

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES**

THESE

**Présentée par
Mr. Dérradji DADACHE**

**Pour l'obtention du diplôme de
DOCTORAT EN SCIENCES**

Option : Génie des polymères

Thème

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES
MECANIQUES, THERMIQUES ET
DYNAMOMECANIQUES DU POLYCARBONATE
PIGMENTE : EFFET DE LA TREMPTE LIBRE ET DE
L'EPAISSEUR**

Soutenue le 05/ 03 /2015 devant le jury d'Examen :

Président	Prof. M.T BENANIBA	Université Sétif-1
Examineurs	Prof. H. DJIDJELLI	Université Bejaia
	Prof. R. DOUFNOUNE	Université Sétif-1
	Prof. A. DJEBAILI	Université Batna
	Prof. A. MERROUCHE	Université M'sila
Rapporteur	Prof. F. ROUABAH	Université Sétif-1

Remerciements

Après "allah", je tiens à remercier très vivement :

Le professeur Farid Rouabah, pour avoir dirigé ce travail et avoir participé grandement à sa réalisation, pour l'aide, les conseils précieux et les orientations qu'il m'a apportés durant toute la durée de réalisation de cette thèse.

Je remercie le professeur N.Haddaoui, directeur du laboratoire de Physico-chimie des Hautes Polymères (LPCHP) pour son aide et ses conseils, qu'il me soit permis de lui exprimer ici ma profond respect

Je remercie également le personnel du laboratoire du hall de polymères et en particulier Mr Hakim Benmekideche pour son aide à la réalisation de la partie expérimentale

Que tous les membres du jury trouvent ici l'expression de ma gratitude pour avoir accepté de juger ce travail

Enfin, que tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à ma formation s'en trouvent remerciés : je voudrai nommer tous mes enseignants, et dont le fruit est aujourd'hui ma thèse de doctorat

Sommaire

LISTE DES TABLEAUX	I
LISTE DES FIGURES	III
INTRODUCTION	1
Références bibliographiques	6
Chapitre I	
ETUDE THEORIQUE	
I.1 Introduction aux contraintes résiduelles	8
I.2 Définition des contraintes	8
I.3 Types des contraintes résiduelles	9
I.3.1 Selon l'échelle	9
I.3.1.1 Type I : contraintes résiduelles macroscopiques	9
I.3.1.2 Type II et III : contraintes résiduelles microscopiques	9
I.3.2 Selon la cause	9
I.3.2.1. Contraintes résiduelles thermiques	9
I.3.2.1.1 Formation des contraintes résiduelles thermiques	11
I.3.2.2 Contraintes résiduelles d'écoulement	13
I.3.2.3 Contraintes internes d'origine structurale	14
I.4 Méthodes génératrices des contraintes résiduelles	15
I.5 Méthodes de mesure des contraintes résiduelles	15
I.5.1 Les méthodes destructives	15
I.5.1.1 Technique d'enlèvement de couche ou méthode ou de la flèche	15
I.5.1.2 La méthode du Laser à excimères	16
I.5.1.3 La technique de perçage d'un trou "Hole Drilling Method"	16
I.5.1.4 La méthode de relaxation de contrainte	17
I.5.2 Méthodes non destructives	17
I.5.2.1 Méthodes de diffraction des rayons X	17
I.5.2.2 Refroidissement dissymétrique	18
I.5.2.3 La photoélasticimétrie	18
I.5.2.4 La biréfringence	18
I.5.2.5 Technique de déplacement de frange photoélastique	18
I.5.3 Avantages et les inconvénients des méthodes de mesure des contraintes résiduelles	19
I.6 Comment peut-on améliorer le comportement mécanique des polymères amorphes	19
I.7. Influence des traitements thermiques	21
I.7.1 La trempe: "Quenching" et son effet	21
I.7.2 Le recuit "Annealing" et son effet	22
I.8 Effet de la température de trempe sur les propriétés mécaniques des polymères vitreux pur et pigmenté avec le dioxyde de titane	22
I.9 Effet de l'épaisseur sur les propriétés mécaniques des polymères vitreux pur et pigmenté avec le dioxyde de titane	23
I.10 Inconvénients et avantages des contraintes résiduelles	26
I.10.1 Avantages	26
I.10.2 Inconvénients	26
Références bibliographiques	28
Chapitre II	
ETUDE THEORIQUE	
II.1 Introduction	32
II.2 Définition Pigment- colorant	33
II.3 Propriétés structurales	33
II.4 Propriétés du TiO ₂	34
II.5 Méthodes de synthèse	34
II.6 La découverte du dioxyde de titane	35

II.7 Matières premières	35
II.7.1 Rutile TiO ₂	35
II. 7.2 anatase TiO ₂	35
II.8 Structure cristallographiques et morphologiques	35
II.8.1 Le rutile	36
II.8.2 L'anatase	37
II.8.3 La brookite	38
II.9 Propriétés de dioxyde de titane	39
II.10 Utilisation du dioxyde de titane dans les polymères	39
II.11 Applications	40
Références bibliographiques	42
Chapitre III	
ETUDE THEORIQUE	
III.1 Le polycarbonate et le polycarbonate pigmenté par le dioxyde de titane	47
III .2 Relaxations moléculaires dans les polymères amorphes	48
III.2.1 Relaxation α	48
III .2.2 Les transitions secondaires (sous-vitreuses), β , et γ	48
III.2.3 La relaxation γ	49
III .2.4 Relaxations moléculaires dans le polycarbonate	49
III.2.5 Dépendance des propriétés mécaniques du mouvement moléculaire dans le cas des polymères amorphes	50
III.3 Facteurs affectant les propriétés thermophysiques des polymères	53
III.3.1 Conduction	53
III.3. 2 Conductivité thermique	54
III.3.3 Diffusivité thermique	54
III.3.4 Facteurs affectant la conductivité thermique	55
III.3.5 Méthodes de mesures de la conductivité thermique	55
III.3.6 Mécanisme de la conduction	56
III.3.7 Conductivité thermique des matériaux composites	57
III.3.8 Comment choisir un isolant	58
III.3.9 Importance de l'isolation thermique	59
III.3.10 Effet de la température de trempé sur les propriétés thermophysiques des polymères	60
Références bibliographiques	61
Chapitre IV	
ETUDE EXPERIMENTALE	
IV.1 Caractéristiques des échantillons	65
IV.1.1 Polycarbonate (PC)	65
IV.1.2 Dioxyde de titane	65
IV.2 Elaborations des échantillons	66
IV.2.1 Séchage des échantillons	66
IV.2.2 Préparation des échantillons en PC chargé	66
IV.2.3 Moulage par compression des échantillons	66
IV.3 Traitement thermique	67
IV.4 Techniques de mesure	69
IV.4.1 Mesure de la densité par la méthode d'immersion « méthode A »	69
IV.4.2 Essais mécaniques	69
IV.4.2.1 Essai de dureté « Shore D »	69
IV.4.2.2 Essai de traction	70
IV.4.2.3 Essai de choc Izod	70
IV.5 Mesure des propriétés thermophysiques	70
IV.6 Spectroscopie dynamiques	71
IV.6.1Analyse mécanique dynamique (DMA)	71

IV.6.1.1 Principe	72
IV.6.1 2 Dispositif et protocole expérimental	73
IV.7 Etude du mode de relaxation α en fonction de la fréquence : calcul de l'énergie d'activation	74
Références bibliographiques	75
Chapitre V	
RESULTATS ET DISCUSSIONS	
V.1 résultats	
V.1.1 Effet de la 2 ^{ème} trempé sur la résistance au choc Izod du PC/TiO ₂	78
V.1.2 Effet de la 2 ^{ème} trempé sur la densité du PC/TiO ₂	79
V.1.3 Effet de la 2 ^{ème} trempé sur l'allongement à la rupture du PC/TiO ₂	80
V.1.4 Effet de la 2 ^{ème} trempé sur le module d'élasticité du PC/TiO ₂	81
V.1.5 Effet de la 2 ^{ème} trempé sur la contrainte au seuil d'écoulement du PC/TiO ₂	82
V.1.6 Effet de la 2 ^{ème} trempé sur la dureté Shore D du PC/TiO ₂	83
IV.1.7 Effet de la 2 ^{ème} trempé sur les spectres d'AMD du PC/TiO ₂	84
V.1.8 Effet de la 2 ^{ème} trempé sur la conductivité et la diffusivité thermique du PC/TiO ₂	89
V.1.9 Effet de la 2 ^{ème} trempé sur l'énergie d'activation du PC/TiO ₂	90
V.2 Discussions des résultats	
V.2.1 Formation des contraintes résiduelles :	94
V.2.2 Effet de la température de 2 ^{ème} trempé et de l'épaisseur sur les diverses propriétés du PC pigmenté par le dioxyde de titane	95
V.2.2.1 Résistance au choc Izod et allongement à la rupture	95
V.2.2.2 Densité, module d'élasticité et contrainte au seuil d'écoulement	96
V.2.3 Propriétés dynamomécaniques	97
V.2.4 Propriétés thermophysiques	100
V.2.5 Etude du mode de relaxation α en fonction de la fréquence : calcul de l'énergie d'activation	102
Références bibliographiques	104
CONCLUSIONS	
I. Effet du traitement thermique	107
I.1 Effet du recuit	108
I.2 Effet de la 2 ^{ème} trempé	108
PERSPECTIVES	109
ANNEXE	

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tableau I.1 : Origine et niveau des contraintes internes dans les polymères

Tableau.I.2 : Observations de certains auteurs de l'effet de l'épaisseur sur les contraintes résiduelles compressives (σ_c) et de tractions (σ_t).

Chapitre II

TableauII.1 : Caractéristiques cristallographiques de 5 formes du dioxyde de Titane

Tableau II.2 : quelques propriétés du TiO₂

Chapitre IV

Tableau IV.1: Caractéristiques du polycarbonate

Chapitre V

Tableau. V. 1 : Valeurs de Tg et tan δ du mélange (PC/TiO₂) pour les échantillons recuit et trempé à 35°C d'épaisseur 2 et 3 mm

Tableau V. 2 : Valeurs des énergies d'activation en fonction de la température de la 2^{ème} trempé

Annexe

Tableau A-1 : Valeurs des différentes tensions appliquées au Peltier et fréquences pour les différentes séries de mesures

Tableau A.2: Valeurs de la résistance au choc izod a_k (KJ/mm²) du PC/TiO₂ en fonction de la température de la 2^{ème} trempé et de l'épaisseur

Tableau A.3: Valeurs de la densité du PC/TiO₂ en fonction de la température de la 2^{ème} trempé et de l'épaisseur

Tableau A.4 : Valeurs de la dureté shore D du PC/TiO₂ fonction de la température de la 2^{ème} trempé et de l'épaisseur

Tableau A.5: Valeurs du module d'élasticité du PC/TiO₂ en fonction de la température de la 2^{ème} trempé et de l'épaisseur

Tableau A.6:Valeurs de la contrainte à la rupture du PC/TiO₂ en fonction de la température de 2^{ème} trempé et de l'épaisseur

Tableau A.7: Valeurs de la contrainte au seuil découlement en fonction de la température de la 2^{ème} trempé et de l'épaisseur

Tableau A.8 : Valeurs de l'allongement à la rupture en fonction de la température de la 2^{ème} trempé et de l'épaisseur

Tableau A.9 : Valeurs de la conductivité et la diffusivité en fonction de la température de la 2^{ème} trempé pour les échantillons de 2 mm d'épaisseur

Tableau A.10 : Annexe des symboles et leurs unités

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Figure I.1 : Formation des contraintes thermiques (peau-cœur) en fonction du temps

Figure I.2 : contraction lors du refroidissement

Figure I.3 : Développement des contraintes résiduelles thermique dans une trempe

Figure I.4 : Développement des contraintes résiduelles d'écoulement dues au refroidissement pendant les étapes de remplissage et d'emballage. (1): refroidissement, cisaillement, et orientation élevée, (2): cisaillement, et zone d'orientation faible

Figure I.5 Changements des propriétés macroscopiques des polymères par la modification de leurs propriétés intrinsèques: (i) diminution de la déformation douce, (ii) augmentation de la déformation dur, (iii) augmentation du poids moléculaire, ou (iv) par la combinaison de ces trois.

Chapitre II

Figure II.1 : les principaux domaines d'application du TiO_2

Figure II.2 : Les phases TiO_2 anatase et rutile

Figure II.3 : Structure de dioxyde de titane forme rutile

Figure II.4 : Structure de dioxyde de titane forme anatase

Figure II.5 : Structure de dioxyde titane forme brookite

Figure II.6 : Absorption du dioxyde de titane dans le domaine des UV

Chapitre III

Figure III.1 : Conduction de la chaleur à une dimension en régime permanent à travers un échantillon

Chapitre IV

Figure IV.1 : Schéma de la trempe libre

Figure IV.2 : Méthodologie expérimentale du Mélange PC/ TiO_2

Figure IV.3 : Dispositif de mesure périodique des propriétés thermophysiques

Chapitre V

Figure V.1 : Variation de la résistance au choc Izod du mélange PC/ TiO_2 en fonction de la température de 2^{ème} trempes pour les différentes épaisseurs

Figure V.2 : Photographies d'un échantillon de PC et du PC pigmenté rompu après le test de choc Izod

Figure V3 : Photographies prises en microscopie optique, des surfaces de fracture des échantillons de PC pigmenté rompus après le test de choc Izod

Figure V.4 : Variation de la densité du mélange PC/TiO₂ en fonction de la température de la 2^{ème} trempé pour les différentes épaisseurs

Figure V.5 : Variation de l'allongement à la rupture du mélange PC/TiO₂ en fonction de la température de la 2^{ème} trempé pour les différentes épaisseurs

Figure V.6 : Variation des modules d'élasticité du mélange PC/TiO₂ en fonction de la température de la 2^{ème} trempé pour les différentes épaisseurs

Figure V.7 : Variation de la contrainte au seuil d'écoulement du mélange PC/TiO₂ en fonction de la température de la 2^{ème} trempé pour les différentes épaisseurs

Figure V.8 : Variation de la dureté shore D du mélange PC/TiO₂ en fonction de la température de la 2^{ème} trempé pour les différentes épaisseurs

Figure V.9 : Courbes d'ADM du PC recuit

Figure V.10 : Courbes DMA du mélange PC/TiO₂ recuit de 2 mm d'épaisseur

Figure V.11 : Variation du facteur de perte Tanδ en fonction de la température (échantillon d'épaisseur 2 et 3 mm trempé à 35 °C)

Figure V.12 : Variation du module de conservation E en fonction de la température (pour échantillons d'épaisseur 2 et 3 mm trempé à 35 °C)

Figure V.13 : Variation du module de conservation E en fonction de la température (pour échantillon d'épaisseur de 3 mm)

Figure V.14 : Variation de la facteur de perte Tanδ en fonction de la température (échantillon d'épaisseur de 3 mm trempé à 0,35, et 50 °C)

Figure V.15 : Variation de la conductivité thermique en fonction de la température de 2^{ème} trempé pour les échantillons d'épaisseur de 2 mm

Figure V.16 : Variation de la diffusivité thermique en fonction de la température de 2^{ème} trempé pour les échantillons de 2 mm d'épaisseur

Figure V.17 : Variation du facteur de perte Tan δ en fonction de la température pour les échantillons de 2 mm d'épaisseur

Figure V.18 : Variation du logarithme de la fréquence du mélange (PC/TiO₂) en fonction de (1/T)

Figure V.19. Distribution des contraintes thermiques et de la température à travers l'épaisseur d'un échantillon (cas d'une trempé libre symétrique).

Figure V.20 : Groupement contribuant aux pics de relaxation secondaire γ.

INTRODUCTION

Les polymères, qu'ils soient amorphes, semi-cristallins, pigmentés ou non, sont des matériaux à grande portée industrielle, dont la description du comportement passe inévitablement par la compréhension des propriétés de leur phase désordonnée. Lors de leur mise en service, ces matériaux sont soumis à des types de sollicitations et d'usure mécanique aussi divers que leurs utilisations, d'où la nécessité d'améliorer les propriétés mécaniques. Les caractéristiques des objets en matière plastique dépendent non seulement de leur nature intrinsèque (structure chimique et morphologie), mais aussi des traitements thermomécaniques et en particulier des conditions de refroidissement qu'ils subissent lors de leur transformation. En particulier, un des défis actuel reste d'exploiter tous les moyens permettant d'améliorer leurs propriétés mécaniques lorsqu'ils sont soumis à différents types de sollicitations mécaniques. L'évolution des propriétés des matériaux au cours du temps est une donnée industrielle et économique de premier plan. Elle permet en effet d'optimiser la fonctionnalité du matériau sur l'étendue de son cycle de vie, et l'utilisation de matériaux durables performants peut constituer un avantage concurrentiel significatif pour un produit donné.

