

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

Numéro d'ordre :  
Série :

**UNIVERSITE SALAH BOUBNIDER CONSTANTINE 3  
Faculté de Génie des Procédés  
Département de Génie Pharmaceutique**

**THESE**

En vue de l'obtention du

**Doctorat LMD**

En Génie des Procédés  
Option : Génie Pharmaceutiques

Par

**M<sup>me</sup> AMIAR Nabila**

**THEME**

**Etude et Modélisation de la croissance de la particule  
du composite iPP/EPR**

**Jury:**

Dr. BELAIB Fouzia  
Dr. CHIKHI Mustapha  
Dr. BENMKHABI Lotfi  
Pr. EL KOLLI MERBAH Meriem  
Dr. SAOULI Wassil  
Pr. BOUZID Djallel

U. Salah Boubnider Constantine 3  
U. Salah Boubnider Constantine 3  
U. Salah Boubnider Constantine 3  
U. Ferhat Abbas. Sétif 1  
ENP Constantine  
ENP Constantine

Présidente  
Examineur  
Examineur  
Examineur  
Examineur  
Rapporteur

Soutenance prévue le: 13 /Décembre/ 2017

## ***Remerciement***

Au terme de ces sept années d'études, je tiens à remercier chaleureusement toutes les personnes qui ont contribué à l'aboutissement de ces travaux.

Je tiens tout d'abord à remercier en premier lieu mon directeur de thèse, M. BOUZID Djallel, pour son soutien scientifique, ses conseils promulgués durant ma thèse m'ont permis d'élargir mes horizons. Je n'oublie pas aussi sa chaleur humaine qui m'a beaucoup touché.

Je remercie aussi les membres du jury devant lesquels j'ai eu l'honneur de présenter ma thèse.

Tous mes remerciements à Monsieur AFRID Mohamed pour son aide et son soutien.

Un grand merci aussi à Monsieur MCKENNA Timothy pour son accueil et sa disponibilité pendant mon stage à Lyon ainsi qu'à toute l'équipe du laboratoire C2P2 (Catalyse, Chimie, Polymères et Procédés).

Enfin, j'adresse ma gratitude toute particulière et éternelle à ma famille, à ma sœur chérie, mon frère, mon mari et je tiens à dédier ce travail à mes parents qui n'ont jamais cessé de croire en moi. Merci à Papa et Maman pour leur confiance, leur patience, et pour avoir supporté l'apparition de "cheveux blancs" au gré des inquiétudes à mon égard auxquelles ils ont souvent eu à faire face. Cette thèse de doctorat, ainsi que la gloire qui peut éventuellement en jaillir, sont aussi et tout naturellement les leurs.

# **INTRODUCTION GENERALE**

## Introduction générale

---

Le polypropylène (PP), et en raison de ses fortes propriétés mécaniques, montre un développement industriel rapide depuis son introduction sur le marché en 1965. Une large gamme de polypropylène avec diverses caractéristiques moléculaires sont développés pour des applications nombreuses et variées. Le polypropylène est généralement injecté pour former des pièces, en particulier des composants tels que des pare-chocs et des tableaux de bord pour l'industrie automobile.

Toutefois, en raison de sa faible résistance aux chocs en particulier à basse température, ce dernier n'est pas en mesure d'être utilisé pour optimiser les propriétés souhaitées du produit final. De nombreux efforts ont été faits pour améliorer la ténacité du polypropylène (**Pang Y et al, 2008. Zhao S et al, 2008**). Parmi les méthodes utilisées celle qui est reconnue la plus efficace est l'introduction d'un élastomère par une étape de copolymérisation. Il n'y a pas eu de grands progrès réalisés dans ce domaine, jusqu'à l'apparition du catalyseur sphérique et poreux le  $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$  que l'on appelle «la technologie du réacteur granulé». Cette dernière a permis de produire une série de matériaux multiphasiques non disponibles auparavant (**Galli P et al, 1991**). Ces substances sont nommées copolymères de polypropylène résistant aux chocs (IPC), polypropylène choc (hiPP), ou alliages de PP en réacteur, et qui présentent un excellent équilibre entre rigidité et ténacité. La production industrielle du polypropylène choc (iPP/EPR) a connu une croissance rapide depuis les années 1980 (**Moore E P, 1996. Galli P, 2001**).

On pense que les propriétés supérieures du polypropylène choc (hiPP) proviennent de son hétérogénéité de composition et de sa morphologie hétéro-phasique, car la production de l'hiPP est réalisée par un procédé de polymérisation à multiples étapes. Cette production implique une polymérisation en masse du propylène dans un premier temps en phase gaz ou bien liquide suivie d'une copolymérisation de l'éthylène et du propylène dans un deuxième temps réalisée toujours en phase gazeuse (**Simonazzi T et al, 1991**). Des recherches approfondies ont été faites pour comprendre la composition, la morphologie et la structure du polypropylène choc (**Tan H et al, 2005. Chen Y et al, 2008. Chen Y et al, 2007**). Il a été confirmé que l'iPP/EPR est principalement formé par une matrice solide de polypropylène isotactique iPP, dans lequel un copolymère statistique d'éthylène-propylène EPR est finement dispersé au sein de cette matrice (**Tian Z et al, 2011. Tian Z et al, 2012**). La distribution de l'EPR à l'intérieur de la matrice préformée d'iPP joue un rôle primordial dans la morphologie

## Introduction générale

---

finale des particules hiPP. Afin d'interpréter la dispersion de la phase caoutchouteuse dans la matrice polypropylène, plusieurs travaux (**Kittilsen P et al, 2001**) ont abouti à un modèle qui montre que l'EPR se forme sur la surface du support du catalyseur utilisé lors de la production d'hiPP sous la couche d'homopolymère PP produite dans la première étape de fabrication. Ce phénomène va créer des contraintes dans la couche viscoélastique PP et conduit à la formation de fissures dans cette partie exacte de la particule. Par conséquent l'EPR va couler à travers les fissures vers l'espace des pores de la matrice iPP à cause de la pression générée par l'accumulation de la phase caoutchouteuse. Peu à peu on obtiendra des fragments de PP dans un réseau d'EPR (**Debling J A et al, 2001**), qui aura un effet gélifiant sur tout l'ensemble du produit; ce qu'on appelle phénomène de prise en masse. Des questions se posent dans ce contexte telles que : comment et où se forme l'EPR en premier lieu? Peu de travaux ce sont focalisés et se sont intéressés à ce sujet.

La première étude de la caractérisation qualitative et quantitative réalisée par Bouzid et al (**Bouzid D et al, 2005**) montre que la microscopie à force atomique AFM est un outil très efficace pour l'analyse de la morphologie des particules polyoléfiniques, et que son association avec la microscopie électronique nous permet de comprendre la façon avec laquelle l'EPR se place dans la particule. Les résultats montrent que, en réalité, peu de caoutchouc semble couler sur les particules en croissance mais plutôt il a été formé sur la surface de celles-ci

Notre travail s'attèlera sur l'étude de la croissance, la caractérisation des propriétés mécaniques et la modélisation de l'évolution de la particule de l'iPP/EPR. Nous essayerons de comprendre et d'étudier l'écoulement de l'EPR dans la particule de polypropylène choc, du début de la deuxième étape de production jusqu'à la fin de la production. Et nous essayerons d'élaborer un modèle mathématique qui peut décrire l'évolution de la particule au deuxième stade de la polymérisation.

Le présent mémoire est structuré en quatre principaux chapitres en plus de l'introduction et de la conclusion générale.

Le premier chapitre est consacré à une description générale des matériaux plastiques et en particulier, les matériaux utilisés dans cette étude. Nous avons axés notre recherche bibliographique sur l'évolution, le développement et les caractéristiques des différents matériaux plastiques qui comprennent une très large gamme de polymères divisé en trois groupes : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères. Une grande partie du chapitre I a été consacré à une recherche bibliographique très poussée concernant les

## Introduction générale

---

matériaux qui nous intéressent, à savoir polyéthylène, le polypropylène et l'éthylène propylène rubber.

Le deuxième chapitre traite des différentes techniques de modification que peut subir le polypropylène afin d'améliorer ses propriétés mécaniques. L'une des méthodes de modification est le mélange mécanique du polypropylène avec d'autres polymères. Une méthode récente, dite *in situ* s'est avérée plus efficace que le mélange mécanique pour l'amélioration des caractéristiques du matériau obtenu et réduit son coût de production. Le matériau polypropylène choc hiPP est le produit résultant de la méthode *in situ*. Plusieurs recherches se sont focalisées sur l'étude de la morphologie et la modélisation des particules hiPP.

Le troisième chapitre est consacré à la modélisation de l'écoulement non saturé de l'EPR au sein de la particule iPP. Après plusieurs recherches et études bibliographiques il nous a semblé plus judicieux d'utiliser l'équation de Richards pour modéliser ce cas d'étude. Cette équation combine l'équation de Darcy généralisée à un milieu non saturé et l'équation de conservation de masse. Nous étudierons l'évolution de la quantité de l'EPR dans l'hiPP, en fonction du temps et du rayon de l'hiPP.

Le quatrième chapitre est consacré à la caractérisation mécanique de notre matériau d'étude, à savoir l'hiPP. Nous avons fait subir à ce dernier les essais mécaniques suivants : traction uni-axiale et l'essai choc Charpy. Grâce à ces essais nous avons étudié l'influence de certains paramètres, tels la teneur en EPR, la masse molaire de l'EPR, la taille des particules de l'iPP, la température et la concentration de l'hydrogène au cours de la production, sur le comportement du matériau hiPP. En effet, il nous a été indispensable avant de commencer toute sorte de modélisation, de connaître au mieux les propriétés mécaniques de nos échantillons. Les résultats obtenus dans ce chapitre constituent donc le point de départ de tous les autres essais.

# **CHAPITRE I: ETAT DE L'ART**

## I.1 Introduction

La seconde moitié du XX<sup>e</sup> siècle aura connu une avancée considérable de la chimie et de la technologie des matériaux plastiques. Quelques chiffres suffisent pour s'en convaincre. En 1940, la production globale de plastiques s'élevait à environ un million de tonnes, aujourd'hui elle avoisine la centaine de millions de tonnes.

Conçues initialement comme des produits de remplacement des produits naturels, les matières plastiques se sont vite imposées dans de nombreux domaines au détriment d'autres matériaux, comme les matériaux métalliques.

Une raison importante de cette percée est le coût relativement bas des matières premières et de l'énergie nécessaire à la fabrication et à la mise en forme des matières plastiques, associé à des propriétés nouvelles dont la première est le rapport favorable poids/ performances.

## I.2 Présentation des différentes classes des matériaux plastiques

L'appellation \*plastique\* regroupe une large gamme de polymères, séparés en plusieurs groupes, puis eux-mêmes divisés en sous-groupes.

### I.2.1 Les thermoplastiques

Les thermoplastiques ramollissent sous l'effet de la chaleur. Ils deviennent souples, malléables et durcissent à nouveau quand on les refroidit. Comme cette transformation est réversible, ces matériaux conservent leurs propriétés et ils sont facilement recyclables. Leurs polymères de base sont constitués par des macromolécules linéaires, reliées par des liaisons faibles qui peuvent être rompues sous l'effet de la chaleur ou de fortes contraintes. Elles peuvent alors glisser les unes par rapport aux autres pour prendre une forme différente et quand la matière refroidit, les liaisons se reforment et les thermoplastiques gardent leur nouvelle forme.

Les thermoplastiques sont des composés dont la structure et la viscosité peuvent être modifiées par chauffage et refroidissement successifs, de façon réversible. Dans cette vaste famille de matières, on trouve : les polyoléfines, les polyvinyliques, les polystyréniques, les polyamides, les polycarbonates....



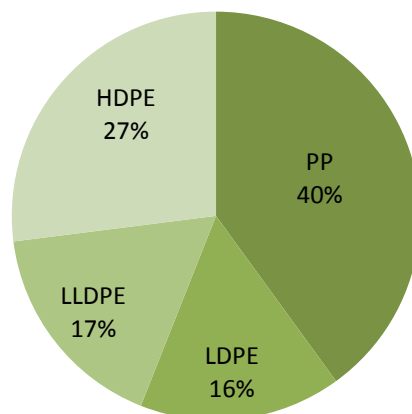
## Chapitre I : Etat de l'art

---

Les polyoléfines forment la plus importante famille de matières plastiques thermoplastiques. Le classement des polyoléfines comprend les polypropylènes PP, les polyéthylènes PE, les éthylènes-acétates de vinyle EVA, les éthylènes d'esters acryliques, et les élastomères polyoléfines. La production des polyoléfines a connu une augmentation de 100% au cours des dix dernières années. Leurs productions dépassent les 100 millions de mètres par an et continue à croître exponentiellement (**Kaminsky W, 2008**). Leur histoire de découverte et de production est longue. Elle a été le fruit de recherches de quelques excellents chimistes, physiciens et autres spécialistes dans le domaine. Cette histoire est si bien écrite dans l'ouvrage «History of polyolefins» (**Seymour, R B et al, 1985**).

Les polyoléfines comprennent différents types de polymères, cependant, en termes de volume de production, les polymères les plus importants sont : le polypropylène PP et le polyéthylène PE, sans oublier les variantes de ces deux classes de polymères par addition de comonomères, tels que le 1-butène ou 1-hexène. Polyéthylène, la **Figure I. 1** montre la consommation mondiale des polyoléfines en 2009 et la part de chaque type de polyoléfines qui devrait croître au cours de la prochaine décennie (**Huang J C, 2009**).

Les quatre types de polyoléfines (**Charles E. Wilkes et al, 2005**) sont le PP, le PEHD, le PEBD et le PEBDL, qui sont des plastiques de grande consommation:



**Figure I. 1:** Consommation Globale des polyoléfines en 2009.  
(**Huang J C, 2009**)

### I.2.1.1. Le polypropylène PP

Le polypropylène PP est l'une des matières plastiques qui a la croissance la plus rapide dans le monde d'aujourd'hui, il couvre la moitié de l'usage des thermoplastiques (**Benham E et al, 2003**). Selon une estimation prudente, le marché mondial se développera à un taux moyen de 3% par an et une consommation estimée à 33 Mt par an en 2005 (**Gobi International 2002**). La croissance de consommation du PP est due à ses excellentes propriétés et à sa large applicabilité, ce qui lui a permis de concurrencer d'autres matériaux sur le marché mondial.

Le polypropylène PP est un des matériaux thermoplastiques le plus important d'un point de vue économique.

#### a. Généralité sur le PP

Le terme polypropylène fait référence à une classe de matériaux avec des propriétés divergentes, le seul dénominateur commun étant le monomère  $\text{CH}_3$ .

Le PP est une polyoléfine saturée obtenu par réaction d'un produit issu du pétrole, l'éthylène, en présence de catalyseurs. Le polypropylène a été la première fois polymérisé le 11 Mars 1954 par Ziegler Natta (**Ziegler K, 1955. Natta G, 1956**). Les propriétés du polypropylène dépendent de manière décisive du procédé de polymérisation et des catalyseurs utilisés.

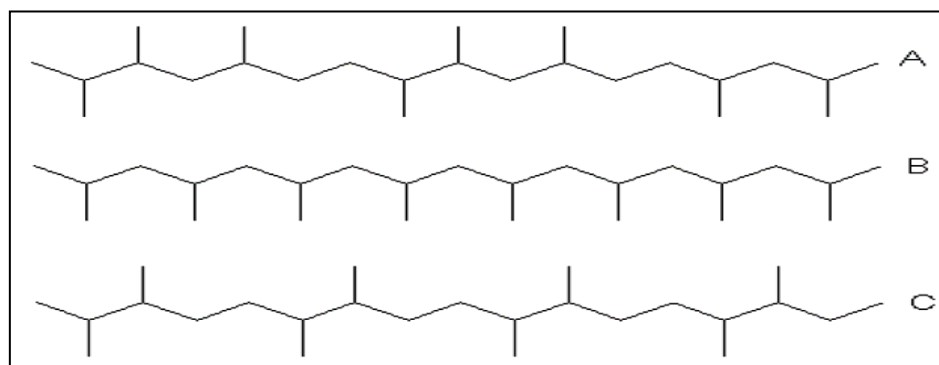
Au début on pensait qu'il serait meilleur marché que le polyéthylène (**Nouveau scientifique, 2007. Moor EP, 1996**). Le polyéthylène a une bonne résistance mais son point de fusion est très bas, c'est la raison pour laquelle il fait partie des matériaux thermocollants.

Le PP est similaire au polyéthylène, mais avec un groupe méthyle lié à chaque unité de la chaîne. Le PP est légèrement plus sensible que le polyéthylène aux agents oxydants forts. Il offre la meilleure résistance à la crique de tension de toutes les polyoléfines. Le PP présente une bonne tenue à la fissuration sous tension, il est fragile (cassant) comme un homopolymère, bien qu'il soit résistant aux chocs dans les mélanges de polymères. Il a une stabilité dimensionnelle sous la chaleur plus élevée que le PE et il n'est pas résistant à l'oxydation.

Les nombreuses qualités du polypropylène sont diversement utilisées dans la fabrication de fibres, de colis alimentaires, les appareils ménagers et les produits de consommation, les produits de construction comme les tuyaux, et une foule de composants pour l'industrie automobile, y compris les tableaux de bord et les pare-chocs.

## Chapitre I : Etat de l'art

Le PP est un polymère linéaire qui appartient à la classe des polyoléfines. Le groupe méthyle ( $\text{CH}_3$ ) est caractéristique. En fonction de la disposition spatiale de ces groupes par rapport à la chaîne principale CC, on peut différencier le PP atactique (aPP) avec une disposition  $\text{CH}_3$  irrégulière de part et d'autre de la chaîne, le PP isotactique (iPP) avec des groupes  $\text{CH}_3$  du même côté de la chaîne de carbone et le PP syndiotactique (sPP) avec une disposition en alternance de  $\text{CH}_3$  comme il est indiqué sur la **Figure I. 2**. L'intensification de la tacticité (régularité de la disposition  $\text{CH}_3$ ) entraîne une augmentation du degré de cristallinité, de la température de fusion, de la puissance élastique, de la rigidité et de la dureté.



**Figure I. 2 :** Structures moléculaires du polypropylène

- A) polypropylène atactique
- B) polypropylène isotactique
- C) polypropylène syndiotactique

### b. Types de polypropylène PP

#### b.1 Le polypropylène atactique aPP

Dans le polypropylène atactique les groupes méthyles sont placés au hasard de part et d'autre de la chaîne carbonique. L'aPP est un polymère entièrement amorphe il ne peut pas cristalliser. Le polypropylène atactique est obtenu par les procédés de polymérisation conventionnels. Il présente de faibles propriétés thermodynamiques et, de ce fait, sa production industrielle est faible.

### **b.2 Le polypropylène syndiotactique sPP**

Les regroupements méthyle sont répartis alternativement d'un côté et de l'autre de la chaîne. Ce type d'enchaînement présente lui aussi, une symétrie importante. La production de polypropylène syndiotactique à l'échelle industrielle est relativement récente du fait de la découverte, il y a seulement une vingtaine d'années, des premiers catalyseurs métallocènes qui ont permis de synthétiser pour la première fois, et ce de manière efficace, des échantillons de sPP aux propriétés physicochimiques exploitables industriellement (**Ewen J A et al, 1988. Razavi A et 1994**).

### **b.3 Le polypropylène isotactique iPP**

Dans une chaîne de polypropylène, l'atome de carbone porteur du substituant méthyle est chiral. En fonction de l'orientation de ce groupement le long de la chaîne, le polypropylène sera considéré comme : Isotactique si l'orientation est régulière, les groupements méthyle étant disposés tous du même côté de la chaîne.

Il existe deux voies de synthèse principales pour la production de polypropylène isotactique. La première, la plus ancienne qui est la polymérisation Ziegler-Natta, qui permet de produire des chaînes d'iPP de tacticité contrôlée et la seconde, la polymérisation amorcée par des catalyseurs de type métallocène. Cette dernière est la plus récente, elle permet un meilleur contrôle des défauts ainsi que la longueur des chaînes obtenues (**Duval C, 2004**).

Aujourd'hui la plupart des polypropylènes sont fabriqués avec les catalyseurs hétérogènes classiques de Ziegler-Natta (ZN), avec lesquels Giulio Natta a initialement produit polypropylène cristallin en 1954. Le polypropylène est le premier polymère synthétique hautement stéréo-régulier (**Natta G et al, 1955**). Le catalyseur est toujours la clé de la préparation réussie du polypropylène isotactique stéréo-régulier.

En plus du catalyseur hétérogène, le polypropylène est également produit désormais avec le catalyseur homogène : le métallocène (**SRI Consulting, 2002**). Avec des catalyseurs homogènes, les deux défauts majeurs de catalyseurs traditionnels hétérogènes Ziegler-Natta « la présence de plusieurs sites actifs et la haute sensibilité pour les hétéroatomes » peuvent être évités, parce qu'ils ne contiennent qu'un seul site actif. De plus, l'adaptation de la structure du ligand du catalyseur a permis la production de nouveaux polymères.

En raison de la haute efficacité du catalyseur ZN de forme sphérique, la production de PP/EPR en réacteur a progressé depuis les années 1990 (**Kittilsen P et al, 2001. Galli P, 1994**).

### b.3.1 Propriétés du polypropylène isotactique

Le polypropylène isotactique est encore aujourd'hui la forme isomère la plus intéressante en particulier grâce à son taux de cristallinité relativement élevé comparé aux formes atactiques et syndiotactique ainsi qu'à sa facilité de mise en œuvre. Ses propriétés thermiques et mécaniques sont caractéristiques d'un matériau thermoplastique. Son degré de cristallisation est de 40 à 60 %.

Le polypropylène isotactique possède une gamme de température de fusion comprise entre 140° C et 170° C (**Braudrup J et al, 1990**) et une température de transition vitreuse  $T_g$  comprise entre -20° C et 10° C selon les grades, ce qui fait de l'iPP une polyoléfine de grande commodité. Sa température de fusion relativement basse ainsi que ses propriétés de viscosité intéressantes facilitent sa mise en œuvre.

L'iPP possède une bonne aptitude à la cristallisation avec un taux de cristallinité compris entre 40% et 50% selon les conditions de cristallisation, la nature, le passé thermique de l'échantillon et les conditions de cristallisation. Par ailleurs, la vitesse de cristallisation élevée de l'iPP favorise sa mise en forme (**Di Lorenzo M L et al, 1999**). En conséquence, ces paramètres contribuent à faire de l'iPP un polymère de grande commodité et c'est pourquoi il est très utilisé pour les applications de type de moulage par injection (**Zheng R et al, 2008. Wang K et al, 2007**).

De part son taux de cristallinité élevé, l'iPP présente une rigidité relativement importante. La valeur maximale du module d'Young en traction est comprise entre 1 et 2.5 GPa ce qui est relativement élevé (**Ferrer-Balas D et al, 2001**). Par ailleurs, l'iPP possède une gamme de déformation élastique relativement étroite avec un seuil de plasticité aux alentours de 10% d'élongation et de ce fait l'iPP ne présente quasiment aucune propriétés élastique (**Remaly L S et al, 1970**).

Enfin, toutes ces propriétés varient en fonction des grades d'iPP, c'est-à-dire de la structure chimique et de la microstructure de l'échantillon ainsi que de la cristallinité et de la structure cristalline résultant de sa mise en œuvre.

### **b.3.2 Applications du Polypropylène Isotactique**

Tous les paramètres cités auparavant contribuent à faire de l'iPP un polymère de grande commodité et c'est pourquoi il est très utilisé pour des applications dans des secteurs extrêmement différents tels que l'agriculture, l'industrie automobile, le transport, l'industrie alimentaire et le secteur médical. A titre d'exemples on peut citer la fabrication de fibres synthétiques (tapis, moquettes, cordes, ficelles et de sacs tissés à haute résistance, de géotextiles et de géo-membranes) (**Lopez P E et al, 2006**), la réalisation de films par extrusion (**Tsobkallo K, 2006**) et beaucoup de pièces moulées en polypropylène pour la construction automobile, notamment les pare-chocs, les tableaux de bord ainsi que les réservoirs d'essence et de liquide de frein.

Le polypropylène est aussi beaucoup utilisé pour les emballages alimentaires pour sa résistance à la graisse (exemple : emballages de beurre) et son aspect brillant. Il est également utilisé pour la fabrication de tissus d'ameublement, de vêtements professionnels jetables (combinaisons de peinture, masques chirurgicaux, etc.) et de pailles à boire.

En longueur nominale de 6 à 18 mm, la fibre de polypropylène est l'adjuvant idéal dans les mélanges en béton pour diminuer le retrait plastique, les fissurations et les lézardes et pour augmenter les propriétés de la surface du béton (**Zheng R et al, 2008. Wang K et al, 2007**)

Bon marché, inodore, non toxique, d'un aspect brillant, résistant (flacons, films, pots), très résistant à la fatigue et à la flexion (fabrication de charnières), très peu dense, chimiquement inerte, stérilisable et recyclable tels sont les autres avantages de l'iPP. C'est en plus un excellent isolant électrique, sa résistance à l'abrasion et à la chaleur est remarquable. Le polypropylène est par contre fragile à basse température (car sa  $T_g$  est proche de la température ambiante), sensible aux UV, moins résistant à l'oxydation.

### **I.2.1.2 Le polyéthylène PE**

C'est en 1933 dans les laboratoires de la société anglaise I.C.I., que E. Fawcett et R. Gibson découvrent un procédé de fabrication du polyéthylène fondé sur la polymérisation radicalaire de l'éthylène à haute pression conduisant à des chaînes ramifiées. Cependant, c'est seulement six ans plus tard que la première installation pour l'élaboration du polyéthylène vit le jour. Les produits en polyéthylène remplacent les matériaux traditionnels tels que le papier ou les métaux.

## a. Généralités

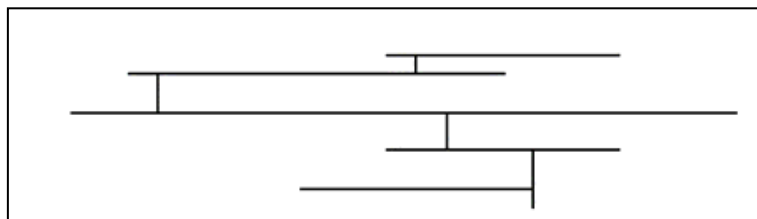
Le polyéthylène PE est un polymère thermoplastique, translucide, chimiquement inerte (il est plus résistant aux oxydants forts que le polypropylène), facile à manier et résistant au froid (Spitz R et al, 1996). En fonction des propriétés physico-chimiques du produit, il est possible de différencier plusieurs types de polyéthylène (Charles E et al, 2005). Les différents types de produit s'appuient sur des procédés de production différents, dont la principale distinction correspond à la densité du produit final. Il est possible de différencier trois types principaux de polyéthylène. Le total de ces trois types est utilisé dans plus de 90 % des applications.

### *a.1 Polyéthylène à basse densité (PEBD)*

Le polyéthylène à basse densité est le plus ancien type de polyéthylène. Il est produit par un procédé à haute pression. C'est un polyéthylène souple, résistant et flexible en raison de sa structure moléculaire hautement ramifiée. La densité typique du PEBD se situe entre 915 et 935 kg/m<sup>3</sup>. Lorsqu'il est déformé, il peut retrouver sa forme originale grâce à son élasticité naturelle. Le polyéthylène « haute pression » présente un indice de fluidité à chaud (MFI) plus élevé et par conséquent il peut se transformer plus facilement que les autres types de polyéthylène.

Il est utilisé pour des articles solides et souples. Il a été utilisé comme matériel isolant pendant très longtemps. De nos jours, son application la plus courante est le film, notamment les sacs à provision plastiques, le matériel d'emballage et les films pour bâches agricoles.

La **Figure I. 3**, montre la structure moléculaire fortement ramifiée du polyéthylène à basse densité.



**Figure I. 3** : Structure moléculaire du PEBD

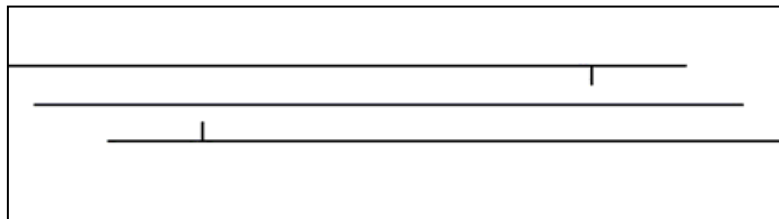
# Chapitre I : Etat de l'art

---

## a.2 Polyéthylène à haute densité (PEHD)

En raison de sa structure fortement cristalline, le polyéthylène à haute densité est le type le plus rigide et le moins flexible parmi les différents types de polyéthylène. Le PEHD possède très peu de ramifications. Par conséquent la densité est toujours supérieure à  $940 \text{ kg/m}^3$ . Le caractère rigide et quelque peu dur est utile pour une large gamme de traitement.

La **Figure I. 4**, montre la structure presque linéaire du polyéthylène à haute densité. Conformément à leur distribution de masse moléculaire, il est possible de différencier deux types de PEHD. Le type 1, qui présente une distribution de masse moléculaire étroite et qui est utilisé pour fabriquer, par exemple, les plateaux à fruits, les caisses à clairevoies pour les légumes ou les boissons. Le type 2, qui présente une distribution de masse moléculaire plus large et qui peut être trouvé dans les bouteilles non transparentes, les containers et les tuyaux. Bien que le PEHD soit très rigide, il peut aussi être utilisé pour fabriquer des films très fins de type 2 très légers et froissables avec un bruit craquant.



**Figure I. 4:** Structure moléculaire du PEHD

## a.3 Polyéthylène linéaire à basse densité (PEBDL)

C'est le plus jeune type de tous les PE. Il ressemble au PEHD mais possède un taux de cristallinité inférieur en raison de son nombre plus important de ramifications à chaîne courte. Par conséquent, il présente aussi une densité inférieure (normalement inférieure à  $940 \text{ kg/m}^3$ ). Toutefois, le PE qui présente des densités situées entre  $930$  et  $940 \text{ kg/m}^3$ , est souvent appelé PEMD ou polyéthylène à moyenne densité.

