutifs, à l'étude des procédés de fabrication et aux performances mécaniques des pièces obtenues. Bien que les propriétés des composites soient principalement déterminées par celles de leurs constituants, l'expérience prouve que leur mode d'élaboration influe de façon significative sur leur niveau de performance, et en particulier :

- par la génération de défauts qui altèrent les caractéristiques de la pièce (porosités, contraintes internes, microfissuration, décohésions interfaciales, défauts d'aspect...);
- par la modification des propriétés définies en phase de conception de la pièce composite (orientation et distribution des fibres, état de cuisson de la résine, création d'interphases fibre/matrice lors de la mise en œuvre...).

II. Le procédé Fibroline

Les échantillons de composites à base de polypropylène et fibres naturelles sont fabriqués via le procédé breveté FIBROLINE établi sur le principe de l'imprégnation d'un assemblage de fibres (tissées ou non tissées) avec une poudre thermoplastique (polypropylène) à l'aide d'un champ électrique alternatif. Ce procédé fut développé en coopération par FIBROLINE SPRL (compagnie belge) et l'IFTH (Institut Français du Textile et de l'Habillement) sis à Lyon, France.

Ce procédé est utilisé essentiellement dans la fabrication de petites séries discontinues ou pour des imprégnations sur de parties restreintes. La vitesse varie entre 3 et 100 m/min (voire plus), selon l'application. Il peut aussi être appliqué dans des installations continues de 1 à 2,2 m de longueur (feutres, nappes, produits hygiéniques), dans ce cas là la vitesse peut atteindre 40 m/minute.

III. Le brevet

Le procédé d'imprégnation Fibroline est protégé par le brevet PCT/IB98/01738. Ce brevet a été approuvé par l'Office Européen des Brevets à Munich en Février 2001 sous la publication numéro 1028836. Il est aujourd'hui publié dans tous les pays de l'Union Européenne et les plus importants pays industriels de par le monde.

IV. Description du procédé

D'une manière simplifiée (schéma de la fig. 30), l'unité de fabrication est constituée des éléments suivants :

- deux électrodes planes et parallèles connectées à un générateur de haute tension alternative (10 à 50 KV) et protégées par des plaques diélectriques,
- un espacement entre les deux plaques diélectriques et qui varie selon l'épaisseur de l'assemblage fibreux.
- un dispositif de protection et une unité de destruction d'ozone.

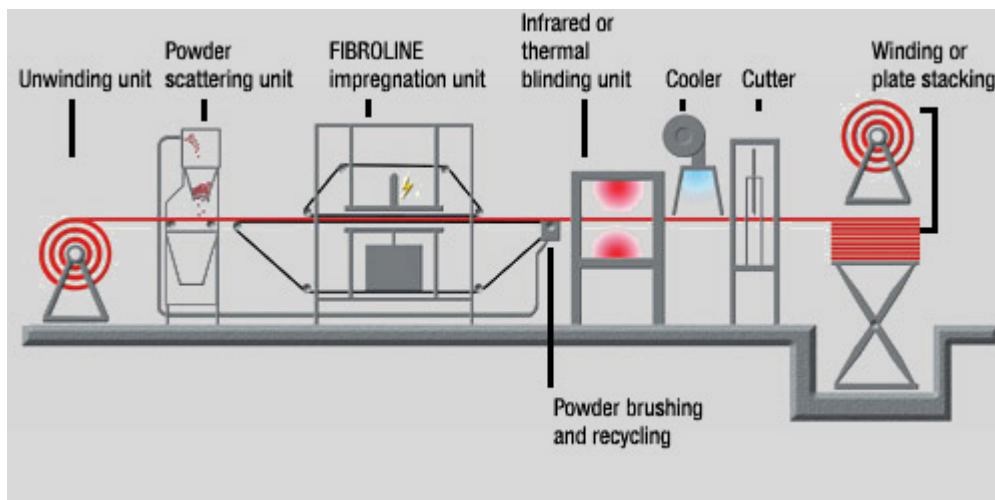


Figure 30. Schéma simplifiée du procédé de fabrication Fibroline [39].

Le support fibreux de lin est placé entre les deux diélectriques et éparpillé de manière homogène sur la surface du tapis roulant. La poudre -jouant le rôle de liant- est ensuite dispersée d'une manière homogène tout au long du mat fibreux à l'aide d'un système vibrant situé en-dessus de la table de travail. L'ensemble est ensuite dirigé vers l'unité principale d'imprégnation Fibroline. L'application d'une tension alternative exercée par les électrodes crée des ions entre les deux diélectriques et forme un plasma. Ces ions entrent en collision

avec les particules de poudre thermoplastique et la charge électriquement. La modification de la surface des fibres et de la poudre peut se produire, entraînant ainsi une amélioration de l'adhérence de la matrice.

Un temps de séjour de 10 secondes est généralement suffisant pour mener à une distribution homogène de la poudre à l'intérieur du support en fibres.

V. Avantages du procédé Fibroline

La technologie de fabrication constitue un maillon essentiel dans la chaîne de conception-fabrication de la pièce composite. Le choix d'un procédé de fabrication est également guidé par le respect de l'environnement et des conditions de travail (mécanisation et cadences), et par l'adéquation au besoin technique. Face à la complexité croissante des applications et à la nécessaire réduction des coûts et des temps de mise au point, l'empirisme doit céder la place à des méthodes plus rationnelles, plus rapides, plus sûres et plus économiques, avec le développement :

- de nouvelles technologies intégrant les impératifs environnementaux ;
- de couplages de technologies ;
- de nouveaux matériaux et semi-produits (composites thermoplastiques de grande diffusion) ainsi que l'automatisation et l'autoadaptativité des procédés de fabrication.

Le procédé Fibroline est considéré comme étant non-polluant, économique, offrant des résultats homogènes et facilement contrôlables.

Il existe un grand nombre de procédés industriels se basant sur le mélange ou l'imprégnation d'assemblage fibreux avec la matrice. Fibroline diffère de la plupart d'entre eux parce qu'il :

- ne requiert pas d'eau,
- ne requiert pas de solvant,
- offre un mélange homogène des fibres avec la poudre de la résine,
- imprègne jusqu'à 3 cm d'épaisseur (idéal pour la réalisation de feutre, tapis, moquette, tissus de fibres de verre...);
- s'applique sur une large variété de fibres et poudres
- s'applique aussi sur des produits de taille microscopique [39].

Partie B

Spécificités des matériaux

I. Choix des matériaux

Ce travail consiste en l'étude de propriétés dynamiques mécaniques et thermomécaniques (transitions majeures et secondaires, résistance à la fatigue, propriétés en flexion trois points) de matériaux composites ayant du polypropylène isotactique homopolymère pour matrice, des fibres végétales de lin de tailles diverses comme fibres de renfort et éventuellement des charges (carbonates de calcium). En vue d'une application dans l'industrie automobile (intérieur de portières), une étude comparative entre les différents échantillons fut accomplie.

II. Composition des échantillons

Deux séries d'échantillons ont été analysées (figure 31):

⊕ La première série, notée A, comporte 4 échantillons distincts, leur composition est donné dans le tableau 14.

Les échantillons comprennent 50% de polypropylène et 50% de lin (sauf pour l'échantillon 4A où 20% de PP est substitué par du CaCO_3). Ils ont été élaborés par deux méthodes.

● La première méthode est celle dite conventionnelle : pultrusion ou fabrication de plaque TRE via le procédé dit « par voie sèche », elle concerne l'échantillon 1A qui servira de référence.

● La seconde méthode est le procédé Fibroline. Quant à lui, il concerne tous les autres échantillons de la série.

Tableau 14. Composition des échantillons de la série A

Référence	Grammage (g/m ²)	%Lin(wt)	%PP(wt)	Traitement
1A	1000	50	50	aucun
2A	1000	50	50	FIBROLINE
3A	1000	46	54	FIBROLINE+ 20% CaCO_3
4A	1000	58	34	FIBROLINE + 20% CaCO_3^*

(*) : 20% du volume de PP a été remplacé par du CaCO_3 de manière à obtenir le même taux de porosité que la référence n°3.

✦ La seconde série est identique à la précédente, à l'exception du fait que le lin a subi un blanchiment préalable. (Tableau 15)

Tableau 15. Composition des échantillons de la série B.

Référence	Grammage (g/m^2)	%Lin	%PP	Traitement
1B	1440	50	50	aucun
2B	1440	50	50	FIBROLINE
3B	1820*	46	54	FIBROLINE + 20% CaCO_3
4B	1800	60	40	aucun (Réf. Ind.)

(*) : le grammage initial (avant l'ajout des charges) était de 1440 g/m^2 (Échantillon initial identique à 2B). 20% de PP est substitué par du CaCO_3 .

Réf. Ind. : matériau utilisé dans l'industrie de l'automobile.

L'échantillon 4B est le composite « lin/PP » utilisé de nos jours pour revêtir l'intérieur de portière d'un véhicule Renault. Il nous servira comme référence.

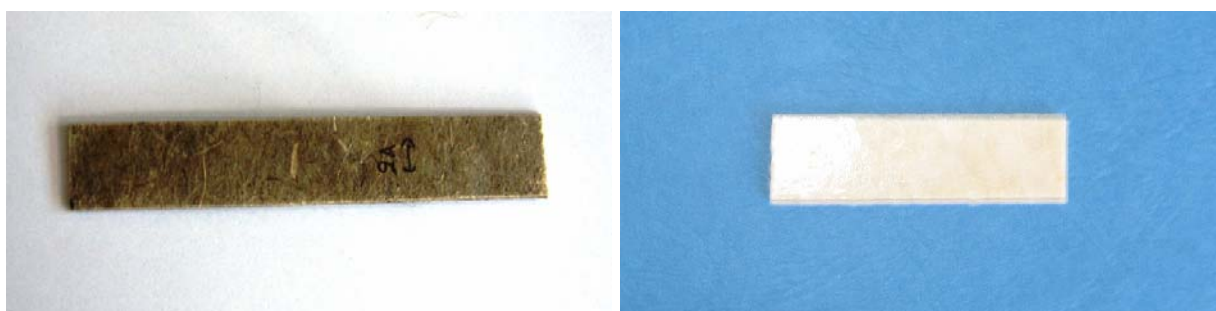


Figure 31. Photographies des échantillons de la série A (à gauche) et B (à droite).

La densité de la calcite est de $2,71 \text{ g/cm}^3$ [21] et la densité du polypropylène homopolymère est de $0,90 \text{ g/cm}^3$. Par conséquent, la fraction volumique des charges est aisément calculée : 20% en poids (ou en volume) de polypropylène correspond à un taux de 6,64% en volume de CaCO_3 . De ce fait, en substituant une fraction de 20% (vol) de PP par des charges à moins de 7% en volume implique que le volume des fibres devient plus grand

(près de 58%) et celui du PP plus faible (près de 34%). Par contre, en ajoutant des charges sans diminuer de la fraction du polypropylène, on diminue le taux volumique des fibres à 46 %, alors que le volume de la matrice est de presque 54% (dont 7% de calcite).

Le polypropylène, tout comme le lin, ont été utilisés sous une forme fibreuse pour la fabrication des échantillons. Ils furent tous deux élaborés par pétrissage puis extrusion.

Les échantillons sont fabriqués et coupés en plaquettes rectangulaire de format A4 avec des épaisseurs variant de 1 à 2,5 mm.

III. Anisotropie

Dans le cas des fibres naturelles, le traitement comporte généralement plusieurs phases : ouverture, mélange, cardage (et dans certains cas peignage), étirage et boudinage. Le cardage est l'action qui sert à démêler, différencier et nettoyer les fibres de lin avant l'étirage.

Les matériaux à étudier sont plus ou moins anisotropes : les fibres possèdent une orientation préférentielle apparue lors de leur cardage. Ainsi, les matériaux composites conçus sont plus rigides dans une direction que dans l'autre. De ce fait, la plupart des mesures se sont faites dans les deux directions, ces dernières sont identifiées par les symboles : *par* ($//$) et *per* (\perp). Le premier symbole signifie que le sens de la déformation est parallèle à l'orientation privilégiée des fibres et le second signifie que sens de la déformation est perpendiculaire à l'orientation privilégiée des fibres.

IV. Microstructure

L'observation au microscope optique Olympus avec un agrandissement de 50 fois montre un arrangement aléatoire des fibres, ces dernières possèdent des tailles (longueurs) et diamètres variés.

La matrice (en clair avec des parties sombres) contient certaines impuretés : l'observation au microscope permet de mettre en évidence des porosités et des inclusions de corps étrangers (poussières, résidus de fibres).

Les stries observées (Figure 32) sont dues au défibrage et au polissage.

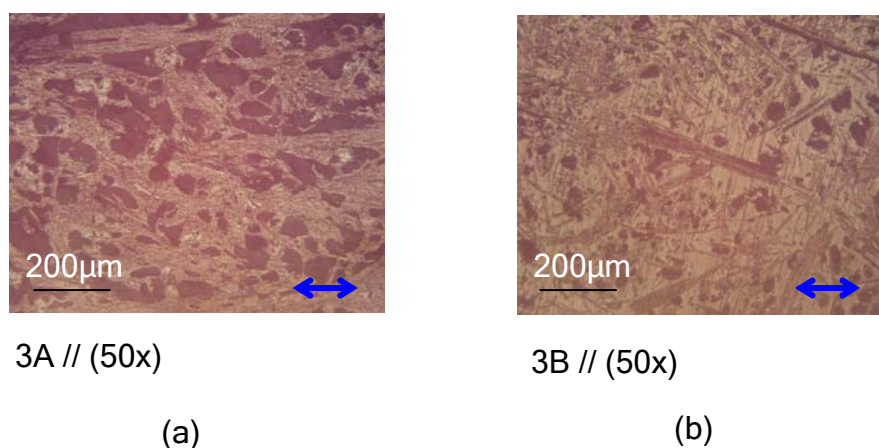


Figure 32. Microscopies des échantillons 3A et 3B.
(La flèche bleue indique l'orientation privilégiée des fibres.)

On remarque que le taux de porosité est plus important dans l'échantillon de la série A. Ce taux est difficilement mesurable : les deux constituants du composite ont des températures de dégradation assez voisines (de l'ordre de 200°C), de ce fait, la dissociation thermique est quasiment impossible. Cependant, les fractions pondérales exactes du PP et des fibres peuvent être évaluées par une méthode unique qui est la dissolution du PP par du xylène à une température de 160°C durant 14 heures, puis, se basant sur les données sur les densités et les fractions de chacun des composants, on procède aux mesures gravimétriques [41].

Hélas, on n'a pas pu trouver une hotte appropriée pour effectuer ces mesures, les fractions volumiques ainsi que les taux de porosité n'ont pu être déterminés.