Aujourd'hui pour des raisons de coût, la conception des pièces s'approche de plus en plus des limites physiques et mécaniques des matériaux utilisés. De plus ces pièces doivent remplir des exigences élevées quant à leur durée de vie et leur fiabilité à long terme [1,2]. Néanmoins, des facteurs cruciaux tels que le coût de revient représentent un vrai challenge : les pièces fabriquées doivent remplir des critères très élevés en terme de propriétés mécaniques et de durabilité [3].

On assiste à des changements considérables dans les propriétés des matériaux polymères de même composition et de même structure. La seule distinction réside dans l'histoire thermique de chacun. Les matières plastiques sont soumises à des sollicitations aussi diverses que leurs utilisations, d'où la nécessité d'améliorer leurs propriétés par des traitements thermiques.

Au cours du refroidissement interviennent simultanément des phénomènes de fluage et de relaxation dus au comportement viscoélastique des polymères. D'autre part, en raison de la faible conductivité thermique de ces matériaux, le refroidissement entraîne l'apparition de gradients de température, qui peuvent devenir importants dans le cas d'un refroidissement rapide; ceci qui mène à la formation de contraintes résiduelles (CR). A cause de leur importance technologique, les CR dans les matériaux vitreux ont reçu une grande attention des scientifiques et des industriels. Selon la situation, elles peuvent être bénéfiques ou nuisibles. En effet, les scientifiques ont réussi à améliorer les propriétés mécaniques telles que la résistance au choc, la fatigue de certains métaux et du verre en introduisant de manière intentionnelle des contraintes résiduelles à la surface de ces matériaux. Il a été montré que ces contraintes sont efficaces dans l'amélioration des propriétés mécaniques de quelques polymères amorphes tels que le polystyrène (PS), le polyméthylméthacrylate (PMMA) et le polycarbonate (PC). Le PC vierge possède un volume libre important à température ambiante, ce qui explique sa ductilité élevée. Toutefois, ce comportement inhabituel du PC par rapports aux autres polymères demeure très sensible vis a vis des paramètres suivants: l'épaisseur, le vieillissement physique, l'incorporation de certains additifs tels que les pigments, etc..... Une fracture fragile est souvent observée dans le PC alors qu'il est considéré comme un matériau thermoplastique très ductile. La fragilité est une anomalie dans les applications de ce matériau. La durabilité résulte de modifications des propriétés des matériaux au niveau chimique et structurel, ce qui va modifier leurs propriétés mécaniques, physico-chimiques ou thermiques, que ce soit à la surface ou plus en profondeur [2]. Plusieurs travaux ont été menés à fin de pouvoir remédier à cet handicap. L'une de ces méthodes consistait à faire subir au polymère une trempe. Plusieurs auteurs [4-9] ont étudié l'effet des contraintes résiduelles générées par la trempe libre sur les propriétés mécaniques et thermiques dans le cas des polymères vitreux. Il a été montré que la présence des contraintes résiduelles compressives sur la surface des polymères peut diminuer leur sensibilité aux rayures, aux défauts de surface et améliore leurs propriétés mécaniques. Les contraintes résiduelles limitent également la croissance des fissures à partir des défauts de surface.

Dans le cas du polycarbonate pigmenté par le dioxyde de titane les travaux de Rouabah et col. [10] publiés en 2007 ont révélé que La trempe exerce un effet important sur les propriétés mécaniques du mélange (PC/TiO₂). Pour ce type de mélange le maximum de

ductilité est atteint pour une trempe à partir de $(T_g + 15)$ jusqu'à 40°C . Ce comportement exceptionnel a été lié à l'existence d'une relaxation moléculaire β_1 autour de 35°C pour le PC pur. Peu de travaux ont été publiés à ce sujet, et encore moins dans les cas de l'effet de la trempe sur les propriétés thermophysiques dans le cas des polymères pigmenté par le dioxyde de titane.

Pour cela, la connaissance du mécanisme de formation des contraintes thermiques, leur dépendance de l'histoire thermique (2^{ème} trempe) et de l'épaisseur, ainsi que leur effet sur les propriétés mécaniques, physiques et dynamomécaniques du polycarbonate pigmenté, sont des enjeux et des défis industriels importants.

L'objectif de ce travail est donc d'étudier les effets des traitements thermiques (recuit et trempe) et de l'épaisseur sur les propriétés mécaniques, physiques, et thermophysiques du polycarbonate pigmenté par le dioxyde de titane. Les effets du traitement thermique et de l'épaisseur ont été suivis par des études : Mécaniques (Résistance au choc, dureté, traction), Thermophysique (conductivité thermique, diffusivité thermique), Physique (Densité,) et dynamomécanique.

Les effets du traitement thermique et de l'épaisseur sur les diverses propriétés du polycarbonate pigmenté par le dioxyde de titane n'ont pas été étudiés. En ce qui nous concerne, il est donc primordial de connaître l'effet des contraintes thermiques en fonction de l'épaisseur sur les différentes propriétés des polymères étudiés afin de pouvoir les exploiter au maximum. A ce sujet, un intérêt particulier a été porté sur la corrélation directe entre les propriétés (mécaniques, physiques et thermophysiques) et la morphologie induite par la trempe à différentes températures. Donc il faut chercher les meilleures conditions sous l'effet de la trempe et en fonction de l'épaisseur pour lesquelles certaines propriétés mécaniques et thermophysiques du matériau seront acquises.

Dans une deuxième partie, nous avons cherché à optimiser la température de trempe, d'une part pour améliorer les performances mécaniques des matériaux et d'autre part pour comprendre le comportement des matériaux soumis à différents cycles thermiques. A la fin, nous nous sommes intéressées aux conditions permettant, sous l'effet de la 2^{ème} trempe, l'introduction de changements morphologiques induisant des variations des propriétés mécaniques et thermophysiques des polymères en fonction de l'épaisseur de

l'échantillon. Pour ce même matériau, nous avons enfin corrélé les changements des propriétés mécaniques et thermophysiques observés induits par le processus de la 2^{ème} trempé aux relaxations moléculaires.

Cette thèse comporte cinq chapitres :

Le premier chapitre est tout d'abord consacré à une étude bibliographique abordant en préambule la notion, le classement et le mécanisme de formation des contraintes résiduelles ainsi que leurs avantages et inconvénients. Une deuxième partie est consacrée à l'étude des différentes méthodes de mesure des contraintes résiduelles dans le cas des polymères amorphes. Dans une troisième partie nous présentons l'effet de l'épaisseur sur les propriétés mécaniques à savoir la résistance au choc Izod dans le cas du polycarbonate et du polychlorure de vinyle rigide et plastifié pigmenté par le dioxyde de titane.

Le deuxième chapitre s'intéresse au dioxyde de titane en général en développant brièvement sa production mondiale, sa définition, ses différentes propriétés, son identification, ses structures cristallographique et morphologique et enfin ses différentes méthodes de synthèse et domaines d'application.

Le troisième chapitre expose quelques rappels bibliographiques concernant le polycarbonate et le polycarbonate pigmenté par le dioxyde de titane. Dans une deuxième partie nous présentons les mouvements moléculaires dans le cas des polymères amorphes. Nous passons ensuite en revue les travaux relatifs à l'interprétation des différentes relaxations moléculaires, en particulier dans le cas du PC. Dans une troisième partie nous présentons les facteurs affectant les propriétés thermophysiques, les méthodes de mesure de la conductivité, le mécanisme de conduction dans le cas des matériaux composites et enfin l'importance de l'isolation thermique.

Le quatrième chapitre porte sur l'élaboration et le traitement thermique des échantillons par le procédé de 2^{ème} trempé. Ce chapitre est également consacré à la présentation des différentes techniques expérimentales utilisées, accompagnée d'un rappel sur le principe de fonctionnement de chacune d'elles ainsi que du protocole d'analyse mis en place.

Les résultats et discussions de l'effet de la 2^{ème} trempé dans le cas du PC/TiO₂ sur les différentes propriétés sont présentés dans **le cinquième chapitre**. Dans ce chapitre, nous avons analysé en particulier les corrélations entre les propriétés mécaniques, physiques et dynamomécaniques et la température de 2^{ème} trempé et ceci pour les différentes épaisseurs. L'échantillon d'épaisseur 2 mm a été largement détaillé en mesurant ces propriétés

thermophysiques. Enfin l'origine de la dépendance de la résistance au choc à la température de 2^{ème} trempé est discutée. Dans cette partie, l'origine de la mobilité moléculaire du mélange PC/TiO₂ et l'évolution du mode de relaxations α des échantillons recuit et trempés est largement abordée. Les conclusions obtenues lors de l'analyse de ces relaxations en fonction de la température de la 2^{ème} trempé, nous permettront d'interpréter l'amélioration des propriétés mécaniques.

Enfin, pour clore notre travail, nous avons présenté une conclusion générale où nous avons souligné les points essentiels dégagés par notre étude. Les conclusions issues de ce travail sont finalement développées. L'ensemble des références est donné en fin de chaque chapitre. De ce bilan des perspectives de recherche futures découlent notamment dans le cas des autres polymères vitreux et même semi cristallins.

References bibliographiques

- [1] S.Etienne, L.David. « *Introduction à la physique des polymères.* »,Paris : Dunod, (2002)
- [2] M. Carrega, *Les polymères de la molécule à l'objet.* Grenoble: EDP Sciences, (1999)
- [3] S. Etienne, L. David. « *Introduction A La Physique Des Polymères* », Dunod, Paris, 2012
- [4]X. Guo , A. I. Isayev, « *Thermal residual stresses in freely quenched slabs of semicrystalline polymers: simulation and experiment* »,Journal of Applied Polymer Science, 75, (11), 1404–1415,(2000).
- [5]G. D. Shyu, A. I. Isayev, C. T. Li, « *Residual thermal birefringence in freely quenchedplates of amorphous polymers: simulation and experiment* »,Journal of Polymer Science, Part B, 41 (15), 1850–186(2003).
- [6] LE. Hornberger , G.Fan, KL. DeVries, « *Effect of thermal treatment on the impact strength of polycarbonate,*” Journal of Applied Physics, 60(8), 2678-2682 (1986).
- [7] L. J. Broutman , S. M. Krishnakumar, « *Impact strength of polymers: I. The effect of thermal treatment and residual stress* », Polymer Engineering and Science, 16 (2),74–81, (1976).
- [8]A. Siegmann, M. Narkis, and N. Rosenzweig, « *Softening temperature of glassy polymers as affected by residual stresses* », Polymer Engineering & Science, 19, (3), 223–225, (1979).
- [9] L. E. Hornberger and K. L. Devries, « *The effects of residual stress on the mechanical properties of glassy polymers* »,Polymer Engineering and Science , 27, (19), 1473–1478, (1987).
- [10] F. Rouabah, M. Fois, L .Ibos, A .Boudenne, D. Dadache, N .Haddaoui, P. Ausset, « *Mechanical and thermal properties of polycarbonate. II. Influence of titanium dioxide content and quenching on pigmented polycarbonate* », Journal of Applied Polymer Science, 106, 2710–2717(2007).

CHAPITRE I
CONTRAINTES RESIDUELLES : METHODES
DE MESURES ET LEURS EFFETS
SUR LES PROPRIETES DES POLYMERS
AMORPHES

I.1 Introduction aux contraintes résiduelles

Les thermoplastiques issus du moulage-injection contiennent des contraintes résiduelles qui existent dans l'objet avant sa mise en service, et qui sont la conséquence du taux de refroidissement différentiel (profil de température non uniforme). Bien que ces contraintes soient généralement trouvées dans les polymères, leur ampleur peut être extrêmement difficile à prévoir car ils dépendent d'un large éventail de variables, y compris la conception du moule, la matière et les paramètres de traitement. Ces contraintes peuvent réduire considérablement la durée de vie des produits de polymère, augmentant la probabilité d'instabilité dimensionnelle (déformation) et de l'environnement (fissuration sous contrainte) [1,2].

I.2 Définition des contraintes résiduelles

Les contraintes résiduelles peuvent être définies comme étant les contraintes qui subsistent dans une matière après la fabrication et de la transformation de la matière en l'absence de forces extérieures ou des gradients thermiques. Elles sont en équilibre sur toute la section transversale du matériau et contribuent à son énergie potentielle. Les contraintes résiduelles peuvent également être produites par une charge de service, ce qui conduit à une déformation plastique non homogène dans la pièce ou l'échantillon. Les contraintes résiduelles peuvent être définies comme étant des contraintes macro ou micro et les deux peuvent être présents dans un composant en une seule fois [3,4].

L'origine et le niveau des contraintes résiduelles sont résumés dans le tableau I.1 :

Tableau I. 1 : Origine et niveau des contraintes internes dans les polymères.

Source	Origine	Paramètre	Niveau
Propriétés intrinsèques du matériau			
Anisotropie	Expansion thermique	dI/dT	Meso
Hétérogénéité	Expansion volumique	dV / dT	Micro
Conditions de mise en œuvre			
Gradient thermique Peau-cœur	Volume change avec le temps	dV / dT	Macro
Morphologie Peau-cœur	Changement du volume total	$(dV / dT)_{total}$	Macro
Conditions environnementales			
Expansion thermique	Gradient de température	dT/dz	Macro

I.3 Types des contraintes résiduelles

Les contraintes résiduelles peuvent être classées selon l'échelle sur laquelle elles s'auto équilibrent (type I, II ou III), ou par la cause (par exemple de variation thermique, d'écoulement ou élastique)

I.3.1 Selon l'échelle :

I.3.1.1 Type I : contraintes résiduelles macroscopiques

Les contraintes résiduelles proviennent d'inadaptations entre les différentes régions. Dans de nombreux cas, ces inadaptations s'étendent sur de grandes distances, par exemple, celles causées par la déformation plastique non uniforme d'une barre coudée. Elles peuvent également provenir de gradients thermiques nets, par exemple, celles provoquées par les opérations de soudage, de traitement thermique, au cours du refroidissement, ou sous l'effet de la pression de maintien lors du moulage par injection [5].

I.3.1.2 Type II et III : contraintes résiduelles microscopiques

Ce sont les contraintes résiduelles qui varient à l'échelle du grain (contraintes intergranulaires de type II) ou à l'échelle atomique (type III). Dans ces cas, les zones d'inadaptations s'étendent sur des dimensions microscopiques ou submicroscopiques. Des contraintes de type II, faible niveau, existe presque toujours dans les matériaux polycristallins simplement du fait que les propriétés élastiques et thermiques des grains voisins, orientés différemment, sont différentes. Des contraintes plus importantes se produisent à l'échelle du grain lorsque la microstructure contient plusieurs phases ou bien quand une transformation de phase a lieu. La catégorie de type III comprend, généralement, les contraintes dues à la cohérence au niveau des interfaces et des champs de contraintes de dislocation. Ceci se produit, par exemple, pendant le durcissement de pièce à matrice thermodurcissable [5].

I.3-2 Selon la cause :

I.3.2.1 Contraintes résiduelles thermiques

Des contraintes résiduelles thermiques apparaissent si la dilatation ou la contraction thermique d'une pièce est entravée. Pour les matériaux polymères, les contraintes thermiques ont pour origine :

- Une distribution irrégulière de la température pendant le refroidissement de la matière fondue.
- Une variation de la température appliquée à la pièce finie.

- Un équilibre impossible entre dilatation et contraction [6,7]
- Une différence de coefficients de dilatation thermique dans le cas de la combinaison de matériaux [5].