Le PEBDL est utilisé pour fabriquer des produits aussi bien flexibles que souples. Il est souvent utilisé dans les mélanges avec un des matériaux indiqués précédemment afin de

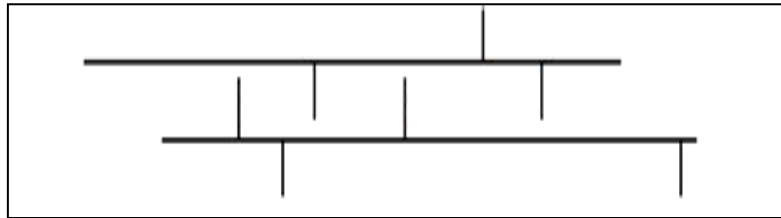


## Chapitre I : Etat de l'art

---

fabriquer des films plus fins. Il est aussi employé pour les emballages composés de films à couches multiples. Le PEBDL est très résistant et conserve sa forme originale.

La **Figure I. 5**, montre la structure moléculaire du PEBDL avec les ramifications à chaîne courte typiques causées par les comonomères spécifiques.



**Figure I. 5:** Structure moléculaire du PEBDL

### b. Propriétés du polyéthylène

La température de fusion à la pression atmosphérique s'élève jusqu'à 145 °C pour le produit le plus cristallin. Le produit amorphe n'a qu'une transition vitreuse  $T_g$  vers -110 °C (**Michel F et al, 2005**). Le taux de cristallinité peut être évalué par une interpolation linéaire entre les masses volumiques extrêmes; cette méthode suppose l'homogénéité de nature des comonomères (oléfines) et donc l'absence de comonomères polaires. La zone de fusion est d'autant plus étalée que la cristallinité est faible et la répartition des masses molaires plus étendue. La cristallisation est retardée d'autant plus que la vitesse de refroidissement est élevée.

Le taux de cristallisation des polyéthylènes est étroitement dépendant de leur structure; il varie de 30% à 70% selon que la proportion des comonomères est élevée ou bien faible.

Les propriétés mécaniques des objets dépendent à la fois de la structure moléculaire et de la mise en forme. Sa résistance mécanique fléchit nettement dès 75 à 90 °C.

### c. Applications du Polyéthylène

Le polyéthylène est le polymère le plus fabriqué à l'échelle mondiale et tout individu est en contact avec ce polymère quotidiennement. Au départ, le PE était considéré comme un produit supplémentaire dans le monde des matériaux, bien qu'initialement, il s'était imposé comme isolant pour les câbles électriques. De nos jours, la force du polyéthylène réside dans

ses propriétés intrinsèques, dans son utilité largement reconnue et dans son vaste potentiel opérationnel.

Le polyéthylène peut être transformé tant en produits souples et flexibles qu'en produits résistants, durs et robustes. On le trouve dans des objets de toutes dimensions avec une conception simple ou compliquée. Entre autres, il peut aussi être transformé en objets de tous les jours, en emballage, en tuyaux et en jouets.

La consommation mondiale de polyéthylène connaît une croissance supérieure aux chiffres de la croissance économique moyenne. L'utilisation totale dans le monde était estimée à 62 millions de tonnes en 2001; ce qui résulte en une moyenne mondiale de 10 kg par personne.

### **I.2.2 Les thermodurcissables**

Les matériaux thermodurcissables sont aujourd'hui utilisés beaucoup plus pour leurs propriétés inégalées par les thermoplastiques comme leur tenue à haute température ou leurs propriétés d'isolation électrique.

Les thermodurcissables peuvent résister en continu aux hautes températures supérieures à 200°C, aux températures élevées pendant très peu de temps (supérieure à 300°C) sans modification de la résistance mécanique; de plus, ils ont des tenues d'isolation haute tension ou courant de surface incomparables en comparaison des thermoplastiques. Ils ont par ailleurs de très bonnes propriétés ignifuges et sont difficilement inflammables.

Les thermodurcissables les plus connus sont les polyuréthanes, les polyesters, les phénoplastes, les aminoplastes, les élastomères, les résines époxydes et phénoliques

Au départ, les thermodurcissables se présentent sous forme de poudres ou de résines qui subissent une transformation chimique au cours de leur chauffage, de leur refroidissement ou par l'action de durcisseurs.

### **I.2.3 Les élastomères ou caoutchouc**

L'élastomère est une matière macromoléculaire qui retourne rapidement et approximativement à sa forme et à ses dimensions initiales après cessation d'une contrainte faible ayant produit une déformation importante. Les élastomères sont des polymères à caractère amorphe ou cristallin, ils sont linéaires ou ramifiés transformés par vulcanisation en un réseau tridimensionnel. La vulcanisation a été découverte pour la première fois en 1840 par

## Chapitre I : Etat de l'art

---

Charles Goodyear sur le caoutchouc naturel et correspond au procédé de réticulation des élastomères. Parmi les élastomères les plus courants on rencontre le caoutchouc naturel ou synthétique, les silicones ou encore le latex.

Néanmoins, une nouvelle classe de matériaux élastiques, les élastomères thermoplastiques (TPE) apparue dans les années 60, permet de surmonter en partie les problèmes de mise en œuvre des élastomères.

D'après la norme ISO 1382 le caoutchouc est un élastomère qui est déjà ou qui peut être amené à un état tel qu'il soit essentiellement insoluble, bien que susceptible de gonfler dans un solvant porté à l'ébullition, tel que benzène, méthyléthylcétone et azéotrope éthanol-toluène. Un caoutchouc dans son état modifié ne peut être aisément remoulé par chauffage et pression modérés.

Les élastomères sont employés dans la fabrication des coussins, de certains isolants, des semelles de chaussures ou des pneus.

### **i. Elastomères thermoplastique TPE**

TPE est le nom générique de l'élastomère thermoplastique, appelé également caoutchouc thermoplastique. Les TPE sont le plus souvent des copolymères à blocs ou des mélanges d'homopolymères et/ou des copolymères dont la structure à l'état solide résulte de l'association d'au moins deux phases non miscibles. Tout d'abord une phase molle (dont la  $T_g$  est largement inférieure à la température ambiante) qui apporte l'élasticité et la flexibilité au matériau, puis une phase rigide qui se disperse dans la phase souple. La phase rigide doit avoir idéalement une  $T_g$  supérieure à la température ambiante mais dans certains cas une forte cristallinité permet d'assurer une rigidité suffisante pour compenser une  $T_g$  légèrement inférieure à la température ambiante (c'est le cas par exemple du polypropylène et du polyéthylène).

La morphologie des TPE a une grande importance sur ses propriétés thermomécaniques et l'élasticité est d'autant plus élevée que la phase rigide est bien dispersée. Toutefois, l'élasticité des TPE est inférieure à celle des élastomères conventionnels. En effet, l'élasticité des TPE n'est pas parfaite puisque le matériau ne revient pas totalement à ses dimensions initiales après déformation. Il reste toujours une déformation résiduelle plus ou moins importante, appelée déformation rémanente.

## Chapitre I : Etat de l'art

---

Les élastomères thermoplastiques sont en principe divisés en deux principaux groupes. Les copolymères blocs, jonction des phases molles et dures dans une macro molécule, constituent le premier groupe. Les mixtures élastomères (EPDM / PP) contenant un mélange homogène moléculaire des différentes phases molles et dures constituent l'autre groupe. Ces deux groupes principaux peuvent être divisés à l'intérieur d'eux-mêmes, en différentes classes de types selon les structures.

Comme copolymères blocs, on peut citer les polyamides, polyéther-esters, polystirols et polyuréthanes. Le groupe de mixtures élastomères présentent à l'intérieur de lui-même, différentes alliages élastomères-thermoplastes contenant une liaison en chaîne parallèle croisée ou non. Dans les élastomères thermoplastiques sans liaison croisée, le caoutchouc et thermoplaste se trouvent seulement en mélanges homogènes.

Les principaux avantages des élastomères thermoplastiques sont, entre autres, leur meilleure aptitude à la transformation (et un coût énergétique plus faible que celui des thermodurcissables) par les procédés thermoplastiques conventionnels comme le moulage par injection, l'extrusion, le thermoformage, le soufflage et autres. Les TPE sont également très faciles à teinter et à surmouler sur divers thermoplastiques, avec une bonne adhérence.

### **ii. Le copolymère d'éthylène/ propylène (EPR)**

Le copolymère éthylène-propylène, également appelé caoutchouc d'éthylène-propylène ou bien ethylene propylene rubber en anglais, est un caoutchouc synthétique qui résulte de la polymérisation de plusieurs types d'unités de monomères chimiquement ou structurellement différents. En fonction de la répartition de ces unités ou motifs tout le long de la chaîne polymère, différents types de copolymères peuvent être formés. Lorsque les unités sont statistiquement distribués, le copolymère résultant est appelé statistiques; dans le cas contraire, lorsque la séquence de distribution de l'unité est mathématiquement indéfinissable, le copolymère est appelé non spécifié (**Sperling L H, 1992**).

Ce caoutchouc synthétique est produit par copolymérisation d'éthylène (C<sub>2</sub>) et de propylène (C<sub>3</sub>), le plus souvent en combinaison avec d'autres composés chimiques. En plus des propriétés élastiques, les copolymères d'éthylène-propylène présentent une excellente résistance à l'électricité et à l'ozone et une capacité à être traités avec un certain nombre d'additifs.

## Chapitre I : Etat de l'art

---

Les copolymères d'éthylène-propylène EPR sont des matériaux très importants avec diverses propriétés et plusieurs applications pratiques dans la vie, ils entrent dans la fabrication des moteurs d'automobiles, le câblage électrique et la construction. Leurs propriétés peuvent couvrir toute la gamme des matériaux polymères, d'un élastomère thermoplastique souple à un autre dur, et cela en fonction de la composition des comonomères et leur distribution.

Par rapport aux homopolymères correspondants, les copolymères statistiques sont doux et ont un module de flexion inférieur et une importante résistance aux chocs.

### **I.3 Conclusion**

La matière plastique est une substance polymère. S'il existe une grande variété de plastiques, on peut les regrouper en trois catégories: les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères.

On constate l'emploi grandissant de pièces en matières plastiques à la place de pièces métalliques, souvent plus onéreuses, plus sensibles à la corrosion, plus lourdes et moins solides. Les polymères thermodurcissables sont souvent rigides et fragiles tandis que les polymères thermoplastiques et les élastomères montrent une résistance mécanique médiocre très affectée par la température.

Les propriétés des matériaux plastiques ne cessent de s'améliorer. L'iPP est l'un des thermoplastiques qui ont subi des modifications afin de mettre fin à leurs limites d'utilisation surtout à basse température.

# **CHAPITRE II : AMELIORATION ET PERFORMANCES DU POLYPROPYLENE**

### II.1 Introduction

Le polypropylène PP, qui est une polyoléfine, est thermoplastique. Il est fabriqué par polymérisation de propylène et constitué exclusivement de carbone et d'eau. La fabrication du propylène et sa transformation en polypropylène se font dans des usines de la chimie lourde. Le polypropylène commercial le plus courant est le polypropylène isotactique (iPP).

Le polypropylène isotactique est toujours le centre d'intérêt de tous les chercheurs, car il possède des propriétés intrinsèques intéressantes. Le polypropylène (**Rust N et al, 2006**) et ses composés (**Pessey D et al, 2007**) sont des matières rencontrées surtout dans la fabrication des accessoires de voitures (**Brandup J et al, 1996**), tel que les pare-chocs et les tableaux de bord. Néanmoins l'iPP présente des imperfections (**Britovsek, G J P et al, 1999**) à des températures relativement basses (**Tajvidi M et al, 2006**). Le polypropylène isotactique reste fragile à de telles températures et montre une insuffisante résistance aux chocs. De nombreuses stratégies ont été développées pour contribuer à l'amélioration de cette propriété. L'une d'entre elles consiste à améliorer le polypropylène isotactique en le mélangeant à d'autres polymères naturels ou synthétiques.

### II.2 Technique d'amélioration du polypropylène iPP

L'intérêt porté depuis ces trente dernières années aux mélanges de polymères provient du fait qu'ils constituent un moyen peu onéreux de réaliser de nouveaux matériaux offrant des propriétés intermédiaires et parfois même supérieures à celles de leurs constituants.

Les chercheurs ont tenté de remédier aux inconvénients du polypropylène à basse température sans cependant nuire d'une façon remarquable aux autres propriétés du polymère, en le mélangeant à d'autres polymères, notamment l'éthylène (**Lieberman R B et al, 1996**).

#### II.2.1 Les mélanges iPP avec d'autres polymères

Le développement des mélanges et alliages de polymères date des années 40 du siècle passé. Le terme alliage a été employé pour la première fois en 1942 à propos d'un mélange de polymères lorsque Dow Chemicals commercialise le Styralloy 22, constitué d'un mélange de polystyrène (PS) et de polybutadiène (BR) (**Seymour R B, 1982**). Depuis lors, les mélanges et alliages de polymères n'ont cessé de se développer jusqu'à représenter en 1987 près de 23% des polymères commercialisés (**Seymour R B, 1982**).

## Chapitre II : Amélioration et performance du polypropylène

---

### II.2.1.1 La distinction entre mélanges et alliages de polymères

Le principal intérêt de l'utilisation de mélanges ou alliages de polymère vient du fait que le mélange entre deux polymères ou plus en voie fondue permet de former un matériau avec des propriétés différentes de chacun des polymères pris séparément. L'objectif est même souvent de former un matériau dont les propriétés dépassent celles des polymères qui composent le mélange (**Strobl G R, 1996**).

Il existe une distinction entre les mélanges et les alliages de polymères. Les mélanges de polymère concernent les mélanges d'au moins deux polymère ou copolymères. A cet égard, on distingue les mélanges de polymères miscibles des mélanges de polymères non miscibles. En revanche, les alliages de polymères constituent une famille particulière de mélanges de polymères non miscibles. Ce sont en réalité des mélanges de polymères non miscible ayant une interface et/ ou une morphologie modifiée due à l'incorporation d'un agent comptabilisant (**Utracki L A, 1991**).

### II.2.1.2 Les mélanges PP/PE

Les mélanges polymériques à base de polyéthylène et de polypropylène, montrent une diminution rapide dans l'allongement à la rupture qui est attribuée au caractère biphasique de ces mélanges vus l'incompatibilité des deux homopolymères.

La présence d'une seconde phase, même si elle présente une morphologie sphérique similaire, produit un affaiblissement des liaisons intersphérulitique aboutissant à la rupture des mélanges sans aucun étirage à basse température. La contrainte augmente avec l'augmentation du polypropylène (**Kossentini K, 2004**).

Les mélanges du polyéthylène/ polypropylène présentent une bonne résistance au choc et une certaine dureté à basse température (**Kossentini K, 2004**).

### II.2.1.3 Les mélanges iPP/ Elastomères thermoplastiques

L'application de nombreux matériaux thermoplastiques est limitée par leurs ténacités et leurs résistances aux chocs (**Morero D, 1959**). Les polypropylènes PP ont des propriétés allant de matériaux durs pour le mobilier urbain à mous pour les couches de bébés en fonction de leurs masses molaires. La gamme accessible des poids moléculaires de polyoléfinés permet la confection des matériaux avec des propriétés polyoléfiniques prédéterminées par exemple la dureté, la ténacité, la rigidité ou la transparence (**Britovsek G J P et al, 1999**).



## Chapitre II : Amélioration et performance du polypropylène

---

Le polypropylène est largement utilisé dans les matériaux thermoplastiques pour ses excellentes performances mécaniques. Ce dernier est un polymère rigide mais fragile (Aulbach M et al, 1994. Horton A D, 1994). Cependant, l'inconvénient de sa fragilité à basse température limite son application (Swaminathan K et al, 2007). Et pour solution; le mélange mécanique dans un seul réacteur de certains types d'élastomères comme le caoutchouc du butyle (Van Gisbergen J G M et al, 1989), le copolymère d'éthylène et du propylène EPR (Karian HG, 2003. Yokoyama Y et al, 1998), le copolymère styrène-butadiène-styrène (SBS) (Choudhary V et al, 1991. Van Gisbergen J G M, et al, 1989), le caoutchouc butyle (Liao F S et al, 1994) et le caoutchouc éthylène-propylène-diène (EPDM) (Wang C et al, 2000. Van der Wal A et al, 1998) a été une solution qui a pu améliorer la résistance aux chocs (résilience/ ténacité) de l'iPP avec une perte acceptable de raideur et qui s'est montré efficace pour son rapport propriétés/ prix de production (Zhang Y Q et al, 2002. Fan Z Q, 2001). Parmi les caoutchoucs cités ci dessus, l'EPR et l'EPDM ont été considérés comme des modificateurs d'impact les plus efficaces.

Les mélanges de polypropylènes isotactique iPP et d'élastomère EPR sont très utilisés dans plusieurs domaines en particuliers la fabrication des accessoires d'automobiles.

### a. Les mélanges mécaniques binaires de l'iPP/EPR

Les mélanges de polypropylène et d'élastomère EPR sont parmi les premiers systèmes qui ont fait leur apparition sur le marché. Ils ont été depuis longtemps abusivement appelés copolymères, alors qu'ils sont en faite des mélanges de copolymères incompatibles et ayant une morphologie bi-phasique (Lohse D, 1986).

Il est bien connu que les iPP/EPR préparés par mélange à l'état fondu ou en solution forment un système non miscible, et que la séparation de phases se produit (Wook Lim S et al, 1999). La non-miscibilité de l'EPR et de l'iPP est à l'origine des propriétés finales du matériau.

Pour obtenir de bonnes propriétés mécaniques à partir d'un mélange de composants chimiquement incompatibles, tels que le système iPP/ élastomère thermoplastique EPR, il est nécessaire de créer une émulsion stable de nodules d'élastomères noyés dans la matrice iPP semi-cristalline et rigide. Cette condition indispensable implique la présence du composant minoritaire en quantité suffisante dans le mélange, ainsi que la formation d'interactions physiques et/ ou de liaisons chimiques assurant la continuité à l'interface entre les deux phases. De plus une bonne homogénéité et une granulométrie contrôlée et appropriée seront recherchées.

## Chapitre II : Amélioration et performance du polypropylène

---

Nomura et al. (Nomura T et al, 1975) ont étudié les mécanismes du durcissement du système PP/EPR. D'après leurs travaux, moins de 30% d'EPR dans le mélange, laisse la matrice PP trop majoritaire pour un rendu optimal des propriétés de résistances mécaniques (adoucissement, ductilité, résilience, absorption d'énergie). Ils proposent un minimum de 40% d'EPR afin d'obtenir une morphologie homogène et continue.

### ➤ Morphologie d'un élastomère introduit dans une matrice iPP

La morphologie du mélange composé d'un élastomère introduit mécaniquement dans une matrice iPP est la résultante de plusieurs facteurs. Parmi les plus influents, on trouve le comportement à l'écoulement lors de la transformation à l'état fondu, les propriétés interfaciales, les proportions volumiques dans le mélange de chaque composant et les conditions de mise en œuvre.

Dans la majorité des cas, la morphologie d'une pièce injectée à partir d'un mélange iPP/élastomère est évolutive depuis l'intérieur vers l'extérieur de la pièce; elle est dite de type core-shell. En effet, elle comprend à l'intérieur un cœur constitué de nodules sphériques de phase dispersée EPR noyés dans la matrice iPP et à l'extérieur une peau formée d'une couche de PP d'épaisseur comprise entre 15 et 20 $\mu$ m; entre les deux, on distingue une zone intermédiaire de structure proche de celle du cœur. La morphologie de l'ensemble est caractérisée par une concentration en nodules d'élastomère décroissante depuis le cœur vers l'extérieur et par une déformation elliptique de ces particules décroissante au fur et à mesure que l'on se rapproche du cœur.

Danesi et al (Danesi S et al, 1978) estiment que la phase dispersée que la phase dispersée est constituée par le composant quantitativement minoritaire. Selon que sa viscosité limite newtonienne à l'état fondu est inférieure ou supérieure à celle de matrice, la dispersion sera respectivement fine et homogène ou bien grossière.

Parallèlement, D'Orazio et al (D'Orazio L et al, 1993) ainsi que d'autres (Karger-Kocsis J et al, 1987) observent que la matrice d'un système binaire iPP/EPR est formée par le composant de faible viscosité.

### ➤ Morphologie de l'iPP en présence d'un élastomère

Certaines influences de l'EPR sur la morphologie du mélange final iPP/EPR sont largement admises, notamment son effet nucléant sur l'iPP favorisant ainsi la formation des cristallites.

## Chapitre II : Amélioration et performance du polypropylène

---

Beaucoup d'auteurs (**Jancar J et al, 1993**) observent en effet un accroissement du nombre de sphérolites, couplé à une diminution de leur taille quand le taux d'EPR s'élève. Pour des exemples chiffrés, le diamètre des sphérolites passe de 100 $\mu\text{m}$  à 40 $\mu\text{m}$  lorsqu'on introduit 10% d'EPR dans du iPP homopolymère. Jang et al (**Jang B et al, 1985**) constatent qu'en introduisant 15% d'EPDM, la taille des sphérolites est divisée par deux et passe de 50 $\mu\text{m}$  à 20 $\mu\text{m}$ . Ces observations visuelles sont couplées à des mesures micro-calorimétriques mettant en évidence une diminution de la température de fusion et une augmentation de la température de cristallisation du système

### **b. Les mélanges ternaires (iPP + élastomère + PE)**

Les mélanges ternaires sont issus d'un mélange mécanique, comme les systèmes binaires précédemment étudiés.

Un des intérêts de ces mélanges ternaires iPP/PEHD/EPR est qu'ils possèdent à la fois une bonne résistance au choc à froid (grâce à l'élastomère et au PEHD) et un module de rigidité correct (grâce au PEHD).

#### ➤ **Morphologies des systèmes tertiaires**

Des expériences ont montrés que le PP, le PEHD et l'EPR sont quasiment insolubles les uns par rapport aux autres à température ambiante et demeurent incompatibles à l'état fondu. Pourtant, Stehling et al (**Stehling F et al, 1981**) ont observé en microscopie électronique que l'EPR et le PEHD présentaient une certaine affinité l'un pour l'autre et tendaient à s'associer pour former une structure cœur-écorce avec pour écorce l'EPR et pour cœur le PEHD (**Sharma Y et al, 1982**).

L'EPR tend à envelopper le PEHD plutôt que l'inverse. Ceci peut être justifié par des considérations d'énergies interfaciales. En effet, pour qu'il y ait inclusion du PEHD, il faut que l'énergie interfaciale entre le PP et l'EPR soit inférieure à l'énergie interfaciale entre le PP et le PEHD, ce qui est démontré par les théories d'Halfand (**Halfand E et al, 1971**) et de Krause (**Krause S, 1972**).

Ainsi l'EPR ajouté à un système PP/PEHD se comporte non seulement comme une charge de renfort pour choc, mais joue également un rôle important d'agent comptabilisant en se positionnant à l'interface du PP et du PEHD (**Yang D et al, 1984**).

## Chapitre II : Amélioration et performance du polypropylène

---

Une morphologie cœur-écorce se développe quand on prépare des pré-mélanges PP-EPR et PEHD-PP avant de réaliser le mélange ternaire correspondant (**Stehling F et al, 1981**). Dans le cas où le pré-mélange est composé de PEHD-EPR, avec pour écorce l'EPR, celui-ci présente une morphologie de réseaux interpénétrés. Dès l'ajout du PP, les particules les plus grosses participeront à la sauvegarde de ce réseau tandis que les plus petites adopteront une structure cœur-écorce.

Cependant, cette solution présente l'inconvénient de nécessiter une étape onéreuse de malaxage (**Cahier de GFP, 1982**). C'est pourquoi les producteurs de PP ont cherché à mettre au point des copolymères dits séquencés PP-PE, le but étant d'incorporer des séquences de PE linéaires qui apportent, contrairement au PP, une bonne résistance au choc à froid grâce à sa transition vitreuse basse. Ces matériaux seront présentés dans la partie consacrée aux PP-chocs de synthèse.

### II.2.2 Les polypropylène-chocs de synthèse iPP/EPR ou hiPP

Il existe un autre moyen moins onéreux afin de modifier la fragilité de l'iPP, c'est de copolymériser le propylène avec de faible teneur d'une autre oléfine l'éthylène pour obtenir le polypropylène choc hiPP. Cette technique dite *in situ* s'est avérée être un moyen efficace et largement utilisé ses dernières années (**Moore, E P, 1996**).

Les iPP/EPR sont fabriqués par un procédé de polymérisation continue en plusieurs étapes. Ces produits sont une sorte de mélange en réacteur de polypropylène isotactique iPP et de copolymère d'éthylène-propylène (**Debling, J A et al, 2001**).

Le polypropylène choc de synthèse (hiPP) a été prouvé supérieur à celui des simples mélanges mécaniques par rapport à l'amélioration ses propriétés (**Simonazzi T et al, 1991. Cai H J et al, 1999**) et ses coûts de production (**Fan Z Q et al, 2001. Cui N N et al, 2006**).

### II.3 Production des particules hiPP

Le polypropylène choc, hiPP, est composé d'une particule d'homopolymère polypropylène isotactique iPP à l'intérieur duquel un caoutchouc d'éthylène propylène EPR est polymérisé à l'aide du catalyseur Ziegler-Natta. Le produit hiPP (Polypropylène choc) ou iPP/EPR (alliage polypropylène/ poly (éthylène-co-propylène) en-réacteur) ou bien ICP (les copolymères de

## Chapitre II : Amélioration et performance du polypropylène

---

polypropylène choc) est un matériau hétéro-phasique avec l'iPP comme phase continue et l'EPR comme phase dispersée (**Tian Z et al, 2011. Li Y et al, 2009**).

Ce matériau a été créé afin de mettre fin à la fragilité du polypropylène à basse température. Il a été trouvé une variété d'applications comme les pièces d'automobiles extrudés, les appareils ménagers et les meubles.

La production du hiPP est une polymérisation catalytique hétérogène qui se fait dans une série de réacteurs en continu dans un processus en deux étapes (**Bagheri H et al, 2011. Bagheri H et al, 2011**). La première étape est l'homopolymérisation de l'iPP réalisée en phase liquide ou bien en phase gazeuse tandis que la seconde étape est la copolymérisation des monomères éthylènes propylènes EP et qui se fait toujours en phase gazeuse pour éviter la dissolution de la partie amorphe du copolymère (**Choi K Y et al, 1985**). Le matériau résultant de ce mélange est constitué d'une matrice polypropylène dans laquelle des domaines de caoutchoucs sont distribués sous forme nodulaire (**Tian Z et al, 2012**) de petite taille (**Prentice P et al, 1984**). Ce caoutchouc est conçu pour combiner la rigidité du polypropylène semi cristalline, avec des propriétés d'absorption de l'EPR, ce qui améliore la résistance aux chocs du polypropylène.

Les performances de l'hiPP sont étroitement liées à la structure multiphasique de ce matériau (**Cecchin G et al, 2001. McKenna T F et al, 2003**). La structure de l'hiPP est complexe et sa morphologie est due à la phase hétérophasique (**De Goede E et al, 2010. Song S J et al, 2009**).

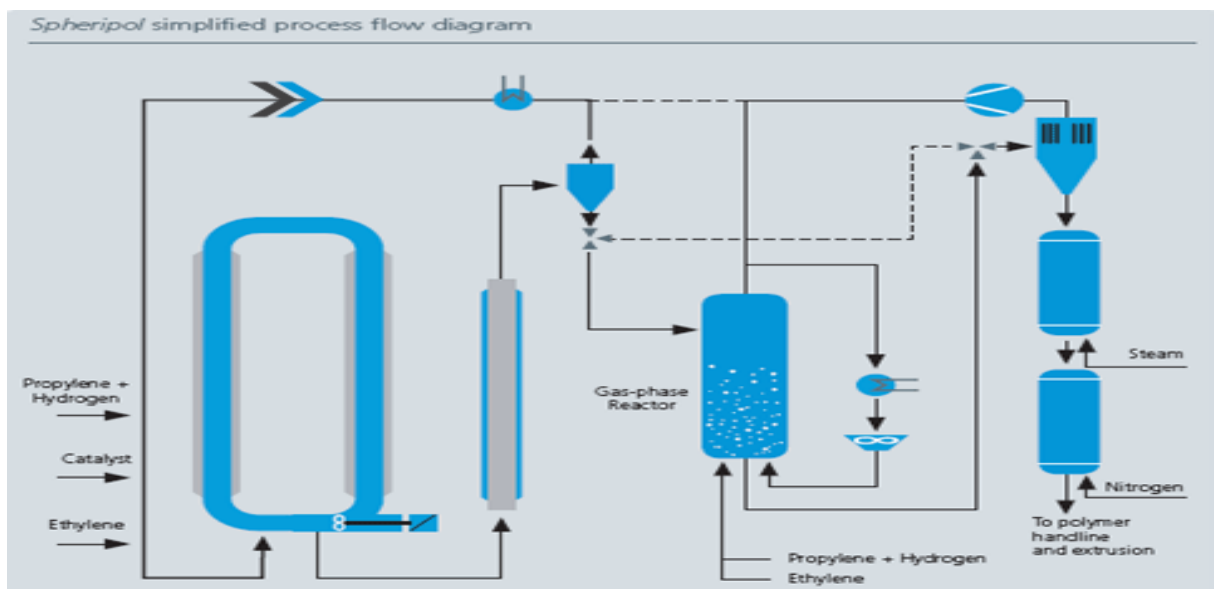
Il a été prouvé expérimentalement que dans les iPP/EPR, il y a au moins trois grands types de composants polymères: le polypropylène cristallin iPP, le copolymère aléatoire éthylène-propylène EPR et le copolymère d'éthylène-propylène segmentée (EPS) (**Zhang C H et al, 2010. Dong Q et al, 2008**). D'après (**Usami T et al, 2002. Cai H et al, 1999. Fan Z et al, 2001**), la phase hétérogène d'EPS contient, le copolymère semi cristallin d'EP, assez de caoutchouc non cristallin d'EP et peut aussi être riche en éthylène ou riche en propylène.