Partie C

Méthodes d'analyse

I. DMA : Dynamic Mechanical Analyser

I.1. Présentation de l'appareil

Le matériel utilisé lors des essais est un DMA-50N de 01db Metravib (Figure 33), il permet par l'intermédiaire de son excitateur électrodynamique d'appliquer à l'échantillon utilisé une sollicitation statique et/ou dynamique en force ou en déplacement.

Il mesure ainsi la force, le déplacement et la température afin de déduire par la suite la raideur.

Les mesures DMA consiste à observer le comportement d'un échantillon pendant une durée de temps, sous une sollicitation périodique, généralement, une force ou un déplacement sinusoïdal avec une très faible amplitude.

Cela nous permet de calculer aussi bien le module de Young E' (module de stockage) et E'' (module de perte) que le facteur de perte (ou tangente angle de perte) noté $\tan \delta$, en fonction de la température et/ou de la fréquence de déformation [41].



Figure 33. Le DMA 50N

Contrairement aux instruments de détermination des paramètres élastiques quasi-statiques à partir des tests de « contrainte/déformation », le DMA nécessite seulement des échantillons de faibles masse ou de faibles dimensions.

Dans les matériaux composites qui sont hautement renforcés et par conséquent ne comprennent qu'une faible teneur en polymère, la détermination de la température de transition vitreuse T_g par la méthode de balayage différentiel calorimétrique (DSC) devient difficile à utiliser car la variation de la capacité calorifique de l'échantillon change légèrement pendant la phase de transition vitreuse. De plus, souvent les mesures DSC sont difficilement interprétables à cause de la conductivité thermique du matériau de renforcement.

Le DMA a aussi réglé le problème des facteurs de limitation reliés aux matériaux composites : Les échantillons très petits ne sont pas représentatifs de tels matériaux hétérogènes et les mesures à grande échelle, de leur part, exigent une force de déformation qui est difficilement accessible. Ces problèmes sont éliminés par le Dynamic Mechanical Analyser System 50 Newtons.

I.2. Paramètres des essais dynamiques

Les essais dynamiques consistent en l'application à un échantillon une déformation oscillatoire et en la mesure de la contrainte résultante ou inversement.

Le DMA 50N permet de mesurer les propriétés viscoélastiques en fonction de quatre paramètres dont elles dépendent : le taux de déformation, la fréquence, la température et le temps.

I.2.1. Excitation

L'excitation est réalisée par l'intermédiaire d'un exciteur électrodynamique spécifique, ces principales caractéristiques sont données dans le tableau ci-après :

Tableau 16. Caractéristiques de l'excitateur.

Caractéristiques	Valeurs
Forme maximale	50 N
Déplacement maximum	± 3 mm
Domaine de fréquence	0 à 100 Hz

I.2.2. Mesure de la raideur complexe

Il est important de faire un balayage en fréquence avant tout essai dynamique de balayage en température pour voir si l'échantillon est bien dans le domaine de raideur stable. Pour les thermoplastiques renforcés par des fibres végétales, la fréquence de stabilité varie généralement entre 0,01 et 200 Hz.

I.2.3. Dispositif de régulation de la température

Le dispositif de régulation de la température permet de réguler des températures comprises entre -150°C et 450°C . Les vitesses de variation de température varient de 0,1 à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

L'erreur de régulation sur palier est de $\pm 1^{\circ}\text{C}$ et la stabilité est de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ sur 1 heure.

Les erreurs de mesure en température (EMT) de la sonde en plomb utilisée (référence PT 100 classe A) sont données sur le tableau ci-contre pour plusieurs températures :

Température (°C)	EMT (°C)
-190	0,53
-50	0,25
0	0,15
100	0,35
190	0,53

Tableau 17. Erreurs de mesure de température.

I.3. Comportement en flexion trois points

I.3.1. Méthode de mesure

La sollicitation en flexion (Figure 34) permet de déterminer le module de Young du matériau selon les formules suivantes :

$$f_s = 0.71 \frac{h}{L_a^2} \sqrt{\frac{E'_a}{\rho}}$$

E'_a : Partie réelle du module de Young

K_a : Raideur de l'échantillon

h : hauteur de l'échantillon

b : largeur de l'échantillon

L_a : Longueur de l'éprouvette entre l'appui central et chacun des appuis extérieurs.



Figure 34. Porte-échantillon flexion trois points.

En réalité, les échantillons subissent une flexion et un cisaillement combinés. Dans ce cas là, la partie réelle du module de Young serait égale à :

$$E'_a = k_a 2 \frac{L_a^3}{bh^3} \left(1 + \frac{h_2}{4L_a^2} \frac{E'}{G'}\right) \cos \delta$$

E'/G' : Le rapport des modules réels de Young et de cisaillement.

Ce rapport varie entre 2,7 (plateau vitreux) et 3 (plateau caoutchoutique) pour les matériaux isotropes et peut être supérieur à 3 pour les matériaux anisotropes.

Dans le cas des matériaux isotropes, les corrections apportées en raison de la déformation en cisaillement sont négligeables lorsque le rapport L_a/h est supérieur à 8. Par ailleurs, il est recommandé de retenir le rapport L_a/b supérieur à 3 pour les éprouvettes simplement appuyées afin d'éviter d'introduire des erreurs significatives liées aux contraintes dans le sens de la largeur au voisinage du support central [41].

I.3.2. Fréquence de résonance de l'éprouvette

Les équations de détermination du module de Young perdent leur validité au fur et à mesure que la fréquence d'excitation se rapproche de la fréquence fondamentale de résonance en flexion (f_s) de l'éprouvette donnée par l'équation suivante :

$$f_s = 0.71 \frac{h}{L_a^2} \sqrt{\frac{E'_a}{\rho}}$$

Avec f_s : 1^{ère} fréquence de résonance en flexion de l'échantillon

ρ : masse volumique de l'échantillon

Les erreurs qui sont commises lors de l'utilisation de l'équation de détermination du module de Young deviennent significatives aux fréquences appliquées telles que :

$$f \geq 0,08 f_s .$$

I.4. Comportement en traction-compression

I.4.1. Méthode de mesure

La méthode de mesure utilisée est celle dite « méthode hors résonance » où le module de Young du matériau est calculé par la formule suivante :

$$E' = \frac{K \cdot h}{S_e} F_c \cdot \cos \delta \qquad F_c = \frac{1}{1 + 2(S_e/S_l)^2}$$

Et

$$S_e = e \cdot l$$

$$S_l = (2e + 2l) h$$

Où :

E' : partie réelle du module de Young

F_c : facteur correctif

K : raideur de l'échantillon

h : hauteur de l'échantillon

e : épaisseur de l'échantillon

S_e : Surface d'excitation

S_l : Surface latérale

δ : angle de phase

Lorsqu'un échantillon (de forme cylindrique) est sollicité en traction ou en compression, la surface latérale se déforme en forme de « tonneau » ce qui entraîne un champ de contrainte complexe au sein du matériau. Par une approche pratique du problème, LINDLEY a proposé un terme de correction F_c pour les matériaux incompressibles.

Dans notre cas, les échantillons sont sollicités en traction/compression pure et donc la précision du module élastique est optimale. Cependant, afin d'être sûr que le facteur de correction F_c reste toujours supérieur à 0,9, une condition sur la géométrie des échantillons est posée, elle se traduit par : $S_l > 4S_e$

I.4.2. Facteur de forme

La connaissance du module de Young et le facteur de forme permet de savoir que la raideur de l'échantillon est bien dans le domaine mesurable.

Le facteur de forme F_f correspond au rapport entre la raideur apparente et le module d'élasticité apparente sans prendre en compte le facteur correctif. [41]

$$F_f = h / S_e$$

$$\text{Sachant que } E'' = k h / S_e$$

E'' : Partie complexe du module de Young

K : Raideur de l'échantillon

h : Hauteur de l'échantillon

S_e : Surface d'excitation

II. Autres techniques d'étude

II.1. Comportement monotone en flexion trois points

Afin de déterminer les paramètres d'essai pour la fatigue, des essais de flexion appuyée en mode statique ont été menés. Ils nous ont permis de calculer le module de Young, le taux de déformation et les charges maximale et minimale des cycles de sollicitation.

Contrairement aux essais de traction qui nécessite un étalonnage des échantillons et leur fixation aux mors entraînant le plus souvent des artefacts, la flexion est très aisée à réaliser puisqu'elle ne demande aucune préparation préalable mis à part la découpe des éprouvettes.

La machine d'essai est une Instron de type 4300, elle permet de mesurer la charge P nécessaire pour effectuer un déplacement d de l'éprouvette pendant sa déformation en flexion trois points appuyée (figure 35).

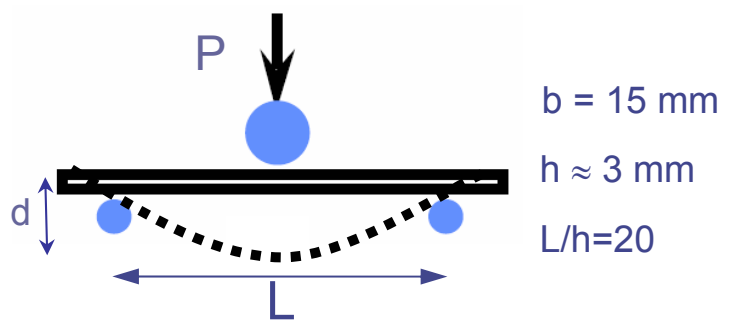


Figure 35. Schéma simplifié du dispositif de flexion appuyée trois points.

La vitesse de la traverse est de 2 mm/min et le débit d'acquisition est de 10 points par seconde, les données sont récoltées et enregistrées à l'aide du logiciel Série IX.

Un calcul simple permet d'aboutir aux valeurs de la contrainte σ et du taux de déformation $\% \varepsilon$ en se basant sur les mesures de Charge/Déplacement et des dimensions des éprouvettes [28].

$$\sigma = \frac{2PL}{2bh^2}$$

$$\varepsilon = \frac{6fh}{L^2}$$

Le module de Young peut être déterminé à partir de l'expression suivante (dans le cas où le cisaillement est négligeable) :

$$E = \frac{PL^3}{4bh^3 f}$$

$$\text{Où : } K = \frac{P}{f}$$

K : Raideur de l'éprouvette.

Les caractéristiques principales de l'appareil sont :

- nombre de points de données : 8000
- point de charge maximale : Selon matériau
- charge maximale : 5 kN
- température d'essai : 23 °C
- taux d'humidité : 50 %.

II.2. Essai de fatigue

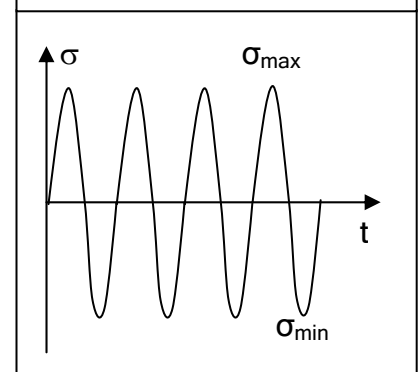
Des essais de fatigue ont été menés sur certains des échantillons les plus rigides et les moins prédisposés au fluage. Ces essais ont pour but d'analyser les modifications du comportement mécanique du matériau suite à l'application répétée d'une sollicitation mécanique cyclique de type alternée symétrique (figure 36) en flexion trois points.

Dans ce cas là, le rapport R défini par : $R = \sigma_{\max} / \sigma_{\min}$ vaut (-1).

Par le tracé des courbes d'endurance (fatigue life diagram), déformation ou contrainte appliquée en fonction du nombre de cycle de sollicitation, on peut prédire la durée de vie des échantillons et l'observation microscopique nous renseigne sur le dommage spécifique causé par la fatigue [28].

Sachant que les essais de fatigue en flexion par sollicitation imposée peuvent durer des jours sans que le matériau se rompe, on peut du traceur d'endommagement, donné par les courbes P/P_0 (%) = f (nombre de cycle), évaluer la perte en raideur tout au long de l'essai et proposer une durée de vie relative à un pourcentage en perte de raideur (% x). Cette approche nous permet de déterminer le nombre de cycles N_x , où x représente le taux de perte donné, en traçant la déformation en fonction du nombre de cycles correspondant à ce taux de perte. Comme on peut atteindre un état stabilisé sans rupture du matériau, N_x doit être lié à un état d'endommagement « seuil » pour lequel la chute des propriétés n'est pas encore préjudiciable mais va le devenir.

Figure 36. Sollicitation en fatigue de type alternée symétrique



III. Paramètres expérimentaux

III.1. Module de Young et angle de perte

La contrainte de déformation des composites à base de polymère comprend deux termes : le premier est en phase, le second est en opposition de phase avec la déformation ε_0 .

$$\sigma = \varepsilon_0 E' \sin \omega t + \varepsilon_0 E'' \cos \omega t$$

E' : partie réelle du module complexe, est souvent appelée module de conservation en traction car il correspond à l'énergie conservée et récupérée par le matériau.

E'' : partie imaginaire, est associée au caractère visqueux et à l'énergie dissipée ; on l'appelle module de perte (Figure -20-).

Le rapport des deux modules est égal à la tangente de l'angle de perte proportionnel au rapport de l'énergie dissipée par cycle à l'énergie totale stockée pendant le cycle, qui traduit l'écart par rapport au solide élastique idéal.

En d'autres termes, l'angle de perte est un angle de déphasage entre la contrainte et la déformation d'un échantillon soumis à une contrainte cyclique de faible amplitude (Figure 28). Les modules complexes d'élasticité des matériaux composites sont généralement représentés par leur module et la tangente de l'angle de perte ou amortissement.

$$\operatorname{tg} \delta = E'/E''$$

δ étant l'angle de perte.

Exemple : On réalise un essai DMA sur un échantillon composite Lin/PP (échantillon 1A de plus grande densité et de moindre taux de porosité)

Les paramètres d'essai sont les suivant : (Les dimensions son données en mm)

h (épaisseur) = 1,2 D (distance entre appuis) = 22,0 b (largeur) = 14,3

$M_v = 909 \text{ Kg/m}^3$.

$D_{\text{stat}} = 1 \text{ mm}$; $D_{\text{dyn}} = 0,2 \text{ mm}$; $f = 1 \text{ Hz}$.