Lors de la mise en forme des thermoplastiques, la pièce finie est refroidie d'une température très supérieure à la température de ramollissement jusqu'à température ambiante. La zone de peau, proche de la paroi du moule ou en contact avec l'air après le démoulage et qui refroidit par conséquent rapidement, est la première à atteindre la zone de vitrification, d'où une augmentation du module d'élasticité. La zone de peau est donc plus rigide et sa relaxation est lente [8,9]. La contraction thermique de la zone de cœur, dont le refroidissement est retardé, est alors ralentie. Ceci explique l'apparition de contraintes résiduelles de tension dans la zone de cœur et de contraintes résiduelles de compression dans la zone de peau [5]. La figure I.1 illustre la formation des contraintes thermiques

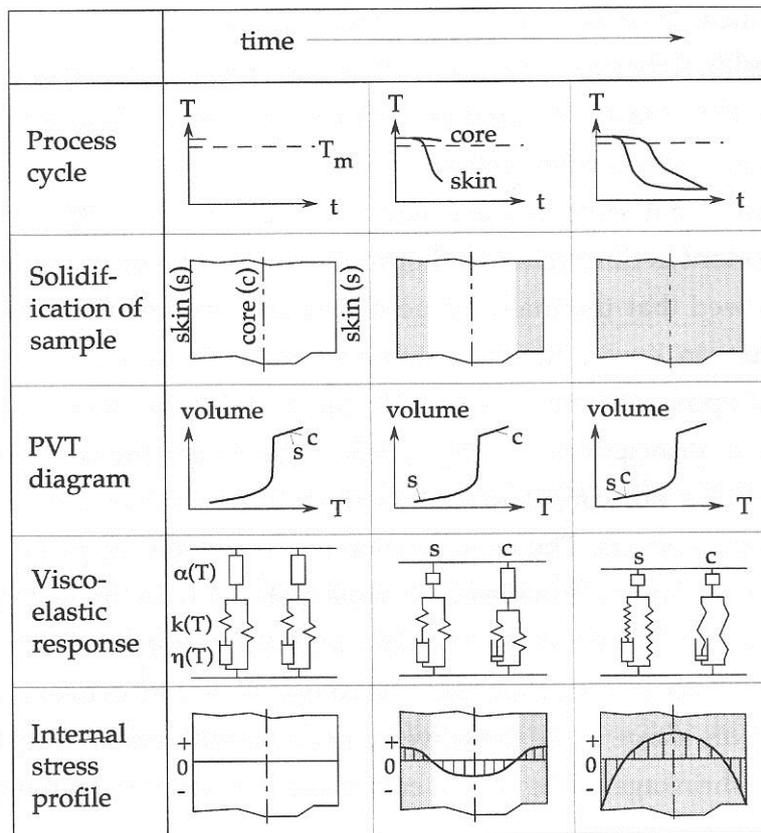


Figure I.1 : Formation des contraintes thermiques (peau-cœur) en fonction du temps

Plusieurs effets se superposent dans les conditions normales de refroidissement des thermoplastiques semi-cristallins. Dans la zone de peau, la cristallisation est gênée par la vitesse élevée de refroidissement. Dans la zone de cœur, le refroidissement ralenti et retardé permet d'obtenir un taux de cristallinité plus élevé, d'où une augmentation non négligeable de la masse volumique, l'augmentation de la masse volumique, qui peut être interprétée comme une diminution du volume, entraîne la formation de contraintes internes supplémentaires. Un recuit à une température inférieure à la température de fusion peut accroître le taux de cristallinité de la zone de peau. A la suite de cela, les contraintes internes de compression et donc les contraintes internes de tension dans la zone de cœur disparaissent, ceci peut conduire simultanément, à la suite d'une post-cristallisation et de la croissance des cristallites, à une augmentation de la masse volumique et à une modification de la topologie avec la formation de cavités autour des sphérolites.

Ces modifications superficielles peuvent être accompagnées du développement de contraintes internes de tension microscopiques entre les sphérolites.

Les contraintes internes de refroidissement les plus importantes se développent dans un moule froid pendant les procédés de moulage par injection des thermoplastiques [10,11].

I.3.2.2 Formation des contraintes résiduelles thermiques

La formation des contraintes résiduelles sera due aux deux conditions suivantes :

- Un gradient de température au sein de la pièce lors du refroidissement.
- Une variation de la rhéologie en fonction de la température, soit donc une loi de comportement hétérogène dans l'épaisseur lors du refroidissement.

Lorsque la température diminue, les différentes zones de l'objet se rétractent. Cette rétraction n'étant pas homogène, elle ne peut pas s'effectuer librement : des contraintes internes se forment. Afin de comprendre comment les contraintes résiduelles apparaissent, considérons un corps continu composé de petits éléments cubiques de tailles égales (Figure I.2).

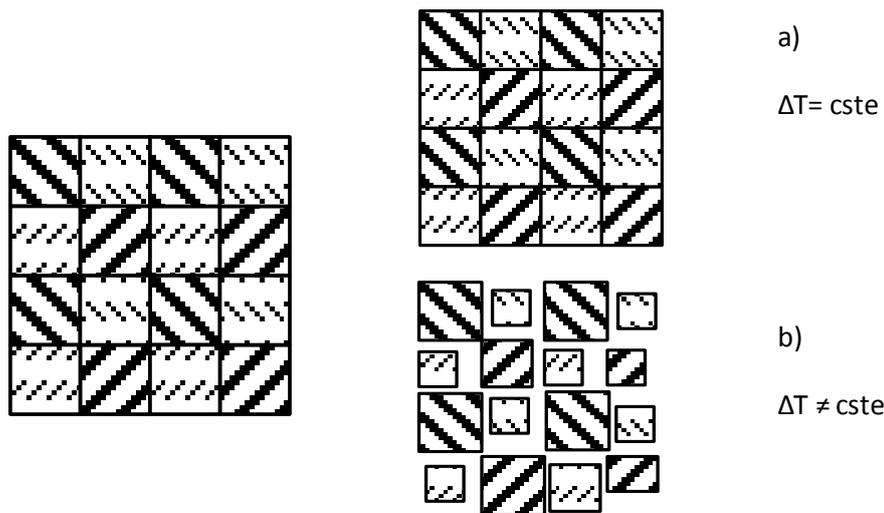


Figure I.2 : Contraction lors du refroidissement [12]

a) - Si la température du corps diminue uniformément et si les surfaces extérieures restent libres, chaque élément va se contracter d'une quantité égale. Les éléments sont toujours des cubes d'égales dimensions, ajustés pour former un corps continu et aucune contrainte ne se développe.

b)- Si au contraire la température diminue de façon non uniforme, chaque élément va se contracter proportionnellement à sa propre variation de température. Si l'ensemble des éléments pouvait ainsi se déformer librement, le corps résultant de cet empilement ne serait plus continu. Afin de satisfaire à la condition de continuité, chaque élément doit restreindre la distorsion des éléments voisins ce qui provoque la formation de contraintes résiduelles.

Comme les températures initiales et finales sont généralement homogènes, il n'y aurait pas de contraintes résiduelles finales si la rhéologie était identique dans tout le matériau lors du refroidissement. La déformation totale en chaque point du corps est constituée de trois parties:

1) La première correspond à une contraction uniforme proportionnelle à la variation de température. Puisque la contraction est égale dans toutes les directions, les déformations sont normales et il n'y a pas de cisaillement.

2) La seconde correspond aux déformations nécessaires pour maintenir la continuité du corps. Ces déformations sont liées aux contraintes par la loi de comportement du matériau.

3) Puis les déformations permettant d'équilibrer les efforts extérieurs. Si la loi de comportement est thermo - dépendante, les différences de propriétés mécaniques dans la pièce entraîneront des concentrations de contraintes dans les parties déjà refroidies (plus rigides) [12]. La figure I.3 représente le développement des contraintes résiduelles d'origine thermique

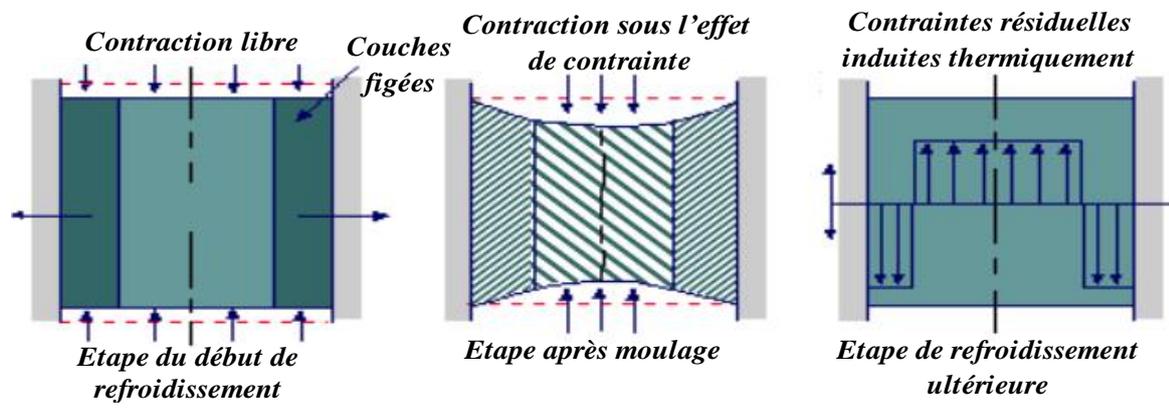


Figure I.3 : Développement des contraintes résiduelles thermiques dans une trempe

I.3.2.3 Contraintes résiduelles d'écoulement

Dans les pièces moulées par injection, les contraintes d'écoulement apparaissent généralement au stade de remplissage sous pression de la cavité du moule, en avant de la masse fondue, une extension du polymère se produit, d'où l'apparition de contraintes dites d'extension. Mais en arrière, il se produit un fluage, d'où l'apparition des contraintes dites de rupture. Les contraintes d'extension se développent dans les régions du moule où la forme change graduellement ou subitement après le remplissage de la cavité du moule. La masse fondue sera rapidement refroidie, ce qui laisse les contraintes se relaxer et se condenser au cœur de l'article produit.

En général, les contraintes résiduelles d'écoulement ne sont pas mesurées directement, mais, si elles donnent naissance à une orientation moléculaire, la mesure de la biréfringence tridimensionnelle est une indication qui permet d'estimer la grandeur de ces contraintes.

Durant la transformation, les molécules s'orientent dans la direction d'écoulement, puisque le polymère est soumis à l'action de cisaillement dû à l'écoulement. Si la solidification se produit avant que les macromolécules ne se relaxent complètement, l'orientation moléculaire est figée à l'intérieur de l'échantillon [13,9, 10].

Ces contraintes peuvent être limitées par un recuit à une température proche de la température de ramollissement (élévation de température favorisant la relaxation).

La distribution de la température étant dissymétrique dans le moule pendant un refroidissement par conduction thermique, il est difficile d'éviter le développement de contraintes internes dans les pièces. Une solution à ce problème pour les thermoplastiques en particulier, serait une technique de production qui permettrait d'une part, de maintenir une température uniforme et régulière de la matière fondue dans le moule, et d'autre part d'augmenter la température de cristallisation au delà de la température de fusion. En appliquant une certaine pression, cette combinaison a pour but d'éviter le contact entre des zones fondues et des zones de matière déjà solidifiées [13].

La figure I.4 illustre le développement des contraintes résiduelles d'écoulement dues au refroidissement

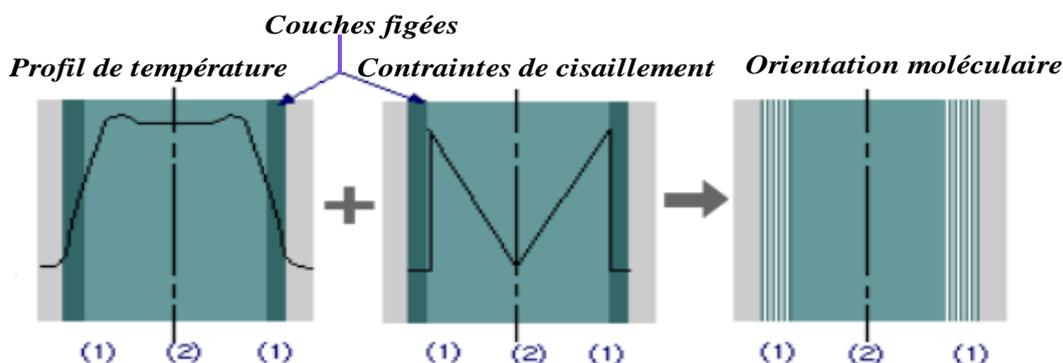


Figure I. 4: Développement des contraintes résiduelles d'écoulement dues au refroidissement pendant les étapes de remplissage et d'empaquetage, (1): refroidissement, cisaillement, et orientation élevée, (2): cisaillement, et zone d'orientation faible

I.3.2.4 Contraintes internes d'origine structurale

Ces contraintes résultent de phénomènes structuraux à la suite de réactions chimiques de réticulation ou de processus de cristallisation.

Pour les thermoplastiques semi-cristallins et les matières thermodurcies faiblement réticulées, il persiste le risque que la post-cristallisation ou la post-cuisson entraîne la formation de nouvelles contraintes internes.

Pour la fabrication de pièces en thermoplastiques semi-cristallins présentant un faible taux de contraintes internes, il est conseillé d'utiliser une température du moule supérieure à celle des conditions normales afin d'atteindre, dès le début, un taux de cristallinité le plus élevé possible, qui doit ensuite rester constant [10].

I.4 Méthodes génératrices des contraintes résiduelles

Les contraintes résiduelles sont introduites presque par toutes les techniques utilisées dans la transformation des polymères, telles que le moulage par injection, l'extrusion, etc..... A l'échelle du laboratoire, on connaît deux méthodes valables permettant l'introduction de contraintes résiduelles dans le polymère, qui sont le refroidissement non uniforme (trempe thermique), et la déformation plastique non uniforme (laminage à froid). Nous essayons de résumer les principaux travaux effectués avec la trempe thermique, lorsque la trempe est réalisée à partir de l'état fondu ou de l'état viscoélastique ($T_g + 10^\circ\text{C}$) [13].

I.5 Méthodes de mesure des contraintes résiduelles

I.5.1 Les méthodes destructives

Ces méthodes sont de loin les plus répandues, car elles permettent d'étudier tous les plastiques. Il s'agit pour la plupart de méthodes mécaniques dans lesquelles on analyse les courbures ou les déformations induites par une perturbation du milieu (perçage d'un trou, pelage de couches successives). Nous avons relevé essentiellement trois techniques, mais seules les deux premières rencontrent un véritable succès dans la mesure où leur interprétation physique est très claire.

I.5.1.1 Technique d'enlèvement de couche ou méthode de la flèche

Elle est aussi appelée méthode de pelage de couche. Elle est la plus développée dans le domaine des pièces en matières plastiques. Cette technique consiste à mesurer le degré de courbure introduite dans des échantillons sous forme de plaque plane par enlèvement de couches minces à partir de la surface de l'échantillon. Par la mesure de la courbure dans l'échantillon, il est possible de déterminer les contraintes résiduelles qui sont présentes dans la couche qui est éliminée. Bien que ce soit une technique précise, elle est extrêmement longue et dans la plupart des cas n'est pas pratique, car elle ne peut être utilisée que sur des plaques planes [1].

. Pour établir leur modèle, les auteurs ont utilisé la théorie des plaques et ont calculé la variation de courbure consécutive au rééquilibrage des contraintes internes. Les hypothèses utilisées sont les suivantes :

- 1) le pelage ne modifie pas l'état des contraintes internes dans l'épaisseur avant que la nouvelle courbure ne s'établisse,
- 2) le gradient de contraintes dans le plan de l'échantillon est nul ($\sigma = \sigma(Z)$),
- 3) la courbure se fait suivant un arc de cercle,
- 4) le matériau est homogène,
- 5) le matériau est isotrope,
- 6) le matériau est élastique.

I.5.1.2 La méthode du Laser à excimères

Le Laser à excimères utilise des molécules de gaz rare et d'halogène tel que le fluorure de krypton (KrF) ou le chlorure de xénon (XeCl) comme des espèces actives de Laser.

Une fois excitées, ces molécules tendent à émettre des photons (radiations) UV de haute énergie. Les lasers plus ordinaires tels que le laser à CO₂ émet des énergies plus faibles. Ces niveaux d'énergies sont capables de dissocier les liaisons moléculaires du matériau substrat.