Les deux types de copolymères éthylène-propylène avec des microstructures distinctes (EPR et EPS) proviennent des différents groupes des centres actifs du catalyseur (**Kissin Y V et al, 2010**). Leurs fractions et leurs microstructures peuvent être contrôlé par la nature multicentrique des bases de Ti dans le catalyseur ZN mais aussi par le processus de polymérisation (**Tian Z et al, 2011**).

## Chapitre II : Amélioration et performance du polypropylène

Les caractéristiques du catalyseur Ziegler-Natta pour produire l'EPR dans l'étape de copolymérisation sont avantageux, parce que le copolymère segmenté dans ces matériaux agit comme agent de compatibilité entre la matrice iPP et la phase du copolymère éthylène-propylène EPR, et améliore ainsi de manière significative les propriétés mécaniques et physiques des produits (McKenna T F et al, 2010. Zhang C H et al, 2010).

Dans les années 1950, des efforts intensifs ont été consacrés aux études de la copolymérisation de l'éthylène/propylène par des catalyseurs hétérogènes à base de titane, y compris les systèmes  $TiCl_3/AlR_3$  supportés sur des Ti/Mg (Flisak Z et al, 2005. Seth M et al, 2004).



**Figure II. 1:** Processus spheripol pour la production du hiPP  
(Kittilsen P et al, 2001)

Les EPR synthétisés avec des catalyseurs homogènes comme les  $VOCl_3-Al_2Et_3Cl_3$ , et les copolymères produits avec des catalyseurs hétérogènes ont en commun une très large distribution de composition (Dong Q et al, 2006). Depuis les années 1990, les principaux progrès dans la production des alliages de PP en réacteur sont l'utilisation du catalyseur Ziegler-Natta de forme sphérique (Galli P et al, 2001. Cecchin G et al, 2001). Le produit de

## Chapitre II : Amélioration et performance du polypropylène

---

l'iPP/EPR synthétisé par le catalyseur sphérique est sous forme de granules sphériques réguliers et il présente de meilleures propriétés mécaniques par rapport au produit obtenu par le système utilisant le catalyseur classique. La dispersion uniforme du second polymère dans le produit iPP/EPR est la principale raison d'obtenir de meilleures propriétés pour les iPP/EPR sphériques. Le polymère formé dans la seconde étape (EPR) est limité aux petits pores des particules de polymère sphériques produits dans la première étape de polymérisation.

### II.3.1 Morphologie de la particule hiPP

Malgré de nombreuses études menées sur divers aspects de la morphologie de l'hiPP, de la microstructure et de la composition chimique, il est encore difficile de savoir comment la phase EPR évolue dans le deuxième réacteur et comment elle interagit avec la matrice iPP produite dans le premier réacteur, et quelle est son influence sur la morphologie globale des particules et les propriétés du produit.

Il existe plusieurs mécanismes proposés pour décrire la dispersion du composant de caoutchouc dans la matrice homo PP pendant la polymérisation (**Urdampilleta I et al, 2005. Zhou Y et al, 2009. Chen Y et al, 2006**). Deux études ont été menées afin de clarifier la façon dont le caoutchouc est distribué dans la particule à l'échelle macro (**Tong C et al, 2008. Bouzid D et al, 2005**) Ces deux études ont donné des résultats contradictoires, et généralement, il peut être prévu que la distribution du caoutchouc à l'échelle macro dans la particule est fonction à la fois des conditions de polymérisation dans le réacteur et de la morphologie de la matrice iPP.

Kakugo et al. (**Kakugo M et al, 1990. Kakugo M et al, 1989**) ont examiné l'évolution de la morphologie des iPP et des hiPP produits avec des catalyseurs de Ziegler-Natta au moyen de MEB et de MET. Ils ont proposé un modèle multi-grains, où à la fin de la polymérisation du propylène, chaque particule de polymère se compose de quelques globules (des particules secondaires de 1  $\mu\text{m}$ ), qui à leur tour se composent de quelques particules de polymère primaires (de 0.2 à 0.35 $\mu\text{m}$ ), contenant chacune une seule cristallite de catalyseur. Urdampilleta et al. (**Urdampilleta I et al, 2005**) ont trouvé que la particule iPP est formée par un petit nombre de sous-particules (mésoparticules), qui ont une taille moyenne beaucoup plus grande que celle observées par Kakugo et al.

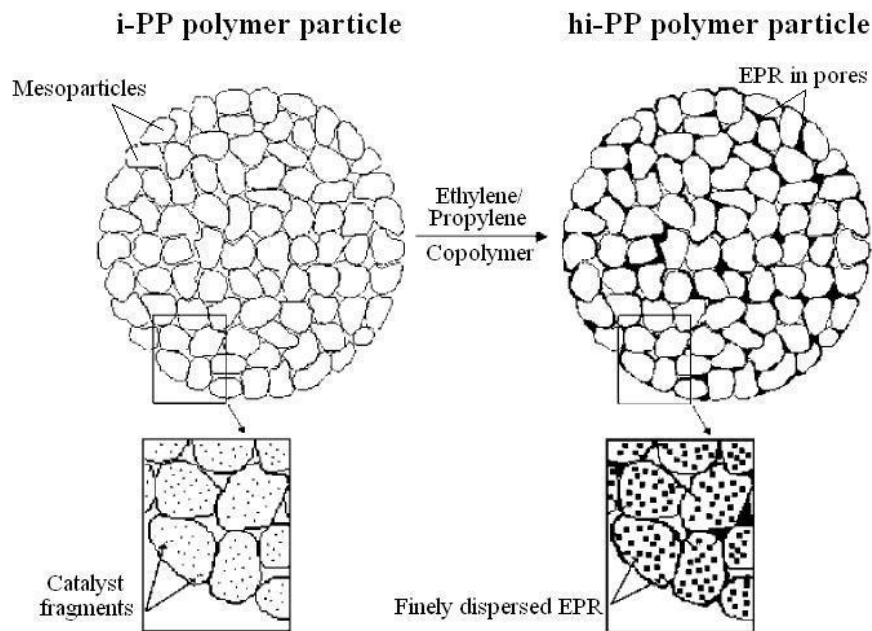
## Chapitre II : Amélioration et performance du polypropylène

---

D'après les travaux Kakugo et al cité ci dessus, le copolymère éthylène-propylène n'a pas été trouvé dans les particules primaires, mais se trouve plutôt au niveau des limites entre les particules; premièrement la migration s'effectue entre les particules secondaires et deuxièmement à la limite des particules primaires, formant une phase continue. L'hypothèse émise par cette étude, ainsi que les travaux effectués par Debling et Ray (**Debling J A et al, 2001**), et soutenue par McKenna et al. (**McKenna T F et al, 2003. Kittilsen P et al, 2001**) est que l'EPR se forme sur les sites actifs du catalyseur en dessous de la couche viscoélastique d'homopolymère de polypropylène PP des globules primaires; et comme le caoutchouc continue à croître, il va créer des contraintes dans la couche PP qui conduira à la formation de fissures. L'EPR va s'écouler à travers ces fissures dans les pores et sur la surface de la particule hiPP. L'EPR formé dans la seconde étape de la production de l'hiPP assure une particule hiPP contenant un réseau continu d'EPR.

Le mécanisme de l'évolution du polymère Polypropylène choc décrit par Debling et al (**Debling J A et al, 2001**) est différent de celui de Kakugo et al. Selon ce modèle, les particules de polypropylène sont formées par des mésoparticules de taille relativement petite (moins de 1 micromètre). Chaque mésoparticule est formée par des particules primaires de polymères contenant des cristallites de catalyseur. La particule hiPP contient donc des mésoparticules séparées par des macropores et des microparticules séparées par des micropores. Ceci est illustré dans la **Figure II. 2 (Urdampilleta I et al, 2005)**.





**Figure II. 2:** Représentation graphique de la façon dont l'iPP/EPR est formé  
(Urdampilleta I et al, 2005)

Ce modèle propose que L'EPR formé dans le second réacteur pendant la copolymérisation de l'EP est encapsulée dans les microparticules du polypropylène et s'écoule progressivement dans les petits micropores ensuite dans les plus grands macropores. Le modèle montre aussi que la morphologie résultante est fortement dépendante de la teneur en éthylène dans la phase du copolymère, où les copolymères amorphes ont tendance à former des phases séparées et regroupées dans certaines zones et les copolymères cristallins ont tendance à se comporter plus comme une phase d'homopolymère.

Contrairement aux modèles cités ci-dessus, Cecchin et al. (Cecchin G et al, 2001) ont proposé que l'EPR ne se forme pas en dessous de la surface du PP, mais ils utilisent plutôt un modèle qui combine les caractéristiques d'un double grain, similaire à celle décrite ci-dessus et un système d'écoulement de polymère. Supporté par l'observation des lamelles de polyéthylène sur les particules secondaires, ils ont proposé que les fragments catalytiques soient déplacés vers la surface des sous-particules où peut se produire la copolymérisation.

McKenna et al. (McKenna T F et al, 2003) ont étudié cette théorie plus profondément et ont constaté que la répartition du copolymère éthylène-propylène semble dépendre de la

## Chapitre II : Amélioration et performance du polypropylène

---

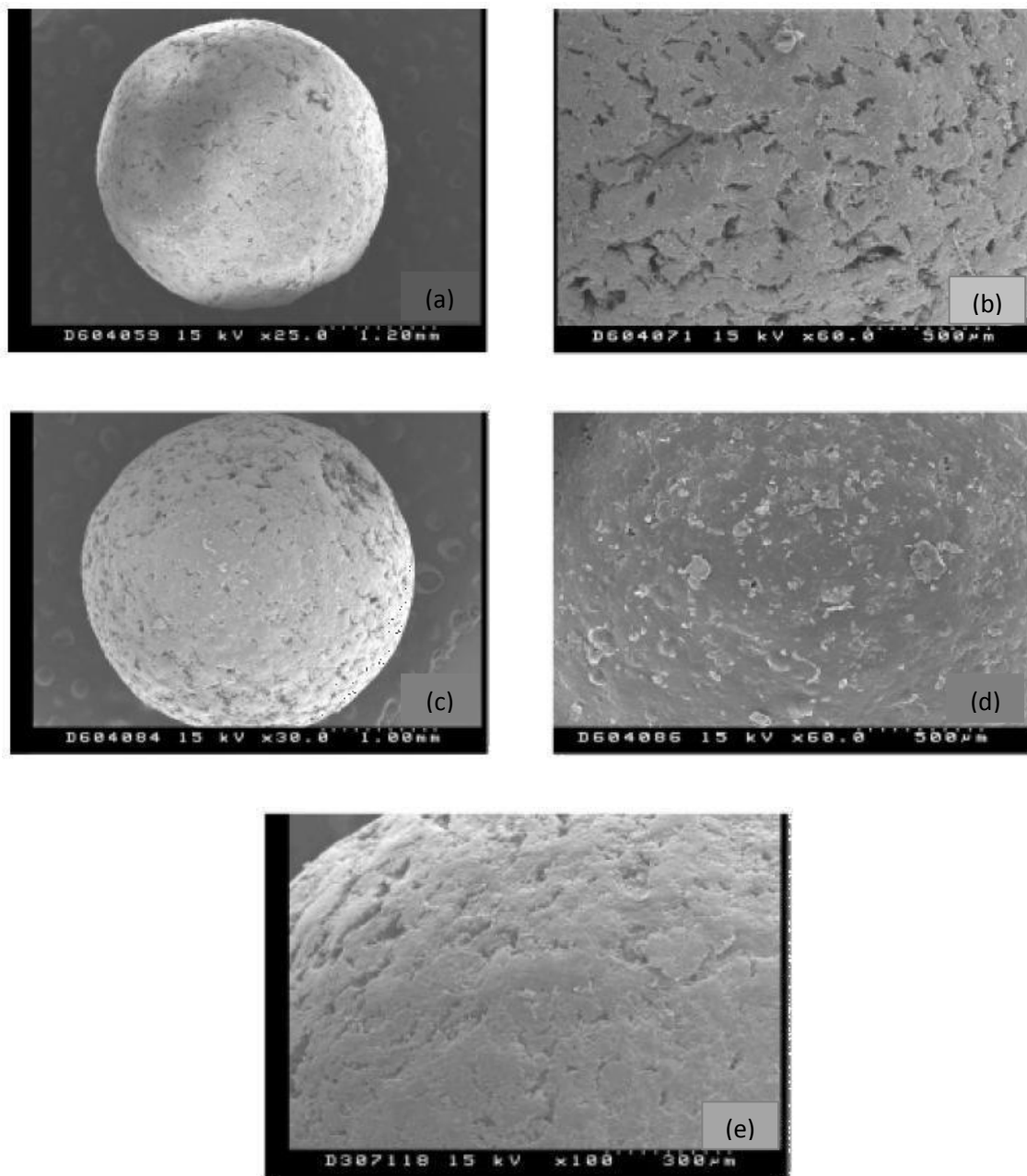
teneur globale en copolymère, et ne correspond pas exactement à la distribution des pores et que son retrait n'a pas modifié de manière significative la morphologie de l'iPP. Ils ont conclu que l'EPR se trouve principalement sur la surface des sous-particules et non pas à l'intérieur des particules.

Ils ont également proposé un modèle pour les différents mécanismes de la croissance de polymère en fonction de la taille des pores. Ce modèle représente le remplissage préférentiel des petits pores par rapport aux plus grands. C'est la raison pour laquelle un certain degré de porosité est maintenu quelle que soit la quantité de caoutchouc dans le polymère. Cette étude est toutefois limitée par l'échelle pour laquelle ces changements ont été étudiés; elle s'est concentrée principalement sur la microstructure ainsi que sur une certaine taille de pores bien définie.

Urdampilletta et al. (**Urdampilletta I et al, 2005**) a utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB) pour illustrer la différence entre les particules du polypropylène isotactique iPP dans le premier réacteur (homopolymérisation) et les particules de l'éthylène/polypropylène choc hiPP dans le deuxième réacteur (copolymérisation). Urdampilletta et al. ont comparé la morphologie d'un homopolymère d'iPP avec une hiPP contenant 24% EPR et ont trouvé que le copolymère ne se trouve pas seulement à la surface des sous-globules mais il est aussi finement répartie dans la matrice iPP ainsi que dans les pores entre les mésoparticules (agglomérats de particule secondaire), tandis qu'une certaine quantité d'EPR rompe la matrice iPP et s'écoule vers les macropores entre les mésoparticules. La polymérisation continue et tend à lisser la surface de particule iPP.

Les images de la **Figure II. 3** (a-e), montrent clairement la différence entre une la surface externe des particules hiPP avec la particule mère iPP. Ils constaté que les particules sont de forme sphérique, que la forme initiale de la particule homopolymère iPP (sans doute la forme du catalyseur) a été maintenue pendant l'étape de copolymérisation. Toutefois, la texture de leurs surfaces est différentes. La surface des particules hiPP devient plus lisse lors de la copolymérisation.

La **Figure II. 3** (a) et (b) montrent une surface rugueuse tandis que la **Figure II. 3** (c) et (d) montrent une surface beaucoup plus lisse. Cela est dû au fait que l'EPR remplit les fissures. La **Figure II. 3** (e) montre le résultat de la surface de l'hiPP lorsque la phase EPR est extraite avec du n-hexane, la particule hiPP prend un aspect semblable à la **Figure II. 3** (a) et (b).



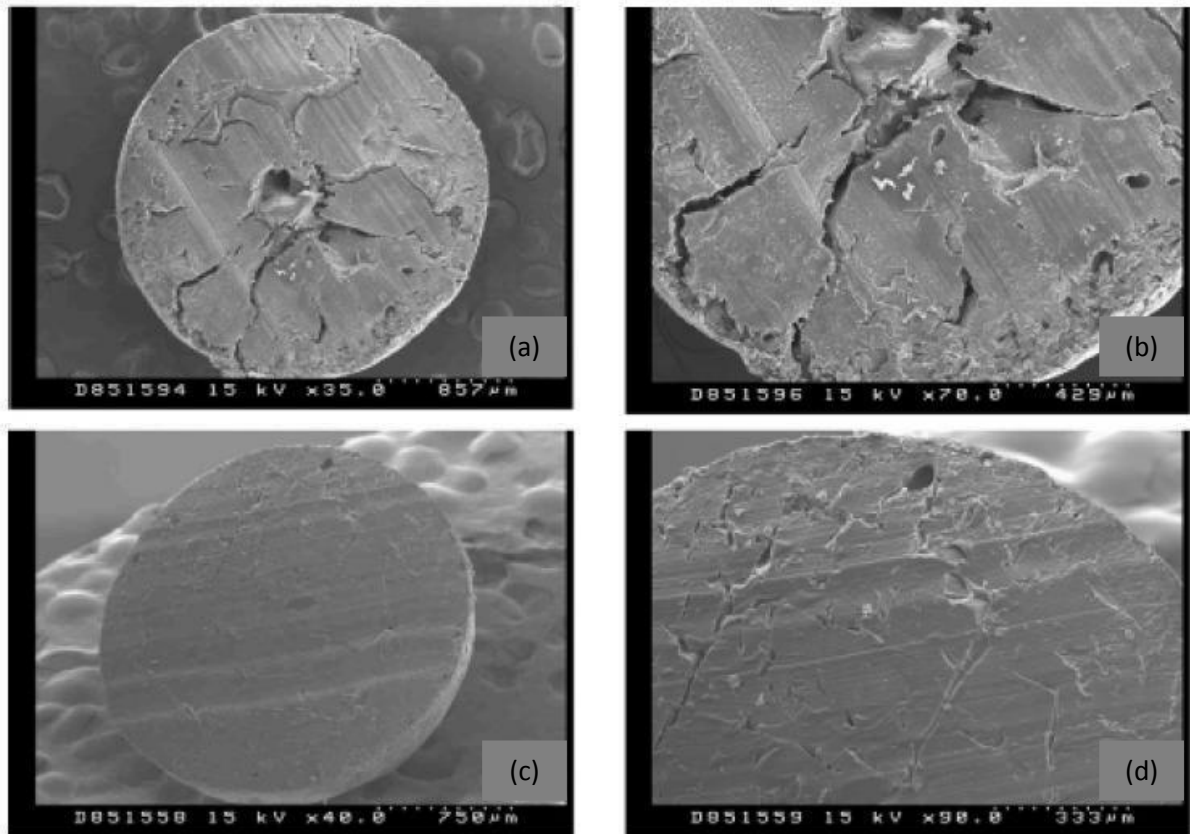
Particules hiPP après extraction avec de l'hexane comme solvant

**Figure II. 3:** Images MEB montrant la différence de surface entre iPP (a et b), hiPP (c et d), et (e) après extraction. (Urdampilleta I et al, 2005)

Les images par MEB d'une coupe transversale d'une particule d'iPP et d'une particule d'hiPP dans la **Figure II. 4** (a- d) montrent que les pores et le remplissage subséquent de ces derniers n'est pas limité à la surface de la particule hiPP, mais s'étend en fait dans toute la

## Chapitre II : Amélioration et performance du polypropylène

particule. On peut voir aussi que les particules d'iPP présentent de larges pores, alors que les particules de hiPP ne présentent pas de pores apparents. Les résultats de la figure II. 4 montrent que le copolymère éthylène-propylène EPR remplit les pores des particules iPP. (Urdampilleta I et al, 2005).



**Figure II. 4:** Images MEB de la coupe transversale de la particule de polypropylène isotactique (iPP) en (a) et (b) et de la particule éthylène propylène choc (hiPP) en (c) et (d) (Urdampilleta I et al, 2005)

D'autre part Urdampilleta et al (Urdampilleta I et al, 2005) on constaté qu'une structure poreuse similaire à celle de l'iPP est apparue dans l'hiPP lorsque l'élastomère a été dissous avec de l'hexane bouillant. Cela indique fortement que l'élastomère EPR produit dans le second réacteur remplit les pores des particules de l'iPP. Mais il n'est pas clair si le caoutchouc est produit sur la surface des pores de la particule ou dans la matrice iPP et ensuite s'écoule dans les pores.

## Chapitre II : Amélioration et performance du polypropylène

---

Il est clair que chacune de ces études fournisse des informations utiles, mais assez limitées pour un système si complexe. La plupart des études ont utilisé des polymères obtenus par une polymérisation au laboratoire dans des autoclaves (**Debling J A et al, 2001. Cecchin G et al, 2001. McKenna T F et al, 2003**) en utilisant des conditions de polymérisation très différentes de ce qui se fait à l'échelle industrielle. Un nombre réduit d'études a utilisé des produits commerciaux (**Chen Y et al, 2007**) et a porté principalement sur les différences entre l'homopolymère et le produit final hiPP, conduisant à une comparaison avant-après, mais aucune information sur le développement qui se produit entre ces états.

### II.3.2 Modélisation des particules hiPP pour une polymérisation catalytique supportée

Au cours des trois dernières décennies, une énorme quantité d'efforts et d'études ont été dirigés vers la modélisation et la compréhension des phénomènes physiques et chimiques qui ont lieu simultanément pendant le processus de polymérisation des oléfines dans les systèmes catalytiques supportés au niveau de la particule (**McKenna T F et al, 2001**).

En bref, les modèles de particule proposés et développés peuvent être classés en deux grandes catégories: les modèles de la morphologie des particules et les modèles de la performance des particules.

L'objectif principal des modèles morphologiques (**Di Martino A et al, 2007. Horácková B et al, 2007. Grof Z et al, 2005. Merquior D M et al, 2005**) est d'être en mesure de décrire l'évolution de la morphologie des particules au cours de la polymérisation en commençant par l'étape de fragmentation, d'être en mesure aussi de prédire la morphologie finale des particules de polymère et cela dans des conditions bien définies de production en utilisant un type spécifique du système catalytique.

Les modèles de performances (**Seda L et al, 2008. Bobak M et al, 2008**) visent principalement à simuler un processus spécifique qui a lieu dans une particule de polymère avec une morphologie bien définie. Ce processus peut être la diffusion du monomère dans la particule croissante pendant la polymérisation, le dégazage du monomère de la particule polymère après la polymérisation, ou simplement la sorption du monomère de la phase gazeuse dans la particule polymère dans des conditions non réactives. Le modèle peut nous fournir des résultats sur le taux de polymérisation, la distribution de poids moléculaire.....

## Chapitre II : Amélioration et performance du polypropylène

---

Le Modèle Flux du Polymère (PFM) et le Modèle Multi Grain (MGM) peuvent être considérés comme les modèles de performance des particules les plus souvent prises en compte. Dans le modèle PFM (**Kanellopoulos V et al, 2004**) développé par Singh et Merrill (**Singh D et al, 1971**), Schmeal et Street (**Schmeal W R et al 1971**) et par Galvan et Tirrell (**Galvan R et al, 1986**), la particule de polymère en croissance est traitée comme une pseudo-homogène continuum à travers lequel les sites actifs de polymérisation sont dispersés de façon homogène. En supposant que la diffusion contrôle la réaction de polymérisation à l'intérieur de la particule, le modèle PFM est capable de prédire le gradient de concentration de monomère réactif à l'intérieur de la particule en croissance à chaque instant au cours de la polymérisation. Même s'il y a assez de données expérimentales montrant que le modèle PFM ne décrit pas la morphologie réelle de la plupart des particules de polymère produites avec des catalyseurs supportés de Ziegler-Natta et de Phillips, sa simplicité en fait de lui un choix adéquat pour plusieurs applications de modélisation.

Le modèle MGM (**Hutchinson R A et al, 1992**) donne une description plus détaillée des phénomènes qui ont lieu pendant la polymérisation avec des catalyseurs supportés de Ziegler-Natta et de Phillips. Dans le MGM, il ya deux niveaux de résistance de transport à considérer: (i) à travers les pores des macro-grains, et (ii) à travers les couches de polymère autour des micro-grains.

Le PFM est donc une version simplifiée de la MGM, où il est supposé que les limitations de transport sont négligeables au niveau du micro-grain, et par conséquent le macro-grain est traité comme milieu pseudo homogène.

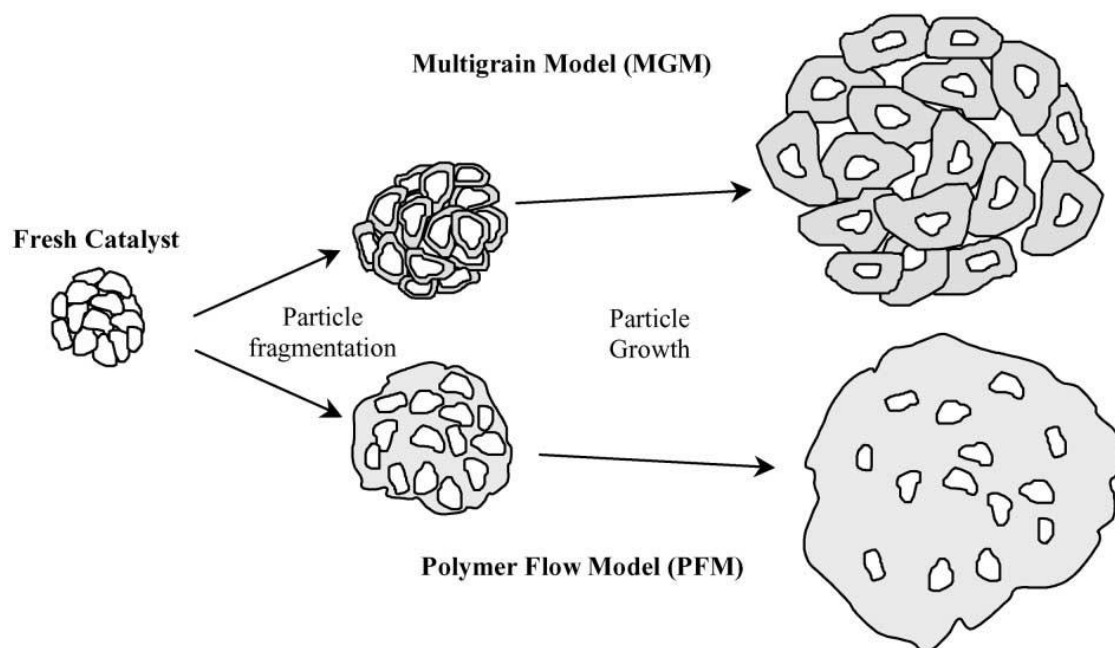
Yermakov et al (**Yermakov Y I et al, 1970**), Crabtree et al (**Crabtree J R et al, 1973**) et Nagel et al (**Agel E J et al, 1980**) ont proposé les premières versions du modèle de multigrain MGM, où ils ont supposé deux niveaux de chaleur et de masse. Comme le montre la **Figure II. 5**. La croissance de la particule (catalyseur/polymère) nommé macro-particule ou particule secondaire est supposée être formée par une agglomération de microparticules ou de particules primaires. Chaque microparticule est constituée de fragment de la particule de catalyseur d'origine avec l'ensemble des sites actifs sur sa surface externe, entouré des chaînes de polymères. Le monomère se diffuse à travers les pores de la macro-particule, s'adsorbe sur la couche de polymère entourant les fragments de catalyseur dans les

## Chapitre II : Amélioration et performance du polypropylène

microparticules et se diffuse à travers cette couche pour arriver aux sites actifs situés sur la surface des fragments, éventuellement où la polymérisation a lieu.

L'accumulation de polymère autour des micro-grains amène le support à fragmenter, et à se transformer d'une matrice continue de support (encore poreuse) à une matrice continue de polymère avec des fragments de catalyseur dispersés dedans. Comme le monomère continue à diffuser et à s'absorber, la particule continue à croître et les chaînes de polymère nouvellement formées poussent la couche de polymère préalablement formée, ce qui augmente le rayon des microparticules et par conséquent la taille de la macro-particule. Sur la base du phénomène de réplication, il est dit qu'un micro-grain de catalyseur produit un micro-grain dans la particule de polymère.

Les modèles PFM et MGM sont schématiquement représentés sur la **Figure II. 5**.



**Figure II. 5:** Représentation schématique des modèles de la PFM et MGM.

(Christine Martinet al, 2002)

L'étude de la microscopie par électron faite par Hock (**Hock C W, 1966**), Buls et Higgins (**Buls V W et al, 1970**), Kakugo et al (**Kakugo M et al, 1989**), McKenna et Schweich

## Chapitre II : Amélioration et performance du polypropylène

---

(McKenna T F et al, 1992), et Noristi et al (Noristi L et al, 1994) confirme la formation de structures primaires et secondaires dans les polymérisations avec le catalyseur Ziegler-Natta.

Le modèle MGM est certainement le modèle le plus étudié pour la polymérisation des oléfines avec le catalyseur ZN. Il est utilisé pour prédire les résistances du transfert de masse et de chaleur pour l'homo et la copolymérisation de l'éthylène, du propylène et d'autres oléfines, dans la phase liquide ou gazeuse.

### II.4 Propriétés mécaniques du matériau

Les PP/EPR préparés *in-situ* ont une grande valeur commerciale en raison de leurs hautes propriétés de rigidité et de leurs résistance aux chocs. Celles-ci sont obtenues en combinant la rigidité du polypropylène isotactique semi-cristallin iPP avec la ductilité de caoutchouc d'éthylène-propylène.

Une très grande diversité caractérise le comportement des polymères. En effet, pour des conditions d'utilisation identiques, il est possible de trouver des polymères raides, fragiles et ductiles ou souples. De ce fait, il existe plusieurs types de comportements comme par exemple la viscoélasticité, la viscoplasticité, l'élasto-visco-plasticité, l'hyper-élasticité..... De plus, les conditions d'utilisation ou de modification d'une ou plusieurs des caractéristiques d'un polymère peuvent changer sa réponse. Cependant, cela ne signifie pas que le comportement d'un polymère est incontrôlé mais que les paramètres et les procès de fabrication envisageables sont concomitants et interviennent sur les caractéristiques du produit obtenu.