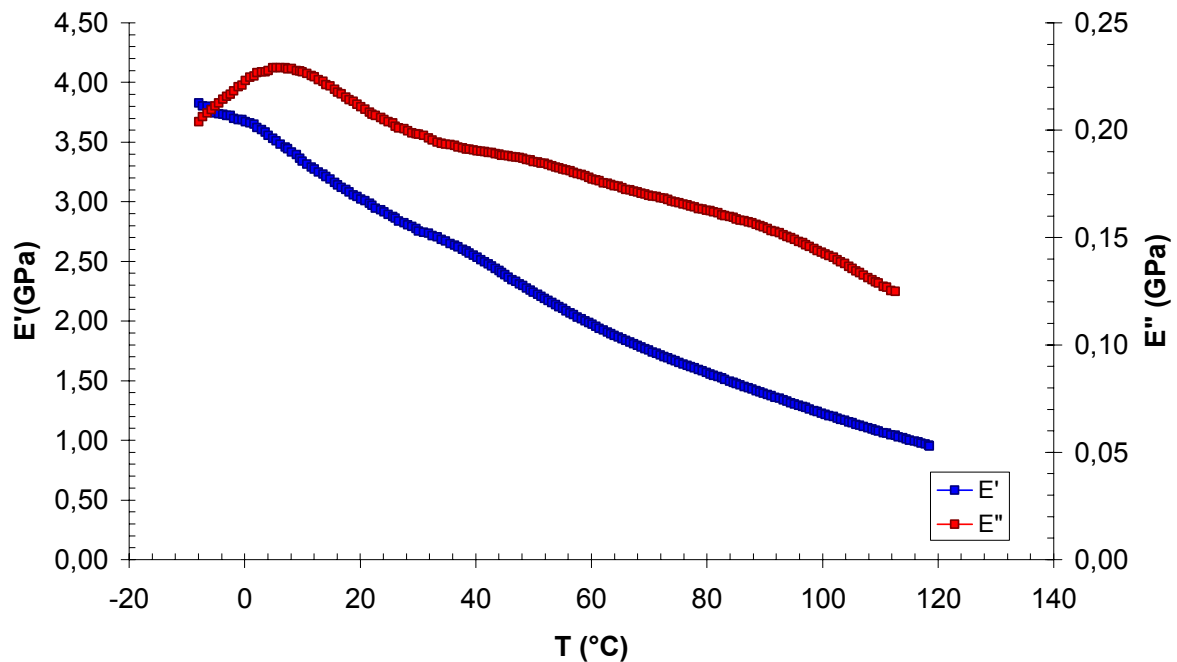


Figure 37. Modules de perte et de conservation du composite Lin/PP (non-traité par Fibroline).

Sur la figure ci-dessus, deux transitions apparaissent sur la courbe du module de perte : transitions α et β , aux températures respectivement 48 et 10°C. La transition α est en relation avec la relaxation des courtes chaînes amorphes dans la phase cristalline du polypropylène et la transition β est relative aux mouvements de chaînes à grande distance. On remarque aussi que l'amplitude du pic de la transition α est très faible. En général, une augmentation de la température du pic indique une diminution de la mobilité des chaînes alors que l'amplitude de E'' au pic est proportionnelle au taux des chaînes amorphes de polypropylène impliquées dans la transition. Cependant, la présence de fibres (50% volumique) joue un rôle très important : les fibres se composent principalement de cellulose (polymère), elles peuvent faire basculer les transitions vers la droite (température plus élevée) comme elles peuvent diminuer l'amplitude des pics.

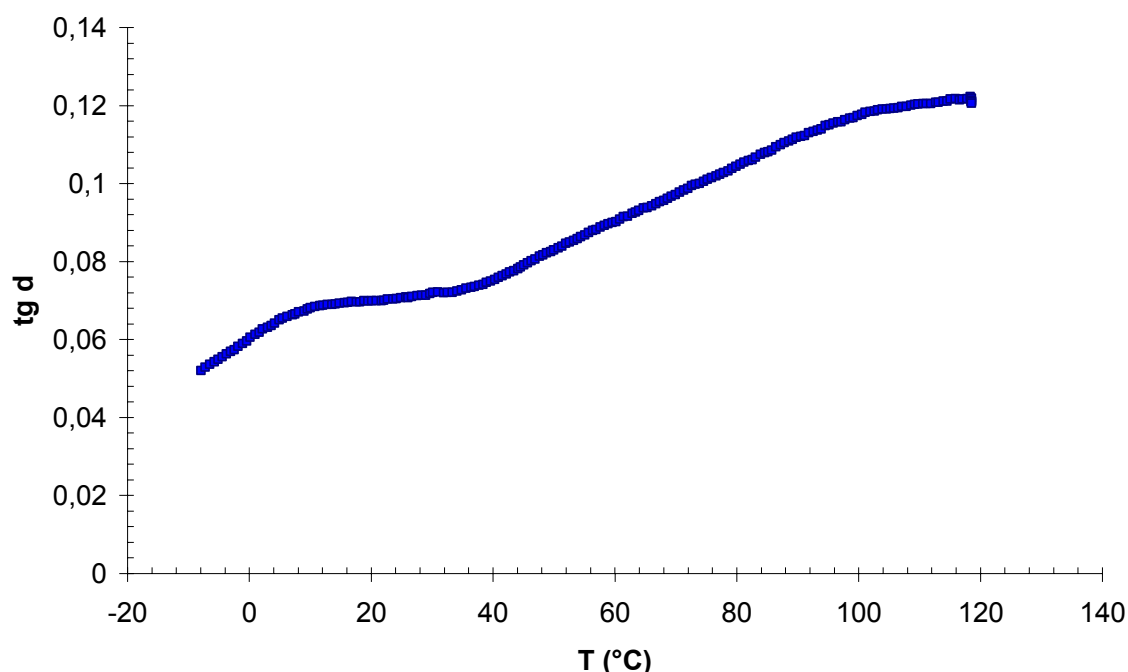


Figure 38. Tangente angle de perte du composite Lin/PP (2A)

Le graphe ci-dessus nous renseigne sur l'allure générale d'un composite à base de polypropylène et fibres naturelles de lin. Sur la courbe d'amortissement, on remarque un pic très faible en amplitude. Il se situant à environ 10°C représente la température associée à la transition vitreuse du PP, notée T_{β} . La température de transition vitreuse du PP, calculée par des essais quasi-statiques, est de l'ordre de -18°C.

A ce pic correspond une diminution du module de conservation : sa valeur passe de 5 à 0,9 GPa (fig. 37).

On peut difficilement apercevoir la seconde transition (α) sur la courbe de la tangente de l'angle de perte $\text{tg } \delta$.

NB : Les paramètres E'' et $\text{tg } \delta$ sont très sensibles aux mouvements moléculaires, il est important de noter que par cette méthode on peut détecter des transitions affectant peu la capacité calorifique du polymère donc très difficile à localiser en analyse thermique (DSC).

III.2. Détermination des masses volumiques

Avant d'effectuer les mesures thermomécaniques, on a précédé à la mesure des masses volumiques ρ_e des échantillons par pesée hydraulique. Les échantillons étant moins denses que l'eau, on utilise la méthode du corps auxiliaire. La densité de l'échantillon étudié est calculée par la formule suivante :

$$\rho_e = \frac{\rho_{eau} m_e}{m_e + m_{aux} - m_{tot}}$$

où :

ρ_{eau} : est la masse volumique du fluide utilisé (dans notre cas de l'eau), elle est égale à 1 g/cm³.

m_e : masse de l'échantillon (en grammes)

m_{aux} : masse du corps auxiliaire plongé dans le fluide.

m_{tot} : masse de l'échantillon et du corps auxiliaire plongés dans le fluide.

Comme les composites étudiés sont très poreux et hydrophiles, ils ont tendance à absorber l'eau ; pour remédier à ce problème, une pâte caoutchoutique et imperméable peut être employée à la place du corps auxiliaire conventionnel (en acier). Au moment d'enrober les échantillons, il faut s'assurer qu'il n'y ait pas des particules d'air emprisonnées à l'intérieur de la pâte.

Les masses volumiques (en kg/m³) sont données dans des tableaux dans le chapitre suivant.

Chapitre Troisième

Résultats expérimentaux

I. Introduction

Les deux séries d'échantillons « lin/polypropylène » se différencient entre elles par un traitement de blanchiment du lin effectué sur la série B alors que le lin utilisé dans la fabrication des plaques de la série A n'a subi aucun traitement mises à part les opérations classiques de mise en œuvre et de préparation des fibres.

Le blanchiment est l'opération de blanchissement ou d'élimination de la couleur naturelle des fibres textiles et de la cellulose dans un but purement esthétique. De nombreux pigments et colorants sont transformés en substances peu colorées ou incolores par leur exposition au soleil, à l'humidité ou à la chaleur, c'est une méthode ancienne, utilisées jusqu'à présent dans les différentes industries de blanchiment. Toutefois, les fibres de lin employées dans les composites B ont été décolorées par l'action d'agents oxydants. Le bioxyde de chlore (ClO_2) est utilisé comme décolorant dans l'industrie des fibres naturelles.

Des études précédentes ont montrées que le traitement de blanchiment du lin influe peu sur les propriétés des matériaux composites dans lesquelles il tient le rôle de renfort [42]. Notre but est soit de conforter, soit de contredire cette conclusion.

En second lieu, on cherche à savoir si en remplaçant une partie du polypropylène par des charges (carbonate de calcium), et ainsi réduire le prix du matériau, nous arriverons à aboutir aux mêmes propriétés mécaniques et d'endurance que pour les composites non chargés.

Le carbonate de calcium (craie et calcites) est le minéral le plus utilisé (en tonnage) dans l'industrie plastique (en tant que renfort ou charges). Les carbonates sont thermiquement stables, ont un bon comportement aux agents chimiques (sauf aux acides), sont peu absorbant (donc ne font pas monter rapidement les viscosités) et sont peu onéreux, Ils permettent ainsi de réduire les coûts en réduisant le contenu en polymère par pièce. De forme granulaire, il permet aussi de réduire le retrait et le vieillissement UV ; par contre la sensibilité à la rayure en est accentuée.

Généralement, les carbonates de calcium sont traités en surface, par des silanes par exemple, qui améliorent l'adhérence résine/charge.

En conclusion, on essaiera de voir si le procédé de fabrication Fibroline nous fournit des résultats satisfaisants.

II. Etude du composite Lin non-blanchi/PP (Série A)

II.1. Observation microscopique

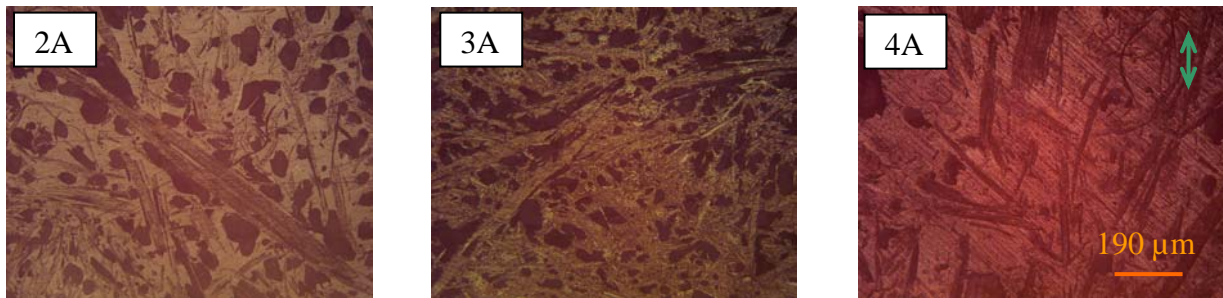


Figure 39. Microscopies optiques des échantillons 2A, 3A et 4A – la flèche indique l'orientation privilégiée des fibres de lin pour toutes les micrographies.

Les longueurs et diamètres variés des fibres ainsi que leur dispersion procurent aux matériaux des propriétés anisotropes et inhomogènes. On s'attendra à ce que les résultats expérimentaux des essais mécaniques soient fluctuants d'une manipulation à une autre.

Une analyse comparative des trois clichés photographiques de la figure 39 nous permet de voir que les échantillons 2A (non chargé) et 3A (chargé) possèdent une matrice beaucoup plus poreuse que celle de l'échantillon 4A (chargé). Par contre, l'échantillon 3A possède une matrice inhomogène et plus riche en fibres que la matrice du matériau 4A (58 contre 46% vol. en fibres).

L'échantillon 1A n'a pu être observé par microscopie optique à cause de son taux de porosité élevé et de la mauvaise adhésion fibres/matrice qui ont vraisemblablement rendu le polissage irréalisable.

Avec un plus grand agrandissement (Figure 40), on arrive à mettre en évidence que certaines inclusions d'eau peuvent se loger près de l'interface fibre/matrice, ce qui risque de fragiliser le matériau par son défilage une fois sollicité dynamiquement.

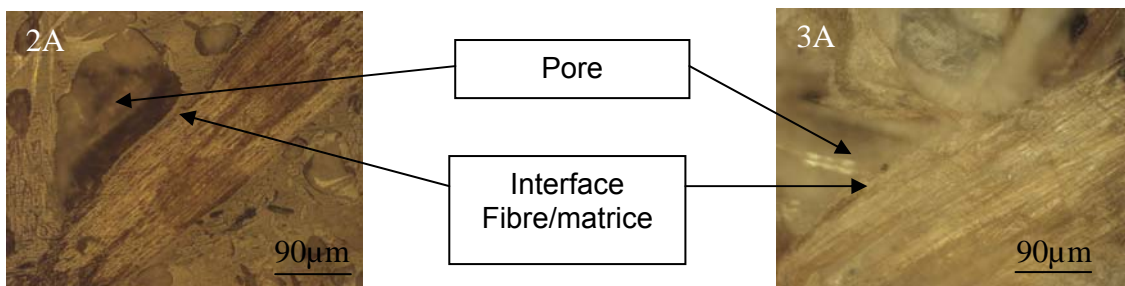


Figure 40. Présence de défauts dans l'interphase.

II. 2. Comportement dynamique

A. Flexion trois points appuyée

Paramètres expérimentaux

Distances entre appuis : $D = 22\text{mm}$

Fréquence de sollicitation : $f = 1\text{Hz}$

Balayage en température : $T = \text{Ambiante} \div 150^\circ\text{C}$

Déplacement statique : $D_{\text{stat.}} = 1\text{ mm}$

Déplacement dynamique : $D_{\text{dyn.}} = 0,1\text{ mm.}$

Vitesse de chauffage : 2°C/min. (Les courbes sont tracées durant le chauffage)

Les dimensions des échantillons varient d'un échantillon à un autre, et sont données dans les tableaux ci-dessous (tableau 18) :

D : distance entre appuis.

h : épaisseur de l'éprouvette.

b : largeur de l'éprouvette.