Les avantages du Laser à excimères dans les mesures d'enlèvement de couche sont :

- (i) Les couches d'épaisseur constante et uniforme peuvent être enlevées sans problème, (environ 1µm par couche). Ceci améliore fortement la résolution des mesures
- (ii) L'incertitude due à la relaxation des contraintes indésirables est évitée,
- (iii) La méthode peut être appliquée aux surfaces légèrement irrégulières et courbées.

I.5.1.3 La technique de perçage d'un trou "Hole Drilling Method"

Il consiste à soulager localement la contrainte résiduelle dans un polymère en perçant un petit trou dans la surface du polymère. En mesurant la déformation autour de l'orifice, il est possible de déterminer les contraintes résiduelles qui sont présentes dans le polymère. Cette technique est largement utilisée pour mesurer les contraintes résiduelles dans les métaux. Cependant, son utilisation pour les polymères est limitée en raison de grandes erreurs qui peuvent résulter d'un échauffement localisé qui se produit souvent au cours du processus de forage [1].

Les déformations qui se développent dans l'échantillon pendant le perçage du trou peuvent être marquées en prenant quatre déformations mesurées autour du trou dans des directions perpendiculaires l'une de l'autre. La distribution des contraintes σ dans le plan (X-Z) peut être déterminée suivant les équations basées sur l'élasticité.

$$\sigma_x = \frac{E}{C_1^2 - \nu^2 C_2^2} [C_1(\Delta\varepsilon_x) + C_2\nu(\Delta\varepsilon_z)] \quad (I.1)$$

$$\sigma_z = \frac{E}{C_1^2 - \nu^2 C_2^2} [C_1(\Delta\varepsilon_z) + C_2\nu(\Delta\varepsilon_x)] \quad (\text{I. 2})$$

Si $\sigma_x = \sigma_z$ les deux équations peuvent être simplifiées:

$$\sigma_x = \sigma_z = \frac{E(\Delta\varepsilon)}{C_1 - \nu C_2} \quad (\text{I.3})$$

$\Delta\varepsilon$ est la différence des déformations qui augmente avec la profondeur du trou percé (ΔZ). Elle est proportionnelle à la différence des contraintes correspondant à cette profondeur.

C_1 et C_2 sont des constantes qui peuvent être déterminées expérimentalement.

La méthode s'avère peu satisfaisante : le collage des jauges, et l'apparition de fissures rendent problématique cette technique qui demande une très grande rigueur et des appareillages de métrologie sophistiqués [1,13].

I.5.1.4 La méthode de relaxation de contrainte

Elle n'est pas adaptée à l'étude des contraintes internes telles qu'on les trouve en injection.

Son principe repose sur le fait que la relaxation est une fonction de la contrainte initiale. En procédant alors à un essai de relaxation de contrainte sur une éprouvette étalon (sans contrainte interne) et d'une éprouvette à étudier, on peut déterminer la contrainte initiale dans cette dernière.

On trouve des techniques parallèlement à celle-ci, qui permettent d'acquérir des informations complémentaires. L'immersion dans des solutions de n-heptane donne accès aux directions de contraintes principales et aux concentrations de contraintes.

I.5.2 Méthodes non destructives

I.5.2.1 Méthodes de diffraction des rayons X

La détermination des contraintes internes par diffraction des rayons X repose sur la mesure des paramètres d'un réseau cristallin entre l'état contraint et un état de référence. Cette méthode reste délicate à mettre en œuvre et est restreinte à l'étude des polymères les plus cristallins. Toutefois, pour les matériaux amorphes, il est possible de les doper à l'aide d'inclusions métalliques et d'étudier l'état de contrainte de la poudre elle-même. Cette voie originale qui suppose la cohésion de la matrice et de la poudre a permis de mesurer des contraintes d'origine thermique dans des sandwichs carbone-résine.

I.5.2.2 Refroidissement dissymétrique

Il consiste à régler les deux parois d'un moule, de plaque ou de disque à des températures différentes. Après démoulage, la pièce se gauchit, avec une concavité orientée du côté de la paroi chaude. Les courbures obtenues sont alors confrontées à des modèles :

- Etude de l'influence de l'épaisseur et de l'écart de température ΔT entre les parois sur la courbure finale de plaques moulées. Le code de calcul par éléments finis ANSYS est utilisé en considérant que le matériau suit une loi thermoélastique. Il montre que la courbure augmente avec ΔT et diminue avec l'épaisseur.
- Etude de l'influence de ΔT uniquement. Un calcul sommaire d'équilibre des moments réalisé à partir du profil des contraintes fourni par le modèle montre qu'il existe une bonne corrélation des courbures théoriques et expérimentales.

I.5.2.3 La photoélasticimétrie

Le principe repose sur une célérité anisotrope de la lumière dans un milieu anisotrope, ce qui permet de mesurer une différence de contraintes principales. De ce fait, cette méthode est délicate à utiliser par suite d'une superposition des biréfringences (anisotropies) naturelle (liée à l'orientation) et accidentelle (liée aux contraintes d'écoulement figées et d'origine thermique). Elle est basée sur des lois de correspondance liant les contraintes et les déformations à la biréfringence du corps à étudier. Cette méthode sera étudiée en détail ci-dessous.

I.5.2.4 La biréfringence

La technique la plus pratique pour déterminer la distribution des contraintes résiduelles est la technique d'enlèvement de couche, mais à cause des limitations exposées précédemment, spécialement la faible résolution spatiale, d'autres techniques sont employées et la biréfringence est parmi les plus couramment utilisées pour les polymères amorphes. Elle est basée sur la mesure de la biréfringence des polymères en utilisant la technique photoélastique.

Cette technique a des limites évidentes pour les matériaux non-transparents, et l'analyse des contraintes résiduelles peut être compliquée par l'orientation moléculaire induite pendant le traitement [1,13].

I.5.2.5. Technique de déplacement de frange photoélastique

Dans cette méthode alternative, l'échantillon est placé entre des polarisateurs croisés tandis qu'une flexion trois points est appliquée à l'échantillon pour placer l'ordre de frange nul (noir) sur la surface externe de l'échantillon. La contrainte en flexion nécessaire pour placer la

frange nulle sur cette surface est égale à la valeur de la contrainte compressive initiale en surface. Sur ce point, cette contrainte a été calculée à partir de la charge appliquée en utilisant la théorie simple de la poutre pour le chargement à trois points.

I.5.3 Les Avantages et les inconvénients des méthodes de mesure des contraintes résiduelles

Les différentes méthodes de mesure des contraintes ont chacune des avantages et inconvénients pratiques et techniques. En effet, la technique d'enlèvement de couche, l'équation (I.1) montre que la valeur en peau est directement liée à la pente de la courbe. En conséquence, il est nécessaire d'effectuer un pelage très fin en peau. Ceci est bien sûr assez subjectif et l'on peut regretter que cette méthode soit imprécise là où la contrainte est importante à connaître pour l'expérimentateur. L'opération est répétée N fois, ce qui modifie l'état des contraintes internes.

La préparation d'échantillons comporte des opérations de découpage et d'usinage qui accentuent l'incertitude de la méthode. En plus, cette méthode, nécessite beaucoup de temps est difficile à interpréter est incapable de fournir des informations quantitatives pour des buts comparatifs. Généralement, pour les matériaux non transparents, le choix est limité aux tests destructifs.

La méthode de perçage de trou a été la seule méthode destructive qui a permis de mesurer le champ de contrainte résiduelle biaxial à la surface du matériau; mais c'est une technique semi-destructive et elle nécessite un équipement de test et une calibration plus compliqués. Elle a produit des données plus extensives (mais plus difficiles à analyser) que les autres techniques. La méthode de la photoélasticité semble la plus pratique ; cette méthode est non destructive et très utile pour l'évaluation du champ de contrainte longitudinal dans les échantillons trempés. Sa principale limite est le caractère uniaxial de cette mesure, ainsi que le fait qu'elle est limitée aux seuls matériaux opaques [13].

I.6 Comment peut-on améliorer le comportement mécanique des polymères amorphes?

La localisation et la délocalisation sont déterminantes pour le comportement mécanique macroscopique des polymères. La déformation douce « strain softening » et la déformation dur « strain hardening » déterminent la mesure de localisation qui se produit dans différents polymères. Par exemple, Les fibres qui couvrent les fissures dans le PS, ont montrés à être intrinsèquement ductiles (avec une déformation de 400%). [14]

Idéalement, cette ductilité doit être transférée au niveau macroscopique, tout en évitant la localisation catastrophique. Pour atteindre cet objectif, en termes de comportement intrinsèque de polymères, nous devrions diminuer la contrainte au seuil (et donc la déformation douce) en combinaison avec une augmentation de déformation dur, comme c'est illustré sur la Figure I.5 [15].

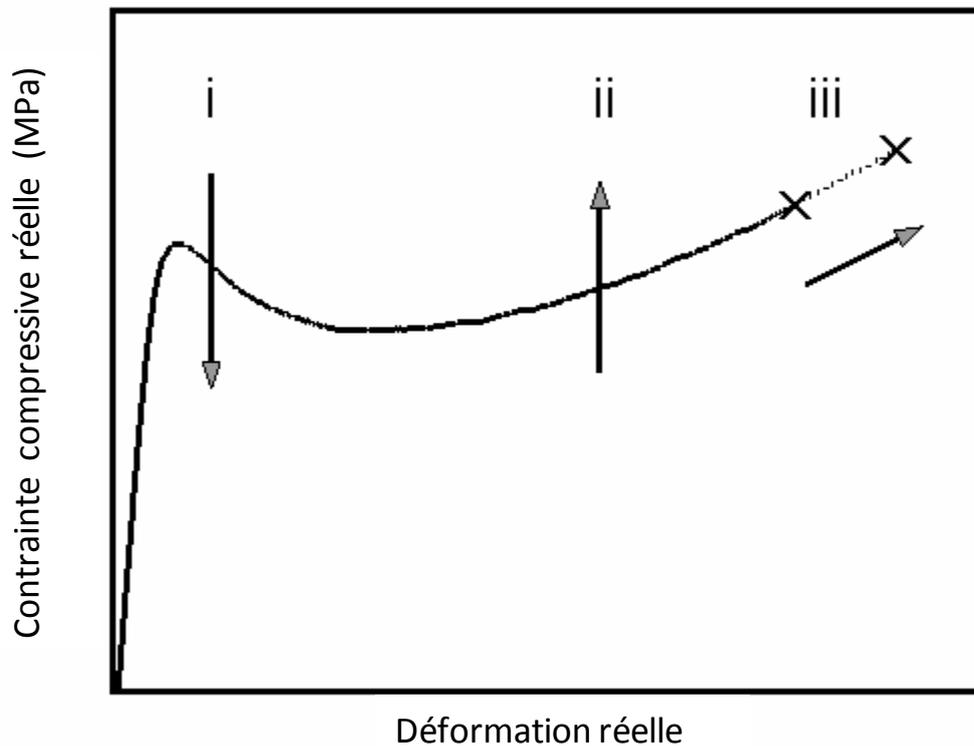


Figure I.5: Changements des propriétés macroscopiques des polymères par la modification de leurs propriétés intrinsèques: (i) diminution de la déformation douce, (ii) augmentation de la déformation dure, (iii) augmentation du poids moléculaire, ou (iv) par la combinaison de ces trois.

Les mesures utiles à prendre pour améliorer la ténacité de polymères sont:

- Voie (i): Diminution de la déformation douce, ce qui mène à la diminution de la contrainte au seuil d'écoulement,
- Voie (ii): Augmentation de la déformation dure, ce qui améliore l'effet stabilisateur de réseau,
- Voie (iii): L'augmentation du poids moléculaire, ce qui conduit à une résistance à la traction

plus élevée, à savoir la contrainte à la rupture que l'on peut obtenir par rapport à la contrainte au seuil d'écoulement,

1.6.1 Voie (i): La diminution de la déformation douce (et donc la contrainte au seuil d'écoulement).

Au moins sept méthodes sont connues de pouvoir suivre la voie (i) et seront décrites par ordre d'efficacité pour réduire la déformation douce:

1. rajeunissement mécanique,
2. rajeunissement thermique,
3. addition du plastifiant,
4. modification des interactions secondaires,
5. introduction du seuil séquentielle de niveau de volume élémentaire représentatif "Introduction of sequential yielding on the Representative Volume Element (RVE) level",
6. Création surfaces libres percolantes de haute mobilité,
7. L'addition de particules de charges dures.

Nous nous sommes seulement intéressés au rajeunissement thermique (voie i) :

Rajeunissement thermique: en chauffant le polymère au-dessus de sa température de transition vitreuse, l'histoire (mécanique) thermique est effacée et la mobilité du segment de la chaîne est rétablie. La trempe permet à la chaîne du polymère à revenir à son état vitreux rajeuni. Toutefois, en raison des processus rapides à température élevée, le polymère est déjà sensiblement vieilli, et surtout de façon non-uniforme, lors du processus de trempe. Ceci se reflète dans la déformation douce non négligeable trouvée dans les propriétés intrinsèques du polymère amorphe traité. Cependant une trempe (après rajeunissement thermique) peut être en quelque sorte considérée comme traitement thermique analogue médiocre pour le rajeunissement mécanique. Par exemple, la trempe du PVC présente une déformation uniforme, tandis qu'un refroidissement lent le fragilise [16]

I.7 Influence des traitements thermiques

I.7.1 La trempe "Quenching" et son effet

La trempe est le refroidissement le plus instantané possible que l'on puisse faire subir à un matériau dans un intervalle de température assez large.

La trempe d'un matériau initialement stable à température T_1 , provoque le figeage de sa structure dans un état métastable, à une température T_2 , largement plus basse. Donc un

gradient thermique s'installe au sein du matériau du fait de la mauvaise conductibilité de celui-ci. Ce gradient de température va induire une morphologie différente au cœur et en surface. Ce qui engendre le développement de certaines contraintes résiduelles [10,9].

I.7.2 Le recuit "Annealing" et son effet

Le recuit est un traitement thermique employé pour relaxer les contraintes résiduelles engendrées durant le refroidissement. Il s'effectue par chauffage d'un matériau suivi par un refroidissement graduel jusqu'à la température ambiante, ce qui permet au matériau de se relaxer et d'atteindre un état proche de l'équilibre.

Bauwens [17] suggère l'existence d'une équivalence entre les effets du recuit et ceux d'un vieillissement physique accéléré, la seule distinction réside dans la cinétique propre de chacun d'eux.

Steer [18] avait la même constatation mais la seule différence entre les deux processus se trouve dans les propriétés physiques observées.

D'après Akay et col. [19], le recuit à une température inférieure à T_g élimine la majorité des contraintes résiduelles formées pendant le moulage. Alors que si la température du recuit est supérieure à T_g les contraintes résiduelles et l'orientation moléculaire seront éliminées.

Saffel et Windle [20] ont montré que le recuit n'a pas d'effet sur les contraintes d'écoulement mais les contraintes thermiques peuvent se relaxer considérablement.

Le recuit augmente le taux de cristallinité, le module d'élasticité, la dureté, la masse volumique et la résistance à l'abrasion mais, il diminue la résistance au choc et l'allongement à la rupture.

I.8 Effet de la température de trempe sur les propriétés mécaniques des polymères vitreux purs et pigmentés par le dioxyde de titane.

Broutman et col. [21] ont étudié l'effet des contraintes résiduelles sur certaines propriétés du PC, polychlorure de vinyle (PVC), copolymère acrylonitrile butadiène styrène (ABS) et polyméthylméthacrylate (PMMA), qu'ils avaient trempé à une température inférieure à T_g . Ils ont observé que l'augmentation de la résistance au choc Izod est due à la suppression des fissures en avant de l'entaille imposée par la formation de contraintes compressives obtenues après trempe.

D'autres études sur des feuilles en polycarbonate montrent que la résistance au choc Izod des échantillons trempés est 2 fois plus élevée que celle des échantillons recuits [21].

Ainsi, les contraintes résiduelles, auprès de la surface des produits moulés par injection, contribuent à l'augmentation de la résistance au choc, du comportement à la fatigue et de la résistance à l'environnement sous contrainte (E.S.C) [18].

Il y a lieu de mentionner ici que le mode de fracture change à partir de la contrainte plane à la déformation plane. Dans les travaux de Devries et col. [22] sur le PC trempé, il a été constaté que les échantillons qui n'ont subi aucun traitement thermique absorbent une énergie de 101 J/m tandis que ceux recuits absorbent une énergie d'environ 80 J/m. Aussi, les échantillons trempés dans la glace absorbent une énergie de 520 J/m, alors que ceux trempés dans l'azote liquide absorbent une énergie de 1180 J/m.