Les propriétés mécaniques des mélanges de polymères préparés *in situ* tels que la résistance aux chocs, la résistance à la traction, le module de Young, la résistance à l'allongement et les propriétés d'étirement limites doivent être optimisés.

#### II.4.1 Contrainte et déformation

##### II.4.1.1 Contrainte

Le terme stress, signifie contrainte en anglais. De façon générale, une contrainte est une restriction de quelque ordre. Une contrainte est un effort par unité de surface qui s'exerce dans le matériau, on pourra parler de densité de force par unité de surface. Elle dépend de la



## Chapitre II : Amélioration et performance du polypropylène

---

valeur de la sollicitation et de la surface du solide. Dans la mécanique, pour des petites déformations, la contrainte normale  $\sigma$  est proportionnelle à l'allongement relatif  $\varepsilon$  par la constante du module de Young E.

### II.4.1.2 Déformation

#### II.4.1.2.1 Définition

La déformation mécanique est la compagne de la déformation physique, elle définit le changement de forme d'un corps quand les forces appliquées sur celui-ci ou générées à l'intérieur lui font atteindre un nouvel état d'équilibre.

La déformation est quantifiée par l'allongement relatif  $\varepsilon$ , encore appelée déformation

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0}$$

#### II.4.1.2.2 Types de déformation

On peut distinguer deux types de déformations : la déformation élastique, qui est réversible et la déformation plastique qui ne l'est pas.

##### a) *Déformation élastique*

La déformation élastique est une déformation réversible, c'est-à-dire lorsque l'on supprime les sollicitations le milieu retourne à son état initial. L'élasticité linéaire concerne les petites déformations proportionnelles à la sollicitation. Dans cette gamme de déformation, l'allongement est proportionnel à la force dans le cas d'un étirement, et l'angle est proportionnel au couple dans le cas d'une torsion. Aux plus grandes déformations, l'élasticité devient non linéaire pour certains matériaux. Pour d'autres, la fracture intervient. La déformation élastique intervient pour les faibles sollicitations. Si l'on augmente les sollicitations, on change le mode de déformation.

##### b) *Déformation plastique*

La déformation plastique est une déformation irréversible d'une pièce; elle se produit par un réarrangement de la position des atomes. Lorsque l'on sollicite une pièce, un objet, on le tire, on le comprime, on le tord..., celui-ci commence par se déformer de manière réversible, c'est la déformation élastique, c'est-à-dire que ses dimensions changent, mais il reprend sa forme initiale lorsque la sollicitation s'arrête.

À l'échelle microscopique, la déformation plastique s'apprécie au travers de la déformation des grains métallurgiques. Elle-même induite, au plan cristallographique par des cisaillements importants de plans cristallins. Notons que tous les matériaux cristallins ne présentent pas cette propriété spécifique qui permet en particulier d'accommoder les sollicitations mécaniques imposées sans que le matériau ne subisse de rupture rédhibitoire. Typiquement, les matériaux cristallins capables de se déformer plastiquement sont ceux, métaux et alliages métalliques, contenant en leur sein des dislocations.

Certains matériaux, dits fragiles, cassent dans ce mode de déformation si la sollicitation est trop forte.

### II.4.2 Classification du comportement mécanique des matériaux

Le comportement mécanique d'un matériau à l'état solide peut présenter différents types de composantes. La plus connue est l'élasticité. Elle se manifeste pour la plupart des matériaux en petites déformations – typiquement moins de 1‰ pour les matériaux rigides tels que les aciers, céramiques et moins de 1% pour les matériaux plus souples tels que le bois et les matières plastiques. Dès que l'on soumet un matériau à de plus grandes déformations, son comportement mécanique peut présenter de la plasticité et/ou de l'endommagement (inélasticité). L'éventuelle viscosité du matériau peut en revanche se manifester dès les petites déformations. Cette composante du comportement est responsable de la relaxation et de l'élasticité recouvrée (anélasticité). Dès que l'on sort du cadre de l'élasticité linéaire on parle de " non linéarité du comportement mécanique ". On peut ainsi traiter de viscoélasticité, viscoplasticité, visco-élastoplasticité, plasticité avec endommagement, élasticité non linéaire.

- a) Elasticité** : C'est le comportement réversible du matériau sans dissipation d'énergie. L'énergie fournie pour déformer le matériau est totalement restituée au déchargement. On peut considérer une relation contrainte - déformation linéaire aux petites déformations. Pour les caoutchoucs et les élastomères le comportement élastique peut être non linéaire aux grandes déformations.
  
- b) Plasticité** : C'est le comportement irréversible du matériau avec dissipation d'énergie mécanique. Il ne dépend pas de la vitesse de sollicitation ou de sa durée d'application. Il y a une déformation résiduelle lorsque la sollicitation mécanique est supprimée.

- c) Viscosité** : C'est le comportement de type fluide du matériau avec dissipation d'énergie mécanique. L'application d'une contrainte induit une vitesse de déformation et réciproquement. En d'autres termes, si la déformation imposée ne varie plus au cours du temps, toute contrainte tend à disparaître, avec déformation irréversible.
- d) Viscoélasticité** : C'est le comportement réversible du matériau avec dissipation d'énergie mécanique dépendant de la vitesse de sollicitation ou de sa durée d'application. Il n'y a pas de déformation résiduelle lorsque la sollicitation mécanique est supprimée.
- e) Viscoplasticité** : C'est le comportement irréversible du matériau avec dissipation d'énergie mécanique dépendant de la vitesse de sollicitation ou de sa durée d'application. Il y a une déformation résiduelle lorsque la sollicitation mécanique est supprimée. Cette déformation résiduelle dépend de l'histoire du chargement.
- f) Endommagement** : la sollicitation mécanique engendre une variation des modules d'élasticité, voire de l'anisotropie. C'est typiquement une des composantes du comportement mécanique du béton hydraulique en compression.

En général la caractérisation mécanique est réalisée par des essais mécaniques simples sur des éprouvettes normalisées et des sollicitations particulières telles que la traction uni-axiale d'un barreau long, la torsion ou la mise sous pression interne d'un tube mince, le test Charpy.... Les propriétés mécaniques mesurées en traction sont: le module élastique, la contrainte maximale ainsi que l'allongement à la rupture. Il est évident que ces propriétés sont intimement liées à la structure chimique du mélange des polymères (**Whittingham M S et al, 1982**).

### II.4.3 Caractérisation mécanique en traction à la rupture

#### II.4.3.1 Principe

Parmi tous les essais mécaniques, l'essai de traction est certainement l'essai le plus fondamental et le plus fréquemment utilisé pour déterminer la capacité d'un matériau à

## Chapitre II : Amélioration et performance du polypropylène

---

résister aux contraintes extérieures, et à partir de quelle charge il y a risque de rupture. Il sert à déterminer les principales caractéristiques mécaniques telles que le module d'élasticité, le coefficient de Poisson, la limite d'élasticité, l'allongement ( $\sigma_R$ ) à la rupture, la contrainte à la rupture ( $\epsilon_R$ ), le coefficient de striction, etc (**François D, 2005. Degallaix S et al, 2007**). Son exécution est facile et les résultats obtenus servent à dimensionner toutes sortes des pièces allant d'un pignon microscopique jusqu'à la structure métallique d'un grand hall. Dans la recherche on l'applique pour la caractérisation de nouveaux matériaux et dans l'industrie pour les contrôles périodiques servant à surveiller la qualité des alliages, des polymères et des céramiques. Ce test consiste à soumettre un échantillon de section constante à une contrainte unidirectionnelle de vitesse constante et à mesurer l'allongement  $\Delta l$  résultant jusqu'à la rupture du matériau (**François D, 2005**).

### II.4.3.2 Appareillage

Une machine de traction est constituée d'un bâti portant une traverse mobile. L'éprouvette de traction, visée ou enserrée entre des mors, selon sa géométrie, est amarrée à sa partie inférieure à la base de la machine et à sa partie supérieure à la traverse mobile, dans le cas d'une machine mécanique, ou au vérin de traction, dans le cas d'une machine hydraulique. Le déplacement de la traverse vers le haut réalise la traction. Une machine de traction comporte une cellule de charge, qui permet de mesurer l'effort appliqué à l'éprouvette et le déplacement de l'éprouvette peut être suivi de diverses façons.

Les dispositifs expérimentaux sont généralement asservis et peuvent être pilotés à vitesse de montée en charge, à charge constante, à vitesse de déformation constante, etc... selon ce qui peut être proposé par le système de pilotage (**Marc Bery, 2006-2007**).

#### ❖ Les éprouvettes de traction uni-axial

L'éprouvette de traction est généralement obtenue par usinage d'un prélèvement d'un produit ou d'une ébauche moulée. L'essai de traction est exécuté soit sur des barres de section constante (profilés barres, fils..), soit sur des éprouvettes cylindriques ou prismatiques prolongées de part et d'autre par des têtes d'attache de forme appropriée pour la fixation. Afin de garantir des résultats obtenus sous contrainte uni-axiale, toutes les déterminations faites au cours de l'essai ne portent que sur une partie de la longueur de l'éprouvette. Afin d'éviter toute influence de la force pinçante des mors, elles doivent être suffisamment loin des points

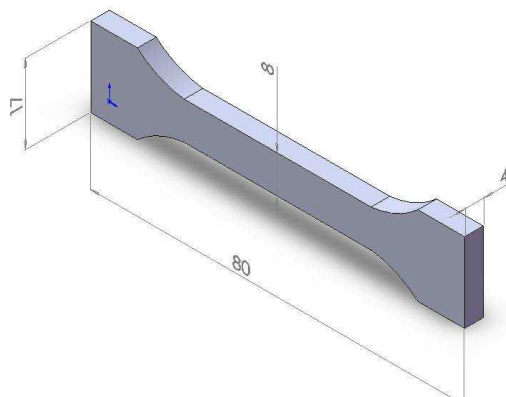
## Chapitre II : Amélioration et performance du polypropylène

d'amarrage. Les têtes ont une section supérieure à celle de la partie cylindrique de façon qu'elles ne subissent aucune déformation plastique et qu'elles ne cassent pas en premier. Comme la limite d'écoulement plastique dépend aussi des contraintes latérales, on doit essayer d'éviter toute influence de la force pinçante des mors. Ceci n'est pas un détail que l'on doit respecter seulement lorsqu'on effectue l'essai de traction. Dans la pratique, on doit garder à l'esprit que la limite d'écoulement plastique déterminée dans un essai de traction ne tient compte que d'un état de contrainte uni-axiale. L'éprouvette fixée par ses têtes, entre deux mordaches, est soumise à un effort de traction suivant son axe. Une longueur de base  $L$  est définie par la distance séparant les deux repères que constituent les points d'attache de l'extensomètre. Les repères sont à tracer très finement, afin qu'ils ne puissent pas constituer des amorces de rupture.

En augmentant l'effort de façon continue, il y a d'abord l'allongement élastique uniforme et puis, au-delà de la limite d'écoulement plastique (= limite d'élasticité), l'allongement plastique qui s'y ajoute. Au début, la déformation plastique est encore uniforme mais vers la fin lorsque la rupture approche, il y a apparition d'une striction (déformation non uniforme) et rupture.

Au-delà de la limite élastique, la courbe de traction est une force, fonction de l'allongement qui ne dépend pas seulement de la déformation, mais aussi des dimensions géométriques de l'éprouvette.

Lorsque la déformation commence à se localiser et ne se produit qu'à l'endroit de la striction, il importe par quelle longueur  $L$  (longueur de mesure initiale) on divise l'allongement  $\Delta L$  pour obtenir la déformation moyenne. Afin de pouvoir comparer deux allongements à la rupture, on doit donc se baser sur des règles de similitude. L'éprouvette de traction utilisée est de la forme suivante (**Figure II. 6**) :



**Figure II. 6:** Éprouvette de traction

## Chapitre II : Amélioration et performance du polypropylène

---

L'éprouvette comprend une section constante  $S_0$  et la longueur initiale de la section avant étirement est  $L_0$ . Les extrémités de l'éprouvette ont une section supérieure à  $S_0$ , ce qui permet de les fixer à la machine. Une contrainte est imposée à l'éprouvette et la déformation correspondante est enregistrée, toutes deux sont calculées à partir des équations suivantes :

$$\text{La contrainte : } \sigma \text{ (Pa)} = \frac{F \text{ (N)}}{S_0 \text{ (m}^2\text{)}}$$

$$\text{La déformation : } \varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0}$$

$$\text{Le module de Young : } E \text{ (MPa)} = \frac{\Delta \sigma}{\Delta \varepsilon}$$

L'allure de la courbe force-allongement permet également de définir le comportement du matériau qui peut être : fragile, ductile avec seuil d'écoulement, ductile sans seuil d'écoulement ou caoutchoutique (**Krawczak P, 1999**).

$E$  : pente de la courbe contrainte/élongation en Pascal,

$F$  = charge maximale appliquée en Newton,

$S_0$  = section étirée de l'éprouvette en  $m^2$ ,

$\Delta L$  = allongement de l'éprouvette en mètre,

$L_0$  = longueur de l'éprouvette en mètre.

### II.4.3.3 Module d'élasticité (Module de Young)

Le module de Young ou module d'élasticité longitudinal est un rapport entre la contrainte de traction appliquée à un matériau, et la déformation qui en résulte. Le module de Young est la contrainte mécanique qui engendrerait un allongement de 100% de la longueur initiale d'un matériau. Il ne faut pas confondre élasticité et rigidité puisque la rigidité d'une poutre dépend de son module de Young mais aussi du moment d'inertie de sa section (**LUC LE GOËR J**).

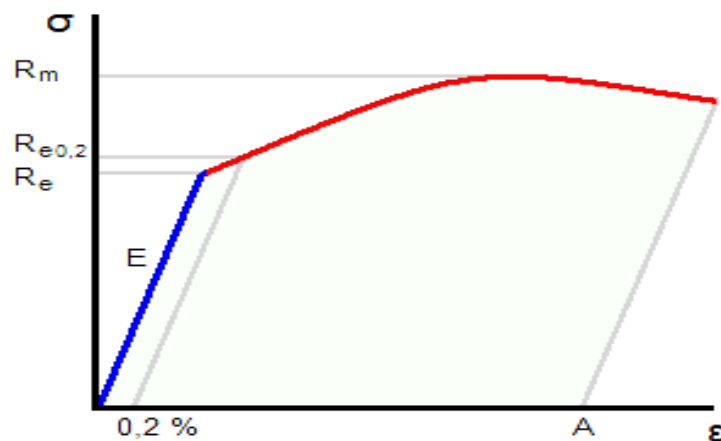
Le module de Young est défini comme la pente de la partie droite partant de l'origine du diagramme. Sa détermination par un essai de traction nécessite impérativement un extensomètre de bonne précision car la rigidité finie, même de la machine la plus robuste, est susceptible de modifier cette pente. Lorsque l'éprouvette n'est pas proprement alignée, la première partie de la courbe est arrondie. Dans la pratique il n'est d'ailleurs pas facile de

## Chapitre II : Amélioration et performance du polypropylène

commencer les mesures exactement à la force 0, car la fixation rigide d'une éprouvette qui résiste à plusieurs tonnes ne va pas sans effort.

### ❖ La limite d'élasticité

Expérimentalement, on a défini pour chaque matériau une contrainte limite admissible au-delà de laquelle la pièce subit des détériorations de ses caractéristiques mécaniques, dimensionnelles, voire une rupture. Donc il faut vérifier que les contraintes engendrées par les sollicitations extérieures ne dépassent pas la contrainte limite admissible par le matériau. Le calcul des contraintes sert à évaluer la tension dans la matière.



**Figure II. 7:** La courbe contrainte-déformation

La limite d'élasticité est la contrainte à partir de laquelle un matériau commence à se déformer de manière irréversible. C'est la zone en rouge sur le graphique dans la **Figure II. 7 (Broeberg K B, 1968)**. Les déformations subies au-delà de la limite d'élasticité restent permanentes. Elles se mesurent ou se vérifient habituellement à l'aide d'un essai de traction.

La fixation d'un seuil d'écoulement plastique n'est pas possible sans convention car, même à des contraintes largement en dessous de  $R_{e0.2}$ , on observe à l'aide des instruments hautement précis des déformations irréversibles. Pour la plupart des constructions mécaniques des déformations aussi faibles sont insignifiantes. On préfère donc une limite plus élevée et aussi plus facilement déterminable. Ainsi on fixe la limite conventionnelle d'élasticité à la

## Chapitre II : Amélioration et performance du polypropylène

---

contrainte maximum applicable qui laisse, après décharge, une déformation permanente (plastique) de 0,2 %. Pour la mécanique de précision les exigences sont plus poussées, et on détermine parfois de manière analogue  $R_{e0.2}$ . La valeur s'obtient en augmentant graduellement la force de traction jusqu'à ce qu'après déchargement, l'allongement résiduel atteigne la valeur cherchée.

### II.4.4 Essais chocs Charpy

Les essais aux chocs passent par le processus dissipatifs d'énergie capables de retarder au maximum la cassure du matériau. Dans le cas des matériaux testés en rupture, le test à l'impact consiste à fixer horizontalement l'échantillon entaillé sur un support puis envoyer une charge connue à une certaine vitesse dont l'impact se fait au niveau de l'entaille puis à mesurer l'énergie totale à la rupture.

Le test de choc permet de mesurer l'énergie totale nécessaire, à la fois pour la création de la fissure dans une éprouvette normalisée et pour la propagation de cette fissure (**Brown R P, 2002**) sous l'effet d'un choc calibré.

Le choc dans ce test résulte de l'application d'une sollicitation mécanique à grande vitesse (plusieurs mètres par seconde) engendrant la rupture d'une éprouvette en une fraction de seconde. Il permet de juger, dans des conditions expérimentales données, de la fragilité d'un matériau. La fragilité étant davantage synonyme de faible allongement que de faible énergie de rupture.

L'essai de choc Charpy est réalisé pour deux raisons:

- 1) les résultats des essais au choc sont employés pour comparer des produits construits par différents moyens de fabrication ou comme paramètre de contrôle qualité pour un processus donné.
- 2) l'essai de choc est réalisé pour simuler les conditions d'usage final d'un matériel ou d'un produit.



### II.5 Conclusion

Afin de remédier aux inconvénients du polypropylène isotactique à basse température sans cependant dégrader ses autres propriétés, on le mélangeant à d'autres polymères, notamment l'éthylène. L'objectif est d'obtenir un matériau dont les propriétés dépassent celles des polymères qui composaient le mélange.

Un autre moyen moins onéreux a été mis au point afin de modifier la fragilité de l'iPP. Il consiste en la copolymérisation du propylène avec de faible teneur d'éthylène, pour obtenir le polypropylène choc hiPP. Cette technique dite *in situ* s'est avérée être un moyen efficace et largement utilisé ses dernières années.

La particule d'hiPP est constituée d'une matrice iPP dont les nodules d'EPR sont dispersés. Plusieurs modèles ont été élaborés afin de clarifier les phénomènes physiques et chimiques pendant la polymérisation.

# **CHAPITRE III: MODELISATION DE LA CROISSANCE DU hiPP**

### III.1 Introduction

Réaliser une modélisation signifie chercher à comprendre un processus et essayer de le décrire de manière scientifique, et non pas empiriquement, en termes d'équations mathématiques. Cela permet d'en étudier l'évolution et d'en simuler des variantes, en modifiant certains paramètres.

Le développement des ordinateurs permet, actuellement, de bien étudier ces modélisations grâce aux simulations numériques qui peuvent offrir un aperçu sur le développement d'un système complexe.

L'éthylène propylène choc hiPP est généralement produit, en présence du catalyseur Ziegler-Natta, en deux étapes de polymérisation. Pendant la première étape les particules de l'éthylène propylène isotactique iPP sont produites et lors de la deuxième étape c'est au copolymère éthylène propylène EPR d'être produit au sein de la particule préformée iPP.

Et comme la particule hiPP est considérée comme un milieu poreux avec trois phases ; le gaz éthylène/propylène le liquide EPR et le solide iPP, notre modélisation reposera sur la description de l'écoulement permanent non saturé de l'EPR au sein de la particule poreuse iPP. Ce type d'approche est habituellement utilisé en mécanique des sols non saturés (**Jolanta Lewandowska et al, 2003**) pour modéliser leur comportement mécanique et en agronomie pour modéliser le drainage des champs.

La littérature en la matière propose de nombreuses équations. Nos investigations nous ont amenés à adapter l'équation de Richards à notre problématique. Cette équation différentielle aux dérivées partielles est de type parabolique en milieu non saturé.

### III.2 Ecoulement en zone non saturée

L'écoulement des fluides dans les milieux poreux non saturés est modélisé par l'équation de Richards (RE) (**Clement T P et al, 1996. Kao C et al, 2001**) complétée par des fonctions empiriques pour décrire les relations entre la pression du fluide, la saturation réduite du fluide et la perméabilité relative.

L'équation de Richards est une équation différentielle non linéaire qui combine l'équation de Darcy généralisée et l'équation de continuité (**Huyakorn P S et al, 1985**).

### III.3 Préparation des échantillons

#### III.3.1 Préparation du mélange in situ iPP / EPR

L'iPP / EPR in situ a été synthétisée dans un procédé de réaction en deux étapes dans lequel la première étape était l'homopolymérisation avec le catalyseur commercial de Ziegler-Natta a été utilisé, TEA comme co-catalyseur. Et la deuxième étape était une copolymérisation successive en éthylène-propylène en phase gazeuse.

##### *a. Produits chimiques*

Le catalyseur utilisé dans cette étude était un catalyseur commercial de  $TiCl_4$  supporté par  $MgCl_2$ , avec un diamètre moyen de particule d'environ 30 nm. Le cocatalyseur de triéthylaluminium (TEA) a été obtenu auprès de Witco (Allemagne) et dissous dans de l'heptane (Prolabo, France) pour obtenir la concentration souhaitée. Le donneur d'électrons utilisé dans les études cinétiques était le cyclohexylméthyl diméthoxy silane (CHMDMS). Le solvant heptane était un mélange d'isomères séchés sur des tamis moléculaires 3-Å. Le propylène, l'éthylène et l'hydrogène ont été achetés chez Air Liquide (France).

La pureté de l'éthylène et de l'hydrogène était de 99,95%. Tous les composés ont été manipulés sous une atmosphère inerte et tous les articles de verre sont conditionnés sous argon à 90° avant utilisation. Les réacteurs ont été purgés et conditionnés avec de l'argon pendant 30 min à 80° C avant utilisation. Toutes les conduites de gaz ont été purgées avant d'être raccordées à l'entrée du réacteur.

##### *b. Système de réacteur*

Le réacteur utilisé dans l'étude en cours pour la polymérisation en phase suspension et en phase gazeuse est un réacteur sphérique en acier inoxydable de 2,51. La température est maintenue en faisant circuler l'eau d'un lot thermostaté à travers la chemise. Le contenu du réacteur est agité avec un agitateur hélicoïdal spécialement conçu qui passe près de la paroi du réacteur.

L'entrée de la phase gazeuse dans le réacteur est commandée par un régulateur qui maintient à tout moment une pression constante de 7 bars dans le réacteur. Le réacteur peut être alimenté avec de l'éthylène pur ou du propylène seul et avec de l'hydrogène. Les monomères sont stockés sous ballast sous pression et introduits par des lignes séparées dans le réacteur. La vitesse de réaction est calculée en mesurant la chute de pression dans les ballasts ou dans

## Chapitre III : modélisation de la croissance du hiPP

---

le réacteur. Un appareil de chromatographie est relié au réacteur pour mesurer la composition de la phase gazeuse en ligne.

### *c. Procédure de production*

Les étapes utilisées dans la production de hiPP sont illustrées sur la **Figure III. 1** et sont décrites ci-dessous. Les deux premières étapes sont suivies d'une troisième étape facultative pour l'homopolymérisation de l'éthylène.

**1.** Préparation du catalyseur pour la phase gazeuse de l'homopolymérisation de l'iPP. On a ajouté approximativement 10 mg de catalyseur à un petit ballonnet en verre avec 3 ml d'une solution de TEA 0,3 M. Un échantillon de 20 ml du donneur d'électrons (CHMDMS) a été ajouté 5 minutes plus tard, et 1 minute plus tard, juste une quantité suffisante de charge de polymère a été ajoutée de façon à ce qu'elle soit simplement couverte par le liquide. Le solvant a été évaporé sous vide tout en agitant la solution avec un agitateur à barre magnétique.

**2.** La préparation du catalyseur pour la phase de suspension de PP homopolymérisation (étape 1b). Environ 300 ml d'heptane ont été ajoutés à un grand ballonnet de verre et de la TEA (1 M) a été ajoutée pour obtenir une solution 3 mM. Le catalyseur (10 mg) a été ajouté à un petit ballonnet en verre sous argon, après quoi le catalyseur a été transféré dans le grand ballonnet en lavant le petit ballonnet avec la solution d'heptane. Trois minutes après le premier contact entre le catalyseur et la solution de TEA, du CHMDMS (5M) a été ajouté pour préparer une solution à 0,3 mM.

**3.** Début de la réaction. La poudre ou la solution de catalyseur a été ajoutée (correspond au temps  $t=0$ ) avec une pression de propylène légèrement supérieure à la pression atmosphérique et à une faible vitesse d'agitation (50 tr / min). Ceci a été fait 15 minutes (gaz) ou 5 minutes (suspension) après le premier contact entre le catalyseur et le TEA. Environ 200 cm<sup>3</sup> (STP) de H<sub>2</sub> ont été ajoutés. La vitesse d'agitation a été augmentée (suspension: 550 tr/min, gaz: 250 tr/min). La température et la pression du réacteur ont ensuite été augmentées aux niveaux souhaités (durée de 4-5 min). On laisse alors la réaction progresser dans la mesure souhaitée.

**4.** Transition de l'homopolymère iPP à l'EPR:

(a) phase gazeuse iPP. La vitesse d'agitation a été réduite à environ 80 tr/min. Le réacteur a été dégazé à 2,8 bars de propylène.

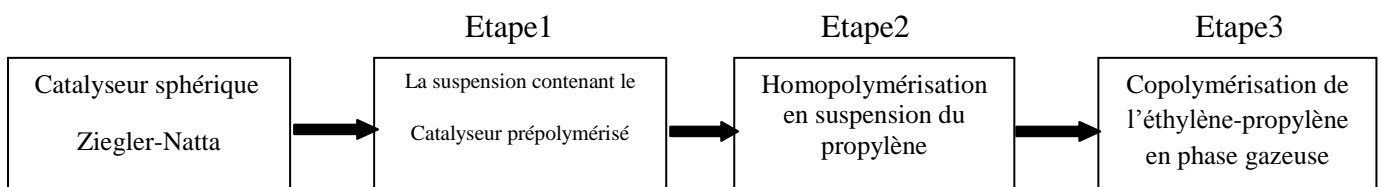
## Chapitre III : modélisation de la croissance du hiPP

(b) phase de suspension iPP. La vitesse d'agitation a été réduite à environ 80 tr/ min. Le réacteur a été dégazé et mis sous vide pendant environ 20 minutes. L'heptane a été condensé en utilisant un piège de refroidissement. On a ensuite rempli le réacteur avec 2,8 bars de propylène.

5. Phase de l'EPR. La vitesse d'agitation a été élevée à environ 280 tr/ min. Le réacteur a été ouvert au ballast contenant un mélange équimolaire de propylène et d'éthylène. La pression du réacteur a été portée à 7 bars.

6. Transition de l'étape EPR à l'étape PE. La vitesse d'agitation a été diminuée (80 tr/ min) et le réacteur a refroidi quelques degrés. Le réacteur a été dégazé et appliqué sous vide jusqu'à l'obtention d'une pression de 0,03 bar. La vitesse d'agitation a alors été augmentée (280 tr/ min) et le réacteur a été ouvert au ballast avec de l'éthylène pour atteindre la pression totale souhaitée.

7. Fin de l'expérience. Le réacteur a été refroidi et dégazé, puis le vide a été appliqué jusqu'à ce qu'une pression du réacteur de 0,03 bar ait été obtenue. Le réacteur a été rempli d'argon et ouvert une fois qu'il était à température ambiante.



**Figure III.1:** Schéma du procédé de fabrication du hiPP

### III.3.2 Mesures et caractérisation

Les mesures de la rhéologie de la poudre sont effectuées sur un Testeur de Caractéristiques de Poudre de Hosokawa Micron PT-R. Les poudres hiPP sont caractérisées comme suit:

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour caractériser la morphologie de la poudre. Ceci se fait soit directement sur les particules qui sont coupées à la

## Chapitre III : modélisation de la croissance du hiPP

---

main, soit sur des particules microtomées emprisonnées dans un substrat résineux. Le microscope électronique à balayage utilisé dans ce travail était un HITACHI S800 à 5 nm de résolution, et les images ont été prises à une puissance de 10-15 kV. Les échantillons de particules de polymère ont été recouverts d'une fine couche d'or par dépôt en phase vapeur avant analyse

Pour l'étude de la morphologie de phase, les échantillons ont été étudiés par microscopie électronique à transmission (MET).

L'échantillon de hiPP a été dissous dans du xylène bouillant avec une concentration de 0,05% en poids. Ensuite, un film mince pour l'observation MET a été préparé par coulée en solution sur les grilles de cuivre préchauffées. Après avoir été séché sous vide à 80 ° C pendant 3 h, le film a été chauffé à 200 ° C et maintenu isothermiquement pendant 10 minutes dans une atmosphère d'azote. Un microscope électronique à transmission EM-430 (Philips, Pays-Bas) fonctionnant à 300 kV a été utilisé pour l'observation.