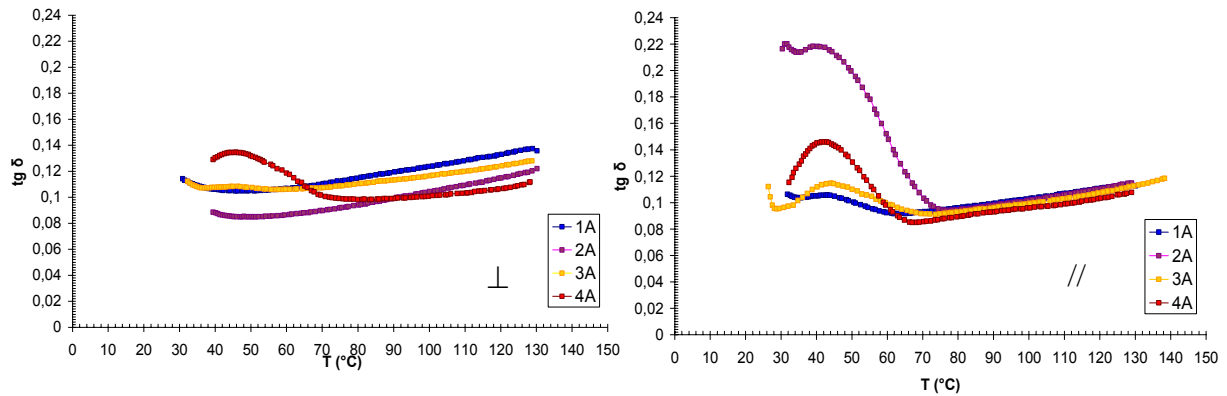
M_v : masse volumique de l'échantillon (calculée).

// : Orientation privilégiée des fibres est parallèle au sens de la déformation (direction la plus rigide).

⊥ : Orientation privilégiée des fibres est perpendiculaire au sens de la déformation (direction la moins rigide).

Echantillon		D (mm)	h (mm)	b (mm)	M_v (kg/m ³)
1A	//	22	1,9	16,0	560
	⊥		2,1	16,0	
2A	//		2,4	15,0	743
	⊥		2,2	15,2	
3A	//		1,6	14,6	865
	⊥		1,6	14,5	
4A	//		1,4	15,9	628
	⊥		1,4	15,9	

Tableau 18. Dimensions des éprouvettes de la série A.



Tracé des courbes

Figure 41. L'allure de l'amortissement au voisinage d'une transition pour les échantillons de la série A dans les directions la moins rigide (⊥) et la plus rigide (//).

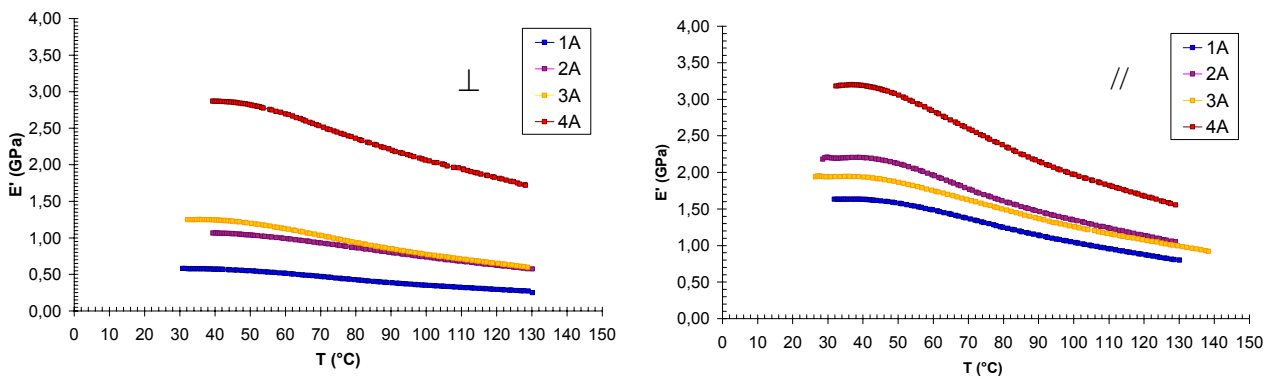


Figure 42. Allure des modules de conservation des composites lin (non-traité)/PP aux hautes températures.

Interprétation des courbes

Comme tous les matériaux polymères, le polypropylène possède la capacité d'amortissement de vibrations : lors d'une sollicitation dynamique, il exhibe un comportement viscoélastique, c'est-à-dire, qu'il se comporte à la fois comme un solide élastique et comme un fluide visqueux.

Au vue des résultats précédents, les pics obtenus pour certains échantillons sur les tracés -hélas- tronqués des $tg \delta$ (figure 41) nous renseignent sur la température relative à la présence de la phase cristalline dans le polypropylène. A celle-ci, il est associé une chute du

module de stockage (Figure 42). Pour certains échantillons, et en particulier le 1A, elle n'est pas significative.

Les températures associées à la présence de la phase cristalline T_α se situent entre 40 et 50°C et la chute du module de conservation est plus apparente pour le composite 4A//, elle est de 3,2 GPa avant transition et de 1,5 GPa après transition. La valeur maximale du facteur de perte est d'environ 0,14 (dans les deux directions).

Le tableau 19 ci-après englobe les différentes températures associées à la présence d'une phase cristalline des différents échantillons :

Tableau19. Températures de transition α des échantillons de la série A

	T_α (°C)			
	1A	2A	3A	4A
\perp	-	-	44,9	45,8
//	43,1	41,0	44,1	42,2

Hélas, les courbes « tronquées » ne peuvent pas nous renseigner d'une manière complète et précise sur les températures de transitions ; car d'un côté, l'acquisition des données a débuté à la température ambiante, c'est-à-dire à une température avoisinante celle de la relaxation principale de notre composite où, probablement, la fréquence d'essai n'était pas encore atteinte, c'est pour cette raison là que les pics observés sont d'une grande amplitude. Pourtant, le fait que toutes les courbes indiquent une même transition à la température $\approx 42^\circ\text{C}$ ne remet pas en question la position de la relaxation. Cette relaxation est, comme nous l'avons dit plus haut, la α .

D'un autre côté, l'absence de mesures aux basses températures due aux problèmes rencontrés avec le DMA 50N qui ne pouvait, au début des essais, effectuer des mesures aux basses températures, ne nous permet de connaître le comportement de nos échantillons qu'aux températures supérieures à l'ambiante.

Cependant, on arrive à bien voir la chute du module de conservation sur les courbes de la figure 30 : on remarque de mini-paliers au début des essais puis une diminution continue du module jusqu'à la fin des mesures. Les échantillons ayant l'orientation principale des fibres dans le sens de la contrainte ont logiquement des modules de Young plus grand de 0,5 à 1

GPa que ceux ayant les fibres dirigées en grande partie dans le sens perpendiculaire à celui de la déformation.

De plus, quelque soit l'orientation privilégiée des fibres, l'échantillon 4A possède le module le plus élevé et l'échantillon 1A le plus faible avec une pente moins inclinée. Quant aux échantillons 2 et 3A, les valeurs de leur module sont assez proches.

Même s'ils ont un grammage identique, les masses volumiques des échantillons varient : les densités des plaques 2A et 3A sont plus grandes que celles du 4A et 1A.

Nous avons vu dans le chapitre précédent que le module de stockage E' de l'homopolypropylène chutait de 10 à moins de 1 GPa (de 1 à 2 décades) lors des essais dynamiques alors qu'il ne baisse pas plus de 3 GPa pour les composites étudiés. Cette différence est probablement occasionnée par la présence de fibres dont les propriétés ne varient pas dans le domaine de température étudié.

Etude de l'échantillon 4A

Dans ce qui va suivre, nous nous intéresserons singulièrement à l'échantillon 4A qui semble avoir de meilleures propriétés (raideur (à dimension identique) et module élevés).

Pour la variation de la raideur réelle notée K' , on se réfère à la figure 43. Bien que le composite 4A ait une épaisseur légèrement inférieure à celle des autres, il possède la raideur la plus grande quelque soit la température.

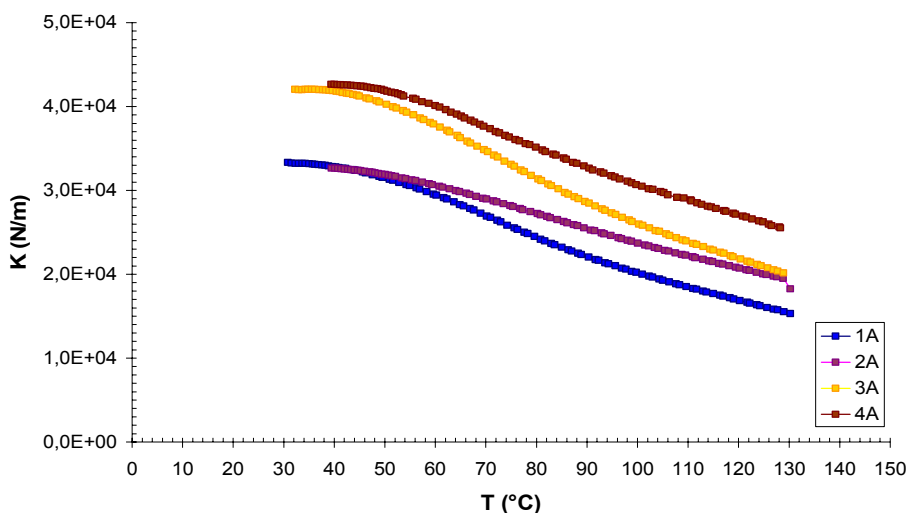


Figure 43. Variation des raideurs en fonction de la température pour les échantillons de la série A.

La figure 44 qui suit montre l'allure du module de stockage et de l'amortissement en fonction de la température d'une éprouvette de dimensions $h \times b \times D$: $(1,4 \times 15,7 \times 30) \text{ mm}^3$ coupée dans la plaque 4A avec comme paramètres d'essai :

Déplacement statique : 1 mm

Déplacement dynamique : 0,2 mm

Fréquence de sollicitation : 1 Hz.

Vitesse de chauffage : $2^\circ\text{C}/\text{min}$ (courbes tracées au chauffage)

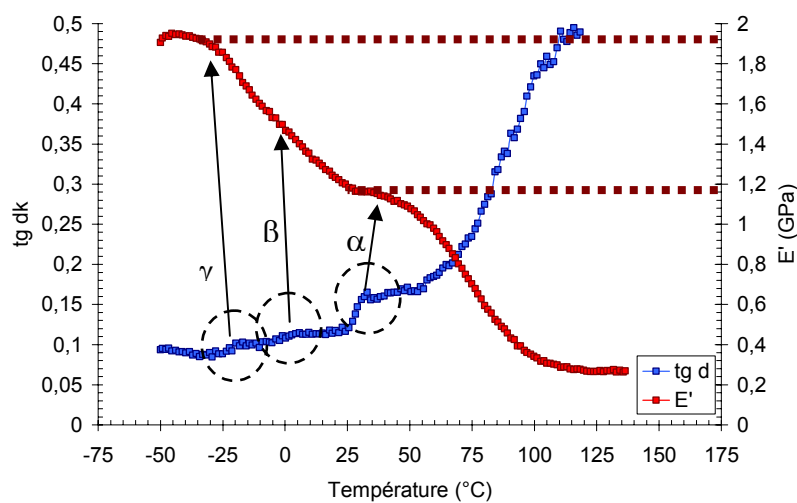


Figure 44. Spectres du module et de l'amortissement en fonction de la température obtenus à une fréquence de 1Hz d'une éprouvette 4A.

Elle présente les trois relaxations :

- 1- La γ : vers -17°C correspondant à des mouvements très localisés dans la phase amorphe du polypropylène. C'est la relaxation sous-vitreuse.
- 2- La β : à $5,7^\circ\text{C}$, attribuée à la transition vitreuse de la phase amorphe.
- 3- La α : entre 33 et 43°C , liée à la présence d'une phase cristalline (elle n'existe pas dans les polymères atactiques)

Conclusion

Premièrement, on remarque que la température associée à la transition vitreuse est de quelques degrés Celsius pour le composite 4A alors qu'elle avoisine le 0°C pour le polypropylène isotactique non-renforcé et est négative pour le polypropylène atactique. Cette constatation nous permet d'affirmer que la température du maximum de la relaxation β

augmente avec la tacticité et que le matériau qu'on étudie est fortement isotactique. La même remarque peut se faire pour la relaxation α .

Deuxièmement, les hauteurs des pics des relaxations (surtout la β) sont très petites contrairement à celles du polypropylène brut. Sachant que le PP isotactique est le seul à cristalliser, on conclut que quand la tacticité augmente, la hauteur de la relaxation β diminue sensiblement.

Puis, on voit que le taux de fibres influe fortement sur le module et la rigidité. Ces derniers augmentent avec son augmentation (l'échantillon 4A est plus riche en fibres que le 3A).

L'orientation des fibres a, elle aussi, un effet important sur les propriétés. Le module est d'autant plus élevé que les fibres sont orientées dans le sens de la contrainte. Il est, par exemple, plus grand de 0,5 GPa pour l'échantillon 4A // que pour l'échantillon 4A \perp et de 1 GPa pour l'échantillon 1A // que pour le 1A \perp .

Finalement, l'ajout des charges améliore légèrement le comportement dynamique de nos polymères renforcés : l'addition des carbonates de calcium à la matrice du composite 3A semble produire un effet positif sur les paramètres mécaniques – malgré le léger taux de fibres en moins - par rapport au composite 2A.

D'une manière générale, trois résultats importants peuvent être tirés à partir de ces premiers essais :

- Le taux de fibres, leur orientation et la présence des charges n'ont pas d'effet sur la positions des températures de la transition α .
- Les caractéristiques mécaniques se voient sensiblement améliorées avec l'ajout de la calcite dans le polypropylène.
- En faisant abstraction au taux de porosité, une comparaison entre les échantillons 1 et 2A (même taux de fibre) nous permet de croire que le procédé Fibroline améliore notablement le module de stockage.

B. Traction/ Compression

Cette fois-ci, les éprouvettes sont sollicitées en mode traction/compression. Les échantillons de forme parallélépipédique sont collés sur des plateaux parallèles, dont l'un des deux porte-échantillon est fixe comme le montre la figure 45 ci-contre :

Paramètres d'essai

Les paramètres d'essai sont les même que pour la flexion.