Pigmenter le PC entraîne une augmentation du module d'élasticité et des propriétés mécaniques, ainsi qu'une diminution de la résistance au choc et de l'allongement à la rupture. Rouabah et col. [23] ont étudié l'effet de la température de trempé sur les propriétés mécanique du polycarbonate pigmenté avec une teneur optimale de 3% de dioxyde de titane. Ils ont trouvé qu'une trempé à partir de T_g plus 15°C jusqu'aux différentes températures en dessous de T_g a montré un comportement inhabituel. En effet, une seconde trempé à 40°C correspond aux meilleures propriétés au choc et d'allongement à la rupture. Ceci a été interprété par l'existence d'une relaxation moléculaire dans le PC pur au voisinage de cette température.

I.9 Effet de l'épaisseur sur les propriétés mécaniques des polymères vitreux pur et pigmenté par le dioxyde de titane

Les effets de l'épaisseur sur les caractéristiques à l'état solide et par conséquent sur les propriétés sont bien connus. Les caractéristiques les plus importantes sont le niveau d'orientation et sa distribution à travers l'épaisseur de l'échantillon, les contraintes internes, et la teneur en volume libre. L'effet du niveau d'orientation peut être presque entièrement évité si les échantillons sont préparés par moulage par compression. Les contraintes internes sont présentes dans les échantillons épais et augmentent avec l'accroissement de la vitesse de refroidissement. Enfin, le volume libre est une fonction directe de la vitesse de refroidissement local de l'état fondu ou viscoélastique à l'état solide et il augmente avec celle ci. Il est bien connu que l'épaisseur à partir de laquelle la transition de la contrainte plane à la déformation plane se produit dépend de la nature du polymère [24]. Le changement des conditions de la contrainte plane à la déformation plane est bien documenté dans le cas des éprouvettes entaillées, et se déroule à peu près à 5 mm dans le cas du PC et les mélanges du

PC avec d'autres polymères. L'ASTM limite l'épaisseur critique de la déformation plane à environ 3,1 mm pour le PC [25].

L'effet des contraintes résiduelles sur les propriétés des matériaux a été discuté par différents auteurs. Broutman et col. [21], ont montré que le PC d'épaisseur 6,4mm qui se rompt normalement en mode fragile, exhibe un mode de rupture ductile, avec une énergie d'absorption de l'ordre 100 J/m, une fois qu'il est soumis à un traitement thermique sélectif. D'autre part, la résistance au choc des échantillons de polycarbonate plus épais (9,7mm) augmente seulement jusqu'à une valeur de 160 J/m, et cela en subissant le même traitement thermique que précédemment.

Dans le tableau I.2 reporte les observations de certains auteurs sur l'effet de l'épaisseur sur les contraintes résiduelles compressives (σ_c) et de tractions (σ_t).

Tableau I.2 : Résultats expérimentaux relatifs à l'effet de l'épaisseur sur les contraintes résiduelles compressives (σ_c) et de tractions (σ_t).

Auteurs	Références	Technique appliquée	Matériau	Forme des échantillons	Observations
ISAYEV & CROUTHAMEL	[26]	Enlèvement de couches	PMMA	Feuillets	σ_c change très légèrement tandis que σ_t augmente quand l'épaisseur des échantillons augmente.
LEE & COL	[27]	Mesure de la biréfringence	PMMA	Feuillets	l'épaisseur a un certain effet (sans détails)
MILLS	[28]	Mesure de la biréfringence	PS	Feuillets	σ_c reste presque constante tandis que σ_t augmente quand l'épaisseur des échantillons augmente
SAFFEL & WINDLE	[20]	Mesure de la biréfringence	PMMA	Feuillets	σ_c augmente légèrement alors que σ_t augmente quand l'épaisseur des échantillons augmente
SO & BROUTMAN	[29]	Enlèvement de couches	PC PMMA	Feuillets	σ_c et σ_t diminuent si l'épaisseur des échantillons augmente
MITTAL & KHAN	[30]	Photoélasticité	PMMA	Tubulaire	σ_c ne montre qu'une légère augmentation tandis que σ_t augmente plus distinctement si l'épaisseur des échantillons augmente

Des études récentes ont été effectuées dans notre laboratoire sur L'effet de la trempe libre et de l'épaisseur en présence et en absence du pigment a base de dioxyde de titane dans le cas du PVC rigide et plastifié. Les résultats trouvés sont les suivantes [31] :

- Les propriétés mécaniques et physiques du PVC plastifié pigmenté et non pigmenté ainsi que le PVC rigide pigmenté augmentent avec l'accroissement de l'épaisseur. Par contre un effet inverse a été remarqué dans le cas du PVC rigide non pigmenté.
- Dans le cas du PVC rigide pigmenté, la résistance au choc augmente d'environ 1.56 fois pour l'échantillon d'épaisseur 3 mm et 6 fois pour l'échantillon d'épaisseur 2 mm par rapport à l'échantillon recuit.
- Dans le cas du PVC rigide non pigmenté, la résistance au choc augmente d'environ 4 fois pour l'échantillon d'épaisseur 2 mm, par rapport à l'échantillon recuit.
- Dans le cas du PVC rigide, la trempe libre n'est pas efficace pour l'échantillon d'épaisseur 1 mm. La valeur de la résistance au choc reste inchangée.

I.10 Inconvénients et avantages des contraintes résiduelles

I.10.1 Avantages

Les contraintes résiduelles ont un effet significatif sur les propriétés optiques et mécaniques. Les contraintes compressives sont bénéfiques, tandis que les contraintes de traction sont généralement nuisibles. En effet, la trempe thermique augmente considérablement la résistance au choc, car elle place la surface extérieure du matériau en état de compression. Ces contraintes compressives inhibent la formation des défauts et des rainures et diminuent la sensibilité à la fissuration.

Le comportement des matériaux à long terme est aussi amélioré en présence de contraintes résiduelles. En effet, il a été montré que la durée de vie d'un échantillon trempé est multipliée par six lorsque la trempe est effectuée dans la glace et par dix lorsqu'elle est effectuée dans l'azote. Un autre effet bénéfique ces contraintes résiduelles de compression peuvent retarder la photodégradation de l'échantillon. Elles peuvent également retarder la diffusion des agents pénétrants.

I.10.2 Inconvénients

Les macro-contraintes affectent le comportement physique et mécanique du matériau et doivent être prises en considération durant la conception du moule.

Elles mènent aussi à des ruptures prématurées lorsqu'elles sont superposées aux contraintes additionnelles provoquées par des forces extérieures ou des effets d'environnement. Elles affectent la stabilité dimensionnelle du matériau, provoquant ainsi un retrait non uniforme. Elles augmentent la probabilité d'instabilité dimensionnelle et la fissuration sous contraintes environnementales (E.S.C). Elles peuvent également mener au gauchissement de l'article moulé, et limiter le succès global de procédés de transformation tels que le moulage par injection [13].

References bibliographiques

- [1] T. Maxwell. « *Measurement of Residual Stress in Plastics* », Smithers Rapra, United Kingdom (2005).
- [2] A. NIȚĂ, B. LEIȚOIU, V. GOANȚĂ, P. BĂRSĂNESCU. « *International Conference on Diagnosis and Prediction in Mechanical Engineering Systems (DIPRE'09) : Measuring The Residual Stress Of The Injection Moulded Polymeric Parts* », 22 - 23 October 2009, Galati, Romania, The Annals Of University "Dunărea De Jos" Of Galați, Galati, Romania (2009).
- [3] Y.F. Kudryavtsev. « *Residual stress* » In: *Handbook of Experimental Solid Mechanics*, Springer, New York, (2008).
- [4] O.Denizart. « *Contraintes Résiduelles Dans Les Pièces Injectées En Thermoplastiques : Approche Expérimentale Et Modélisation* », Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines, Paris (1990).
- [5] P. J. Withers, H. K. D. H. Bhadeshia , « *Residual Stress Part 1 – Measurement Techniques* », Materials Science and Technology, 17,355-365(2001).
- [6] S.Paul. « *Measurement And Prediction Techniques For Internal Stresses In Polymers And Composites* », Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale, Lausanne, Suisse, (1997).
- [7] P.So, L.J. Brouthman.« *Residual Stresses In Polymers And Their Effect On Mechanical Behavior* », Polymer Engineering and Science, 16, 785-791 (1976)
- [8] A.Siegmann, A. Buchman, S.Kenig. « *Residual stresses in polymer III: The Influence of Injection Molding Process Conditions* », Polymer Engineering and Science, 22,560-568 (1982).
- [9] L. E. Hornberger and K. L. Devries, «*The effects of residual stress on the mechanical properties of glassy polymers* », Polymer Engineering and Science, 27, (19), 1473–1478(1987)
- [10] L. Zlatkevich. « *Radiothermoluminescence And Transitions In Polyethylene* », Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 19, 1177-1186 (1981).
- [11] G. Capaccio, T. A. Crompton, I. M. Ward. « *The Drawing Behavior Of Linear Polyethylene Rate Of Drawing As A Function Of Polymer Molecular Weight And Initial Thermal Treatment* », Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 14, 1641-1658 (1976).

- [12] O. Parant. « *Etude Expérimentale Et Calcul Des Contraintes Résiduelles Dans Des Tubes Extrudés En Polyéthylène* », Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines, Paris (2002).
- [13] F. Rouabah « *Contribution A L'étude Des Contraintes Thermiques Dans Le Cas Des Polymères Vitreux Et De Leurs Effets Sur Les Propriétés Mécaniques, Thermiques Et Physiques* », Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas, Sétif, Algérie (2007).
- [14] A.M. Donald; E.J. Kramer « *The competition between shear deformation and crazing in glassy polymers* », Journal of Materials Science, 17, 1871-1879 (1982)
- [15] A.M. Donald ; E.J. Kramer « *The entanglement network and craze micromechanics in glassy polymers* », Journal of Polymer Science, B, 20, 1129-1141(1982)
- [16] A. Cross, R.N. Haward « *Orientation hardening of PVC* » Polymer, 19, 677-682 (1978).
- [17] J. C. Bauwens Plastics, Rubber and composites Processing and Application, 7, 143 (1987).
- [18] P. Steer, F. Rietch, J. Clisson and D. Bouvart, « *Viscoplasticité dynamique du polycarbonate: Influence de la vitesse de sollicitation et des traitements de recuit* » European Polymer Journal, 22, 719-727 (1986).
- [19] M. Akay, S. Ozden, « *Influence of residual stresses on the mechanical and thermal properties of injection moulded polycarbonate* » Rubber and composites Processing and Application, 25, 138-144 (1996).
- [20] R. Saffel, A. H. Windel, Journal of Applied. Polymer Science, 25, 1117(1980).
- [21] L. J. Broutman, S. M. Krishnakumar, « *Impact strength of polymers: 1. The effect of thermal treatment and residual stress* », Polymer Engineering and Science, 16 (2),74–81, (1976).
- [22] K.L. Devries, L.E. Hornberger, « *Measurement of favorable residual stresses in polycarbonate* », Experimental Mechanics, 27, 94-98 (1987).

- [23] F. Rouabah, M. Fois, L. Ibos, A. Boudenne., D. Dadache, N. Haddaoui, P. Ausset « *Mechanical and thermal properties of polycarbonate. II. Influence of titanium dioxide content and quenching on pigmented polycarbonate* », Journal of Applied. Polymer Science, 106, 2710–2717 (2007).
- [24] J. Wu, Y. Mai, « *The essential fracture work concept for toughness measurement of ductile polymers* », Polymer Engineering and Science, 36, 2275–2288 (1996).
- [25] J. G. Williams, Fracture Mechanics of Polymers. John Wiley, New York, p. 136 (1987)
- [26] C. E. Maneschy, Y. Miyano, M. Shimbo and T. C. Woo, « *Residual-stress analysis of an epoxy plate subjected to rapid cooling on both surfaces* », Experimental Mechanics, 26, 306-312 (1986).
- [27] S. Lee, J. Vegadela, D. C. Bogue, Journal of Applied. Polymer Science, 31, 2791 (1986).
- [28] N. J. MILLS. « *Residual stresses in plastics, rapidly cooled from the melt, and their relief by sectioning* », Journal of Materials Science, 17, 558-574 (1982).
- [29] P. So, Broutman, « *Residual stresses in polymers and their effect on mechanical behavior* », Polymer Engineering and Science, 16, 785-791 (1976).
- [30] R. K. Mittal, V. Rachmi, Polymer Engineering and Science, 26, 185-198 (1986)
- [31] M. S. Salmi « *Etudes des propriétés du polychlorure de vinyle rigide et plastifié : Effet de la trempe libre et de l'épaisseur en présence et en absence du pigment à base de dioxyde de titane* », Mémoire de magister Université Ferhat Abbas, Sétif, Algérie (2011).

CHAPITRE II :
DIOXYDE DE TITANE : STRUCTURE
MORPHOLOGIQUES ET APPLICATIONS

II.1 Introduction

Depuis leur découverte à partir de l'ilménite en 1791, par William Gregor dans la région des Cornouailles en Grande Bretagne [1], les composés du titane sont largement employés dans de nombreux domaines. Déjà en 1936 on pouvait lire que le dioxyde de titane est de loin le composé du titane le plus important et le plus utile [2].

Depuis sa première commercialisation en 1923 [3], et grâce à ses propriétés physiques (indice de réfraction et constante diélectrique élevés) [4], sa stabilité chimique et sa biocompatibilité [5], le dioxyde de titane est impliqué dans une large gamme de procédés industriels

Ses propriétés, sa non-toxicité pour l'environnement ainsi que son relatif bas coût, en font donc un matériau de choix dans de nombreuses applications allant de la peinture à la photocatalyse. La figure II.1 illustre les domaines d'applications du TiO_2 pour l'année 2013. En 2012, la production mondiale était d'environ 5,1 millions de tonnes [6].

Le dioxyde de titane est aussi et avant tout un pigment blanc produit depuis le début du XX^{ème} siècle et omniprésent dans une majorité de produits communs. Avant la découverte de son activité photocatalytique, ce colorant a été largement utilisé en tant qu'additif pour fabriquer des produits aussi divers que du papier, des plastiques (opacifiants), du rouge à lèvres, du dentifrice ou des produits pharmaceutiques (excipients pour comprimés et gélules). C'est aussi le pigment de remplacement des oxydes de plomb très toxiques dans les peintures. Sa production annuelle est d'environ 4 millions de tonnes.

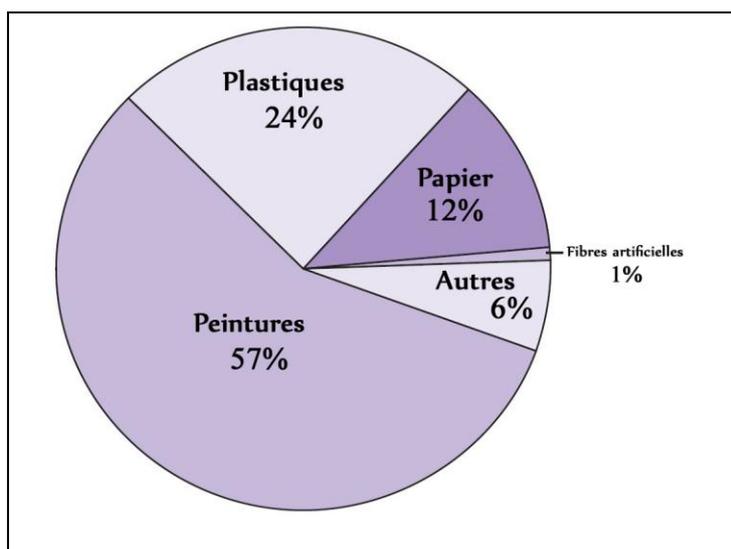


Figure II.1 : les principaux domaines d'application du TiO_2 [6]

II.2 Définition : Pigment- colorant

Un pigment est avant tout un agent recouvrant; il ne se lie pas à la surface qu'il colore, il n'est pas modifié chimiquement lors de son application, il s'agit d'un corps insoluble. Le terme colorant est plus fréquemment employé pour désigner un composé organique soluble qui confère une couleur. Il est souvent employé comme synonyme de teinture (dye en Anglais).