La surface et la porosité ont été déterminées par des mesures de Porosité d'Intrusion de Mercure. Ceci est évidemment une technique de mesure standard dans toutes les caractérisations solides. Il est à noter que nos résultats indiquent que la porosité du polymère "observé" peut considérablement varier en fonction de la taille limite des pores considérée. Par exemple, dans le cas de certaines particules, l'écart entre la porosité lorsque les limites sont fixées à 10  $\mu\text{m}$  et à 20  $\mu\text{m}$  peut atteindre 30%. Une façon d'éliminer ce problème est de faire des analyses sur des populations de particules bien définies. Nous avons constaté que si les particules dans l'échantillon de porosimétrie Hg sont assez grandes, le volume interstitiel est composé de grands espaces, et la valeur observée de porosité est relativement insensible à la limite de taille de pore supérieure que nous choisissons (ici 10  $\mu\text{m}$ ).

### III.4 Ecoulement diphasique

La mécanique des fluides diphasiques est l'étude de l'interaction entre deux fluides constituant des phases distinctes ou un fluide dans deux états différents comme c'est le cas ici.

Nous présentons dans une première partie le modèle physique décrivant les écoulements diphasiques en milieux poreux puis dans une seconde partie la discrétisation des équations étudiées.

### III.4.1 Position du problème

La distribution et la localisation du caoutchouc EPR à l'intérieur de la matrice préformée d'iPP joue un rôle primordial dans les propriétés finales de l'hiPP. Afin d'interpréter la dispersion de l'EPR dans la matrice polypropylène, plusieurs travaux (**Bouzi D et al, 2005**) ont constaté que l'EPR se forme sur la surface du support du catalyseur Ziegler Natta sous la couche d'homopolymère produite dans la première étape de fabrication. Ceci va créer des contraintes dans la couche iPP et conduit à la formation de fissures. À cause de la pression générée par l'accumulation de la phase caoutchouteuse, l'EPR va couler à travers les fissures vers l'espace des pores de la matrice iPP. Avec le temps on obtiendra des fragments d'iPP noyés dans un réseau d'EPR (**Debling J A et al, 2001**). Ce résultat aura un effet gélifiant sur tout l'ensemble du produit. On appelle cet effet, phénomène de prise en masse. L'une des importantes questions posées dans ce contexte est : comment et où se forme l'EPR en premier lieu?

Donc le problème majeur de la production de l'hiPP est de se colmater dans le réacteur au cours de la copolymérisation de la production et il est nécessaire de résoudre ce problème. Ainsi, nous nous sommes intéressés à la compréhension du phénomène de l'écoulement de l'EPR à l'intérieur de la particule iPP au cours de la deuxième étape de la production du polypropylène choc.

### III.4.2 Hypothèses

L'écoulement insaturé de l'EPR à travers le milieu poreux de l'hiPP comporte trois phases: la phase solide iPP, la phase gazeuse E/P et la phase caoutchouteuse liquide EPR. On suppose que la matrice iPP est rigide et stable, qu'il n'y a pas de déplacement ou de consolidation et que le milieu liquide EPR est incompressible et isotherme. On suppose que la particule hiPP soit de forme sphérique et homogène.

### III.4.3 Formulation mathématique du problème

Il est supposé que l'équation de Richards (RE) régit, dans toutes les études, l'écoulement dans le milieu non saturée, (**Clement T P et al, 1996. Kao C et al, 2001**).

#### 1. Loi de Darcy généralisée

La loi de Darcy généralisée est formulée comme suit (**Narasimhan T N, 2004**) :

$$\vec{q} = -K\nabla(P + g\rho z) \quad (3.1)$$



La perméabilité  $K$  d'un matériau correspond à son aptitude à se laisser traverser par un fluide sous l'effet d'un gradient de pression. Cette loi est valable à une échelle macroscopique. En effet, on ne considère pas pour la loi de Darcy la configuration détaillée de la matrice poreuse.

Le coefficient de perméabilité  $K$  en fonction de la perméabilité relative  $k_r$  :

$$k_r = \frac{K}{k} \quad (3.2)$$

On exprime le terme de perméabilité relative de la manière suivante :

$$\vec{q} = \frac{-k_r}{\eta} \nabla(P + g\rho z) \quad (3.3)$$

$K$  étant la perméabilité effective du fluide. La perméabilité relative est donc la mesure effective, sans dimension, de la perméabilité du fluide.

La loi de Darcy généralisée sera utilisée pour un système biphasique. La première phase est le liquide copolymère d'éthylène propylène EPR et la phase gazeuse qui est constituée de deux gaz l'éthylène et le propylène. On va noter chaque phase par son indice comme suit :

$$\vec{q}_\alpha = \frac{-k_r \alpha}{\eta_\alpha} \nabla(P_\alpha + g\rho_\alpha z) \quad (3.4)$$

### ❖ Système à deux phases :

$$\text{Pour le liquide: } \vec{q}_l = \frac{-k_r l}{\eta_l} \nabla(P_l + g\rho_l z) \quad (3.5)$$

$$\text{Pour le gaz : } \vec{q}_g = \frac{-k_r g}{\eta_g} \nabla(P_g + g\rho_g z) \quad (3.6)$$

La pression capillaire (**Dullien FAL, 1991**) :

$$P_c = P_g - P_l \quad (3.7)$$

## Chapitre III : modélisation de la croissance du hiPP

---

En remplaçant la valeur de  $P_1$  de l'équation (3.7) dans l'équation (3.5) on obtient:

$$\vec{q}_l = \frac{-k k_{rl}}{\eta_l} (\nabla P_g - \nabla P_c + g \rho_l \nabla z) \quad (3.8)$$

Étant donné que la pression du gaz est constante cela implique que:  $\nabla P_g = 0$ . L'équation (3.8) devient:

$$\vec{q}_l = \frac{-k k_{rl}}{\eta_l} \nabla (-P_c + g \rho_l z) \quad (3.9)$$

Afin de compléter ce système, nous introduisons maintenant l'équation de conservation de la masse.

### 2. Équation de conservation de la masse

Il s'agit d'une équation aux dérivées partielles non-linéaire décrivant le mouvement d'un fluide  $\alpha$ .  $\alpha$  peut être soit liquide (l) soit gaz (g).

Elle s'écrit de la manière suivante:

$$\varepsilon \rho_\alpha \frac{d\theta_\alpha}{dt} + \text{div} q \rho_\alpha = \rho_\alpha S \quad (3.10)$$

Où, le terme source  $S$ , correspond à une source.

### 3. Équation de Richards

La théorie des écoulements en milieu poreux saturé ou non saturé repose sur l'équation de Richards, une équation aux différences partielles non linéaire. Elle résulte de l'équation de continuité et de la loi phénoménologique de Darcy.

En utilisant l'expression de  $q_\alpha$  donnée par la loi de Darcy dans l'équation de continuité, on obtient :

$$\varepsilon \rho_\alpha \frac{\partial \theta_\alpha}{\partial t} - \nabla \cdot \left[ \rho_\alpha k \frac{k_{r\alpha}}{\eta_\alpha} \nabla (P_\alpha + g \rho_\alpha z) \right] = \rho_\alpha S \quad (3.11)$$

## Chapitre III : modélisation de la croissance du hiPP

Pour un fluide incompressible (densité  $\rho$  est constante), l'équation de conservation peut alors être ramenée à l'expression:

$$\varepsilon \frac{\partial \theta_\alpha}{\partial t} - \nabla \cdot \left[ k \frac{k_{r\alpha}}{\eta_\alpha} \nabla (P_\alpha + g\rho_\alpha z) \right] = S \quad (3.12)$$

Nous adoptons une matrice poreuse sans évolution structurale. En conséquence, la porosité  $\varepsilon$  est constante par rapport au temps, et le système devient:

$$\frac{\partial \theta_\alpha}{\partial t} - \nabla \cdot \left[ k \frac{k_{r\alpha}}{\eta_\alpha} \nabla (P_\alpha + g\rho_\alpha z) \right] = S \quad (3.13)$$

Pour le liquide (EPR), l'équation (3.13) devient:

$$\frac{\partial \theta_l}{\partial t} - \nabla \cdot \left[ k \frac{k_{rl}}{\eta_l} \nabla (P_l + g\rho_l z) \right] = S \quad (3.14)$$

La pression gravitationnelle  $g\rho_l z$  est négligeable devant la pression capillaire  $P_c$  (la particule hiPP est trop petite)  $\iff g\rho_l z = 0$

En combinant l'équation (3.9) et l'équation (3.14):

$$\frac{\partial \theta_l}{\partial t} = -\nabla \cdot \left[ \frac{k k_{rl}}{\eta_l} \nabla (P_c) \right] + S \quad (3.15)$$

### III.4.4 Caractérisation des paramètres de l'équation Richards

Pour un milieu peu poreux il est possible d'évaluer  $k$  ( $m^2$ ) grâce à des géométries particulières du milieu poreux. Ergun (**ERGUN S, 1952**) a déterminé une relation empirique entre la perméabilité  $k$ , le diamètre moyen des particules sphériques  $d_p$  et la porosité  $\varepsilon$ :

$$k = \frac{\varepsilon^3 d_p^2}{180(1-\varepsilon)^2}$$

Et

$$d_p = 1.5 \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} d$$

Avec  $d_p$  est la particule et  $d$  le diamètre du pore.

La perméabilité relative  $k_r$  intervient lorsque deux fluides immiscibles sont en mouvement dans le même milieu poreux. D'après Van Genuchten la perméabilité relative  $k_{rl}$  (**Van Genuchten M T, 1980**) en fonction de la teneur en liquide:

$$k_{rl}(\theta) = \left( \frac{\theta_l - \theta_{rl}}{\theta_{sl} - \theta_{rl}} \right)^{1/2} \left[ 1 - \left( 1 - \left( \frac{\theta_l - \theta_{rl}}{\theta_{sl} - \theta_{rl}} \right)^{1/m} \right)^m \right]^2$$

Et pour la perméabilité relative  $k_{rg}$  en fonction de la teneur en gaz (**Luckner L et al, 1989**) :

$$k_{rg}(\theta) = \left[ 1 - \left( \frac{\theta_l - \theta_{rl}}{\theta_{sl} - \theta_{rl}} \right) \right]^{\frac{1}{3}} \left[ 1 - \left( \frac{\theta_l - \theta_{rl}}{\theta_{sl} - \theta_{rl}} \right)^{\frac{1}{m}} \right]^{2m}$$

D'après *Mualem*:  $m = 1 - \frac{1}{n}$

Les tailles des pores les plus uniformes dans le milieu poreux ont de plus grandes valeurs de  $n$ , Plus le milieu poreux à une texture fine, plus  $n$  est proche de 1 (**Khaleel R et al, 2006**).

Avec:  $0 < m < 1$  et  $n > 1$  (**Mualem Y, 1976**).

Le paramètre  $n$  qui apparait dans ces relations peut être estimé en fonction des paramètres utilisés dans la loi de Brooks-Corey (**Fredlund D G et al, 1994**):

$$n = 1 + \lambda$$

Où  $\lambda$  [-] est l'indice de dimension des pores (pore size index). D'après (**Côté J et al, 2003**):

$$\text{Log } P_e = 3.92 - 5.19 n_f \tag{A}$$

## Chapitre III : modélisation de la croissance du hiPP

---

Dans l'équation (A),  $P_e$  représente la pression d'entrée du gaz qui est égale à 7bar et  $n_f$  la porosité de la fraction fine ( $d < 80 \mu\text{m}$ ). D'après nos calculs:  $n_f = 0.592$

$$\lambda = 0.385 - 0.021 n_f^{0.65} S_{sf} \quad (\text{B})$$

Dans cette équation,  $S_{sf}$  est la surface spécifique des particules fines ( $d < 80$ ). En prenant le diamètre  $d = 70 * 10^{-5} \text{ m}$

On a :

$$n = 1.384 \text{ et } m = 0.277$$

La pression capillaire  $P_c$  est donnée par la relation (**Van Genuchten M T, 1980**) :

$$P_c(\theta) = \frac{1}{\alpha} \left[ \left( \frac{\theta_l - \theta_{rl}}{\theta_{sl} - \theta_{rl}} \right)^{-\frac{1}{m}} - 1 \right]^{1/n} \quad (3.16)$$

$\alpha$  le coefficient de forme (**Fredlund D G et al, 1994**)

$$\alpha = \frac{1}{P_g} (2^{1/m} - 1)^{1-m}$$

Où  $P_g$  est un paramètre de mise à l'échelle de pression, lié à la taille moyenne des pores de la matrice iPP.

Lenhard et al. (**Lenhard R et al, 1989**) a établi des relations analytiques entre les paramètres de Brooks-Corey et de Van Genuchten pour la même matière poreuse. Ils sont donnés par les formules suivantes:

$$\text{a) } n_b = (n-1) \left( 1 - 0.5^{\frac{n}{(n-1)}} \right)$$

$$\text{b) } Z_s = 0.72 - 0.35 \exp(-(n)^4)$$

$$c) P_e = P_g(Z_s)^{\frac{1}{nb}} [(Z_s)^{n/(1-n)} - 1]^{1/n}$$

$$d) \alpha = \frac{1}{h_g} (2^{1/m} - 1)^{1-m} = \frac{1}{P_g} (2^{1/m} - 1)^{1-m}$$

### III.5 Résolution de l'équation mathématique

Etant donné que la particule hiPP est sphérique on est obligé de transformer l'équation de notre modèle (3.15) en coordonnées sphérique.

L'équation (3.15) en coordonnées sphériques devient :

$$\frac{\partial \theta_l}{\partial t} = - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \frac{k k_{rl}}{\eta_l} \frac{\partial (P_c)}{\partial r} \right] + S \quad (3.17)$$

D'après l'équation (3.16), la dérivée de la pression capillaire  $P_c$  est la forme suivante:

$$\frac{\partial (P_c)}{\partial r} = -f(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial r}$$

L'équation (3.17) s'écrit alors:

$$\frac{\partial \theta_l}{\partial t} = - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ - r^2 \frac{k k_{rl}}{\eta_l} f(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial r} \right] + S$$

$$\frac{\partial \theta_l}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ D r^2 \frac{\partial \theta}{\partial r} \right] + S \quad (3.18)$$

$$\text{Avec : } D = \frac{k k_{rl}}{\eta_l} f(\theta)$$

Et :

$$-f(\theta) = \left( \frac{-1}{amn} \right) \left[ \left( \frac{\theta_l - \theta_{rl}}{\theta_{sl} - \theta_{rl}} \right)^{-\frac{1}{m}} - 1 \right]^{\frac{1}{n} - 1} \left( \frac{\theta_l - \theta_{rl}}{\theta_{sl} - \theta_{rl}} \right)^{-\frac{1}{m} - 1} \left( \frac{1}{\theta_{sl} - \theta_{rl}} \right)$$

## Chapitre III : modélisation de la croissance du hiPP

---

Les conditions imposées au temps initial;  $t = 0$ , la polymérisation de l'EPR n'a pas encore commencé donc on a  $\theta = 0$ .

Pour les conditions aux limites on a:

$$\begin{cases} \text{à } r = 0, & \frac{\partial \theta}{\partial r} = 0 \\ \text{à } r = R, & \frac{\partial P_c}{\partial r} = \frac{-q_g \eta_g}{k k_{rg}} \end{cases}$$

L'équation finale à résoudre est :

$$\frac{\partial \theta_l}{\partial r} = \frac{q_g \eta_g m n \alpha}{k k_{rg}} \left[ \left( \frac{\theta_l - \theta_{rl}}{\theta_{sl} - \theta_{rl}} \right)^{-\frac{1}{m} - 1} - 1 \right]^{(1 - \frac{1}{n})} \left( \frac{\theta_l - \theta_{rl}}{\theta_{sl} - \theta_{rl}} \right)^{\left(\frac{1}{m} + 1\right)} (\theta_{sl} - \theta_{rl}) \quad (3.19)$$

Plusieurs modèles mathématiques n'ont pas de solution analytique exacte et on se trouve dans l'obligation de chercher des solutions alternatives, et c'est le cas pour notre équation (3.19).

L'équation du modèle est résolue numériquement à l'aide du langage de programmation FORTRAN par une méthode standard de volume fini.

La discrétisation temporelle de la dérivée temporelle suit la différence rétrograde d'Euler précise du second ordre. La discrétisation temporelle de la dérivée spatiale est totalement implicite. La discrétisation temporelle du coefficient de diffusion suit le schéma exact d'Adam-Bashforth du second ordre. Le schéma de différence centrale du second ordre est utilisé pour la discrétisation spatiale. A chaque pas de temps, le système d'équations de discrétisation linéarisée est résolu par l'algorithme de matrice tri diagonal classique. Pour chaque pas de temps, une centaine d'itérations internes sont effectuées pour mettre à jour le coefficient de diffusion local et les variables calculées.

Deux grilles numériques uniformes ayant des points 101 et 501 ont été utilisées et leurs résultats sont identiques. A partir d'un contenu volumétrique nul, le temps marquant avec l'étape de temps  $\Delta t = 10^{-2} s$  est poursuivi jusqu'à ce qu'un temps final désiré est fixé ou le temps de saturation soit atteint.

## Chapitre III : modélisation de la croissance du hiPP

Le tableau ci-dessous (**Tableau III. 1**) présente les paramètres principaux obtenue par les mesures utilisées afin de les utilisés pour notre modélisation mathématique.

**Tableau III. 1:** Paramètres principaux du modèle.

<i>Paramètres</i>	<i>Valeures</i>	<i>Unités</i>
Porosité $\epsilon$	0.25	-
Densité du Liquide $\rho_l$	880	kg/m <sup>3</sup>
Viscosité du Liquide $\eta_l$	$6 \cdot 10^{-2}$	kg/m.s
Viscosité du gaz $\eta_g$	$6.42 \cdot 10^{-5}$	kg/ms <sup>-1</sup>
Teneur résiduelle $\theta_{r1}$	0	m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>
m	0.277	-
n	1.38	-
Source S	$1.85 \cdot 10^{-4}$	1/s
Permeabilité Intrinsèque k	$1.89 \cdot 10^{-10}$	m <sup>2</sup>
Surface de l'hiPP	$3.14 \cdot 10^{-6}$	m <sup>2</sup>
Rayon r	$0 \leq r \leq 5 \cdot 10^{-4}$	m
Perméabilité k	$1.89 \cdot 10^{-10}$	m <sup>2</sup>



### III. 6 Résultats et discussion

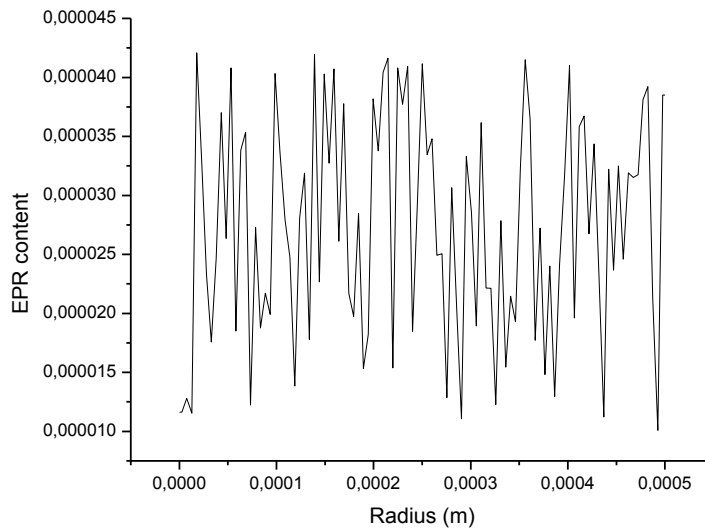
L'hiPP est un polymère hétérophasique avec l'homopolypropylène isotactique (homo iPP) comme matrice et le caoutchouc comme phase dispersée. Pour comprendre comment s'écoule l'EPR au sein de l'iPP, le modèle utilisé nous a permis d'étudier quatre cas de la distribution des sites actifs au sein de la particule hiPP. Le premier cas annonce que les sites actifs sont distribués d'une manière aléatoire dans la particule du polypropylène choc, pour le deuxième cas les sites actifs sont localisés au cœur et au bord de l'hiPP. Pour le troisième cas, on suppose que la distribution des sites actifs est localisée uniquement au cœur de l'hiPP. Et pour le dernier cas, les sites actifs se trouvent qu'au bord de la particule du polypropylène choc.

#### III.6.1. Le premier cas : les sites actifs sont distribués aléatoirement au sein de l'hiPP

L'EPR se forme sur les sites actifs situés à la surface des cristallites du catalyseur Ziegler-Natta utilisé pour la production des particules hiPP. Pour ce premier cas on a supposé que la distribution des sites actifs est aléatoire dans toute la particule iPP.

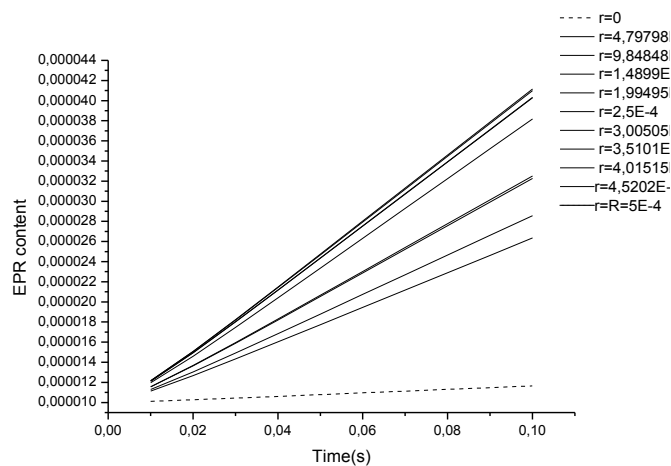
Nous étudierons la variation de la teneur en EPR en fonction du temps et en fonction du rayon de la particule iPP.

La **Figure III. 2** présente la variation de la teneur en EPR tout au début de la production du polypropylène choc hiPP avec un temps compris entre 0.01s et 0.1s. Sur la figure III. 2, on remarque que la production de l'EPR se fait dans toute la matrice iPP avec une distribution presque homogène confinée entre deux valeurs de teneur en EPR; un minimum égale à  $10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^3$  et un maximum égal à  $4.1 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^3$ . La production du caoutchouc en premier lieu se fait au niveau des microparticules et qui par la suite diffuse dans les micropores.



**Figure III. 2:** Variation de la teneur en EPR en fonction du rayon ( $r$ ) à  $0.01 = t \leq 0.1s$

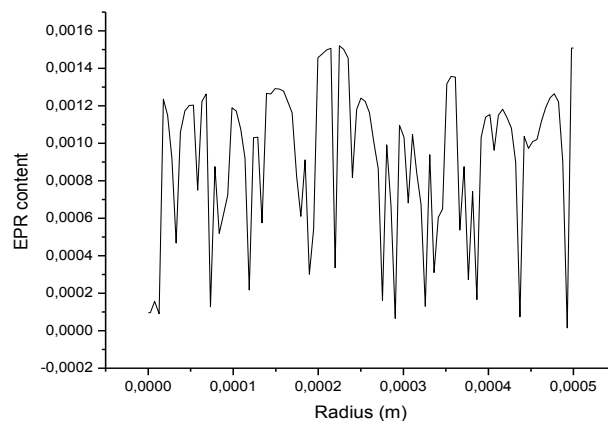
Sur la **Figure III. 3**, on peut constater l'évolution de la teneur du caoutchouc en fonction du temps pour chaque rayon de la particule iPP. D'après l'allure de la figure III. 3, on peut observer que la teneur en EPR augmente linéairement avec le temps et qu'il n'y a pas une grande différence dans la valeur de la teneur d'un point à un autre dans la particule. Ce résultat nous a permis de conclure que la production de l'EPR remplit en premier temps les micropores d'une manière pseudo uniforme.



**Figure III. 3:** Variation de la teneur en EPR en fonction du temps ( $t$ ) pour une durée de temps de 0.1s

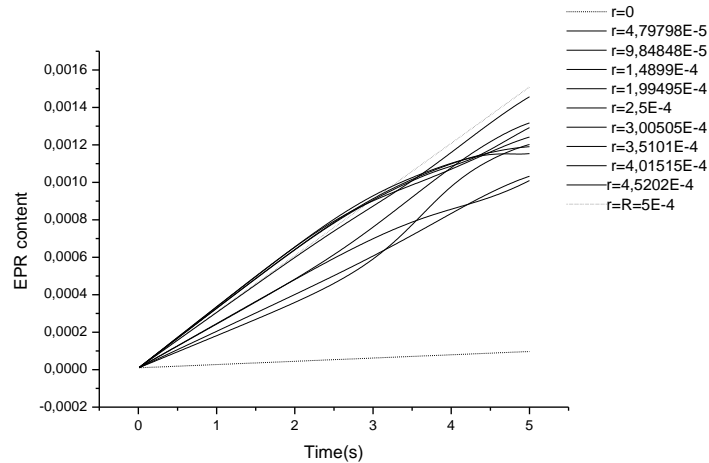
## Chapitre III : modélisation de la croissance du hiPP

A  $0.2 < t \leq 5$  seconde, d'après la **Figure III. 4**, le remplissage des micropores continu avec l'augmentation de la teneur en EPR en fonction du temps avec une maximale égal à  $0.0016 \text{ m}^3/\text{m}^3$  confirmé par les résultats illustrés dans la **Figure III. 5**. Les micropores continuent à se remplir tant qu'ils existent quelques uns qui ne le sont pas.



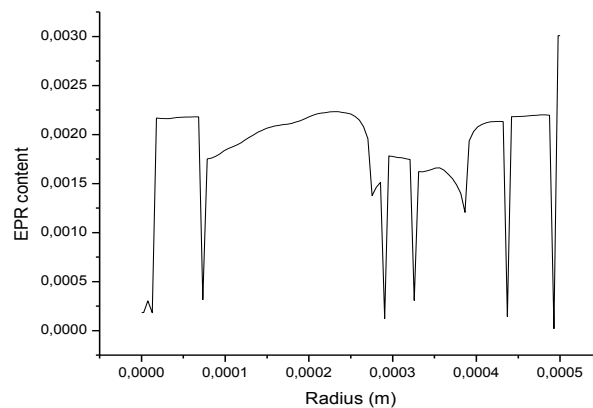
**Figure III. 4:** Variation de la teneur en EPR en fonction du rayon ( $r$ ) à  $0.1 < t \leq 5$  s

Les résultats obtenus concordent avec les travaux de Kittilsen et McKenna (**Kittilsen P et al, 2001**). Ces derniers ont proposé des structures selon le modèle MGM, ils considèrent qu'une microparticule consiste en un fragment de catalyseur d'origine utilisé lors de la production de l'hiPP, avec tous les sites actifs sur sa surface externe. Les comonomères éthylène-propylène peuvent diffuser dans les micropores et se copolymériser sur les sites actifs du catalyseur, en formant la phase élastomère à l'intérieur.



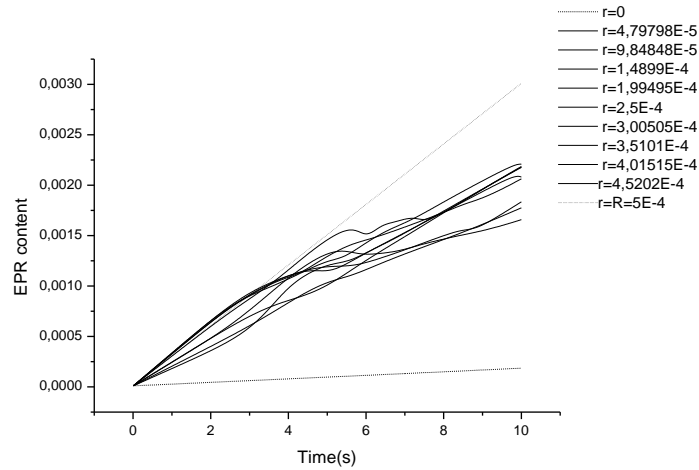
**Figure III. 5:** Variation de la teneur en EPR en fonction du temps (t) pour une durée de temps de 5s

La variation de la teneur de la phase amorphe en fonction du rayon de la particule hiPP à un temps égal à 15 secondes est illustrée dans la **Figure III. 6**. Le graphe montre que toutes les microspores sont remplies par l'EPR. Par effet de diffusion, le caoutchouc commence à remplir les mésopores.



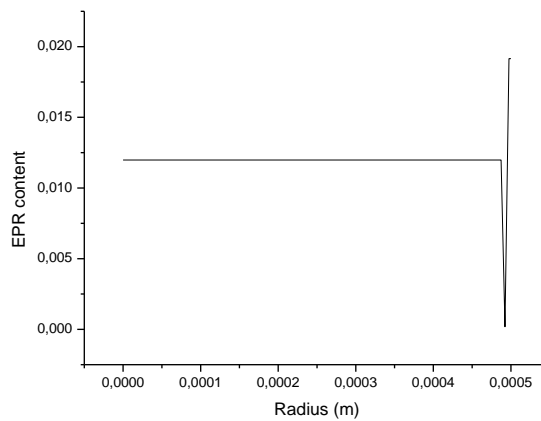
**Figure III. 6:** Variation de la teneur en EPR en fonction du rayon (r) à t=10s

La phase liquide EPR continue à se produire tant que les sites actifs ne sont pas épuisés. Les résultats montrent clairement que si les pores de la particule sont complètement saturés en phase EPR, le monomère sera forcé de diffuser vers les mésopores.



**Figure III. 7:** Variation de la teneur en EPR en fonction du temps (t) pour une durée de temps de 10s

La teneur de l'EPR atteint un maximum de  $0.0026 \text{ m}^3/\text{m}^3$  (**Figure III. 7**) pour un temps égal à 10 secondes. La teneur est presque uniforme dans toute la particule.