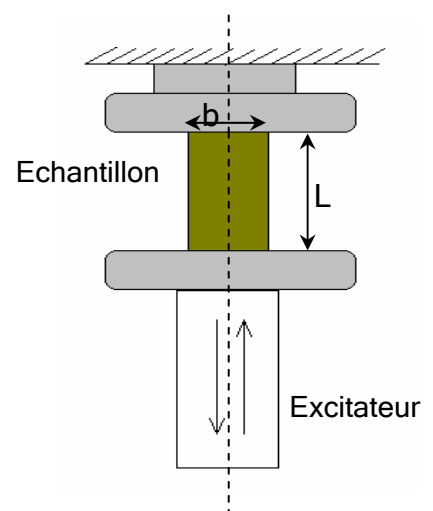


Figure 45. Porte-échantillon traction/compression du DMA

Les dimensions des échantillons sont données dans le tableau ci-dessous :

Tableau 20. Dimensions des éprouvettes de la série A sollicitées en traction/compression :

Echantillon		L (mm)	h (mm)	b (mm)	Mv (kg/m ³)
1A	//	35	2,0	14,8	560
	⊥		2,0	13,1	
2A	//		1,9	15,0	743
	⊥		1,8	15,2	
3A	//		1,7	14,6	865
	⊥		1,8	15,7	
4A	//		1,7	14,5	628
	⊥		1,8	15,7	

Tracé des courbes

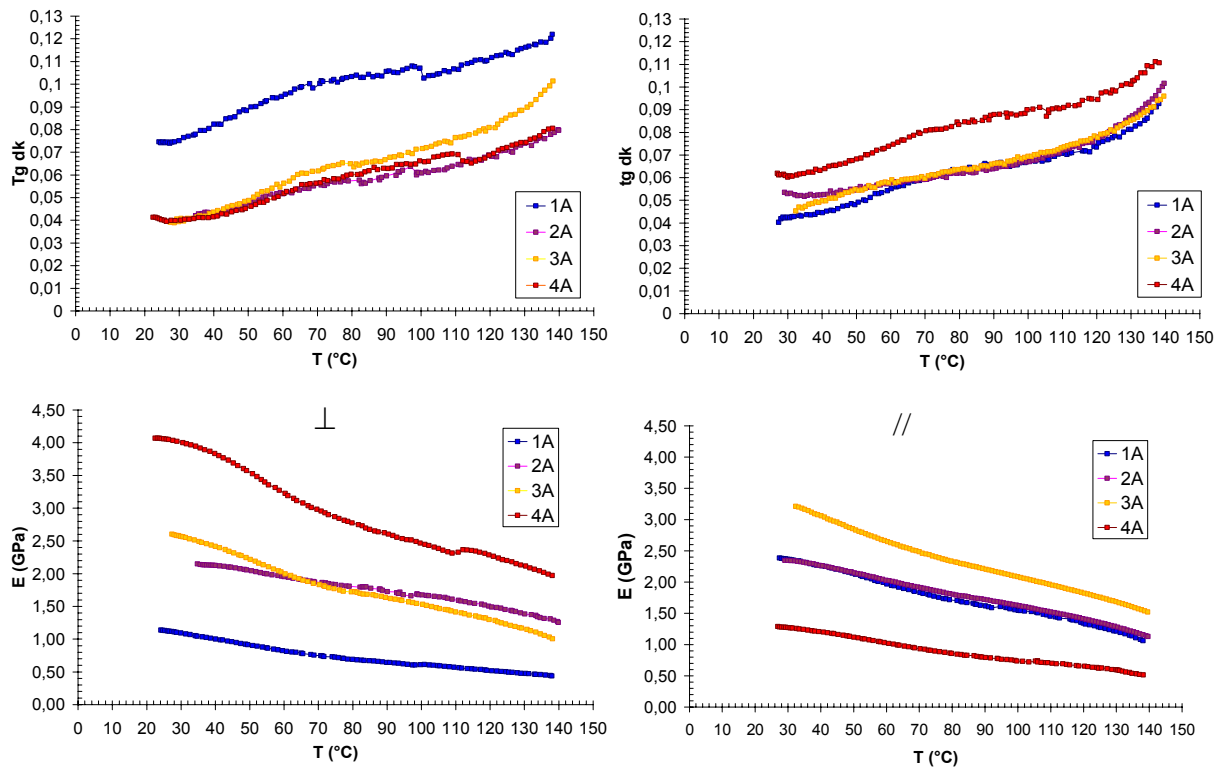


Figure 46. Courbes d'amortissement (en haut) et variation du module de conservation (en bas) en fonction de la température pour une fréquence de sollicitation de 1Hz.

Interprétation des courbes

Mis à part les remarques déjà formulées précédemment (en flexion trois points), on constate :

- une relaxation au voisinage de 70°C, qu'on attribue à la transition α , exprimée par une légère augmentation sur la courbe de tangente δ (apparition de ventre) et une variation de la pente du module sur les courbes de $E' = f(T)$. Cette relaxation est liée à la présence de cristallinités et sa température augmente lorsque le taux de cristallinité augmente.
- une variation aux alentours de 100 -110°C qui se traduit par le début d'une augmentation de l'amortissement et chute de module probablement liées au début du phénomène de ramollissement-fusion de la matrice [42].

Les dimensions des éprouvettes et le mode de sollicitation étant différents, on ne peut tirer d'autres conclusions.

III.3. Comportement en flexion monotone

Pour chaque échantillon de la série A, plusieurs essais ont été réalisés et dans les deux directions de rigidité. Cela nous a permis de tracer en premier lieu une courbe moyenne du comportement monotone en flexion trois points pour chacun d'eux (Figure 47), puis de déterminer à partir de ces tracés le taux de déformation relatif à la contrainte maximale et le module d'élasticité (Tableau 21).

Résultats obtenus

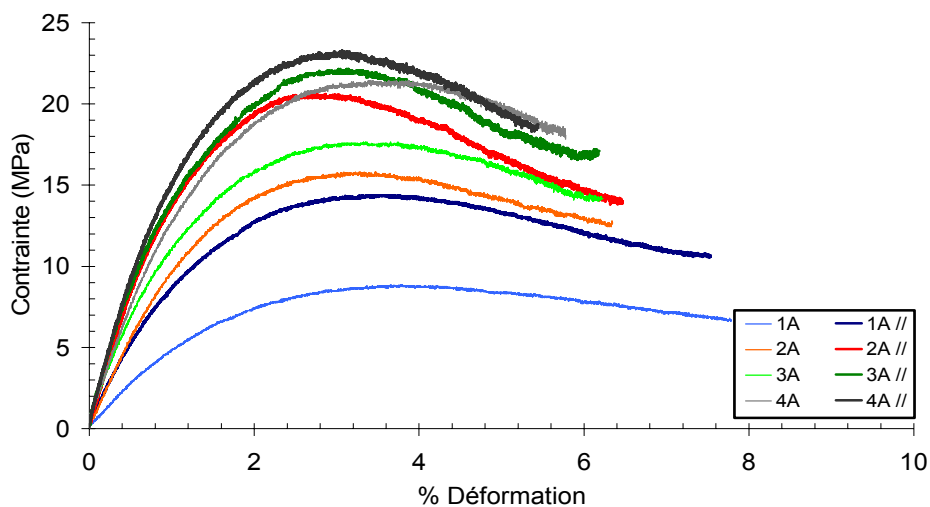


Figure 47. Comportement monotone en flexion trois points des composites de la série A

Ech.	Paramètres		E_{moy} (MPa)	σ_{max} (MPa)	$\epsilon_{\text{au max}}$ (%)	ρ (g/cm ³)
1A	⊥		518	8,9	3,9	560
	//		1004	14,5	3,6	
2A	⊥		1091	16,0	3,2	740
	//		1699	21,0	2,9	
3A	⊥		1267	17,8	3,4	865
	//		1886	23,7	3,1	
4A	⊥		1453	21,6	3,6	628
	//		1896	23,5	2,9	

Tableau 21. Résultats de la flexion trois points des échantillons de la série A

Ordre décroissant des Propriétés mécaniques	4A	4A	1A
	3A	3A	3A
	2A	2A	4A
	1A	1A	2A

Interprétation des résultats

Les résultats obtenus étaient dispersifs mais prévisibles. Le composite plus riche en fibres, c'est-à-dire le 4A, possède les meilleures caractéristiques mécaniques en flexion monotone (module de Young élevé, contrainte maximale élevée) et comme il est plus rigide et moins facilement déformable, son taux de déformation à la contrainte maximale est plus faible.

Quant aux éprouvettes coupées dans la plaque 1A, elles ont donné les moins bons résultats et sont les plus élastiques (les moins rigides). Les autres échantillons élaborés par Fibroline (2A et 3A) et chargés (3A) ont un comportement intermédiaire. On peut expliquer ces différences par les proportions de fibres qui ne sont pas pareilles, ainsi que les taux de porosité, les procédés de fabrication ou bien les quantités de charges (quand il y'en a).

L'anisotropie dans l'orientation des fibres apparaît aussi dans les propriétés. Par rapport aux échantillons coupés dans le sens le moins rigide, le module, par exemple, augmente d'environ 500 MPa pour les éprouvettes coupées dans leur sens le plus rigide et présentant une certaine orientation des fibres.

III. Etude du composite Lin blanchi/PP (Série B)

III.1. Observation microscopique

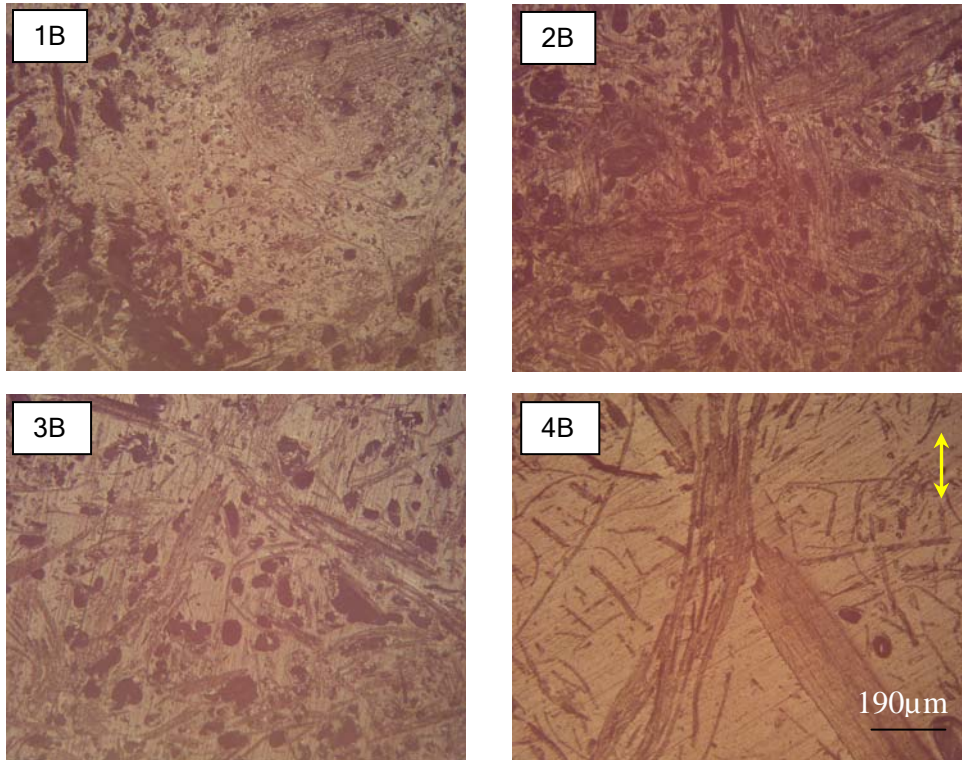


Figure 48. Microscopies optiques des échantillons 1B, 2B, 3B et 4B - La flèche indique l'orientation préférentielle des fibres.

De même que pour les échantillons de la série A, on remarque une anisotropie dans la répartition des fibres assez prononcée, tout comme la variation de leurs taille, longueur et configuration.

La porosité semble, encore une fois, être plus présente dans les échantillons 1, 2 et 3B alors que l'état de l'interface et l'adhésion fibre/matrice s'avèrent être « meilleurs » pour la 4^{ème} éprouvette.

La figure 49 comporte des microscopies avec un agrandissement de 500 fois, elle montre l'interphase des échantillons 3B et 4B.

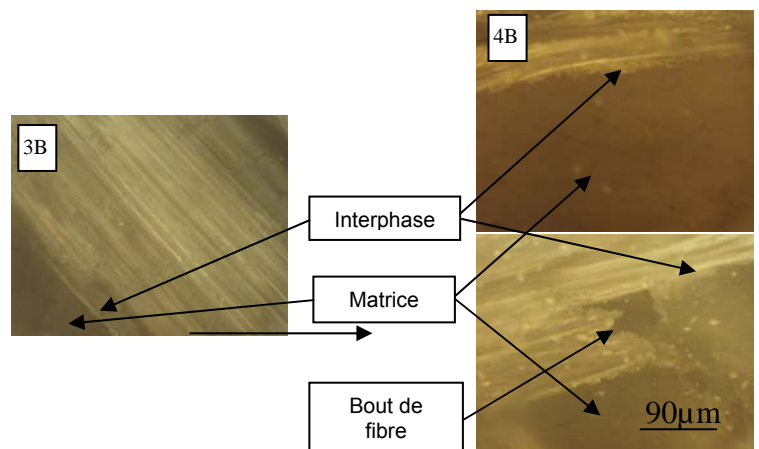


Figure 49. Microscopies optiques d'un échantillon 3B (à gauche) et 4B (à droite) – Mise en évidence de l'interface fibre/matrice.

III.2. Comportement dynamique en flexion trois points appuyée :

Paramètres expérimentaux

Fréquence de sollicitation : $f = 0.1, 1$ et 10 Hz

Balayage en température pour la série B : $T = -100 \div 150^\circ\text{C}$

Déplacement statique : $D_{\text{stat}} = 0,5$ mm

Déplacement dynamique : $D_{\text{dyn}} = 0,1$ mm

Tableau 22. Dimensions des éprouvettes de la série B sollicitées dynamiquement en flexion.

Echantillon		D (mm)	h (mm)	b (mm)	Mv (kg/m ³)
1B	//	30	1,6	16,4	943
2B	//		1,5	15,9	955
3B	//		1,7	16,3	972

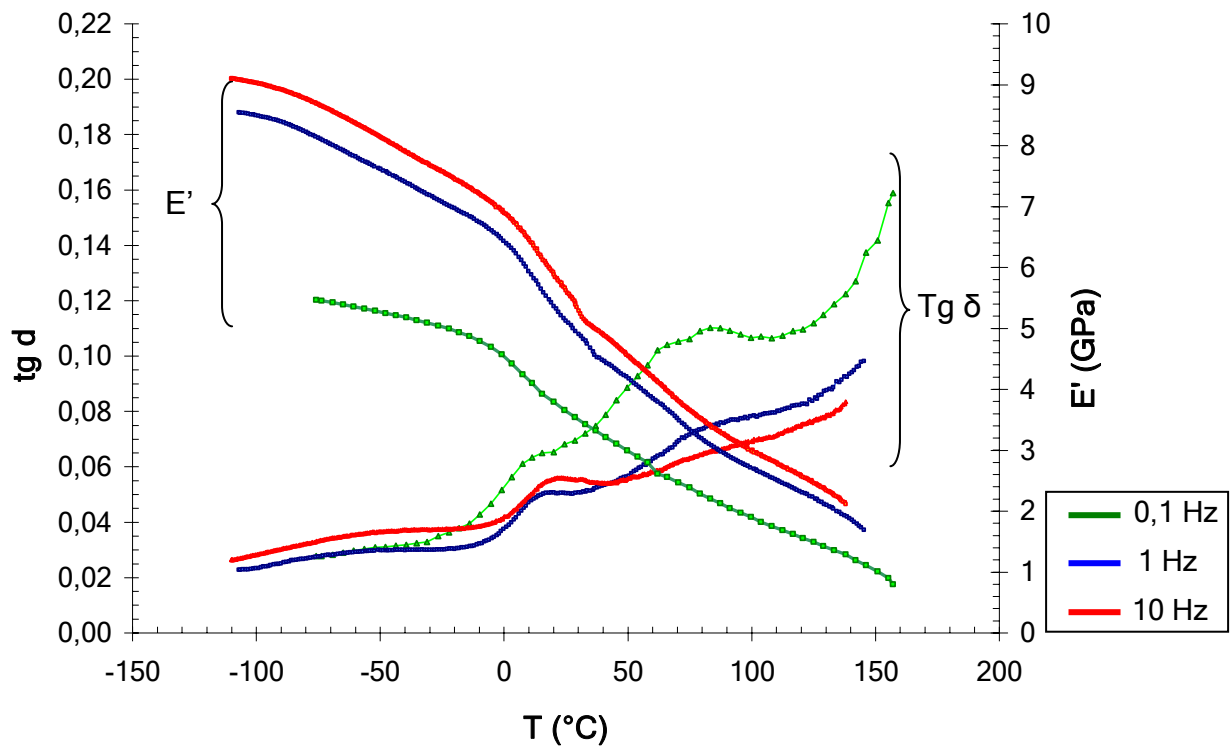


Figure 49. Influence de la fréquence sur le module de conservation et l'amortissement des composites 1B Lin blanchi/PP en fonction de la température.