II.3 Propriétés structurales

Les principales caractéristiques cristallographiques des phases communes du dioxyde de titane sont réunies dans le tableau II.1.

Le dioxyde de titane TiO_2 se trouve dans la nature sous trois différentes formes cristallographiques qui sont, dans l'ordre d'abondance : le rutile, l'anatase et la brookite. A des pressions élevées, le TiO_2 possède un diagramme de phase riche avec plusieurs séquences de transformations de phases, dont la dernière phase accessible à des pressions de 60 GPa est la cotunnite. Ce matériau serait en outre l'oxyde le plus dur découvert à ce jour [7,8].

A haute pression, le rutile et l'anatase se transforment en structure columbite ou $\text{TiO}_2\text{-II}$ (à des pressions de 4-8 GPa et environ 10 GPa respectivement). De plus la phase columbite se transforme en structure baddeleyite entre 12 et 17 GPa.

Tableau II.1 : Caractéristiques cristallographiques des formes du dioxyde de titane [7, 9, 10].

Phase	Rutile		Anatase	Brookite	Columbite	Baddeleyite
Groupe d'espace	P4 ₂ /mmm		I4 ₁ /amd	Pbca	Pbcn (type $\alpha\text{-PbO}_2$)	P2 ₁ /c
Paramètres de maille (nm)	a	0,4587	0,3782	0.9184	0.4541	0.4662
	b			0.5447	0.5493	0.4969
	c	0.2954	0.9502	0.5145	0.4906	0.4911
Angles β (degrés)						99,4

Enfin, les valeurs des chaleurs de transformation et l'irréversibilité des transformations de l'anatase et de la brookite vers le rutile montrent que cette dernière phase est la phase d'équilibre, avec une transformation anatase /rutile qui se produit à 610 ± 10 °C.

De la même manière, les transformations de l'anatase et de la brookite vers les phases hautes pressions columbite et baddeleyite se font de manière irréversible [9].

Chaque forme cristallographique est constituée d'un octaèdre de base TiO_6 , ou chaque ion Ti^{4+} est entouré par un octaèdre de six ions O^{2-} et qui diffère par sa distorsion pour chaque polymorphe du TiO_2 . Selon la structure, les distances Ti-O et O-O sont donc différentes et les distances Ti-O apicales et équatoriales sont donc légèrement différentes. La maille élémentaire du rutile est quadratique et contient deux motifs TiO_2 . L'anatase, quadratique centrée, a une maille élémentaire qui contient quatre motifs TiO_2 . La brookite est orthorhombique. Sa maille élémentaire contient huit motifs TiO_2 . La columbite a une maille élémentaire orthorhombique et contient quatre motifs TiO_2 . La baddeleyite est, quant à elle, monoclinique et contient quatre motifs TiO_2 . Dans cette structure, la coordination des ions Ti est de 7 avec des couches d'ions O tri-coordinés et tétra-coordinés de manière alternée [9].

II.4 Propriétés physique du TiO_2

Le TiO_2 est un matériau avec un indice de réfraction élevé (tableau II.2) et parmi les trois phases cristallines stables, c'est le rutile qui possède le plus grand indice. Ceci combiné à un coefficient de diffusion de la lumière visible élevé, font de la phase rutile un pigment blanc de choix pour l'industrie (peintures, colorant alimentaire ou pharmaceutique) [11,12]

Tableau II.2 : quelques propriétés du TiO_2

Phase	Rutile	Anatase	Brookite	Columbite	Baddeleyite
Densité	4,13	3,79	3,99	4,33	5,08
Indice de réfraction	2,605– 2,903	2,561-2,488	2,583-2,700		
Module de Young (GPa)	243	194	199-245	247	249

II.5 Méthodes de synthèse

La synthèse d'oxydes de titane nanostructurés (nanoparticules, couches minces, matériaux nanoporeux,...) est accessible grâce à la diversité des méthodes de préparation, mécaniques chimiques ou physiques ; en voie liquide ou gaz. Les différentes méthodes de synthèse sont les suivantes :

- ✓ Mecanosynthèse et synthèse mécano-chimique [13],

- ✓ Méthode sol-gel [14-18],
- ✓ Méthodes hydrothermales et solvothermales [19-21],
- ✓ Dépôt chimique de la vapeur « Chemical Vapor Deposition » (CVD). [22-23],
- ✓ Electrodeposition et oxydation directe du titane [24-25],
- ✓ Dépôt physique de la vapeur « Physical Vapor Deposition » (PVD). [26],
- ✓ La combustion [27],
- ✓ La pyrolyse laser. [28].

II.6 La découverte du dioxyde de titane

Le dioxyde de titane a été découvert en 1791 par un prêtre Britannique nommé William Gregor dans du sable noir désigné ultérieurement par l'appellation 'minéral ilménite'. Il a été séparé du sable de rivière à l'aide d'aimants. Après élimination du fer par traitement avec de l'acide chlorhydrique, un oxyde subsiste, qui n'est soluble que dans de l'acide sulfurique concentré. Avec le procédé mis au point par ses soins pour obtenir l'oxyde à l'état pur, Gregor a jeté la base de la production du dioxyde de titane via le procédé faisant appel à un sulfate. En 1795, la présence de dioxyde de titane indépendamment de Gregor- a été confirmée dans le rutile par M. H. Klaproth. Plus de cent ans après, A. J. Rossi, un chimiste Français, découvrait les propriétés pigmentaires du dioxyde titane [9].

II.7 Matières premières

II.7.1 Rutile TiO_2

Il se trouve à l'état naturel avec des teneurs en TiO_2 allant de 90 à 98 % ou est obtenu synthétiquement (teneur en TiO_2 : 85 à 90%) à partir de l'ilménite par élimination du fer qui est transformé suivant les divers procédés utilisés en FeCl_2 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, FeSO_4 , etc.

II. 7.2 Anatase TiO_2

Il existe à l'état naturel avec des teneurs en TiO_2 allant de 30 % à 40 %. La forme rutile est beaucoup plus abondante que la forme anatase.

II.8 Structure cristallographiques et morphologiques

Le dioxyde de titane existe cristallographiquement sous forme d'octaèdres TiO_6 . Il se présente sous différents arrangements cristallins mais est principalement étudié sous deux formes « actives » photocatalytiquement : l'anatase et le rutile, formes cristallographiques différant de part leur distorsion et assemblage entre octaèdres (Figure II.2). Dans les deux

cas, les cations Ti^{+4} occupent la moitié des sites octaédriques. La brookite, une troisième configuration souvent rencontrée mais très peu active photocatalytiquement.

Le plus grand oxyde est TiO_2 , qui existe sous différentes formes cristallines: le rutile, l'anatase, la brookite et un grand nombre de phases obtenues sous hautes pressions.

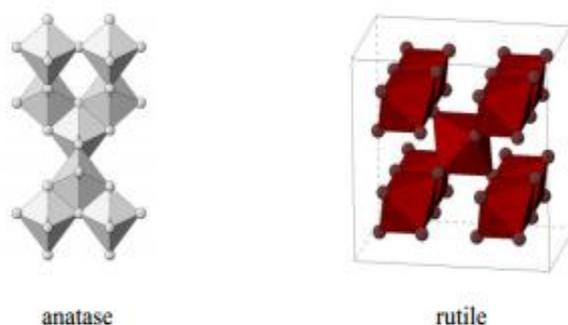


Figure II.2 : Les phases TiO_2 anatase et rutile

II.8.1 Le rutile

Le rutile dérive son nom du latin rutilus, rouge, en référence à sa couleur rouge profonde observée dans quelques spécimens par lumière transmise; le rutile naturel est communément opaque ou d'un rouge très sombre. C'est un minéral composé de dioxyde de titane qui a une fracture sous-conchoïdale, friable, a un lustre métallique-adamantine, et est communément rouge brun mais quelquefois jaunâtre, bleuâtre ou violet, il est transparent ou opaque

Le rutile est la forme la plus stable [29] du dioxyde de titane et est produit à haute température [30], il se trouve comme un minéral accessoire dans de nombreuses sortes de roches ignées, ainsi que dans des gneiss et des schistes; dans des groupes de cristaux aciculaires, il est souvent vu pénétrant du quartz.

Le rutile, forme la plus abondante, thermodynamiquement stable, naturellement la plus typique. La structure rutile peut être décrite comme résultante d'un empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène. Chaque octaèdre partage deux arêtes opposées avec deux octaèdres adjacents pour former des chaînes infinies. Chaque chaîne est reliée à quatre chaînes voisines par mise en commun de sommet ménageant ainsi des tunnels à section carré.

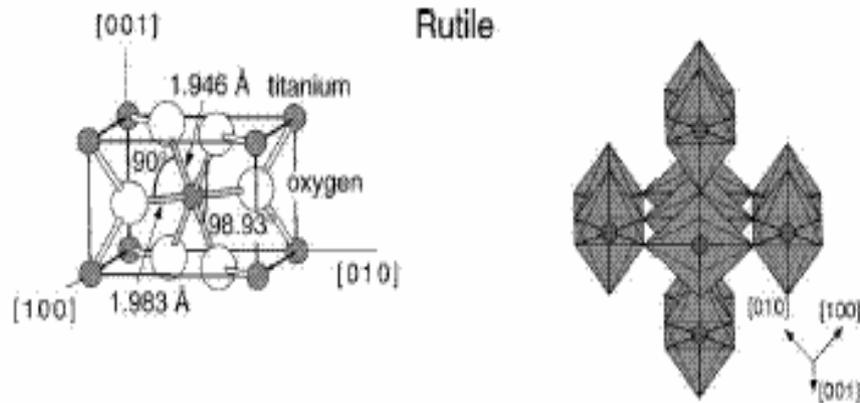


Figure II.3: Structure du dioxyde de titane forme rutile [31]

II.8.2 L'anatase

Les anatases sont surtout utilisés pour leur tonalité bleutée et leur compatibilité avec les azurants optiques; ils sont également moins abrasifs que les rutiles.

La structure de l'anatase résulte d'un arrangement tridimensionnel d'octaèdres TiO_6 reliés entre eux par des arêtes pour former une chaîne en zigzag. L'association des chaînes par mise en commun de sommet constitue des feuillets dans le plan (001). Enfin les couches s'associent par mise en commun d'arêtes pour former un réseau tridimensionnel. Dans l'anatase, les octaèdres sont significativement distordus, avec une distance Ti-Ti plus importante et une distance Ti-O plus faible que dans le rutile.

La longueur moyenne des liaisons Ti-O est de 1.969Å pour le rutile [32] et 1.930 Å pour l'anatase [33]. La comparaison des volumes d'espaces occupés par une unité formulaire TiO_2 dans les trois structures montre que la compacité diminue suivant la séquence rutile > brookite > anatase, l'anatase étant la moins compacte des trois.

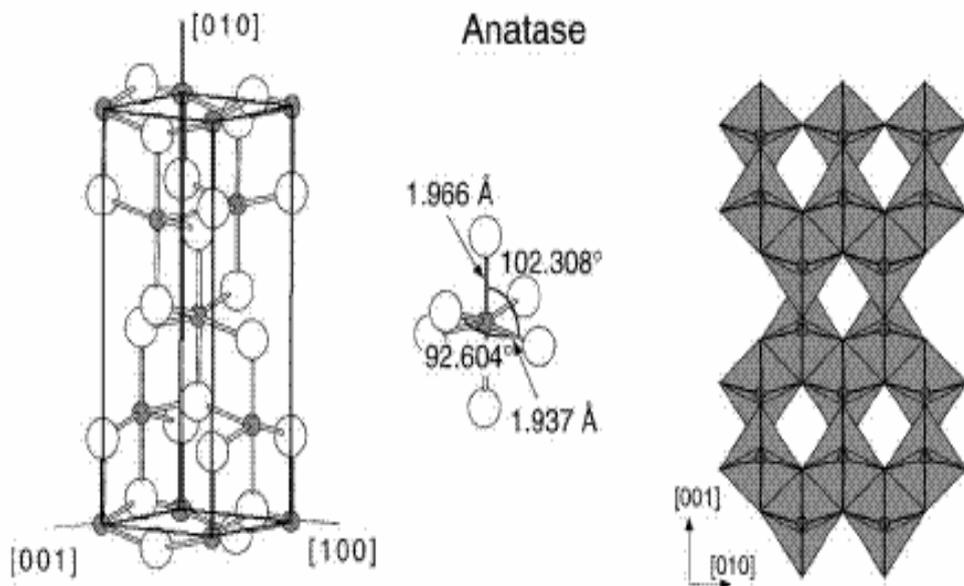


Figure II.4: Structure du dioxyde de titane forme anatase [31].

II.8.3 La brookite

La brookite est orthorhombique [34] avec une structure plus complexe, bien que les distances Ti-O soient similaires aux autres structures. C'est un troisième polymorphe de l'oxyde de titane, qui se transforme en rutile à 750 °C.

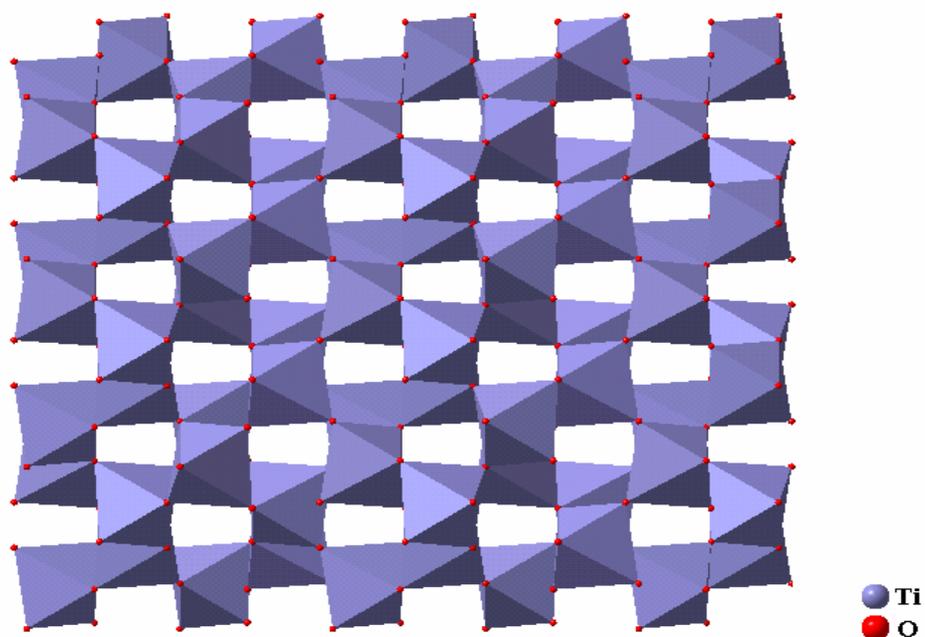


Figure II.5: Structure du dioxyde titane forme brookite [35].

II.9 Propriétés du dioxyde de titane

Les principales propriétés d'un dioxyde de titane vont, bien sûr, être sa blancheur [36] (plus blanc ou plus éclatant qu'un autre) et sa tonalité (plus bleu ou plus jaune), qui sont dépendantes de la nature du cristal, mais aussi de la taille cristalline, du taux de TiO_2 et également de l'enrobage du pigment.

Dans la majorité des cas, les pigments de dioxyde de titane sont composés de cristaux rutilés qui ont une taille cristalline plus importante que l'anatase; ils sont plus compacts et moins photosensibles.

Les pigments de TiO_2 peuvent présenter une tonalité légèrement jaunâtre (plus prononcée avec les rutilés qu'avec les anatases), due à l'absorption par les deux formes cristallines dans la zone bleue du spectre visible.