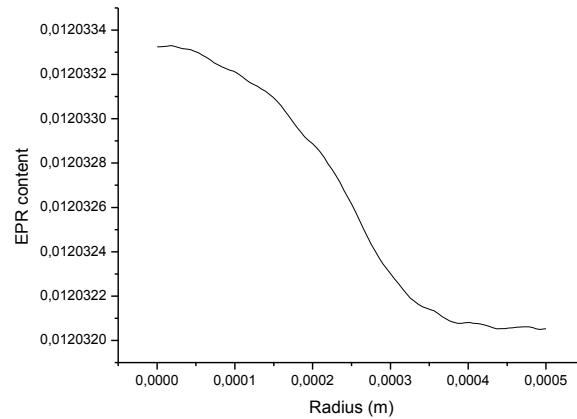


**Figure III. 8:** Variation de la teneur en EPR en fonction du rayon (r) à t=64s

Au cours du temps, les mésopores continuent à se remplir par effet de diffusion. On voit clairement sur la **Figure III. 8** qu'après 64 secondes de production des particules hiPP, tous les mésopores sont remplis avec la phase amorphe avec une teneur égale à  $0,01198 \text{ m}^3/\text{m}^3$ . Au niveau des mésoparticules, on atteint un pourcentage de 16% du taux de saturation total de la particule hiPP.

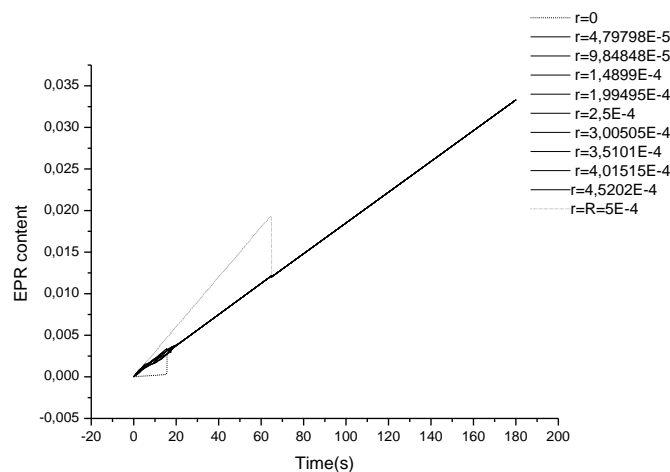
## Chapitre III : modélisation de la croissance du hiPP

On constate clairement à partir de ces résultats obtenus que la phase amorphe EPR remplit progressivement les microspores (entre les microparticules) ensuite les mésopores (**Kakugo, M et al, 1990**)



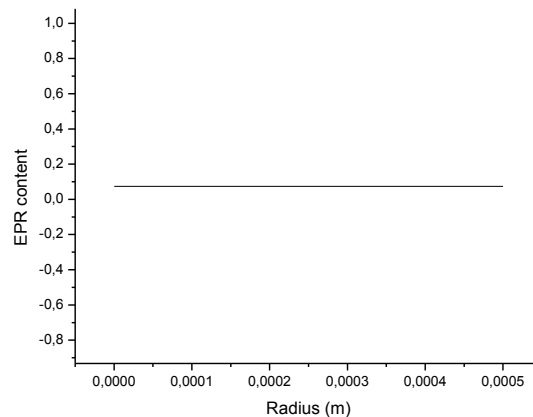
**Figure III. 9:** Variation de la teneur en EPR en fonction du rayon (r) à t=65s

Au temps t égale à 65secondes de la production du matériau hiPP et par effet de diffusion, les macrospores commencent à se remplir après la saturation des mésopores (voir **Figure III. 9**). D'après cette courbe on constate que la teneur en EPR augmente au fur et a mesure en avançant à l'intérieur de la particule hiPP. Le caoutchouc atteint un taux maximal de 0.0120333 au centre de la particule hiPP.



**Figure III. 10:** Variation de la teneur en EPR en fonction du temps (t) pour une durée de 180s.

A partir du temps précédent soit 65 secondes, la teneur augmente avec le temps (**Figure III. 10**) mais elle est uniforme pour chaque rayon de la particule hiPP. La distribution de la phase amorphe après un temps de 65 secondes devient uniforme dans toute la particule du polypropylène choc.



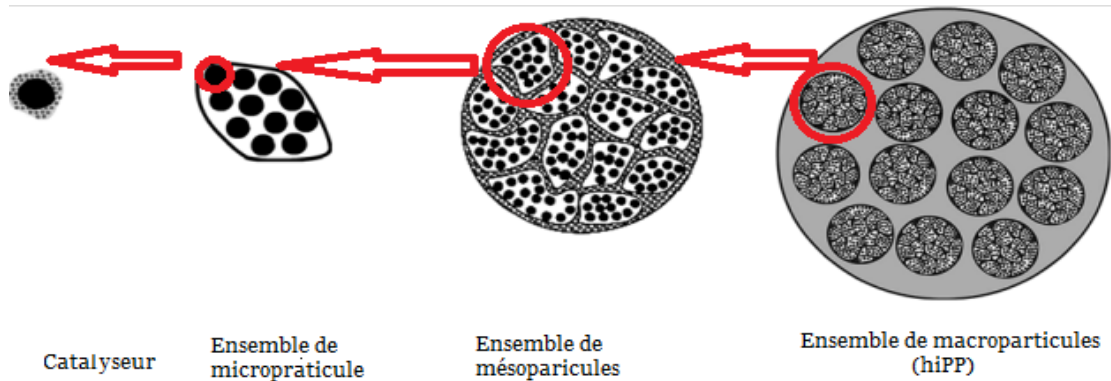
**Figure III. 11:** Variation de la teneur en EPR en fonction du rayon (r) au temps de saturation 405s

En avançant dans le temps, la teneur de la phase amorphe augmente dans toute la particule et les macrospores continuent à se remplir jusqu'à leur saturation complète avec une teneur maximale égale à  $0.075\text{m}^3/\text{m}^3$  à un temps égal à 405 secondes (voir **Figure III. 11**). À ce stade la particule est saturée avec l'EPR, tous les micros, méso et macrospores sont remplis avec le caoutchouc.

Ces résultats sont confirmés par le graphe de la **Figure III. 12**. La courbe est une droite avec des valeurs de teneurs en caoutchouc qui augmentent avec le temps. On voit clairement que la teneur est la même pour chaque rayon de la particule hiPP au temps égal à 6 minutes et quelques secondes.

Immédiatement après le début de la polymérisation, les particules de catalyseur se fragmentent en petits fragments on les appelle les microparticules. La réaction de polymérisation de l'EPR se produit dans ces microparticules. Les microparticules forment un ensemble de mésoparticules poreuses et ces dernières forment un réseau de macroparticules

(Yong Zhou et al, 2009). Ce dernier réseau de macroparticules forme la particule hiPP (voir **Figure III. A**).



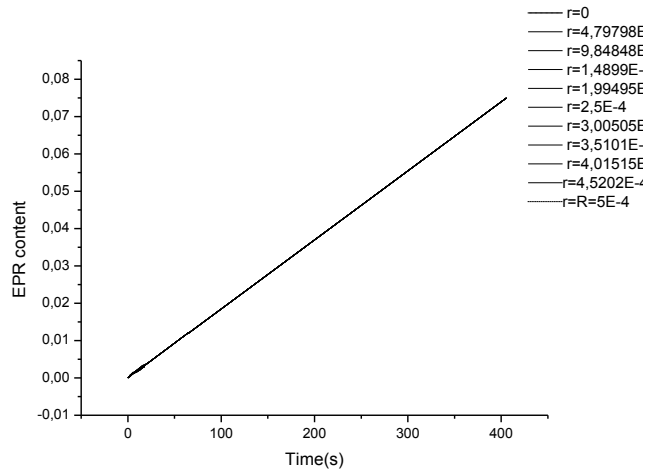
**Figure III. A:** architecture de la particule hiPP.

(Yong Zhou et al, 2009)

Le caoutchouc commence à se polymériser à la surface des microparticules (**Kittilsen P et al, 2001**). L'EPR s'écoule ensuite dans les micros ensuite les méso et à arrive progressivement avec le temps au macroparticules. Comme les micros, méso et macro-pores de la matrice iPP sont interconnectés et forment un réseau, la distribution complète de l'EPR à travers la particule iPP est susceptible de former un réseau de caoutchouc, ce qui contribuera à la résistance élevée aux chocs de l'hiPP.

Les sites actifs devraient être bien répartis dans la particule iPP de sorte que la phase EPR soit formée uniformément dans la particule hiPP.

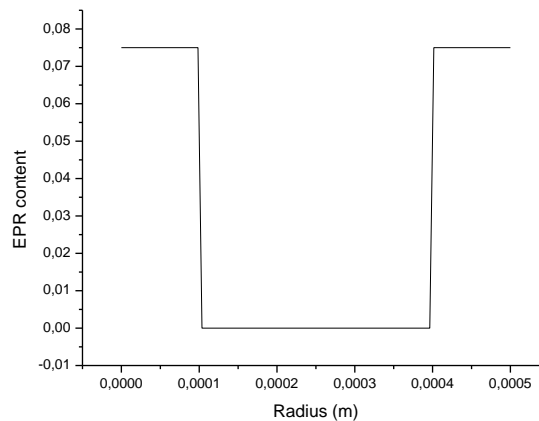




**Figure III. 12:** Variation de la teneur en EPR en fonction du temps (t) jusqu'à saturation.

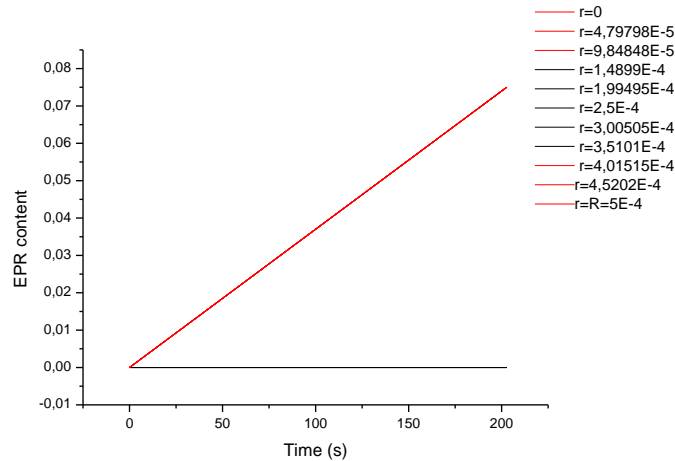
### **III.6.2. Le deuxième cas : les sites actifs sont distribués au centre et au bord de l'hiPP**

Dans le deuxième cas, les sites actifs sont distribués au centre et au bord de la particule hiPP. Ceci signifie que la polymérisation de la phase amorphe ne se fait qu'au niveau des sites actifs qui sont limités entre intervalles de rayon de 0 à 0.001 m et de 0.004 à 0.0005m.



**Figure III. 13:** Variation de la teneur en EPR en fonction du rayon (r) au temps de saturation 202s

D'après la **Figure III. 13**, la teneur en EPR atteint son maximum pour un intervalle de rayon compris entre 0 à 0.001 m et entre 0.004 à 0.0005m. Tout au long de la production des particules hiPP la teneur en caoutchouc est distribuée de la même manière.

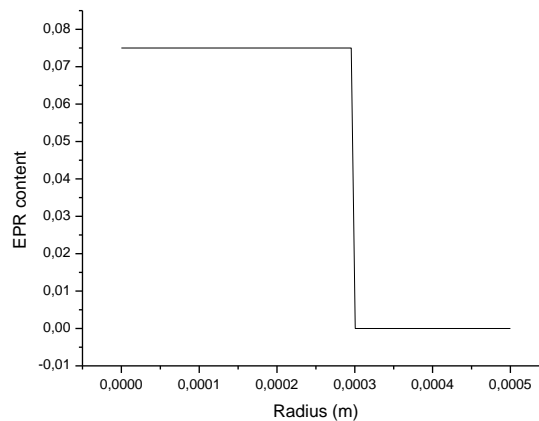


**Figure III. 14:** Variation de la teneur en EPR en fonction du temps (t) jusqu'à saturation.

La teneur augmente avec le temps et atteint sa saturation au sein du polypropylène choc à temps égal à 202s. Ces résultats sont illustrés dans la figure ci-dessous (**Figure III. 14**). La teneur en EPR est maximale pour les rayons du bord et du cœur de l'hiPP en rouge et nul pour les autres rayons en noir.

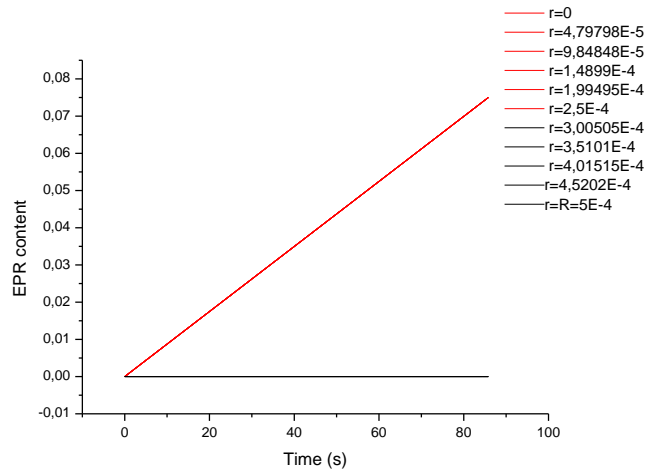
### **III.6.3. Le troisième cas : les sites actifs sont distribués au centre de l'hiPP**

Les sites actifs peuvent être localisés qu'au bord de la particule polypropylène choc hiPP. Pour ce cas la variation de la teneur en caoutchouc EPR en fonction du rayon de la particule hiPP est présentée dans la **Figure III. 15**.



**Figure III. 15:** Variation de la teneur en EPR en fonction du rayon (r) au temps de saturation.

D'après les résultats présentés dans la figure ci-dessus, la teneur en EPR atteint son maximum dans un intervalle de rayon compris entre 0 à 0.003m, et elle est nulle dans les autres parties de l'hiPP.

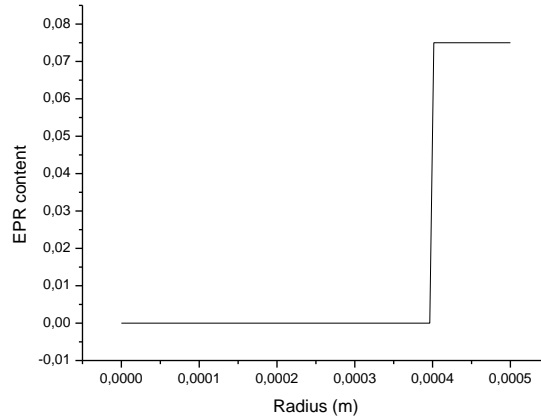


**Figure III. 16:** Variation de la teneur en EPR en fonction du temps (t) jusqu'à saturation 86s.

La saturation est atteinte à un temps égal à 86 secondes. Tout au long de cette période la teneur en EPR augmente jusqu'à saturation au niveau de l'intervalle cité ci-dessus (droite rouge). Les autres endroits de la particule hiPP ne contiennent pas de phase amorphe puisque il n'y a pas de sites actifs, et tant qu'il n'y a pas de sites il n'y a pas de polymérisation et donc pas d'EPR.

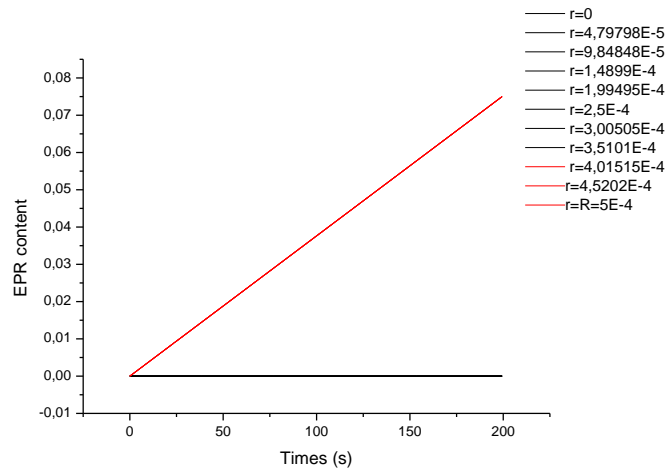
### III.6.4. Le quatrième cas : les sites actifs sont distribués au bord de l'hiPP

La **Figure III. 17**, présente la variation de la teneur en caoutchouc au sein de la particule hiPP en fonction du rayon de la matrice iPP. Ces résultats montrent clairement que les sites actifs se trouvent qu'au niveau d'un certain rayon de la particule iPP. D'après l'allure de la figure III. 17, on peut conclure que la polymérisation de l'EPR a lieu qu'au bord de l'hiPP.



**Figure III. 17:** Variation de la teneur en EPR en fonction du rayon ( $r$ ) au temps de saturation

La saturation pour le cas où les sites actifs sont localisés au bord de la particule hiPP est atteinte à un temps égal à 200 secondes. D'après la **Figure III. 18**, la teneur en caoutchouc augmente avec le temps jusqu'à atteindre la saturation de  $0.075 \text{ m}^3/\text{m}^3$  (en rouge).



**Figure III. 18:** Variation de la teneur en EPR en fonction du temps ( $t$ ) à  $t$  final égal à 200s

### III.7 Conclusion

D'après le modèle utilisé pour cette recherche et pour le cas où les sites actifs sont distribués de manière aléatoires au sein de la particule polypropylène choc hiPP, l'EPR formé dans la

## Chapitre III : modélisation de la croissance du hiPP

---

deuxième étape de production ne reste pas encapsulé dans les micropores, mais se dilate progressivement dans les mésopores et ensuite dans les macropores.

L'EPR qui se forme sur les sites actifs situés à la surface des cristallites du catalyseur sous la couche d'homopolymère de l'iPP crée des contraintes dans l'homopolymère de PP viscoélastique conduisant à la formation de fissures dans l'iPP. L'EPR s'écoule ensuite à travers ces fissures, dans les micropores. Quand tous les micropores se remplissent le caoutchouc s'écoule dans les mésopores. Tant que les sites actifs ne sont pas saturés la phase amorphe continue à se produire et avec la saturation et le remplissage complet des mésopores, l'EPR s'étant aux macropores.

# **CHAPITRE IV: AMELIORATION DES PROPRIETES MECANIQUES DU hiPP**

### IV.1 Introduction

Comme mentionné dans le chapitre II, certaines études ont été faites pour étudier le rôle et la structure de l'EPR sur les propriétés mécaniques de l'hiPP. Ces travaux ont porté sur la nature chimique de l'EPR et de sa composition, mais ne traitent pas des propriétés comme la viscosité de l'EPR et la taille des particules iPP. Dans cette partie du chapitre IV, nous allons voir l'influence de l'importance de la masse moléculaire de l'EPR et de sa teneur en hiPP, de la taille des particules iPP, de la température et de la concentration de l'hydrogène pendant la polymérisation sur le comportement des produits hiPP à l'aide des tests de traction d'impact et de l'essai de choc Charpy.

### IV.2 Paramètres influençant sur les propriétés mécaniques du hiPP

#### IV.2.1 Procédure expérimentale

##### IV.2.1.1 Produits et matériels

La concentration d'hydrogène  $H_2$  et la température  $T^\circ$  pendant l'étape de copolymérisation sont les paramètres qui régissent les masses molaires de l'EPR, et donc sa viscosité et son comportement rhéologique. L'influence de ces facteurs sur les propriétés mécaniques de l'hiPP est étudiée dans cette partie du chapitre IV.

Les propriétés physiques de la phase caoutchouteuse, à la fois la quantité de caoutchouc et, éventuellement, la morphologie des nodules de caoutchouc, auront un impact significatif sur les propriétés mécaniques du produit final hiPP.

La température de copolymérisation, la concentration d'hydrogène et la teneur en caoutchouc EPR ont été modifiés au cours de la deuxième étape, la taille des particules d'iPP a été modifiée en faisant changer la durée d'homopolymérisation. Après la réaction, un antioxydant (BHT) a été ajouté à tous les polymères au niveau de 0,1% en poids de la masse totale, afin de stabiliser les produits lors de la préparation de bandes d'essai. Le polypropylène choc a été synthétisé comme suit:

#### 1) Produits chimiques

Le catalyseur utilisé dans cette étude est un catalyseur commercial  $MgCl_2$  supporté par  $TiCl_4$ , avec un diamètre moyen de particule d'environ 30  $\mu m$ . Le co-catalyseur de

## Chapitre IV : amélioration des propriétés mécaniques du hiPP

---

triéthylaluminium (TEA) a été obtenu auprès de Witco (Allemagne) et dissous dans de l'heptane (Prolabo, France) pour obtenir la concentration souhaitée. Le donneur d'électrons utilisé est le cyclohexyle méthyle diméthoxy silane (CHMDMS). Le solvant heptane est un mélange d'isomères séchés sur des tamis moléculaires 3-Å. Le propylène, l'éthylène et l'hydrogène ont été achetés chez Air Liquide (France). La pureté de l'éthylène et de l'hydrogène était de 99,95%.

### 2) Systeme de réacteur

Pour cette étude un réacteur sphérique de 2,5L à haute pression est utilisé. La température de l'enceinte a été maintenue constante (c'est-à-dire un fonctionnement isoperibolique) par de l'eau circulant d'un bain thermostaté à l'enveloppe du réacteur. Le gaz peut être alimenté soit à partir de deux ballasts soit à partir de sources externes. Un réducteur de pression est utilisé pour contrôler la pression dans le réacteur. Lorsque cela est nécessaire, des mélanges de propylène et d'éthylène ont été réalisés en remplissant d'abord un ballast avec du propylène jusqu'à une certaine pression puis en remplissant l'éthylène. Les pressions partielles requises pour chaque monomère ont été calculées en utilisant l'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong (SRK-EOS).

### 3) Procédure de production

Les étapes utilisées dans la production de hiPP sont décrites ci-dessous. Les deux premières étapes sont suivies d'une troisième étape facultative pour l'homopolymérisation de l'éthylène. Comme déjà mentionné, l'objectif de cette troisième étape était d'augmenter les vitesses de réaction aussi rapidement que possible.

- a. Préparation du catalyseur pour la phase gazeuse de l'homopolymérisation de l'iPP. On a ajouté approximativement 10 mg de catalyseur à un petit ballonnet en verre avec 3ml d'une solution de TEA 0,3M. Un échantillon de 20ml du donneur d'électrons (CHMDMS) a été ajouté 5 minutes plus tard, et 1 minute plus tard, juste une quantité suffisante de charge de polymère a été ajoutée de façon à ce qu'elle soit simplement couverte par le liquide. Le solvant a été évaporé sous vide tout en agitant la solution avec un agitateur à barre magnétique.
- b. Préparation du catalyseur pour la phase suspension de l'homopolymérisation de l'iPP. Environ 300ml d'heptane ont été ajoutés à un grand ballonnet de verre et de la TEA (1M) a été ajoutée pour obtenir une solution 3 mM. Le catalyseur (10 mg) a été ajouté



## Chapitre IV : amélioration des propriétés mécaniques du hiPP

---

à un petit ballonnet en verre sous argon, après lequel le catalyseur a été transféré dans le ballonnet en lavant le petit ballonnet avec la solution d'heptane. Trois minutes après le premier contact entre le catalyseur et la solution de TEA, du CHMDMS (5M) a été ajouté pour préparer une solution à 0,3 mM.

- c. Début de la réaction. La poudre ou la solution de catalyseur a été ajoutée (correspond au temps  $t=0$ ) avec une pression de propylène légèrement supérieure à la pression atmosphérique et à une faible vitesse d'agitation (~50 tr/min). Ceci a été fait 15 minutes (gaz) ou 5 minutes (suspension) après le premier contact entre le catalyseur et le TEA. Environ 200 cm<sup>3</sup> (STP) de H<sub>2</sub> ont été ajoutés. La vitesse d'agitation a été augmentée (suspension: 550 tr/min, gaz: 250 tr/min). La température et la pression du réacteur ont ensuite été augmentées aux niveaux souhaités (durée 4-5 min). On laisse alors la réaction progresser dans la mesure souhaitée.
- d. Transition de l'homopolymère iPP à l'EPR.

\*Phase gazeuse iPP. La vitesse d'agitation a été réduite à environ 80 tr/min. Le réacteur a été dégazé à 2,8 bars de propylène.

\*Phase suspension iPP. La vitesse d'agitation a été réduite à environ 80 tr/min. Le réacteur a été dégazé et mis sous vide pendant environ 20 minutes. L'heptane a été condensé en utilisant un piège de refroidissement. On a ensuite rempli le réacteur avec 2,8 bars de propylène.

- e. Etape EPR. La vitesse d'agitation a été élevée à environ 280 tr/min. Le réacteur a été ouvert au ballast contenant un mélange équimolaire de propylène et d'éthylène (voir ci-dessous pour plus de détails). La pression du réacteur a été portée à 7 bars.
- f. Transition du stade EPR au stade PE. La vitesse d'agitation a été diminuée (80 tr/min) et le réacteur a été refroidi de quelques degrés. Le réacteur a été dégazé et appliqué sous vide jusqu'à l'obtention d'une pression de 0,03 bar. La vitesse d'agitation a alors été augmentée (280 tr/min) et le réacteur a été ouvert au ballast avec de l'éthylène pour atteindre la pression totale souhaitée.
- g. Fin de l'expérience. Le réacteur a été refroidi et dégazé, puis le vide a été appliqué jusqu'à ce qu'une pression du réacteur de 0,03 bar ait été obtenue. Le réacteur a été rempli d'argon et ouvert une fois qu'il était à température ambiante.

## Chapitre IV : amélioration des propriétés mécaniques du hiPP

---

### IV.2.1.2 Préparation des échantillons

Les échantillons de bandes d'essai sont pressés à l'état fondu dans une machine de moulage par injection à l'échelle du laboratoire (BABYFAST, machine de moulage par injection avec un piston de plastification) à 190 ° C et 600 bars. Les bandes d'essai ont été préparées tel que définie par la norme ISO 527-1 (**International Organization for Standardization, 1994**).

Le comportement contrainte-déformation en traction uni-axiale a été mesurée en utilisant un appareil de traction MTS (2/ M-10 kN) à la température ambiante, selon la norme ISO 527-1. Cinq échantillons ont été testés par produit, et les valeurs moyennes ont été calculées pour chaque paramètre rapporté.

La contrainte de traction a été déterminée en divisant la charge de traction par la section initiale. La vitesse de déplacement de la traverse mobile (vitesse de l'étirement des échantillons) est de 500 mm.min<sup>-1</sup>. Le module de Young a été obtenu à partir de la pente initiale de la courbe contrainte-déformation. L'écart type de mesures de traction est typiquement inférieur à 10%.

La résistance aux chocs des différents échantillons d'iPP et de PP choc a été étudiée grâce à des essais au mouton-pendule Charpy à une température de 22 (±0.5) °C sur des éprouvettes injectées correspondant aux spécifications des normes (éprouvette dite « ISO1/2 »).

### IV.2.2 Résultats et interprétations

#### ***a) Influence de la quantité de l'EPR sur les propriétés mécaniques des mélanges (iPP/EPR)***

L'influence de l'incorporation de l'élastomère d'éthylène-propylène (C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>) sur les propriétés mécaniques et la morphologie (voir Annexe A) du polypropylène choc hiPP a été étudiée. Les résultats ont été comparés à ceux observés pour un composite d'iPP pur (0% EPR). Les résultats de contrainte-déformation du polypropylène isotactique iPP et les hiPP produits pour différentes teneurs en EPR sont traduits par la **Figure IV. 1** et le **Tableau IV. 1**.

L'ajout des particules d'EPR au sein de la matrice iPP réduit le module d'élasticité de 1314.5 à 252.91. L'addition de l'élastomère augmente la ductilité en traction des mélanges mais réduit leur rigidité, ce qui se traduit par l'abaissement du module de Young E (**Coppola F et al, 1987**).

## Chapitre IV : amélioration des propriétés mécaniques du hiPP

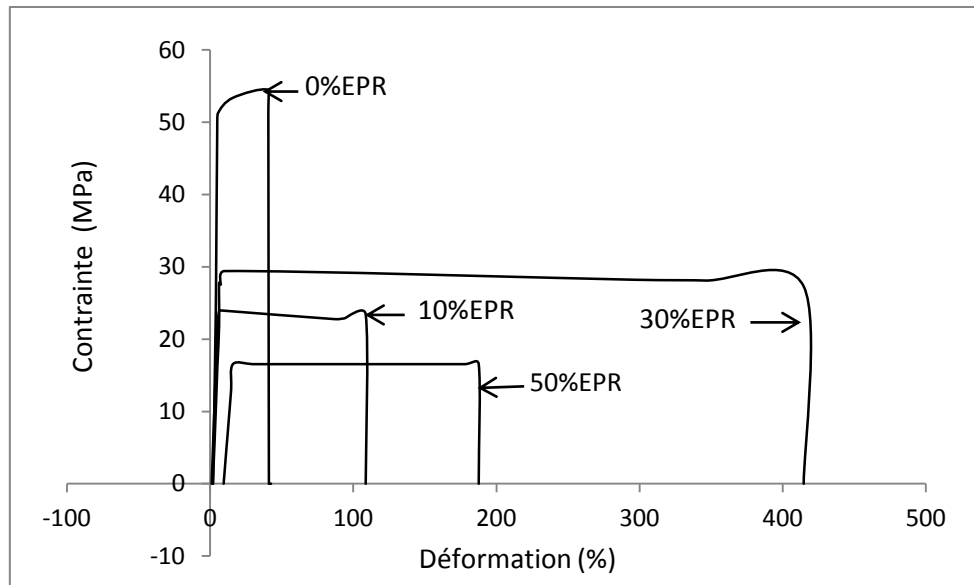
Dans un premier temps l'élongation de l'hiPP augmente jusqu'à un pourcentage de 414.75%, et une diminution de l'élongation est observée quand le contenu du caoutchouc excède 30% en poids d'EPR. L'ajout de caoutchouc à la matrice semi-cristalline iPP améliore sa ductilité, mais à haute teneur en caoutchouc la tendance s'inverse et le matériau devient fragile à 50% d'EPR (**Figure IV. 1**).