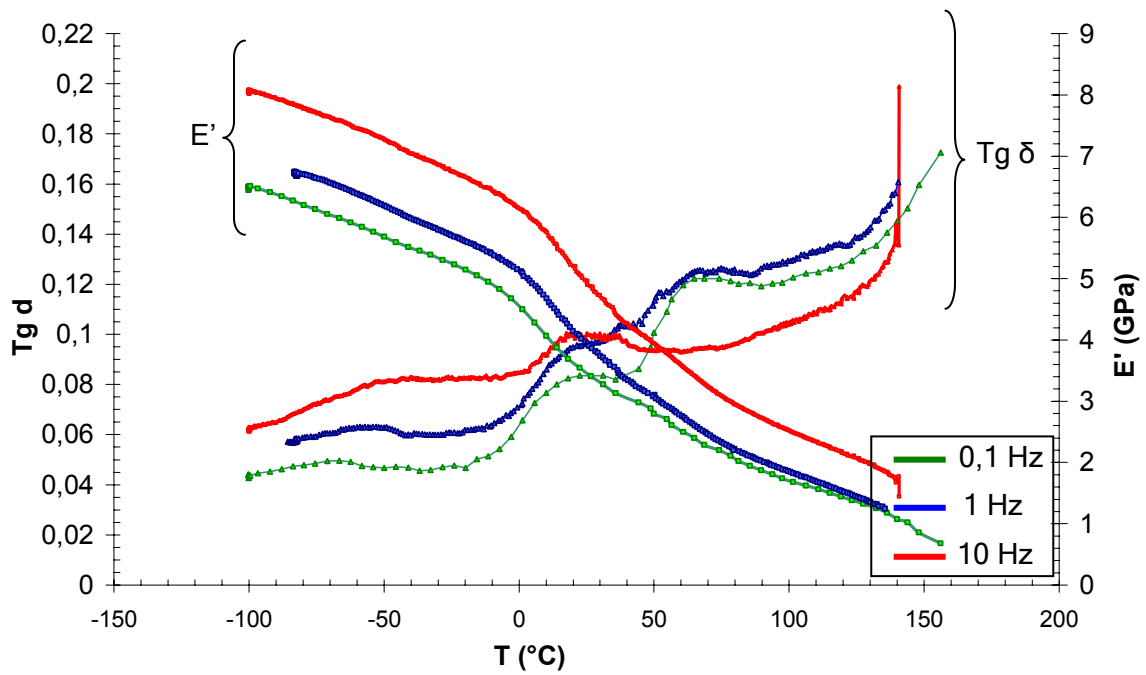


Figure 50. Influence de la fréquence sur le module de conservation et l'amortissement des composites 2B Lin blanchi/PP en fonction de la température.

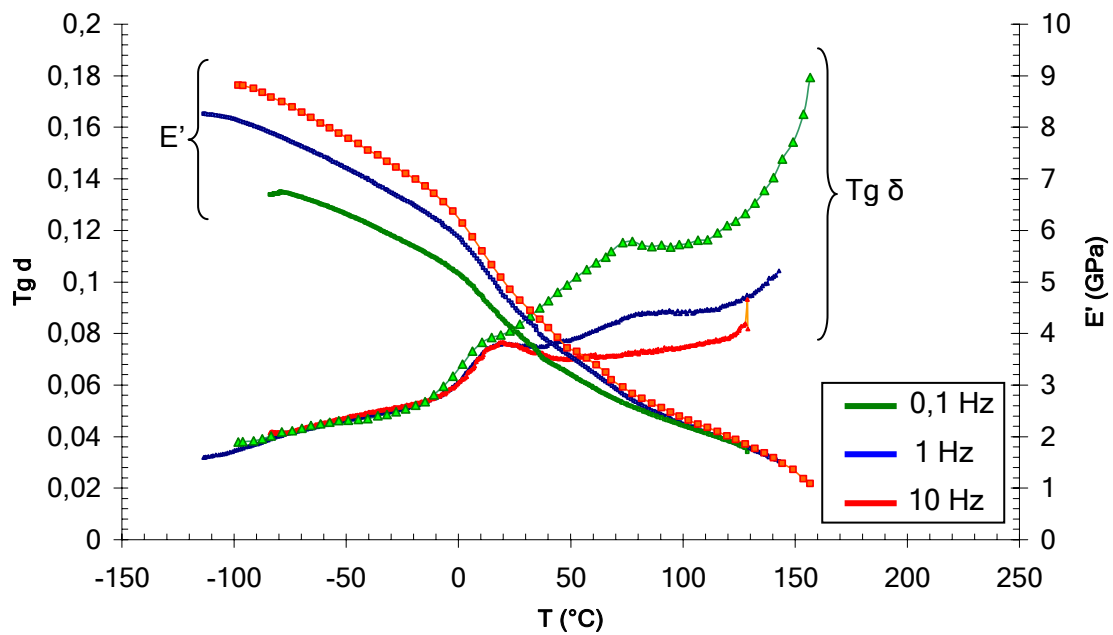


Figure 51. Influence de la fréquence sur le module de conservation et l'amortissement des composites 3B Lin blanchi/PP en fonction de la température.

On peut, à partir des spectres d'amortissement, relever les températures de transition : α , β et γ (tableau 23) :

T _{relaxation} (°C)	T _γ			T _β			T _α		
	0,1	1	10	0,1	1	10	0,1	1	10
Fréq.(Hz)	0,1	1	10	0,1	1	10	0,1	1	10
1B	-54	-52	-50	11	13	23	83	83	-
2B	-67	-50	-41	18	22	25	68	70	-
3B	≈ -55 ÷ -45			14	21	23	77	84	-

Tableau 23. Températures de relaxation des échantillons 1B, 2B et 3B.

Les spectres DMA des composites lin blanchi/PP sont données sur les figures 49, 50 et 51. Hormis le début de la fusion qu'on observe sur certaines courbes, se traduisant par une augmentation soudaine du facteur de perte et une chute du module de conservation, trois autres transitions sont observées.

Des trois graphiques, il semble évident que le module E' dépend de la variation de la fréquence. Les conclusions qu'on peut tirer quant à l'effet de la fréquence sur le comportement dynamique du composite lin/PP sont les suivantes :

- ⊕ Le pic relatif à la transition vitreuse est décalé vers les régions de températures plus élevée à mesure que la fréquence accroît. Ceci est vrai aussi pour la transition γ .
- ⊕ Il est clair qu'à une fréquence particulière, les valeurs de $\tan \delta$ augmentent en premier, atteignent un maximum à la température de transition vitreuse puis décroissent et en atteignent un maximum une nouvelle fois à la transition α . Cette transition est relative à la présence de cristallites, et la relaxation se produit en raison de la présence de molécules amorphes « rigides » dans le cristal. En outre, la présence de telles molécules perturbe la « pureté » des cristaux, et de ce fait, ces substances peuvent être considérées comme des défauts.

Cette relaxation est plus significative aux basses fréquences.

La transition γ est liée à la relaxation des segments de polypropylène amorphes dans les chaînes polymériques [12].

Dans un matériau semi-cristallin comme le polypropylène, il n'y a que la partie amorphe qui subit un mouvement segmentaire durant une relaxation.

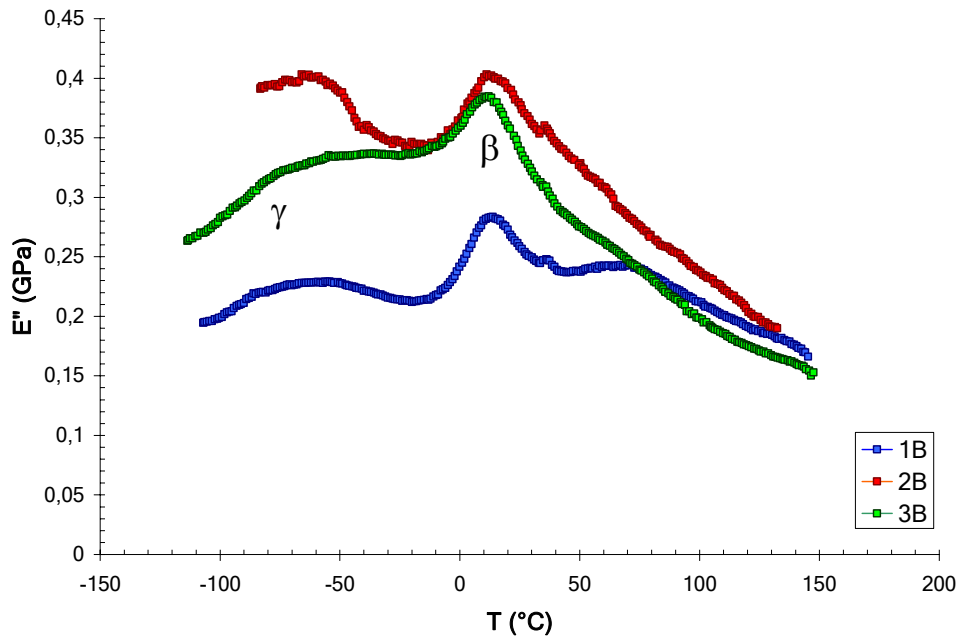


Figure 52. Variation du module de perte de trois éprouvettes de la série B à une fréquence de 1Hz

Les mêmes trois transitions constatées sur les courbes de $\text{tg } \delta$ sont observées sur le spectre du module de perte en fonction de la température (Fig. 52.).

Le renfort fibreux a un rôle primordial dans l'accroissement du module des matériaux polymériques. Si on fait abstraction à l'échantillon 1B qui n'a pas été élaboré de la même manière que les autres échantillons, on voit que la courbe du module de conservation de l'échantillon 3B se trouve au dessus de celle de 2B avec - rappelons-le - une différence, certes minime, en taux de fibres de lin (46 contre 50% massique). On peut néanmoins déduire que la participation de CaCO_3 n'est pas nuisible, bien au contraire, elle fait augmenter le module.

La figure 53 montre la diminution du module E' avec l'augmentation de la température pour une fréquence de 1Hz. Cette diminution est liée à un adoucissement de la matrice (PP) avec des températures élevées. Ce qu'on remarque aussi est qu'en élevant la température, la chute du module est compensée par la rigidité des fibres [42].

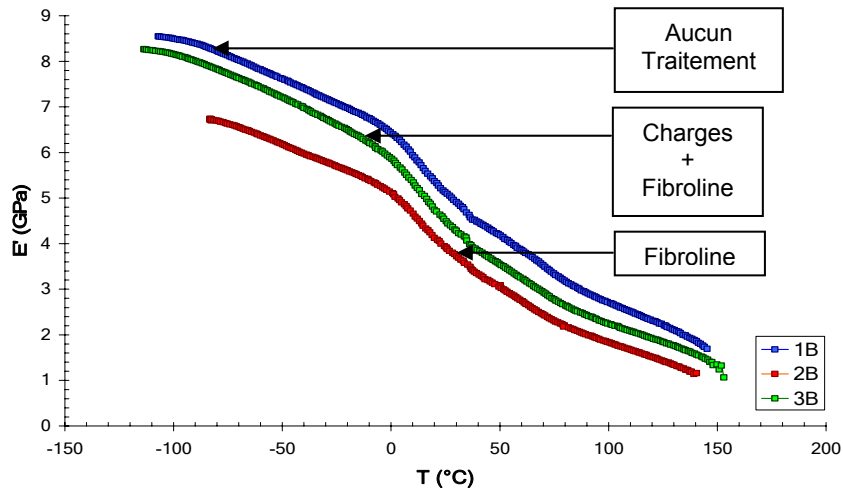


Figure 53. Variation du module de conservation en fonction de la température pour trois échantillons de la série B à 1Hz

III.3. Comportement monotone en flexion trois points

De même que pour les échantillons de la série A, une étude du comportement monotone en flexion des composites de la série B ont été réalisés (Figure 54).

Les tracés des courbes de la contrainte en fonction du pourcentage de déformation ont permis le calcul des modules, des contraintes maximales et des déformations relatives :

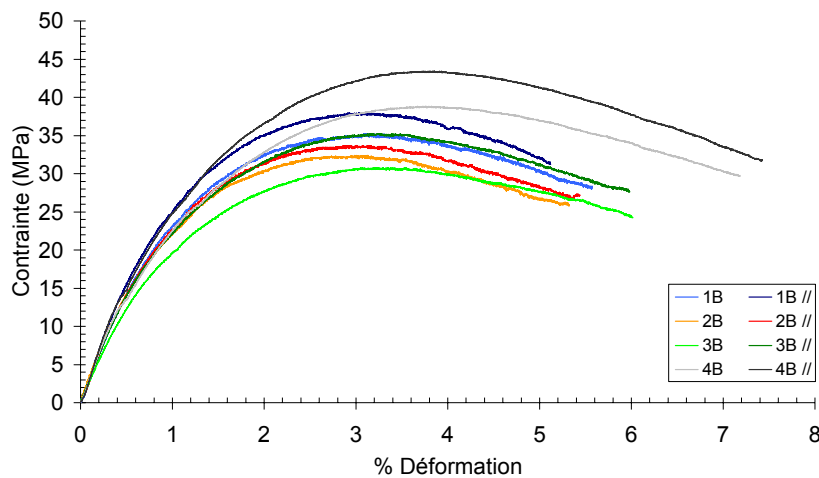


Figure 54. Comportement en flexion monotone des composites de la série B.