Le TiO_2 comme pigment est extrêmement stable chimiquement [37, 38, 39] et n'est pas affecté par la chaleur ni par la lumière ou le sulfure d'hydrogène

II.10 Utilisation du dioxyde de titane dans les polymères :

En plus de la capacité à disperser de manière efficace toutes les longueurs d'onde de rayonnement visible, le dioxyde de titane présente une forte absorption du rayonnement ultraviolet (UV) (Figure. II.6), pour le rutile 411 nm et l'anatase 384 nm [40]. L'absorption de ces longueurs d'ondes dans le rayonnement solaire, qui sont souvent les plus nocifs pour les polymères, peut être atténuée avec l'ajout du pigment; ce dernier assure une protection du polymère contre la dégradation photochimique. Toutefois, le rayonnement UV absorbé libère des électrons dans les cristaux de dioxyde de titane, dont certains se diffusent vers la surface, ce qui entraîne la production de radicaux libres - hydroxy, peroxy, oxygène singulet, etc . Ceux-ci, à leur tour, peuvent attaquer le polymère en provoquant la photo-oxydation, conduisant ainsi à la dégradation photocatalytique. Ainsi, pour les peintures pigmentées et plastiques exposées aux intempéries, le dioxyde de titane joue un rôle important en aidant à empêcher la dégradation thermo et photo oxydante. [41]

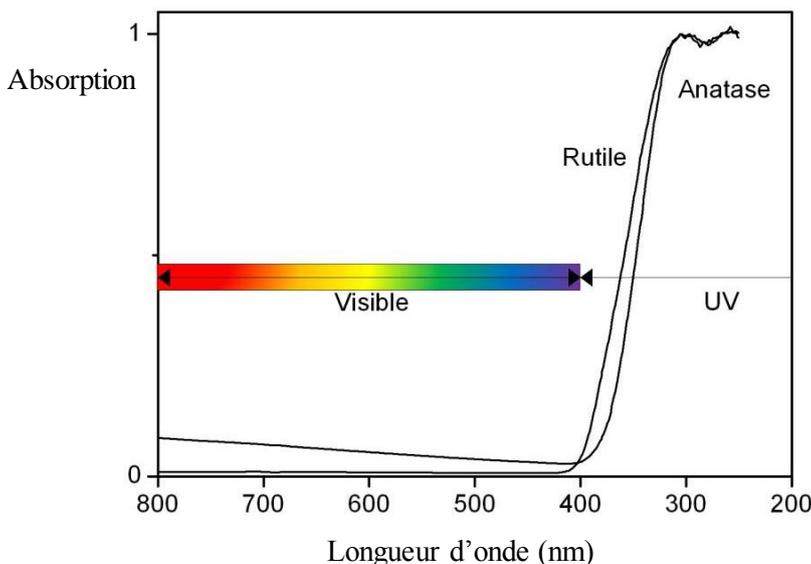


Figure II.6 : Absorption du dioxyde de titane dans le domaine des UV [42,43]

II.11 Applications

La large gamme d'applications existantes et prometteuses du TiO_2 nanométrique, permises par ses nombreuses propriétés, englobe toute une gamme de procédés faisant intervenir l'absorption ou la diffusion du rayonnement solaire : les pigments pour peinture, les dentifrices, la protection solaire ; ou photo-induits : la photocatalyse, les détecteurs, le photochromisme, l'électrochromisme ou le photovoltaïque.

Premièrement, sa stabilité chimique et ses propriétés optiques, d'absorption des UV, lui permettent d'être adapté pour la protection solaire. On peut également noter qu'à ce jour aucune étude ne permet de confirmer ou d'infirmer définitivement une toxicité du TiO_2 pour l'environnement ou pour les êtres humains [3]. Cependant, un nombre croissant d'études sont en cours pour déterminer si la taille nanométrique ou la concentration du TiO_2 auraient un impact sur sa toxicité [44].

- Le TiO_2 peut être superhydrophile (angle de contact de l'eau inférieur à 5°) lui procurant ainsi des propriétés antibuée (pour les miroirs par exemple ou les rétroviseurs), autonettoyant pour différentes surfaces (miroirs, vitres,...) , ou antitâches . Grâce à un effet de rugosité de surface il peut également devenir superhydrophobe (angle de contact de l'eau supérieur à 130°) et être commuté de manière réversible en un matériau superhydrophile [45].

- Grâce à des propriétés électriques qui changent avec l'adsorption de composés à sa surface, le TiO_2 peut être employé comme détecteur de plusieurs gaz (CO , H_2) ou d'humidité [46].
- Une autre application découlant des propriétés photocatalytiques du TiO_2 est la décomposition photocatalytique de l'eau découverte par Fujishima et Honda en 1972 [42], qui conduit à la formation d'hydrogène (et d'oxygène).
- Un autre des domaines de recherche les plus importants concerne la production d'énergie « propre », via la production d'électricité dans des cellules solaires où le TiO_2 est sensibilisé par un colorant ou un semi-conducteur capable d'absorber les radiations du visible [43].

References bibliographiques

- [1] A. Russell . « *The Mineralogical Magazine* », The Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society, Vol. 229 (1955).
- [2] R. M. McKinney , W. H. Madson . « *Titanium And Its More Useful Compounds* », Journal of Chemical Education, , Vol. 13 (1936).
- [3] F. Boelter, C. Simmons, P. Hewett. « *Exposure Data From Multi-Application, Multi Industry Maintenance Of Surfaces And Joints Sealed With Asbestos-Containing Gaskets And Packing* », Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol. 93 (2010)
- [4] X. Rocquefelte, F. Goubin, H. J. Koo, M. H. Whangbo, S. Jobic . « *Investigation Of The Origin Of The Empirical Relationship Between Refractive Index And Density On The Basis Of First Principles Calculations For The Refractive Indices Of Various TiO₂ Phases* », Inorganic chemistry, Vol. 43(2004).
- [5] M. P. Casaletto, G. M. Ingo, S. Kaciulis, G. Mattogno, L. Pandol, G. Scavia . « *Surface Studies Of In Vitro Biocompatibility Of Titanium Oxide Coatings* », Applied Surface Science, Vol. 172 (2001).
- [6] The Essential Chemical Industry Online . « *Basic Chemicals: Titanium Dioxide* », The Essential Chemical Industry Online [en ligne]. Disponible sur < <http://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/titanium-dioxide.html> > (consulté le 27/03/2014)
- [7] J. Muscat, V. Swamy, N. Harrison . « *First-Principles Calculations Of The Phase Stability Of TiO₂* », Physical Review B, Vol. 65(2002).
- [8] A. R. Oganov , A. O. Lyakhov . « *Towards The Theory Of Hardness Of Materials* », Journal of Superhard Materials Vol. 32 (2010).
- [9] J. L. Murray , H. A. Wriedt . « *The O–Ti (Oxygen-Titanium) System* », Bulletin of Alloy Phase Diagrams, Vol. 8 (1987).
- [10] V. Swamy, J. D. Gale, L. S. Dubrovinsky . « *Atomistic Simulation Of The Crystal Structures And Bulk Moduli Of TiO₂ Polymorphs* », Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 62 (2001).

- [11] L. G. Phillips , D. M. Barbano . « *The Influence Of Fat Substitutes Based On Protein And Titanium Dioxide On The Sensory Properties Of Lowfat Milks* », Journal of Dairy Science, Vol. 80 (1997).
- [12] S. Yuan, W. Chen, S. Hu . « *Fabrication Of TiO Nanoparticles/Surfactant Polymer Complex Film On Glassy Carbon Electrode And Its Application To Sensing Trace Dopamine* », Materials Science and Engineering: C, Vol. 25 (2005)
- [13] T. V. Anuradha , S. Ranganathan . « *Nanocrystalline TiO₂ By Three Different Synthetic Approaches: A Comparison* », Bulletin of Materials Science, , Vol. 30 (2007).
- [14] T. Moritz, J. Reiss, K. Diesner, D. Su, A. Chemseddine . « *Nanostructured Crystalline TiO₂ Through Growth Control And Stabilization of Intermediate Structural Building Units*» The Journal of Physical Chemistry B, Vol. 101(1997).
- [15] T. Sugimoto . « *Synthesis Of Uniform Anatase TiO₂ Nanoparticles By Gel–Sol Method 3. Formation Process And Size Control* », Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 259 (2003).
- [16] T. Sugimoto . « *Synthesis Of Uniform Anatase TiO₂ Nanoparticles By Gel–Sol Method 4. Shape Control* », Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 259 (2003).
- [17] L. Miao, S. Tanemura, S. Toh, K. Kaneko, M. Tanemura . « *Fabrication, Characterization And Raman Study Of Anatase-TiO₂ Nanorods By A Heating-Sol–Gel Template Process* », Journal of Crystal Growth, Vol. 264 (2004).
- [18] Y. Lin, G. S. Wu, X. Y. Yuan, T. Xie, L. D. Zhang . « *Fabrication And Optical Properties Of TiO₂ Nanowire Arrays Made By Sol Gel Electrophoresis Deposition Into Anodic Alumina Membranes* », Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 15 (2003).
- [19] S. Cassaignon, M. Koelsch, J.-P. Jolivet . « *Selective Synthesis Of Brookite, Anatase And Rutile Nanoparticles: Thermolysis Of TiCl₄ In Aqueous Nitric Acid* », Journal of Materials Science, Vol. 42 (2007).
- [20] Y. Zhang, G. Li, Y. Jin, J. Zhang, L. Zhang . « *Hydrothermal Synthesis And Photoluminescence Of TiO₂ Nanowires* », Chemical Physics Letters, vol. 365(2002).
- [21] E. Alonso, I. Montequi, M. J. Cocero . « *Effect Of Synthesis Conditions On Photocatalytic Activity Of TiO₂ Powders Synthesized In Supercritical CO₂* », The Journal of Supercritical Fluids, Vol. 49 (2009).
- [22] A. El-Sheikh . « *Deposition Of Anatase On The Surface Of Activated Carbon* », Surface and Coatings Technology, , Vol. 187(2004).

- [23] S. Pradhan « *Growth Of TiO₂ Nanorods By Metalorganic Chemical Vapor Depositi*»
Journal of Crystal Growth, , Vol. 256 (2003).
- [24] L.-C. Jiang , W.-D. Zhang . « *Electrodeposition Of TiO₂ Nanoparticles On Multiwalled Carbon Nanotube Arrays For Hydrogen Peroxide Sensing* », Electroanalysis, Vol. 21.
(2009).
- [25] K. Nagaveni, G. Sivalingam, M. S. Hegde, G. Madras . « *Photocatalytic Degradation Of Organic Compounds Over Combustion-Synthesized Nano-TiO₂* », Environmental science & technology, Vol. 38 (2004).
- [26] P. Zeman and S. Takabayashi . « *Nano-Scaled Photocatalytic TiO₂ Thin Films Prepared By Magnetron Sputtering* », Thin Solid Films, Vol. 433 (2003).
- [27] K. Wegner, W. J. Stark, S. E. Pratsinis.« *Flame-Nozzle Synthesis Of Nanoparticles With Closely Controlled Size, Morphology And Crystallinity* », Materials Letters, Vol. 55 (2002).
- [28] J. D. Casey , J. S. Haggerty . « *Laser-Induced Vapour-Phase Synthesis Of Titanium Dioxide* », Journal of Materials Science, Vol. 2 (1987).
- [29] U. Diebold, "*The Surface Science of Titanium Dioxide*", Surface science reports, 48, 53-229 (2003).
- [30] L. Börnstein, "*Semiconductors Physics of Non-tetrahedrally Bonded Binary Compounds III*" New Series, Springer-Verlag, Berlin, 179 , 133-150 (1984).
- [31] L. Castañeda, J. C. Alonso, A. Ortiz, E. Andrade, J. M. Saniger, J. G. Bañuelos , "*Spray pyrolysis deposition and characterization of titanium oxide thin films*", Materials Chemistry and Physics, 77, 938-944 (2002).
- [32] S. Anderson, A.D. Wadsley, " *Study of Defects in Nb Oxide Crystals by Structure Image*", Nature (London) 211, 581 (1966).
- [33] D.T Cromer, K. Herrington, J. Am. Chem. Soc. 77, 4708-4709 (1955).
- [34] P. E. Meagher, A. G. Lages., Can. Minerr. 17, 77 (1979).
- [35] Luc Brohan, "Cours"., Journée Scientifique de Jijel, (Décembre 2004).
- [36] H. Heine, et al, "Pigments, Inorganic, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry"., 5th edition. VCH publishers. Weinheim. Vol. A20 , 243 (1992).
- [37] K. N. P. Kumar. " *Optical Properties of Titanium Oxide Nano Layers* ", Scr . Metall. Mater. 32, 873 (1995).

- [38] S. Gablenz, D. Voltzke, H. P. Abicht, J. N. Zdrálek., " *Preparation of fine TiO₂ powders via spray hydrolysis of titanium tetraisopropoxide*" Journal of materials science letters, 17, 537-539 (1998)
- [39] G. V. Samaonov (Ed), "*The oxide Handbook, IFI*", Plenum, Newyork, P.316 (1973).
- [40] G. L. Chiarello, D. Paola, E. Selli . « *Environmental Applications Effect Of Titanium Dioxide Crystalline Structure On The Photocatalytic Production Of Hydrogen* », Photochemical and Photobiological Sciences, Vol.10 (2011).
- [41] R. E. Day. « *The Role Of Titanium Dioxide Pigments In The Degradation And Stabilisation Of Polymers In The Plasties Industry* », Polymer Degradation and Stability, Vol. 29 (1990).
- [42] A. Fujishima, K. Honda . « *Electrochemical Photolysis Of Water At A Semiconductor Electrode* », Nature, Vol. 238 (1972).
- [43] A. Simon-Deckers. « *Effets Biologiques De Nanoparticules Manufacturées: Influence De Leur Caractéristiques* », thèse de doctorat, Paris : Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement (2008).
- [44] : X. Feng, J. Zhai, L. Jiang . « *The Fabrication And Switchable Superhydrophobicity Of TiO₂ Nanorod Films* », Angewandte Chemie (International ed. in English), , Vol. 44 (2005).
- [45] O. Varghese. « *Hydrogen Sensing Using Titania Nanotubes* », Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 93 (2003).
- [46] U. Bach, P. Comte, J. E. Moser, F. Weisso, M. Grätzel . « *Solid-State Dye-Sensitized Mesoporous TiO₂ Solar Cells With High Photon-To-Electron Conversion Efficiencies*», Nature, Vol. 395(1998).

CHAPITRE III :

**PC ET PC PIGMENTE ET LEURS
RELAXATIONS MOLECULAIRES ET
PROPRIETES THERMOPHYSIQUES**

III.1 Le polycarbonate et le polycarbonate pigmenté par le dioxyde de titane

Le polycarbonate (PC) à base de bisphénol A, montre de très bonnes propriétés physiques et chimiques, telles qu'une bonne résistance mécanique, une bonne stabilité thermique et une température de fléchissement sous charge élevée. Le PC forme une molécule rigide volumineuse, ce qui favorise la rigidité, une résistance mécanique et au fluage élevée et une température de déformation à la chaleur élevée. PC est typiquement amorphe et présente une bonne transparence. Les chaînes amorphes produisent un volume libre important, conduisant à un polymère de haute ductilité et de résistance au choc et à une faible résistance à la rayure.

Le PC est appliquée dans de nombreux domaines tels que la construction, l'électricité, automobile, aéronautique, médical et des applications d'emballage et récemment dans les feux de voitures et de stockage de données optique laser (disques compacts). Le prix du PC se situe entre celui des thermoplastiques commerciaux et des thermoplastiques techniques spéciaux, ce qui en fait le plus grand thermoplastique technique de volume.

Le PC vierge possède un volume libre important à température ambiante, ce qui explique sa ductilité élevée. Toutefois, ce comportement inhabituel du PC par rapports aux autres polymères demeure très sensible vis à vis des paramètres suivants: l'épaisseur, le vieillissement physique, l'incorporation de certains additifs tels que les pigments, etc.....

Une fracture fragile est souvent observée dans le PC alors qu'il est considéré comme un matériau thermoplastique très ductile. La fragilité est une anomalie dans les applications de ce matériau.

Comme il est mentionné dans l'introduction, la présence des contraintes résiduelles compressives sur la surface des polymères peut diminuer leur sensibilité aux rayures, aux défauts de surface et améliorer leurs propriétés mécaniques.

Pigmenter le PC entraîne une augmentation du module d'élasticité et des propriétés mécaniques, ainsi qu'une diminution de la résistance au choc et de l'allongement à la rupture. Rouabah et col. [1] ont étudié l'effet de la teneur du pigment en présence du PC

Il a été montré que, dans le cas du PC pigmenté, le choix d'un traitement thermique adapté permet de compenser la perte des propriétés engendrée par l'ajout de pigment. Cependant l'effet de l'épaisseur sur les diverses propriétés demeure encore obscure.