Afin de maintenir une certaine ténacité à la traction, la rigidité de la matrice de polypropylène doit être conservée et seulement une certaine quantité d'EPR est tolérée. Cette observation peut être expliquée par la bonne distribution de la bonne quantité de la phase caoutchouteuse dans l'iPP, pour une teneur allant de 10 à 30%.

**Tableau IV. 1:** Mesures mécaniques en fonction du contenu de l'EPR.

Echantillon	Teneur EPR (%)	Module d'Elasticité E (MPa)	Limite d'élasticité $\sigma_y$ (MPa)	Limite de rupture $\sigma_b$ (MPa)	Allongement à la rupture (Déformation) $\epsilon_b$ (%)	Résistance aux chocs R (kJ/m <sup>2</sup> )
hiPP01	0	1314.5	51.3663	54.4555	40.4875	20
hiPP02	10	544.06	23.9604	23.98042	108.625	50
hiPP03	30	497.85	29.40597	31.28220	414.751	90
hiPP04	50	252.91	16.53268	16.73268	187.625	100

Dans la **Figure IV. 1**, l'iPP pur ne présente presque aucun comportement plastique contrairement à l'hiPP à 10, 30 et 50% d'EPR, qui présentent de très grandes valeurs de déformation.



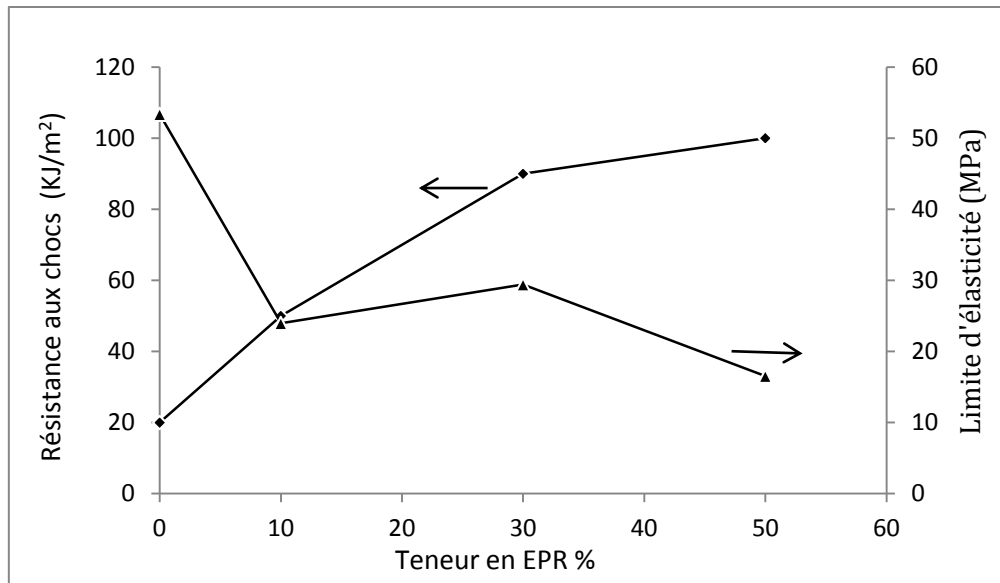
**Figure IV. 1:** contrainte-déformation en fonction de la teneur en EPR

L'EPR joue un rôle important dans la déformation du matériau hiPP (Zebarjad S M et al, 2003. Haudin J M et al, 1995), il favorise sa déformation avant sa rupture. La résistance à la rupture du mélange iPP/EPR est supérieure à celle de l'homopolymère pur (Gensler R et al, 2000). Il semblerait donc, que la présence de caoutchouc EPR augmente la capacité du matériau à se déformer (Boisot G, 2009. Treloar L R G, 1975). Au-delà d'une déformation critique, une contraction du matériau s'opère en un point donné jusqu'à rupture.

La cristallinité joue un rôle de renfort, plus l'hiPP est cristallin plus le module de Young est grand et plus le matériau final est rigide.

Quand le taux de l'EPR augmente l'hiPP devient amorphe. Ceci traduit l'abaissement du module de Young et l'augmentation de la résistance à la rupture.

En conclusion la cristallinité du hiPP diminue avec l'augmentation de la proportion du caoutchouc (Karger-Kocsis J et al, 1987). L'EPR agit en tant que concentrateur et transmetteur de contraintes, où la phase amorphe va permettre la transmission des contraintes aux parties cristallines (Bowden P B et al, 1974. Castagnet S, 1998), sachant que les contraintes sont liées directement à la teneur du caoutchouc (Bucknall C B, 1978).



**Figure IV. 2:** Variation du choc et de la limite d'élasticité en fonction de la teneur en EPR

L'augmentation de la résistance au choc avec l'addition de l'élastomère dans l'homopolymère iPP, mesurée à température ambiante, est observée sur la **Figure IV. 2**, et le **tableau IV. 1**.

Le tableau IV. 1 montre que les copolymères hiPP02, hiPP03, hiPP04, présentent une résistance au choc supérieure par rapport à l'homopolymère hiPP01. Ceci est dû à la présence de l'EPR, qui réduit la cristallinité de l'homopolymère et améliore la résistance au choc de l'hiPP en dispersant l'énergie mécanique dans la matrice. Toutefois, les domaines d'EPR ont tendance à former un réseau plus continu lorsque la teneur en EPR augmente et donc à bien disperser le choc.

La **Figure IV. 2**, montre que la limite d'élasticité baisse progressivement avec l'ajout de l'EPR (**Pukanszky B et al, 1984**), contrairement à la résistance aux chocs qui commence à évoluer dès que le taux du caoutchouc augmente (**Starke J U et al, 1998. Kotter I et al, 2004**). La résistance au choc est estimée à 100 kJ/m<sup>2</sup> pour une teneur de 50%, tandis qu'à une teneur de 0% de caoutchouc le matériau ne fournit que 20 kJ/ m<sup>2</sup> de résistance au choc.

- ✚ En conclusion l'ajout de l'élastomère EPR au produit hiPP rend ce dernier plus ductile (%), mou ( $\sigma_b$ ), souple (E) et plus résistant aux chocs (R).
- ✚ Les mélanges iPP/EPR préparés *in situ* présentent d'excellentes propriétés mécaniques avec un bon équilibre entre la ténacité et la rigidité. Si la teneur en EPR augmente, la

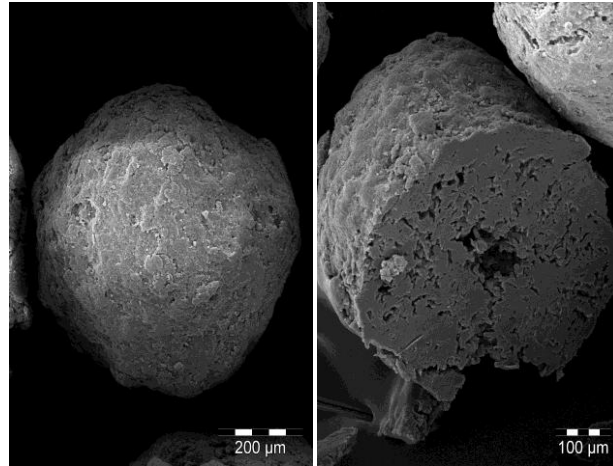
## Chapitre IV : amélioration des propriétés mécaniques du hiPP

---

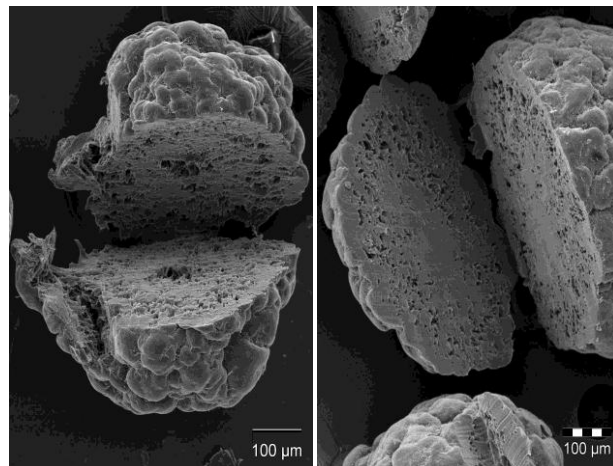
résistance aux chocs des hiPP augmente progressivement, alors que le module d'élasticité diminue.

Morphologiquement la distribution de la phase élastomère EPR ainsi que sa teneur influencent énormément les propriétés finales du matériau hiPP. Afin de comprendre comment le caoutchouc se disperse et dans quelle partie de la particule hiPP il se focalise, nous avons effectué une extraction de quelques particules d'hiPP avec de différents taux d'EPR; 10, 30 et 60%. Cette démarche peut nous donner une vue approximative sur la distribution de la phase caoutchouteuse au sein de la matrice iPP.

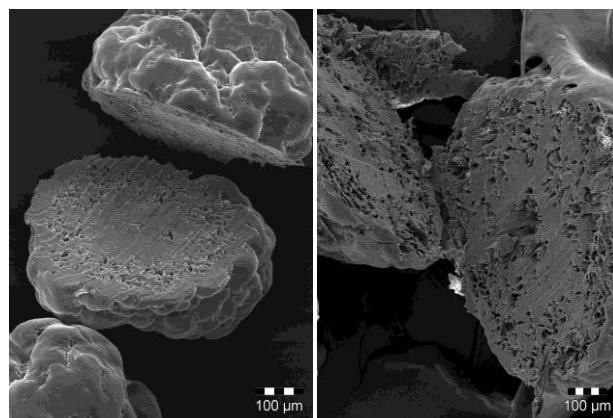
Sachant que l'EPR peut être dissous dans des solvants organiques plus facilement que le polypropylène, on peut séparer (partiellement ou totalement) les deux phases afin de tenter d'étudier l'influence de la distribution de l'EPR sur la morphologie finale de l'hiPP. Différents procédés ont été utilisés pour isoler l'iPP et la partie amorphe du matériau (**Bouzi D et al, 2005**).



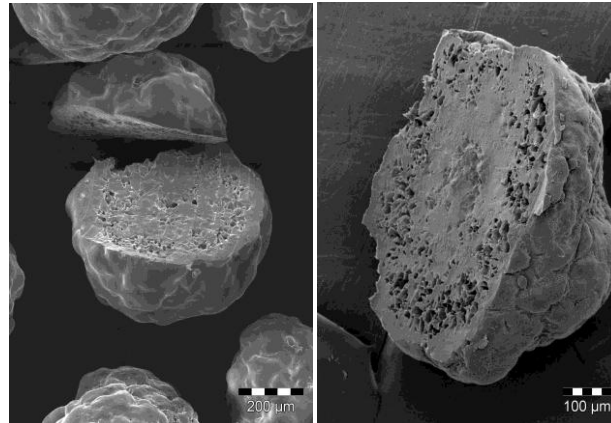
**Figure A:** Images des particules d'homopolymère polypropylène



**Figure B:** Images des particules de hiPP avec 10% EPR sans extraction à gauche et après extraction à droite.



**Figure C:** Images des particules de hiPP avec 30% EPR sans extraction à gauche et après extraction à droite.



**Figure D:** Images des particules de hiPP avec 60% EPR sans extraction à gauche et après extraction à droite.

Les images obtenues par MEB ont montré que les produits hiPP de 30 et 60% d'EPR présentent une grande quantité d'EPR à la surface de la particule contrairement à ceux à 0 et 10% d'EPR. Plus l'EPR est à la surface de la particule hiPP plus le produit est résistant aux chocs.

### ***b) Influence du temps d'homopolymérisation sur les propriétés des mélanges (iPP/EPR)***

Nous avons étudié l'influence de la taille des particules d'iPP produites pendant l'homopolymérisation sur les propriétés mécaniques du matériau hiPP. Tous les échantillons ont le même taux en EPR (10%).

Les résultats obtenus montrent que plus la taille des particules est petite plus le matériau a une résistance à l'impact plus significative.

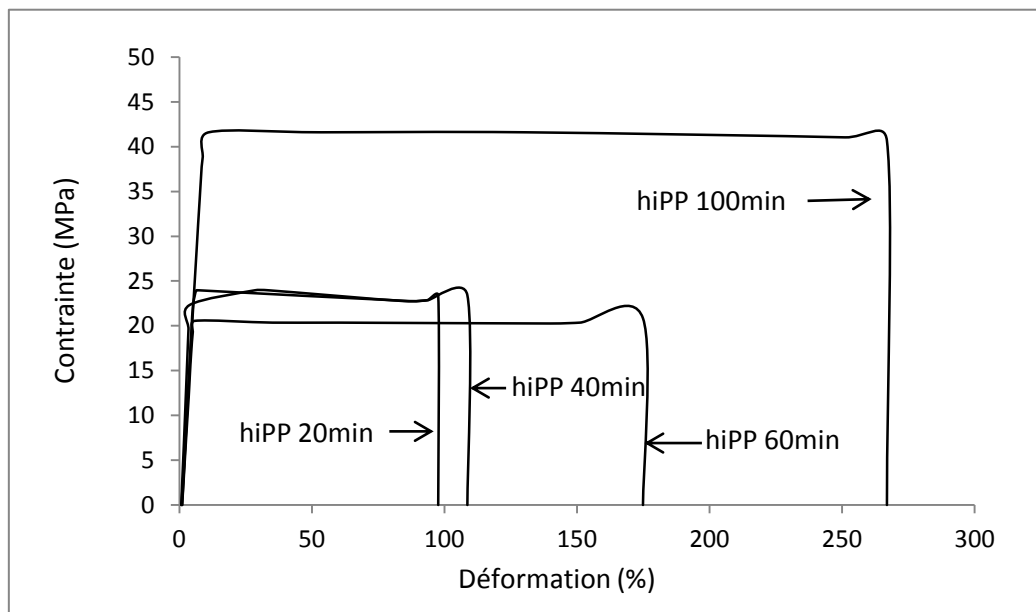
**Tableau IV. 2:** Mesures mécanique en fonction du temps d'homopolymérisation

Echantillon	PP Temps (min)	$D_p$ ( $\mu\text{m}$ )	Module d'Elasticité (MPa)	Limite d'élasticité $\sigma_y$ (MPa)	Limite de rupture $\sigma_b$ (MPa)	Déformation $\epsilon_b$ (%)	Résilience du matériau R ( $\text{kJ/m}^2$ )
hiPP 05	20	480	429.36	23.9658	24.15042	97.625	70
hiPP 02	40	688	544.06	23.9604	23.98042	108.625	50
hiPP 06	60	717	588.20	20.55985	22.55150	174.8862	50
hiPP 07	100	750	688.20	41.60865	41.7042	266.94	40



## Chapitre IV : amélioration des propriétés mécaniques du hiPP

De la **Figure IV. 3** et du **Tableau IV. 2**, montrent que le produit hiPP07 (100 minutes) présente un comportement rigide avec un module d'élasticité de 688.20 MPa et un allongement de rupture de l'ordre de 266%. Alors que le hiPP05 (20 minutes) se comporte comme un matériau souple avec une valeur beaucoup moins élevée pour le module d'élasticité (429.36 MPa) et une valeur très faible pour l'allongement de rupture (97%). L'augmentation du temps d'homopolymérisation fait augmenter le module d'élasticité de 429.36 MPa (20 minutes) à 588.20 MPa (100 minutes), ce qui rend le produit final rigide et cassant.



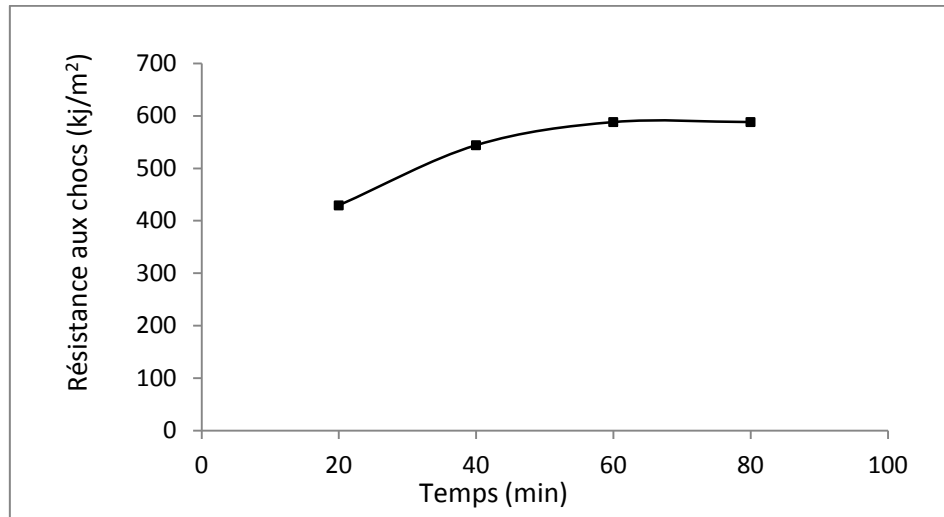
**Figure IV. 3:** Courbes contrainte-déformation des échantillons hiPP en fonction du temps de homopolymérisation.

Le test d'impact est conçu pour mesurer la résistance d'un matériau à la rupture. A partir de la **Figure IV. 4**, il est observé que la résistance aux chocs diminue avec la taille de la particule iPP. Elle a diminué de  $70 \text{ kJ/m}^2$  à  $40 \text{ kJ/m}^2$  dans un intervalle de 20 à 100 minutes. La plus faible valeur qui correspond au matériau le plus rigide est obtenue pour l'échantillon hiPP07 ( $40 \text{ kJ/m}^2$ ). Le matériau le plus résistant aux chocs est l'échantillon hiPP05 ( $70 \text{ kJ/m}^2$ ).

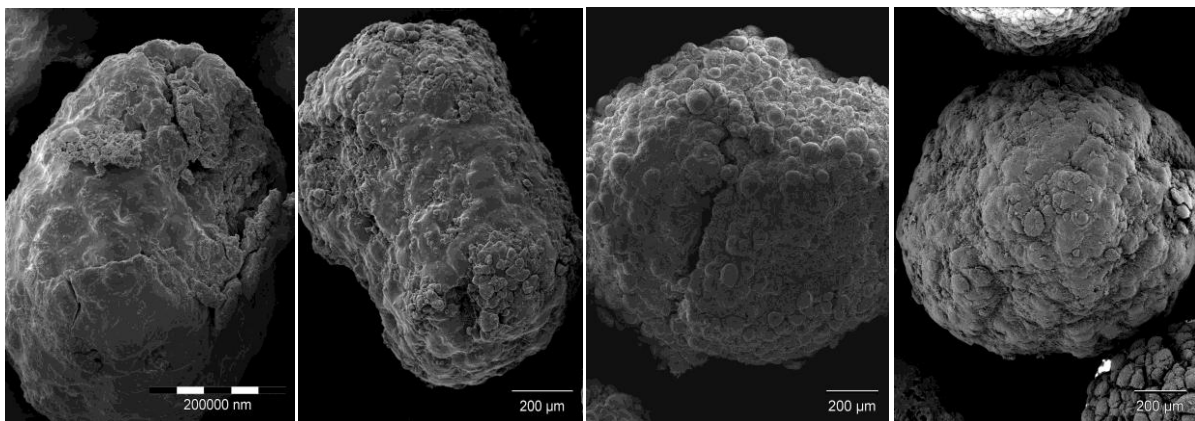
Ces observations peuvent être expliquées par la bonne distribution du champ de l'élastomère EPR dans la matrice iPP de petite taille. Plus la particule iPP est grande plus les faibles nodules d'EPR ont tendance à se mal disperser au sein de l'iPP. L'espace de l'iPP étant grand ceci engendre une mauvaise connexion des domaines du caoutchouc, et ainsi le matériau devient fragile et moins résistant aux chocs.

## Chapitre IV : amélioration des propriétés mécaniques du hiPP

On postule que la taille de la matrice mère (iPP) et la connectivité des domaines du caoutchouc (EPR) jouent un rôle important dans la nature et la résistance du produit final.



**Figure IV. 4:** Variation du choc en fonction du temps d'homopolymérisation.



**Figure E:** Images des particules d'hiPP avec 20, 40, 60 et 100 minutes de temps d'homopolymérisation de droit à gauche

La prolongation du temps d'homopolymérisation modifie la morphologie et les propriétés mécaniques de l'hiPP. D'après les images obtenues par MEB (**Figure E**), plus le temps de la première étape de polymérisation augmente plus la particule iPP est grande et plus le caoutchouc se dépose moins à la surface de l'hiPP et plus il n'est pas résistant aux chocs.

## Chapitre IV : amélioration des propriétés mécaniques du hiPP

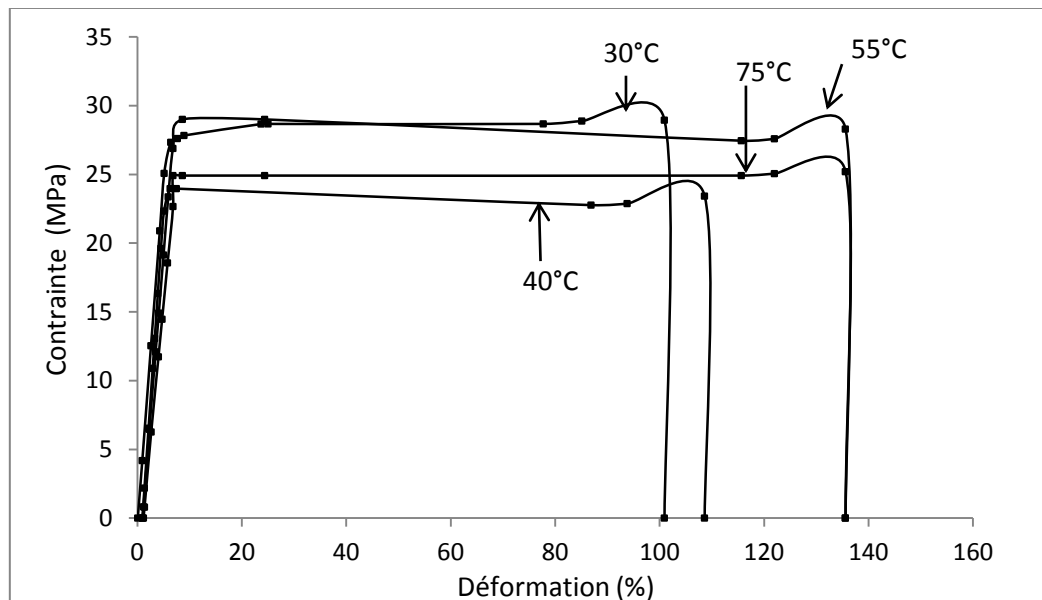
### c) Influence de la température de polymérisation sur les propriétés des mélanges (iPP/EPR)

La résistance au choc Charpy des échantillons hiPP en fonction de la température est représentée sur la **Figure IV. 5** et le **Tableau IV. 3**.

**Tableau IV. 3:** Mesures mécanique en fonction de la température de polymérisation (T°)

Echantillon d'hiPP	[T°] C°	M <sub>w</sub> (g/mol)	Module d'Elasticité (MPa)	Limite d'élasticité σ <sub>y</sub> (MPa)	Déformation ε <sub>b</sub> (%)	Limite de rupture σ <sub>b</sub> (MPa)	Résistance au choc R (kJ/m <sup>2</sup> )	Cristallinité X (%)
hiPP08	30	180212	400.92	24.96	135.594	25.91	60	62
hiPP09	40	207554	468.03	28.99	135.594	29.01	60	60
hiPP10	55	365820	496.18	27.33	100.940	30.24	50	60
hiPP02	75	381665	544.06	23.96	108.625	23.98	50	58

La résistance du matériau montre une faible diminution en fonction de l'augmentation de la température. A basse température (30C°) la résistance est de 60 kJ/m<sup>2</sup>, la déformation est ductile et elle est de 135.594%. En revanche, à des températures élevées (75 C°), la résistance au choc est un peu moins importante 50 kJ/m<sup>2</sup> et la d'formation est moins ductile (108.625%).

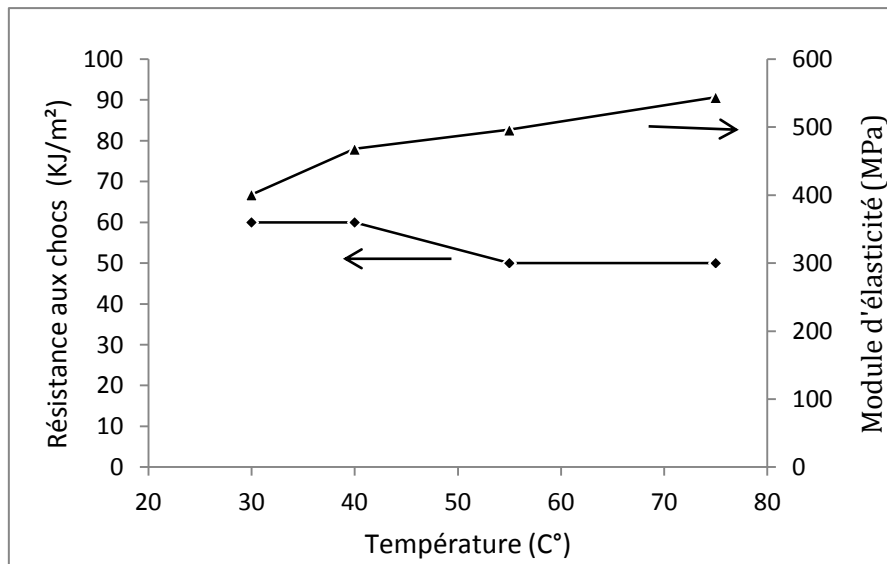


**Figure IV. 5:** Courbes contrainte-déformation des échantillons hiPP en fonction de la température de polymérisation

L'augmentation de la température engendre une augmentation de la viscosité du caoutchouc et rend le produit final un peu fragile.

## Chapitre IV : amélioration des propriétés mécaniques du hiPP

D'après la **Figure IV. 6** le changement de la nature du caoutchouc a un impact minime sur les propriétés mécaniques de l'hiPP. La variation de la masse moléculaire de la phase EPR ne possède pas une forte influence sur la résistance mécanique aux chocs du matériau composite.



**Figure IV. 6:** Variation du choc et du module d'élasticité en fonction de la température de polymérisation

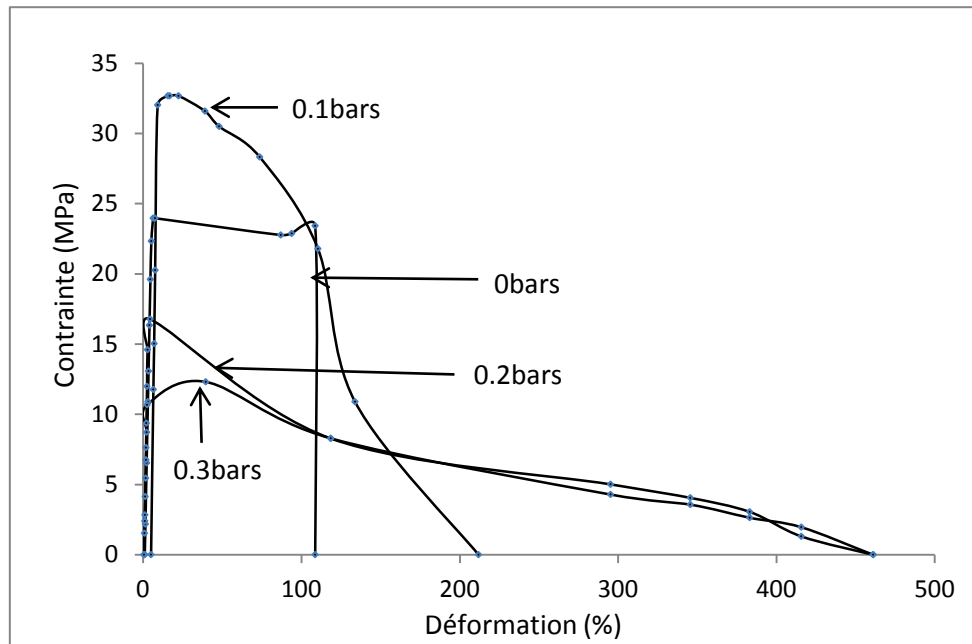
### ***d) Influence de la quantité de l'hydrogène sur les propriétés des mélanges (iPP/EPR)***

La concentration d'hydrogène pendant l'étape de copolymérisation est un paramètre qui affecte les masses molaires de l'EPR, et donc sa viscosité et son comportement rhéologique.

La **Figure IV. 7** et le **Tableau IV. 4** montrent les résultats de la contrainte-déformation d'une série de produits d'hiPP avec 10% EPR et des poids moléculaires différents.

La viscosité de la phase discontinue EPR est une fonction de la masse moléculaire moyenne. L'augmentation de la concentration d'hydrogène  $H_2$  au cours de la deuxième étape de production diminue son poids moléculaire  $M_w$ , et donc sa viscosité.

La diminution de la viscosité, obtenue en diminuant la masse molaire de l'EPR par addition d'un atome d'hydrogène, augmente de manière significative la ductilité du produit hiPP. Ainsi on constate une influence prononcée de la nature de l'EPR sur les propriétés finales de l'hiPP.