Le tableau 24 ci-dessous résume les résultats extraits des graphes $\sigma = f(\% \epsilon)$.

Ech.	Paramètres		E_{moy} (MPa)	σ_{max} (MPa)	$\epsilon_{au\ max}$ (%)	ρ (g/cm ³)
1B	⊥		3186	35,1	3,1	943
	//		3443	40,3	3,2	
2B	⊥		3147	32,5	2,9	955
	//		3182	33,6	3,0	
3B	⊥		2651	30,9	3,2	972
	//		2994	33,5	3,2	
4B	⊥		3312	38,8	3,8	964
	//		3722	43,3	3,8	

Tableau 24. Propriétés mécaniques tirées des essais de flexion monotone.

Ordre décroissant des Propriétés mécaniques	4B	4B	4B
	1B	1B	3B
	2B	2B	1B
	3B	3B	2B

Pour cette série d'échantillon, les essais semblent moins dispersifs et la mesure des densités était plus aisée. Excepté le composite 4B qui paraît être imbattable au point de vue tenue mécanique en flexion trois points, les autres matériaux possèdent des modules de flexion assez proches variant entre 3000 et 3400 (MPa) et une contrainte maximale allant de 30 à 40 MPa correspondante à un taux de déformation allant de 2,90 à 3,30%. Pour ces matériaux, les charges ne paraissent pas avoir d'incidence.

Conclusion

A première vue, les composites renforcés par du lin blanchi possèdent de meilleures propriétés aussi bien en sollicitation monotone que dynamique. Ceci se traduit par des modules plus élevées, une rigidité plus grande et des contraintes maximales plus importantes.

Cependant, affirmant que le blanchiment du lin améliore les propriétés mécaniques serait tirer une conclusion hâtive, car dans ce cas précis, on ne tiendrait pas compte du grammage qui est plus grand pour les échantillons de la série B et du taux de porosité qui n'a pu, hélas, être mesuré.

III.4. Fatigue

Cette partie de l'étude a pour but principal l'étude du comportement en fatigue des composites à base de polypropylène et fibres de lin. Seuls les matériaux ayant moins tendance à fluer ont donné des résultats assez bons ; c'est-à-dire, les composites à base de lin blanchi notés 3 et 4B.

Quant aux autres, il est quasiment impossible de tracer leurs courbes de perte en raideur car dès le début des essais de fatigue en mode flexion, et y compris aux faibles taux de déformation, les éprouvettes se déforment et se décolent de leurs appuis ce qui conduit à l'arrêt de l'essai.

Le tracé des courbes d'endurance à partir des courbes de perte en raideur permettra ainsi de comparer le comportement en fatigue des échantillons 3B fabriqués via le procédé Fibroline et contenant un certain pourcentage en charges et un taux de fibres inférieur à 50% avec les échantillons 4B contenant 60% de fibres et qui servent de référence.

Les graphes ci-dessous (Figures 55 et 56) représentent la perte en raideur (P/P_0) en fonction du nombre de cycles de sollicitation pour différents taux de déformation ε allant de 40 à 80%.

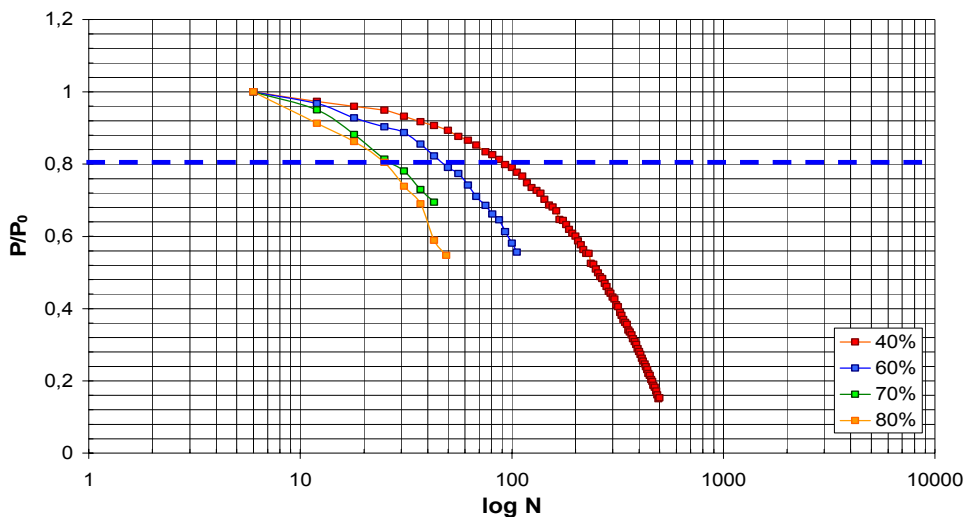


Figure 55. Courbes de perte en raideur du matériau 3B.

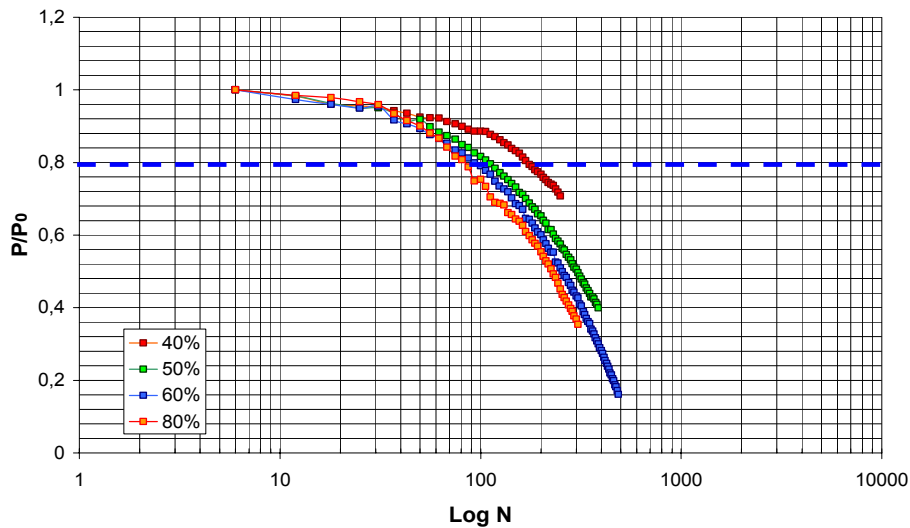


Figure 56. Courbes de perte en raideur du matériau 4B.

N : Nombre de cycles de sollicitation.

P : Charge mesurée

P_0 : Charge initiale.

Si l'on s'intéresse à un taux de perte en raideur de 20%, on peut tracer les courbes (droites) d'endurance $\% \varepsilon = f(N_{20})$ conformes à ce taux de perte. Les nombres de cycles correspondants à chacun des taux de déformation pour les deux types de composites sont donnés sur le tableau 25.

Tableau 25. Nombre de cycles pour une perte en raideur de 20%

$\% \varepsilon \backslash N$	40%	50%	60%	70%	80%
N_{20} (3B)	93	-	50	31	25
N_{20} (4B)	175	120	93	-	66

Le tracé qui suit (Figure 57) représente les deux courbes d'endurance des deux échantillons étudiés.

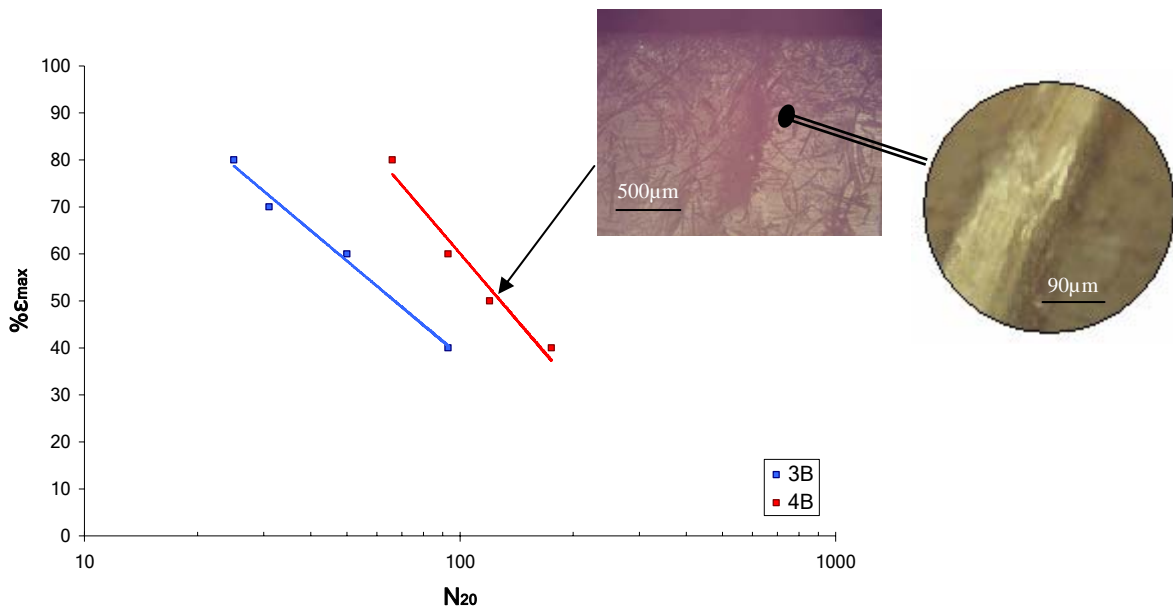


Figure 57. Droites d'endurances des matériaux 3B et 4B – Microscopies montrant une rupture dans la matrice 4B et un défibrage.

Le taux de fibre influe sur le comportement en fatigue des thermoplastiques renforcés. Les matériaux à 60% (massique) de fibres ont une durée de vie plus grande que celle des matériaux à 50% de fibres. Toutefois, la pente de la droite d'endurance du composite 4B est plus inclinée que celle du composite 3B. A première vue, cela nous laisserait croire que pour de faibles déformations, les échantillons 3B auraient tendance à avoir un comportement qui se rapproche de celui des éprouvettes non-chargées 4B.

IV. Spectre Infrarouge

Avant de conclure, nous avons analysé les composites des deux séries par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier. C'est une technique d'analyse qui mesure l'absorption d'un échantillon quand celui-ci est soumis à une radiation incidente infrarouge. Pour l'analyse des fibres, l'utilisation de l'infrarouge (2,5 à 25 μm) est le moyen le plus riche en informations.

Le principe de l'analyse IR est le suivant :

- En irradiant un dipôle vibrant à une certaine fréquence par une source monochromatique de fréquence identique, on crée une interaction qui conduit à une amplification du signal.
- Le nombre de mode de vibration dépend du nombre d'atomes. Plus la molécule est grande et structurée, plus elle contient des modes vibratoires qui interagissent entre eux.

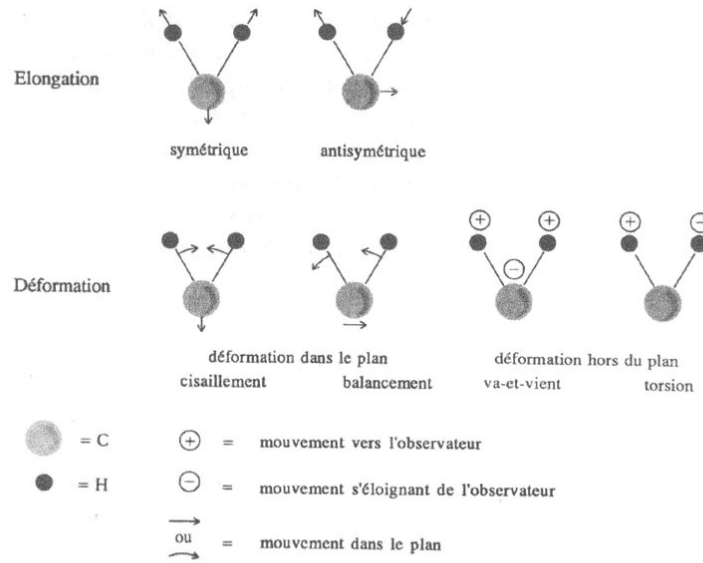


Figure 58. Vibrations d'élongation et de déformation du méthylène

- Une liaison entre un atome lourd et un atome léger vibre toujours à une fréquence plus élevée qu'une autre liaison du même type, entre deux atomes lourds de masse comparable.
- Les vibrations qui se réfèrent à la molécule en entier définissent l'individualité du composé analysé (Figure 58)

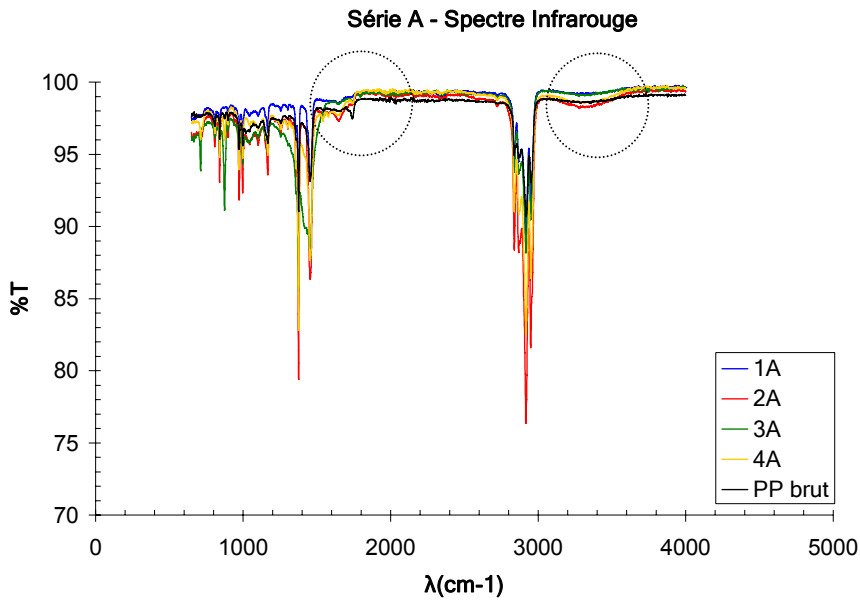


Figure 59. Spectre Infrarouge de la série A

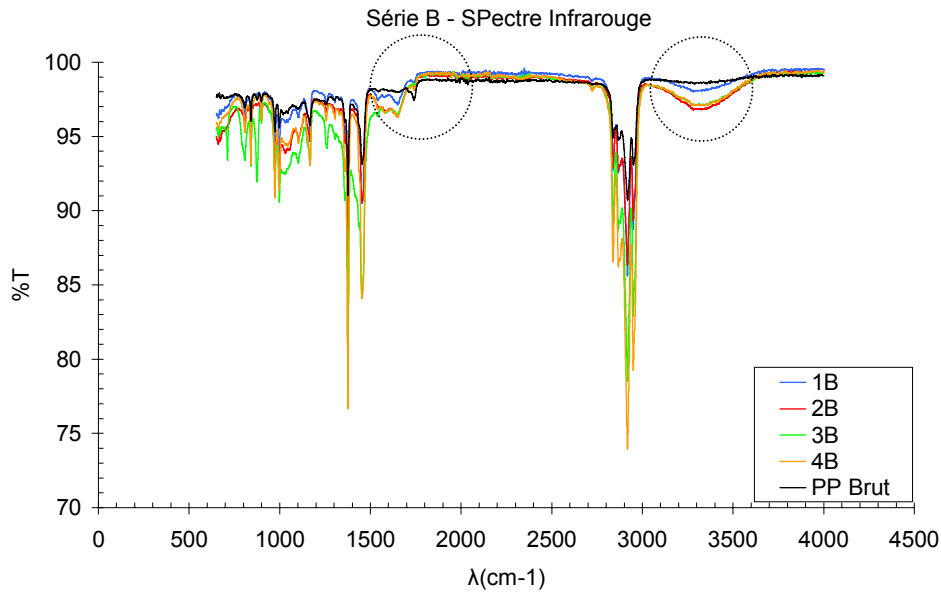


Figure 60. Spectre Infrarouge de la série B

%T : Taux de transmission des ondes.

λ : Longueur d'onde.

Pour l'interprétation des spectres infrarouges des figures 59 et 60, il existe deux méthodes : la méthode par comparaison et la méthode par identification qui utilise, entre autres, la théorie des vibrations des groupes fonctionnels et nécessite une bonne connaissance de la matière [32].

Par comparaison des spectres infrarouges ($\%T = f(\lambda)$) des échantillons de la série A et B avec le spectre IR du polypropylène brut on retrouve les deux pics de transmission caractéristiques des polyoléfines avec les intensités du PP. Le premier se situe entre 2800 et 3000 cm^{-1} et le second à 1475 cm^{-1} .

On remarque aussi qu'il n'y a pas d'évolution significative des différents groupements fonctionnels. Les pics caractéristiques des structures aromatiques de la cellulose contenue dans les fibres et situés au-delà de 3000 cm^{-1} sont vraisemblablement masqués par la large bande des groupements O-H.

Et à 1634 cm^{-1} apparaissent les pics des groupements C=O quinomiques et amidiques (des composés aldéhydes ou esters) typiques de la cellulose est des protéines végétales.

La longueur des pics de transmission est plus grandes pour les composites que pour le PP de référence, cela implique que les groupements caractéristiques du polypropylène sont moins intenses à cause de la présence des fibres.

V. Conclusions et perspectives

Globalement, le polypropylène renforcé par du lin blanchi avec un grammage plus grand possède de meilleurs propriétés que celui élaboré avec du lin non-blanchi.

Les matériaux composites analysés lors de cette étude sont généralement utilisés comme contreforts de chaussures, parquets et feutres dans l'industrie de l'automobile et habillement d'intérieur de portières de voitures où la température avoisine l'ambiante.

A priori, les résultats mécaniques et thermomécaniques semblent assez satisfaisants. L'addition de charges a plus tendance à améliorer les caractéristiques surtout aux essais dynamiques. Ces derniers nous ont permis de déterminer les températures de transitions de ces plastiques renforcés et de conclure qu'il est très important de choisir l'intervalle de température de travail. Cependant, comme la position des relaxations α et β varie fortement avec la tacticité et la température de recuit après trempe, on peut jouer sur ces paramètres pour améliorer le comportement mécanique à l'ambiante en faisant déplacer les températures relatives aux transitions (La différence entre les températures de la transition vitreuse du PP isotactique et du PP atactique est de 20°).

Côté fibres, le lin est une plante annuelle, et contrairement au bois, sa croissance peut être accrue facilement. Il possède de bonnes propriétés pour de faibles masses volumiques et son adhésion avec la matrice peut être améliorée par des ensimages.

En plus des faibles densités, les polypropylènes renforcés par des fibres végétales associent résistance et flexibilité.

Toutefois, leurs inconvénients majeurs restent leur sensibilité à la chaleur et leur mauvaise tenue au fluage même à l'ambiante.

En ce qui concerne le procédé de fabrication, Fibroline® se limite à des géométries restreintes (plaques de quelques millimètres d'épaisseur) même si l'imprégnation semble bonne.

Aussi, l'anisotropie de nos composites peut avoir un effet bénéfique si l'on cherche à avoir une rigidité plus élevée dans une direction de sollicitation aux dépens la direction opposée.

Pour finir, on regrette qu'à cause du fluage des échantillons, plusieurs essais de fatigue et de flexion dynamique n'ont pu être menés à terme. Toutefois, les carbonates s'avèrent efficaces pour diminuer le fluage dans les essais de fatigue puisque ce n'est que les matériaux chargés qui nous ont donné des résultats approuvables.

Conclusion Générale

Le polypropylène isotrope (PP) ne possède pas les propriétés mécaniques nécessaires pour beaucoup d'applications technologiques. Cependant, ces propriétés peuvent être considérablement améliorées par deux principales méthodes :

Premièrement, par l'ajout de fibres et l'élaboration de composites à matrice polypropylène où les fibres peuvent sensiblement améliorer les propriétés mécaniques.

Deuxièmement, en procédant à une orientation moléculaire selon un plan précis : La méthode la plus commune pour optimiser les propriétés mécaniques est l'addition de renforts.

Et arrivé à une ère où la protection de l'environnement et la résolution des problèmes écologiques sont à la une, l'industriel pense de plus en plus à utiliser les matériaux naturels recyclables ou biodégradables.

Les développements récents montrent une utilisation de plus en plus marquée de thermoplastiques et de caoutchoucs thermoplastiques polyoléfiniques à base de polypropylène et de fibres d'origines naturelles tels le lin ou le chanvre afin de diminuer les coûts, la masse et faciliter le recyclage.

Notre étude à montrer que l'ajout de fibres procurent au polypropylène une certaine rigidité et tenue mécanique, mais surtout qu'il est simple de déterminer les températures de relaxation des composites polymériques et ainsi pouvoir anticiper leurs comportements.

Bien que nous n'avons pas étudié les moyens de recyclage des composites, nous avançons avec le principe que toute ressource transformée en produit deviendra déchet, nous considérons que le volume des déchets est comparable au volume des ressources exploitées par l'homme. Nous savons aussi que les matériaux composites couramment utilisés aujourd'hui ne sont pas facilement recyclables. L'écoconception des pièces en plastiques et en matériaux composites est donc aujourd'hui une nécessité ; ceci correspond à la fois à la mise en place de législations et à la prise de conscience par le public de la notion d'impact sur l'environnement (production, utilisation, gestion de la fin de vie).

L'étude qui a été faite nous a permis de montrer que pour le renforcement des polymères, les fibres végétales présentent des propriétés mécaniques spécifiques importantes (au moins pour certaines d'entre elles) et de nombreux atouts si on s'intéresse aux impacts environnementaux. Côté prix, nous avons vu que l'ajout de charges n'affectent pas trop les

propriétés. Les fibres sont des ressources renouvelables, naturellement biodégradables, (presque) neutres quant aux émissions de CO₂ dans l'atmosphère et ne demandant que peu d'énergie pour être produites. Elles peuvent se substituer aux fibres de verre dans de nombreux domaines (pour des structures tertiaires et secondaires dans un premier temps) ou permettre d'atteindre de nouveaux marchés.

L'Algérie est un pays riche en ressources naturelles, c'est l'un des plus grand pays producteurs de pétrole. C'est aussi un pays qui possède une surface agricole représentant 17% de la surface totale, et cela sans compter sur les terres « désertiques » et les oasis qui s'étendent autour de chaque ksar , sur un espace plus ou moins vaste, où on y retrouve un terrain propre à la culture, irrigué par l'eau des sources ou par l'eau des puits et couvert de dattiers qui constituent sa principale production.

Aux variétés de terres et à la variation climatique correspondent des cultures de plantes textiles et industrielles variées, on y retrouve le lin, le coton, le chanvre, la ramie, l'agave, l'alfa, l'aloès, le diss, le latanier, l'ortie blanche, le palmier et le palmier nain.

Pour finir, il est important de savoir que notre pays est techniquement prêt à avancer dans un cadre où se développent les écomatériaux et peut participer au développement durable si toutefois il s'investit dans :

- la mise en place de filière de recyclage,
- la prise en compte des impacts sur l'environnement par l'étude des effets à long terme,
- la capacité de faire un écobilan,
- le développement de technologies industrielles pour la transformation des fibres végétales mais surtout une exploitation plus adaptée des ressources végétales.

Bibliographie

- [1] B. ALcock, N.O. Cabrera – The mechanical properties of unidirectional all polypropylene composites. *Composites part A : Applied science and manufacturing*, 2006, 716-726.
- [2] C. Oudet – *Polymères, structures et propriétés : Introduction*. Masson, 1994, p5.
- [3] Cours sur les matériaux composites par Nadia Bahlouli- IPST – U. Strasbourg.
- [4] M.Chatain – *Matériaux composites : Présentation générale (AM 5000)*. Techniques de l'Ingénieur, 2005
- [5] A.Blaga – *Les plastiques thermodurcissables*. The Editors of Modern Plastics Encyclopedia. New York, 1975.
- [6] A. Blaga – *Les thermoplastiques*. The Editors of Modern Plastics Encyclopedia. New York, 1975.
- [7] M.Chatain – *Plastiques et composites : Introduction (A 3000)*. Techniques de l'Ingénieur, 2005.
- [8] Cours sur les élastomères – Department of polymer science. University of Southern Mississippi, 1995.
- [9] Encyclopédie Wikipédia sur le site web : www.wikipédia.com
- [10] C.Baley- *Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites (AM 5130)*. Techniques de l'Ingénieur, 2005.
- [11] G.Guillon – *Fibres de verre de renforcement (A 2110)*. Techniques de l'Ingénieur, 2005.
- [12] J.P. Trotignon, J. Verdu, A. Dobracginsky, M. Piperand - *Matières plastiques : Structures, propriétés, mise en œuvre et normalisation*. Nathan, 1996, 15-57.
- [13] A.Larena S. Jimé'nez de Ochoa, F. Domi'nguez - *Dynamic-mechanical analysis of the photo-degradation of long glass fibre reinforced polypropylene: Mechanical properties' changes*. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 940-946.
- [14] J.Luyckx – *Fibres de carbone (A 2210)*. Techniques de l'Ingénieur, 2005.
- [15] R.Pinzelli – *Fibres d'aramide pour matériaux composites (A 3985)*. Techniques de l'Ingénieur, 2005
- [16] Fiche technique - *Le chanvre dans les matières plastiques (fiche n°14)*. CRCI/ARIST Champagne-Ardenne, 2005.
- [17] Fibre (textiles) - Microsoft® Encarta® 2006. Microsoft Corporation, 2005.
- [18] Thi-Thu-Loan Doan, Shang-Lin Gao, Edith Ma'der - *Jute/polypropylene composites I.Effect of matrix modification*. *Composites Science and Technology*, 2006, 952-963.
- [19] P.V. Joseph, G. Mathew, K. Joseph, G. Groeninckx, S. Thomas – *Dynamic mechanical properties of short sisal fibre reinforced polypropylene composites*. *Composites part A : Applied science and manufacturing*, 2003, 275-290.

- [20] A.R. Sanadi, D.F. Caulfield, N.M. Stark, C. Clemons - *Thermal and mechanical analysis of lignocellulosic polypropylene composite*. The Fifth International Conference on Woodfiber-Plastic Composites, 1999, 67-78.
- [21] C.A. Naudin, C. Clozza – *Charges* (A 3220). Techniques de l'Ingénieur, 2005.
- [22] Ensimage sur le site web : www.futura-science.com
- [23] M. Abdmoullah – *Modification chimique de fibres cellulosiques par greffage de silane fonctionnalisés : Elaboration de matériaux composites*. Thèse de doctorat soutenue en Mai 2005.
- [24] C. Duval – *Polypropylène* (A 3320). Techniques de l'Ingénieur, 2005
- [25] S. Füzeséry – *Polyéthylènes basse densité* (A 3310). Techniques de l'Ingénieur, 2005.
- [26] M. Fontanille, J.P. Vairon – *Polymérisation* (A 3040). Techniques de l'Ingénieur, 2005.
- [27] Cours sur le polypropylène – *Department of polymer science*. University of Southern Mississippi, 1995.
- [28] Cours et TP sur les matières plastiques de Michelle Salvia. EC de Lyon.
- [29] Harriëtte L. Bos, Jörg Müssig, Martien J.A. van den Oever - *Mechanical properties of short-flax-fibre reinforced compounds*. Composites part A : Applied science and manufacturing, 2005 (article in press).
- [30] F. KHoury, E. Passaglia - *The morphology of crystalline synthetic polymers*. Treatise on solid state chemistry vol 3 New York : Plenum Press, 1976, 335-496.
- [31] P. Jacoby, B.H. Bersted, W.J. Kissel, C.E. Smith - *Studies on the b crystalline form of isotactic polypropylene*. J. polym Sci. 1986, B24, 461-491.
- [32] C. Jourdon – *Spectroscopie mécanique des alliages hétérophasés de polymères : Application à l'étude de systèmes à base de polypropylène*. Thèse de doctorat soutenue en 1989,
- [33] Y. Wadda, Y. Hotta - *Glass transition and relaxation in the amorphous phase of isotactic polypropylene*. J polym. Sci., 1968, 583-595.
- [34] F. Berbain, A. Chevalier – *Mise en œuvre des composites : Méthodes et matériels* (A3720). Techniques de l'Ingénieur, 2005.
- [35] site web : www.ffcr-fr.org
- [36] J.P. Favre – *Interface dans les composites fibreux* (A 7765). Techniques de l'Ingénieur, 2005
- [37] A. Arbelaiz, B. Fernandez, A. Valea, I. Mondragon - *Mechanical properties of short flax fibre bundle/poly(3-caprolactone) composites: Influence of matrix modification and fibre content*. Carbohydrate polymers, 2006, 224-232.
- [38] N.E. Zafeiropoulos, D.R. Williams, C.A. Baillie, F.L. Matthews - *Engineering and characterisation of the interface in flaxfibre/polypropylene composite materials. Part I*.

Development and investigation of surface treatments. Composites part A : Applied science and manufacturing, 2002.

[39] Procédé Fibroline sur le site : www.fibroline.fr

[40] B. Madsen, H. Lilholt - *Physical and mechanical properties of unidirectional plant fibre composites : An evaluation of the influence of porosity*. Composites Science and Technology, 2005 (article in press).

[41] Manuel d'utilisation du DMA-50N. 01db – Metravib.

[42] K. Van de Velde, P. Kiekens - *Effect of material and process parameters on the mechanical properties of unidirectional and multidirectional flax/polypropylene composites*. Composites structures, 2003, 443-448.