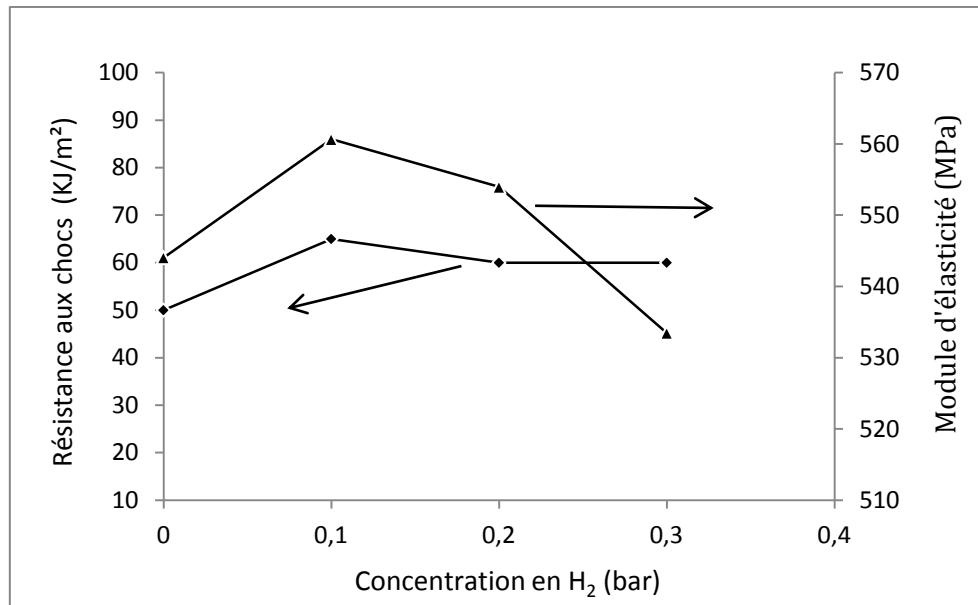
**Figure IV. 7:** Courbes contrainte-déformation des échantillons hiPP en fonction de la concentration d'hydrogène lors de l'étape de copolymérisation.

**Tableau IV. 4:** Mesures mécanique en fonction de la concentration d' $H_2$  de copolymérisation

Echantillon d'hiPP	[ $H_2$ ] bar	Mw (g/mol)	Module d'Elasticité (MPa)	Limite d'élasticité $\sigma_y$ (MPa)	Déformation $\epsilon_b$ (%)	Limite de rupture $\sigma_b$ (MPa)	Résistance au choc R ( $kJ/m^2$ )	Cristallinité X (%)
hiPP02	0	381665	544.06	23.9604	108.625	23.98042	50	60
hiPP11	0.1	298814	560.65	32.019834	211.851	21.78221	65	63
hiPP12	0.2	260506	553.95	16.772294	461.162	8.277236	60	62
hiPP13	0.3	135489	533.46	12.306943	461.162	8.287142	60	60

D'après la **Figure IV. 8**, l'augmentation de la concentration d'hydrogène entraîne une petite augmentation de la résilience du matériau de  $50 kJ/m^2$  pour 0 bar en  $H_2$  à  $65 kJ/m^2$  pour 0.1 bar et  $60 kJ/m^2$  pour 0.2 et 0.3 bar en hydrogène.

Cependant, l'influence de la teneur en hydrogène est moins importante que celle de la température de copolymérisation du point de vue de la rigidité du matériau.



**Figure IV. 8:** Variation du choc et du module d'élasticité en fonction de la concentration d' $H_2$

### IV.3 Conclusion

Nous avons effectué plusieurs études pour déterminer l'influence de l'EPR, de la taille des particules de l'iPP, de la température et de la concentration de l'hydrogène pendant le processus de polymérisation de l'hiPP.

Globalement, il semble que le fait d'augmenter le taux d'élastomère EPR dans le mélange iPP/EPR soit bénéfique à la résistance à l'impact. Parfois une diminution intervient pour des proportions d'élastomère très élevées. Cette légère diminution est fonction de l'agrégation d'une fraction des particules d'élastomère qui entraînerait une baisse de leur efficacité.

A l'inverse la résistance mécanique au choc élevée est obtenue avec les petites particules de l'iPP. On conclut que la taille de la matrice mère joue un rôle important dans la nature et la résistance du matériau final.

L'augmentation de la température provoque une élévation de la viscosité de l'EPR et rend le produit final fragile. On conclut que le changement de la nature du caoutchouc a un impact réduit sur les caractéristiques mécaniques de l'hiPP.

La teneur en hydrogène joue un rôle moins prononcé sur la rigidité du produit obtenu comparativement à celui de la température de copolymérisation.

# **CONCLUSION GENERALE**

## Conclusion générale

---

D'après nos résultats obtenus lors des essais mécaniques appliqués sur le polypropylène choc hiPP, le fait d'augmenter le taux d'élastomère EPR dans le mélange iPP/EPR est bénéfique à la résistance à l'impact.

A l'inverse la résistance mécanique au choc élevée est obtenue avec les petites particules de polypropylène isotactique iPP. On conclut que la taille de la matrice mère iPP joue un rôle important dans la nature et la résistance du matériau final.

L'augmentation de la température provoque une élévation de la viscosité de l'EPR et rend le produit final fragile. On conclut que le changement de la nature du caoutchouc a un impact réduit sur les caractéristiques mécaniques de l'hiPP.

La teneur en hydrogène joue un rôle moins prononcé sur la rigidité du produit obtenu comparativement à celui de la température de copolymérisation.

Les résultats obtenus lors de la modélisation mathématique pour la discussion de la phase amorphe au sein de la particule hiPP et pour une distribution aléatoire des sites actifs dans cette dernière montre que la particule iPP présente une architecture tertiaire constituée d'un réseau de macroparticules. Les macroparticules à leur tour sont formées par une grande quantité de mésoparticules. Ces derniers sont formés d'un nombre important de microparticules qui constituent des fragments de catalyseurs avec les sites actifs. Les macropores entre les macroparticules, les mésopores entre les mésopores et les micropores finement répartis entre les fragments de catalyseur constituent un réseau de pores à l'intérieur de la particule iPP.

Il existe une répartition fine de fragments de catalyseur dans la particule iPP, qui sont actives pour que la copolymérisation se produise. Les résultats obtenus indiquent qu'il existe un réseau efficace de pores à l'intérieur de la particule iPP, y compris les macropores entre les macroparticules, les mésopores entre les mésoparticules et les micropores entre microparticules. Les comonomères d'éthylène/propylène peuvent diffuser dans les macro-méso et micropores et copolymériser sur les sites actifs du catalyseur, en formant la phase élastomère à l'intérieur de la particule hiPP.

Sans aucun doute, la porosité des particules iPP est nécessaire pour l'accessibilité des comonomères éthylène/propylène, qui sont diffusés dans la deuxième étape de la production



## Conclusion générale

---

des particules de polypropylène choc, aux centres actifs dans la matrice iPP, et détermine donc l'accommodation et la distribution de la phase EPR à l'intérieur de la particule hiPP.

## ABREVIATIONS

PP: Polypropylène

iPP: Polyéthylène

aPP: Polypropylène atactique

sPP: Polypropylène syndiotactique

EP: Ethylène propylène

PEBD: Polyéthylène à basse densité

PEHD: Polyéthylène à haute densité

PEBDL: Polyéthylène linéaire à basse densité

PEMD: Polyéthylène à moyenne densité

EPR: Ethylen propylene rubber (caoutchouc)

hiPP ou iPP/EPR: Polypropylène choc

ICP: Les copolymères de polypropylène choc

ZN: Catalyseur Ziegler-Natta

MAO: Catalyseur métallocène

TPE: Thermoplastique

PS: Polystyrène

BR: Polybutadiène

SBS: Copolymère styrène-butadiène-styrène

EPDM: Ethylène-propylène-diène

MEB: Microscopie électronique à balayage

MET: Microscopie électronique à transmission

AFM: Microscopie à force atomique

MGM: Modèle multigrain

PMF: Modèle d'écoulement

# **RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

## Références bibliographiques

---

1. Agel E J, Kirilov V A, Ray W H. *Industrial Engineering and Chemistry, Product Research and Development*. 1980, 19, 372–379.
2. Aulbach M, Küber F. *Chem. Unserer. Zeit*. 1994, 28, 197.
3. Bagheri H, Nekoomanesh M, Hakim S, Jahani Y, Fan Z Q. *J. Appl. Polym. Sci*. 2011, 121, 3332.
4. Bagheri H, Jahani Y, Nekoomanesh M, Hakim S, Fan Z Q. *J. Appl. Polym. Sci*. 2011, 120, 3635.
5. Benham E, McDaniel M, Ethylene polymers, HDPE, in *Encyclopedia of polymer science and technology*, Mark H ed, Wiley, New York. 2003, 382-412.
6. Bobak M, Gregor T, Bachman B, Kosek J. *Macromolecular Reaction Engineering* 2008, 2, 176-189.
7. Boisot G, Thèse: Mécanismes et modélisation mécanique de la déformation, de l'endommagement et de la rupture du Polyamide 11 pur et renforcé choc. 2009, ECOLE DES MINES, Paris.
8. Bouzid D, Fabien G, McKenna T F. *Macromol. Mater. Eng*. 2005, 290, 565-572.
9. Bowden P B, Young R J. 'Review: deformation mechanisms in crystalline polymers', *Journal of Material Science*. 1974, 9, 2034-2051.
10. Braudrup J, IMMERGUT EH, 'Polymer Handbook: 3rd Edition'. Wiley Interscience Editions, 1990.
11. Brandup J, Bittner M. *Recycling and recovery of plastics*. Munich, Vienna, New York: Hanser Publishers, 1996.
12. Britovsek G J P, Gibson V C, Wass D F. *Angew. Chem. Int. Ed*. 1999, 38, 42.
13. Broeberg K B. *Int. J. Fract*. 1968, 4, 11.
14. Brown R P, *handbook of Polymer testing-Short-Term Mechanical Test*, Rapra Technology, Shropshir, 2002.
15. Bucknall C B. *Adv Polym Sci*. 1978, 27, 121.
16. Buls V W, Higgins T L. *Journal of Polymer Science*. 1970, Part A-1, 8, 1037–1053.
17. Cahier de GFP. *Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires-Quelques grades de polymers industriels*. 1982, 4.
18. Cai H J, Luo X L, Ma D Z, Wang J M, Tan H S. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, 71, 93.
19. C. Duval Polypropylène (PP). *Technique de l'ingénieur, Article, AM3320*, 2004.

## Références bibliographiques

---

20. Cecchin G, Marchetti E, Baruzzi G. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2001, 202, 1987-1994
21. Cecchin G, Morini G, Pelliconi A, *Macromol Symp*. 2001, 173, 195.
22. Charles E. Wilkes, James W. Summers, Charles Anthony Daniels, *PVC Handbook*, Munich, Hanser Verlag. 2005, 14.
23. Chen Y, Chen Y, Chen W, Yang D C. *J. Appl. Polym. Sci*. 2008, 108, 2379–2385.
24. Chen Y, Chen Y, Chen W, Yang D C. *Eur. Polym. J*. 2007, 43, 2999–3008.
25. Chen Y, Chen Y, Chen W, Yang D. *Polymer*. 2006, 47, 6808–6813.
26. Choi K Y, Ray W H, Recent developments in transition metal catalysed olefin polymerisation- A survey II. propylene polymerisation. *Macromol. Chem*. 1985, 25, 5.
27. Choudhary V, Varma H S, Varma I K. *Polymer*, 1991, 32, 2534.
28. Christine M, Timothy F. M. *Chemical Engineering Journal*. 2002, 87, 89–99.
29. Clement T P, Wise W R, Molz F J, Wen M. *Journal of Hydrology*, 1996. 181, 189-209.
30. Coppola F, Greco R, Martuscelli E, Kammer H W, Kummerlowe C. *Polymer*. 1987, 28, 47-56.
31. Côté J, Konrad J M. *Canadian Geotechnical Journal*, 2003, 40, 121-1360.
32. Crabtree J R, Grimsby F N, Nummelin A J, Sketchley J M. *Journal of Applied Polymer Science*. 1973, 17, 959–979.
33. Cui N N, Ke Y C, Hu Y L. *J. Appl. Polym. Sci*. 2006, 100, 4804.
34. Danesi S, Poter R. *Polymer*, 1978, 19, 448-457.
35. Debling J A, Ray W H. *Journal of Applied Polymer Science*. 2001, 81, 3085-3106.
36. Degallaix S, Ilschner B, *traité des matériaux 2 : Caractérisation expérimentales des matériaux I*, Presses polytechnique et universitaires romandes, Lausanne, 2007.
37. De Goede E, Mallon P, Pasch H. *Macromol. Mater. Eng*. 2010, 295, 366.
38. Di Lorenzo M L, Silvestre C, Non-isothermal crystallization of polymers, *Progress in Polymer Science*, Oxford. 1999, 24, 917-950.
39. Di Martino A, Weickert G, Sidoroff F, McKenna T F. *Macromolecular Reaction Engineering*. 2007, 1, 338-352.
40. Dong Q, Li N, Wang X F, Fu Z S, Xu J T, Fan Z Q. *Stud Surf Sci Catal*. 2006, 161, 25–30
41. Dong Q, Fan Z Q, Fu, Z S, Xu J T. *J. Appl. Polym.Sci*. 2008, 107, 1301.
42. D’Orazio L, Mancarella C, Martuscelli E, Sticotti G. *Polymer*. 1993, 34, 3671-3681.
43. Dullien FAL. *Porous media fluid transport and pore structure*. USA: Academic Press Inc, 1991.

## Références bibliographiques

---

44. ERGUN S, Fluid flow through packed columns, Chemical Engineering Progress, 1952, 48, pp 89-94
45. Ewen J A, Jones R L, Razavi A and Ferrara J D, Journal of the American Chemical Society. 1988, 110, 6255-6256.
46. Fan Z Q, Zhang Y Q, Xu J T, Wang H T, Feng L X. Polymer. 2001, 42, 5559.
47. Ferrer-Balas D, MasPOCH M L, Marinez A B, Santana O O. Polymer. 2001, 42, 1697-1705.
48. Flisak Z, Ziegler T. Macromolecules. 2005, 38, 9865-72.
49. Fontanille MICHEL, YVES GNANOU. Chimie et Physico-chimie Des Polymères, 2e et 3e cycles. Ecoles d'ingénieurs. Nouvelle présentation 2005. Dunod, Paris. 4-8 et 478-485.
50. François D, Lois de comportement des métaux-Elastomères, Viscoplasticité, M4152, Technique de l'ingénieur, Paris, 2005.
51. Fredlund D G, Xing A, Huang S. Canadian Geotechnical Journal 1994, 31, 521-532.
52. Galli P. Prog Polym Sci. 1994, 19, 959.
53. Galli P, Haylock J C. Prog. Polym. Sci. 1991, 16, 443-462.
54. Galli P, Vecelio G. Prog. Polymer. Sci. 2001, 26, 1287
55. Galvan R, Tirrell M. Chemical Engineering Science. 1986, 41, 2385-2392.
56. Gensler R, Plummer C J G, Grein C, Kausch H H. Polymer. 2000, 41, 3809-3819.
57. Gobi International: [www.gobi.co.uk](http://www.gobi.co.uk)
58. Grof Z, Kosek J, Marek M. Modeling. AIChE J. 2005, 51, 2048-2067.
59. Halfand E, Tagami Y. Journal of polymer science, Polymer Letters, 1971, 9, 741-746.
60. Haudin J M, G'SELL C, Mécanismes microscopiques de déformation des polymères MEBi-cristallins' dans 'Introduction à la mécanique des polymères. 1995, INPL, 251-273.
61. Horácková B, Grof Z, Kosek, J. Chemical Engineering Science. 2007, 62, 5264-5270
62. Hock C W. Journal of Polymer Science. 1966, 4, 3055-3064.
63. Horton A D. Trends Polym. Sci. 1994, 2, 15.
64. Houshyar S, Shanks R A. J. Appl. Polym. Sci. 2007, 105, 390.
65. Huang J C J. Appl. Polym. Sci. 2009, 112, 2027-2032.
66. Hutchinson R A, Chen C M, Ray W H. J. Appl. Polym. Sci. 1992, 44, 1389-1414.
67. Huyakorn P S, Pinder G F. Computational methods in subsurface flow. San Diego: Academic Press. 1985.
68. International Organization for Standardization., "Plastiques-Détermination des propriétés en traction- Partie1. ISO 527-1. 1993, 1994.
69. Jancar J, Dianselmo A, Dibenedetto A, Kucera J. Polymer, 1993, 34, 1684-1694.

## Références bibliographiques

---

70. Jang B, Uhlmann D, Vander-Sande J. *Journal of applied polymer science*, 1985, 30, 2485-2504.
71. Jolanta Lewandowska, Jean-Louis Auriault. Elsevier SAS. *C. R. Mécanique*, 2003. 332, 91–96.
72. Kakugo M, Sadatoshi H, Sakai J S, Yokoyama M. In *Catalytic Olefin Polymerisation*; Keii T, Soga K. Eds, Elsevier. 1990, 345–354.
73. Kakugo M, Sadatoshi H, Sakai J S, Yokoyama M. *Macromolecules*. 1989, 22, 3172-3177.
74. Kanellopoulos V, Dompazis G, Gustafsson B, Kiparissides C. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004, 43, 5166-5180.
75. Karger-Kocsis J, Csikai I. *Polymer engineering and science*, 1987, 27, 241-253.
76. Karian HG. *Handbook of polypropylene and polypropylene composites*. New York, Marcel Dekker. 2003.
77. Kaminsky W. *Macromol. Chem. Phys.* 2008, 209, 459–466.
78. Kao C, Bouarfa S, Zimmer D. *Journal of Hydrology*. 2001. 250, 122-133
79. Khaleel R, Saripalli S. An air water interfacial area based variable tortuosity model for unsaturated sands. *Vadose Zone Journal*, 2006, 26, pp 764-776.
80. Kissin Y V, Mink R I J. *Polym. Sci. Polym. Chem.* 2010, 48, 4219.
81. Kittilsen P, McKenna T F. *J Appl Polym Sci.* 2001, 82, 1047-1060.
82. Kossentini K, « Compatibilisation d'un mélange binaire PE/PS et étude des différentes propriétés », Thèse de doctorat, INSA de Lyon, France. 2004, 64.
83. Kotter I, Grellmann W, Koch T, Seidler S. *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, 100, 3364.
84. Krause S, *Polymer compatibility, Journal of macromolecular science review macromolecular ghemmist*, 1972, 251-314.
85. Krawczak P, *Essais mécaniques des plastiques, Caractéristiques instantanées AM 3510, technique de l'ingénieur*, Paris, 1999.
86. Lenhard R, Parker J, Mishra S, On the correspondence between Brooks-Corey and Van Genuchten models. *Journal of Irrigation and Drainage Engineering ASCE* 1989, 115, 744–751.
87. Liao F S, Su A C. *Polymer*, 1994, 35, 2579.
88. Lieberman R B, Lenoir R T. *Manufacturing*. In: Moore EP, editor. *Polypropylene handbook polymerization, characterization, properties, processing, applications*. New York: Hanser Publishers, 1996, 287–30.
89. Li Y, Xu J T, Dong Q, Fu Z S, Fan Z Q. *Polymer*. 2009, 50, 5134
90. Lohse D. *Polymer Engineering and Science*. 1986, 26, 1500-1509.

## Références bibliographiques

---

91. Lopez P E, Ellison M S, Pennington W T. *Plastics, Rubber and composites*. 2006, 35, 294-300.
92. Luckner L, Van Genuchten M, Nielsen D. *Water Resources Research*. 1989, 25, 2113–2124.
93. Luc le goer J, Mesures mécaniques et dimensionnelles, Ingénieur ESL, école technique supérieure du laboratoire.
94. Marc B, Méthodes de caractérisation mécanique des matériaux, 2006-2007.
95. Merquior D M, Lima E L, Pinto J C. *Macromol. Mater. Eng*. 2005, 290, 511-524
96. McKenna T F, Schweich DIn: K. H. Reichert, & H. O. Moritz (Eds.), Fourth annual workshop on polymer reaction engineering. 1992, 169–178. Berlin: VCH.
97. McKenna T, Bouzid D, Matsunami S, Sugano T. *Polymer Reaction Engineering* 2003, 177-197.
98. McKenna T F, Martino A D, Weickert G, Soares G B P. *Macromol. React. Eng*. 2010, 4, 40.
99. McKenna T F, Soares J B P. *Chemical Engineering Science*. 2001, 56, 3931-3949
100. Moore E P. *Polypropylene Handbook. Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Application*; Hanser: New York, 1996.
101. Morero D, Santambrogio A, Porri L, Ciamoelli F. *Chimica e l'Industria*. 1959, A1, 758
102. Mualem Y. *Water Resources Research*, 1976, 12, 513–522.
103. Narasimhan T N, Darcy's law and unsaturated flow, *Vadose Zone Journal*, 2004, 3, 1059.
104. Natta G. *Chemi- International Edition*. 1956, 68, 393-403.
105. Natta G, Pino P, Corradini P, Danusso P, Mantica E, Mazzanti G, Moraglio G J. *Am. Chem. Soc*. 1955, 77, 1708
106. Nomura T, Nishio T, Nakagawa M, Sumitomo T, Suzuki S. *Kobunshi ronbunshu*. 1975, 51, 577-585.
107. Noristi L, Marchetti E, Baruzzi G, Sgarzi P. *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry*, 1994, 32, 3047–3059.
108. Nouveau scientifique. 28 avril 2007, 15.
109. Pang Y, Dong X, Zhang X, Liu K, Chen E, Han C C, Wang D. *Polymer*. 2008, 49, 2568–2577.
110. Pessey D, Bahlouli N, Ahzi S, Khaleel M A. *Polym Sci Ser A*. 2007, 50, 69.
111. Prentice P, Papapostolou E, William J G. *Polym, Mater. Sci. Eng*. 1984, 51, 635.



## Références bibliographiques

---

112. Pukanszky B, Tudos F, Kallo A, Bodor G. *Polymer*. 1989, 30, 1407.
113. Razavi A, Ewen A, US Patents 5. 1994, 334, 677,
114. Remaly L S, Schultz I M. *Journal of Applied Polymer Science*, 1970, 14, 1871-1877
115. Rust N, Ferg E E, Masalova I. *Polym Test*. 2006, 25, 130.
116. Seda L, Zubov A, Bobak M, Kosek J, Kantzas. *Macromolecular Reaction Engineering*. 2008, 2, 495-512.
117. Seth M, Ziegler T. *Macromolecules* 2004, 37, 9191–200.
118. Seymour, R. B., Cheng, T. (Eds.), *History of Polyolefins. The World's Most Widely Used Polymers*, D. Redel Publishing, Dordrecht 1985.
119. Seymour R B, ed, *History of polymer Science and Technology*, R B Seymour New Yorkn M Dekker ed, 1982.
120. Schmeal, W. R., & Street, J. R. (1971). *Polymerization in expanding catalyst particles*. *A.I.Ch.E. Journal*, 17, 1189–1197.
121. Sharma. Y, Patel. R and Bharaj. I. *Thermochemica Acta*, 1982, vol 54, p 229-232
122. Song, S. J.; Feng, J. C.; Wu, P. Y.; Yang, Y. L. *Macromolecules* 2009, 42, 7067.
123. Stehling F, Huff T, Speed C, Wissler G. *Journal of applied polymer science*, 1981, vol 29, p 2693-2711.
124. Stehling F, Huff T, Speed C, Wissler G. *Journal of applied polymer science*, 1981, 29, 2693-2711.
125. Simonazzi T, Cecchin, G, Mazzullo S. *Prog. Polym. Sci.* 1991, 16, 303–329
126. Singh D, Merrill R P. *Macromolecules*. 1971, 4, 599–604
127. Sperling L H. John Wiley & Sons Inc, New York. 1992, 23-64.
128. Spitz R T Saudemont, *L'Actualité Chimique*. 1996, 4, 5.
129. SRI Consulting ([pep.sric.sri.com](http://pep.sric.sri.com)), *Process Economics Program Report 128C*, November 2002.
130. Starke J U, Michler G H, Grellmann W, Seidler S, Gahleitner M, Fiebig J, Nezbedova E, *Polymer*. 1998, 39, 75.
131. Strobl G R, ed, *The Physics of Polymer Concepts for Understanding Their Structures and Behavior*, 1996, Spring-Verlag, Section 3.2, Polymer Mixture.
132. Swaminathan K, Marr DWM. *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, 78, 452.
133. Tajvidi M, Falk R H, Hermanson J C. *Journal of Applied Polymer Science*. 2006, 101, 4341-4349.
134. Tan, H.; Li, L.; Chen, Z.; Song, Y.; Zheng, Q. *Polymer* 2005, 46, 3522–3527

## Références bibliographiques

---

135. Tian Z, Gu X P, Wu G L, Feng L F, Fan Z Q, Hu G H. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012, 51, 2257.
136. Tian Z, Gu X P, Wu G L, Feng L F, Fan Z Q, Hu G H. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011, 50, 5992
137. Tong C, Chen Y, Chen Y, Zhang X, Yang D, Zhang J. *Polymer*, 2008, 49, 2974–2978.
138. Treloar L R G. “The physics of rubber elasticity” Clarendon. 1975, 3 Ed, Oxford.
139. Tsobkallo K A, Tikhomirov A. *Journal of Applied Polymer Science.* 2006, 102, 6074-6080.
140. Urdampilleta I, Gonzales A, Iruin J I, de la Cal J, Asua J M, *Macromolecules.* 2005, 38, 2795–2801.
141. Usami T, Gotoh Y, Umemoto H, Takayama S. *J Appl Polym Sci: Appl Polym Symp.* 2002, 84, 445–53
142. Utracki L A, *Polymer alloys and blends, State of the art, Polymer network and blends,* 1991, 1, 61-69.
143. Van Genuchten M T. *Soil Science Society of Americal Journal.* 1980, 44, 892–898
144. Van der Wal A, Mulder J J, Oderkerk J, Gaymans R J. *Polymer.* 1998, 39, 6781
145. Van Gisbergen J G M, Meijer H E H, Lemstra P J. *Polymer* 1989, 30, 2153
146. Wang C, Chang C I. *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, 75, 1033.
147. Wang K, Liang S, Zhao P, Qu C, Tan H, Du R, Zhang Q, Fu Q. *Acta Materialia.* 2007, 55, 3143-3154.
148. Whittinghama M M S, Jacobsen A E. *Intercalation chemistry,* New York: Académie Press, 1982.
149. Wook Lim S, Hee Lee K, Hyung Lee C. *Polymer.* 1999, 40, 2837-44.
150. Yang D, Zhang B, Yang Y, Fang Z, Sun. G, Fenz Z. *Polymer engineering and science,* 1984, 24, 612-617
151. Yermakov Y I, Mikhaichenko V G, Beskov V S, Grabovskii Y P, Emirova I V. *Plast. Massy,* 1970, 9, 7–10.
152. Yokoyama Y, Ricco T. *Polymer.* 1998, 39, 3675.
153. Yong Z, Hui N, Lei K, Ying Z, Jin-Yong D, Dujin W. *Polymer,* 2009, 50, 4690–4695.
154. Zebarjad S M, Lazzeri A, Bagheri R, Seyed Reihani S M, Forunchi M, *Materials Letter.* 2003, 57, 2733- 2741.
155. Zhang C H, Shangguan Y G, Chen R F, Wu Y Z, Chen F, Zheng Q, Hu G H. *Polymer.* 2010, 51, 4969.
156. Zhang Y Q, Fan Z Q, Feng L X. *J Appl Polym Sci* 2002, 84, 445.

## Références bibliographiques

---

157. Zhao S, Cai Z, Xin Z. *Polymer* 2008, 49, 2745–2754.
158. Zheng R, Hadinata C, Kennedy P K. In *AIP Conference Proceedings*, 2008.
159. Zhou Y, Niu H, Kong L, Zhao Y, Dong J Y, Wang D. *Polymer*. 2009, 50, 4690–4695.
160. Ziegler K, Das mulheimer normaldruck-polyathylen-verferhen. *Angewandte Chemie-International Edition*, 1955, 5, 541-547.

## ملخص

يتكون البولي بروبيلين المقوى (hiPP) من خليط من مادة البولي بروبيلين الأيزوتاكتيك (iPP) والكبوليمارستانك الإثيلين البروبيلين (EPR). وقد إجراء أبحاث مكثفة لفهم تكوين، مورفولوجيا وهيكلي البولي بروبيلين المقوى. وقد وُكد أن المنتج (EPR/iPP) يتكون أساساً من مصفوفة صلبة من مادة البولي بروبيلين الأيزوتاكتيك (iPP)، حيث تتوزع بداخل هذه الأخيرة من الكبوليمار الإثيلين البروبيلين (EPR). من أجل تفسير توزيع المطاط داخل مصفوفة البولي بروبيلين، الكثير و العديد من الدراسات انجزت. الهدف الرئيسي من أبحاثنا هو فهم وتنفيذ نموذج رياضي حسابي لتوضيح تدفق المطاط داخل البولي بروبيلين المقوى (hiPP) عند مستوى معين من الإنتاج هذه المادة. المنتج نفسه (hiPP) كان موضوع دراسة لخواصه الميكانيكية التي يمكن أن تحقق تغيرات شكلية على جزيئات البولي بروبيلين المقوى التي سمحت لنا للتعرف على تأثير بعض المتغيرات خلال صنع (hiPP) على القوة المادية والأداء ميكانيكي.

**كلمات البحث:** البولي بروبيلين المقوى، EPR، الخواص الميكانيكية التدفق غير المشبع نموذج حسابي.

## Résumé

Le polypropylène choc (hiPP) est un produit *in situ* d'un mélange de polypropylène isotactique (iPP) et de copolymère statistique éthylène-propylène (EPR). Des recherches approfondies ont été faites pour comprendre la composition, la morphologie et la structure du polypropylène choc.

Il a été confirmé que l'iPP/EPR est principalement formé par une matrice solide de polypropylène isotactique iPP, dans lequel un copolymère d'éthylène-propylène EPR est finement dispersé au sein de cette matrice. Afin d'interpréter la dispersion de la phase caoutchouteuse dans la matrice polypropylène, plusieurs travaux ont réalisés. L'objectif principal de notre recherche consiste à comprendre et à mettre en œuvre un modèle mathématique pour illustrer l'écoulement de la phase caoutchouteuse au sein de la particule hiPP à un certain niveau de production.

Ce même produit hiPP a été le sujet d'étude des propriétés mécaniques qui peuvent apporter des modifications morphologiques sur les particules hiPP et qui nous ont permis d'identifier l'influence de certaines variables de synthèse du hiPP sur la résistance des matériaux et des performances mécaniques

**Mots clés:** Polypropylène choc, EPR, Propriétés mécaniques, Ecoulement insaturé, Modèle.