III .2 Relaxations moléculaires dans les polymères amorphes

Nous signalons tout d'abord qu'il existe dans la littérature une grande confusion sur la nomination des pics de relaxations et leurs attribution. En général, on appelle β le premier pic en dessous du pic de transition vitreuse (α).

Sous l'action de la température, un matériau polymère franchit un certain nombre de transitions caractéristiques qui se traduisent, dans le cas d'une température croissante, par une augmentation de la liberté de mouvement des chaînes macromoléculaires et une diminution de la rigidité du matériau.

III.2.1 Relaxation α

La relaxation principale ou relaxation (α) est la conséquence mécanique de la transition vitreuse. Elle concerne des mouvements généralisés et à longue distance des chaînes. C'est un mouvement (α) collectifs des unités constitutives. La température de transition vitreuse correspond à l'apparition de mouvements moléculaires coopératifs coordonnés de segments de chaînes macromoléculaires conduisant à un mouvement de translation (ou diffusion des chaînes) [2].

III .2.2 Les transitions secondaires (sous-vitreuses) β et γ

La relaxation β est la première de ces relaxations secondaires dans l'ordre des températures décroissantes.

La relaxation $T_\beta < T_g$, implique le mouvement d'un petit nombre (généralement 4 à 8) d'atomes de carbone successifs de la chaîne principale, de 3 ou plus atomes de carbone et /ou d'oxygène des groupements latéraux de la chaîne [2]. Elle correspond à des mouvements localisés de quelques unités constitutives des chaînes principales qui basculent localement entre des positions voisines. Il y a donc changement local de conformation des chaînes, sans déplacement notable du centre de gravité de la chaîne, comme dans le cas précédent de la relaxation principale α .

Au dessous de la transition α , on pense généralement que les chaînes du squelette principal sont efficacement figées et les relaxations observées peuvent être attribuées seulement aux rotations des chaînes latérales ou au mouvement 'local' des petites portions de la chaîne principale (ou la combinaison de ces deux effets) [3].

Mouvements à quelques liaisons: 3 liaisons (mouvement de Boyer) ou 5 liaisons (mouvement de Shatzki) peuvent bouger de manière coopérative, c'est un mouvement de type vilebrequin [2].

III.2.3 La relaxation γ : Elle est souvent associée à des rotations de groupements atomiques latéraux ; elle a lieu à très basse température [2].

III .2.4 Relaxations moléculaires dans le polycarbonate

Sacher [4] a été le premier à mettre en évidence l'existence de quatre types de relaxations moléculaires dans le domaine de température [-150°C, 200°C] dans le cas du PC. Récemment Lee-Sullivan et col. [5] ont confirmé ces relaxations en utilisant un analyseur dynamomécanique de haute sensibilité et une faible fréquence (0.1 Hz).

La relaxation α

La relaxation principale associée à la transition vitreuse (T_g) est située à la température de 150°C à 1Hz. Cette relaxation est liée aux rotations retardées du squelette de la chaîne principale [5]. L'énergie d'activation apparente de cette transition principale est de 115 kcal.mole⁻¹[6]. Matsuoka [7] attribue cette relaxation, à des mouvements coopératifs entre approximativement sept à dix conformères étroitement empaquetés (i.e, deux ou trois unités de répétition, bien que les unités ne soient pas nécessairement de la même chaîne). Ces conformères solidement empaquetés créent un "domaine coopératif".

La relaxation γ

Un pic de relaxation secondaire très large, apparaît à une température, T_γ de -105°C à 1 Hz. Son énergie d'activation est de 7.7 kcal.mole⁻¹. Ce pic résulte en fait de la convolution de 3 mécanismes de relaxation. Des mesures par courant de décharge thermiquement stimulé (TSD) de Aoki et Brittain [8] ont indiqué que la relaxation γ résulte en fait de la convolution de quatre pics qui ont été attribués aux mouvements des groupes méthyle, carbonate, aux mouvements complexes coopératifs des unités phényle et carbonate et aux mouvements du noyau phényl. L'analyse dynamomécanique effectuée par Roe et Baer [9] indique la présence de la relaxation du groupe méthyle à -220°C, qui apparaît comme un épaulement du côté basse température de la relaxation γ . D'après Varadarajan et col. [10] le pic γ représente donc le recouvrement de trois pics, γ_1 , γ_2 , et γ_3 , dans l'ordre décroissant de température avec

γ_1 qui implique le mouvement du phényl γ_2 résulte de l'interaction du mouvement du carbonate et du phényl adjacent et γ_3 est liée au mouvement du groupement carbonate.

La relaxation β

Entre les deux relaxations précédentes, se situe un pic de faible amplitude, à une température, T_β , à environ 70°C et d'énergie associée 20 kJ/mol [7]. Cette relaxation a été mise en évidence par de nombreuses techniques expérimentales :

- Mesure des pertes diélectriques [4],
- Dilatométrie [7],
- Résonance magnétique nucléaire (RMN), [11],
- Mesure des pertes mécaniques par analyse dynamomécanique (DMA) [12],

La relaxation β a été attribuée aux contraintes de surface figées à l'intérieur du matériau durant la trempe [13,14] et par conséquent a été considérée comme un artefact [15]. En accord avec Varadaragan et Boyer [10], la relaxation β est attribuée aux mouvements coopératifs de deux ou trois motifs de répétition et à la relaxation des contraintes résiduelles formées durant le refroidissement rapide du matériau.

La relaxation β_1

L'origine de ce mode de relaxation demeure obscure. Il a été attribué à des mouvements de segments de longueur intermédiaire, c.à.d. entre les mouvements de chaînes longues qui se produisent à la transition vitreuse et les mouvements de chaînes courtes impliquées dans la relaxation γ [5].

De plus, Sacher [4] a précisé que la rigidité des chaînes du polycarbonate mène à des relaxations secondaires de faible amplitude, exigeant un équipement sensible pour leur observation. Plusieurs auteurs ont observé ce pic et ont conclu qu'il est insensible à l'histoire thermique, insaisissable et non affecté par le vieillissement thermique [5, 12, 16].

III.2.5 Dépendance des propriétés mécaniques du mouvement moléculaire dans le cas des polymères amorphes

Une propriété industrielle importante des polymères est la résistance au choc; c'est la facilité à dissiper de l'énergie lors d'un choc par certains processus de perte mécanique, sans se rompre. La transition principale des polymères amorphes se produit dans leur gamme de ramollissement. Prenons comme exemple le PC: la phase amorphe de celui-ci a une

température de transition vitreuse de l'ordre de 150°C. Celle-ci est de 125°C au-dessus de la température ambiante. Si on considère que la température de transition vitreuse caractérise le début des phénomènes coopératifs qui marquent la ductilité des matériaux, le PC devrait être à l'instar du PMMA et du PS, un matériau fragile à la température ambiante, ce qui n'est pas le cas. Exceptionnellement par rapport à d'autres polymères, le PC possède une haute résistance au choc même à l'état vitreux. De ce fait, le PC peut concurrencer la plupart des thermoplastiques dans le cas où la ductilité est largement souhaitée. La ductilité est liée directement à la résistance au choc. Au début, cette propriété est souvent associée à la présence de la seule transition secondaire (nommée β) attribuée par plusieurs auteurs [11, 16, 17] aux mouvements de groupements carbonate, en dessous de la transition vitreuse, qui au cours du processus de rupture dissiperaient de grandes quantités d'énergie. En général, dans le cas des polymères amorphes une ductilité élevée est aussi expliquée par l'écart de température séparant T_g et T_β . c.à.d. qu'au-dessus de T_β il existe une faible mobilité moléculaire de la chaîne qui autorise la ductilité. Ainsi, le PMMA est beaucoup moins ductile à l'ambiante que le PC : pour le premier on notera l'existence d'une importante transition β à 40°C, alors que le second présente une transition secondaire β (nommée actuellement γ) à environ -100°C. D'autres auteurs ont attribué l'augmentation de la ductilité à la large fraction de volume libre du PC comparé aux autres polymères.

Il a cependant été établi que la présence d'un pic de relaxation en dessous de la température de transition vitreuse ne constitue pas une condition de ductilité du matériau [18, 11, 19]. De plus, il est difficile de comprendre comment un mouvement d'un tel petit groupement - *en termes de volume, de moment d'inertie, et même d'amplitude* - pourrait être responsable de la ductilité remarquable du PC.

Il a été également rapporté que la corrélation entre la ductilité en dessous de la température vitreuse et une relaxation secondaire existe, mais seulement si cette relaxation est due à des mouvements de la chaîne principale et non aux mouvements internes des groupements secondaires [19,20].

En utilisant l'essai de choc non entaillé, des études sur le PC ont montré que la résistance au choc élevée est maintenue dans la gamme de température allant de -125°C jusqu'au +100°C. La résistance au choc élevée est reliée [21,22] avec la relaxation secondaire β .

Mais cette corrélation ne paraît pas être entièrement valide. Par exemple, il existe des polymères qui possèdent une transition secondaire (concerne les mouvements de la chaîne

principale) au-dessous de température ambiante et encore une faible résistance au choc. Le fait que l'énergie de choc doit être dissipée à travers des pertes dynamo-mécanique justifie l'existence d'un, ou d'autres pics de pertes, dans la gamme de la température ou la résistance au choc est élevée. Cela veut dire que la transition secondaire β pour laquelle la corrélation est faite, concerne seulement la plus basse température dans cette gamme.

Sacher a expliqué le maintien de la résistance au choc du PC dans cette gamme de température, par l'existence de trois pics de perte nommés β, γ , et δ (précédemment connu sous le nom de β) [4].

Bohn et Oberst [23] ont étudié l'effet de la température sur la résistance au choc et les spectres de relaxation dynamomécaniques dans la gamme de fréquence de 10 à 1000 Hz du polytetrafluorochloroéthylène (PTFCE) et du polypropylène (PP). Ils ont montré que la résistance au choc, possède un maximum à une température légèrement inférieure au maximum du facteur de perte. Ils ont mis en évidence l'importance de la relaxation secondaire ($T < T_g$) dans le PTFCE autour de 0°C , dans l'amélioration de la résistance au choc de ce matériau à température ambiante. Au final, ils ont proposé la possibilité d'introduction d'un pic de perte secondaire par un malaxage, ou une copolymérisation avec un autre polymère qui améliore la résistance au choc sans sacrifice remarquable sur d'autres propriétés telles que le module d'Young. Cette proposition a été largement appliquée dans le cas du PS, qui malgré l'existence de faibles relaxations moléculaires qui contribuent à la dissipation de l'énergie durant la rupture, demeure toujours fragile à température ambiante [11].

Rouabah et col. [1,24] ont étudiés l'effet de la température de la 2^{ème} trempé sur les diverses propriétés du polycarbonate et du polycarbonate pigmenté par le dioxyde de titane. Ils ont conclu qu'un maximum de ductilité est atteint pour une deuxième trempé à partir de ($T_g + 15$) jusqu'à 40°C . Ce comportement exceptionnel a été lié à l'existence d'une relaxation moléculaire β_1 autour de 35°C pour le PC.

Pour vérifier cette hypothèse, une étude de la relaxation moléculaire a été réalisée en fonction de la température de 2^{ème} trempé pour le PC pur. Une relaxation moléculaire β_1 a été observée à approximativement 35°C sur l'échantillon recuit. Cependant, un pic plus intense (β), résultant de la relaxation des contraintes résiduelles, cache la relaxation β_1 dans les échantillons trempés. Ceci explique pourquoi le mode de relaxation β_1 n'est pas souvent rapporté dans la littérature.

Le minimum de densité atteint après une 2^{ème} trempe entre 160°C et 40°C dans le cas du PC a été associé à la présence de volume libre qui mène à une plus haute mobilité moléculaire. Ceci explique l'augmentation de la résistance au choc Izod et de l'allongement à la rupture, et la diminution du module d'élasticité, de la contrainte au seuil d'écoulement. Une plus haute mobilité moléculaire, due à l'augmentation du volume libre, explique l'augmentation de la résistance au choc Izod et de l'allongement à la rupture. Il apparaît très intéressant d'étudier la relaxation moléculaire β_1 dans le cas du mélange du polycarbonate pigmenté par le dioxyde de titane pour d'autres épaisseurs.

III.3 Facteurs affectant les propriétés thermophysiques des polymères

III.3.1 : Conduction

La conduction thermique est le mode de transfert de la chaleur dans lequel l'échange d'énergie a lieu de la plus haute température à la température inférieure par mouvement cinétique ou par le choc direct des molécules. Les plus hautes températures sont associées avec les plus hautes énergies moléculaires et quand les molécules avec la plus haute énergie entrent en collision avec les molécules d'énergie inférieures le transfert d'énergie prend place. Le transfert de chaleur par conduction le plus simple peut être décrit comme "l'écoulement de la chaleur monodimensionnel" représenté dans la figure.III.1. par la loi empirique de la conduction de la chaleur, ou loi de Fourier qui l'a utilisé dans sa théorie analytique de chaleur. Cette loi annonce que l'écoulement de la chaleur par conduction dans une direction donnée est fixé par:

$$q_x = -k \frac{dT}{dx} \quad (\text{III.1})$$

où, q_x est le flux de chaleur dans la direction positive (en w.m^{-2})

k est la conductivité thermique (en $\text{w.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

$\frac{dT}{dx}$ est le gradient de température dans la direction x , (en K.m^{-1})

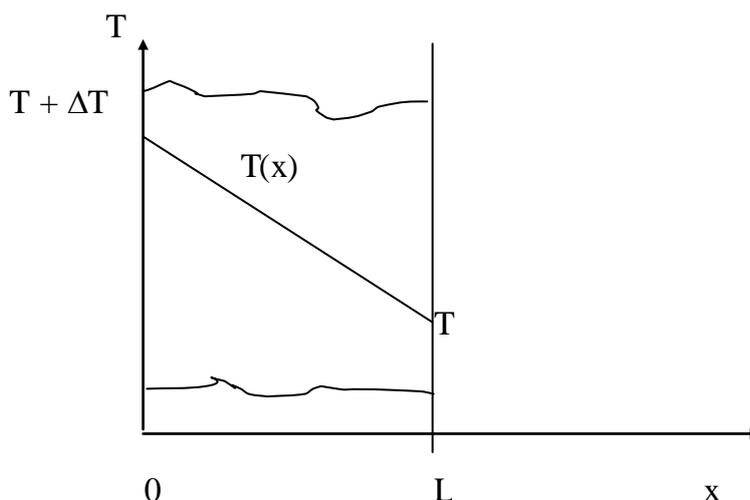


Figure.III.1 : Conduction de la chaleur à une dimension en régime permanent à travers un échantillon

III.3. 2 Conductivité thermique

La conductivité thermique est le flux de chaleur, par mètre carré, traversant un matériau d'un mètre d'épaisseur pour une différence de température de un degré entre les deux faces. C'est une donnée intrinsèque à chaque matériau, qui caractérise donc uniquement ses performances isolantes.

La conductivité thermique (k) est l'aptitude d'un matériau à transférer de la chaleur. Dans les isolants ce transport d'énergie s'effectue exclusivement grâce aux phonons. Dans les polymères se sont les rotations de molécules qui assurent le transfert thermique; ceci explique la faible conductivité des polymères par rapport aux métaux [25]. En général les polymères sont des isolants thermiques et électriques. Typiquement, la conductivité thermique (k) d'un polymère est mille fois plus faible que celle du cuivre et cent fois plus faible que celle de l'acier.

III.3.3 Diffusivité thermique

La diffusivité thermique (k) est l'aptitude d'un matériau à transmettre la chaleur dans un champ de température non-stationnaire, donc variable dans le temps.

Lors de la mise en œuvre, le matériau subit un chauffage et un refroidissement. Le champ de température est instationnaire, c'est-à-dire que le champ de contrainte de température varie en

fonction du temps. Dans ce cas, l'aptitude à transmettre la chaleur est exprimée par la diffusivité thermique (a) [25]. La diffusivité thermique limite fortement le refroidissement des polymères. Le temps de refroidissement d'une plaque d'épaisseur e plongée dans un liquide refroidissant est de l'ordre de :

$$t = \frac{e^2}{a} \quad (\text{III.2})$$

où la diffusivité (a), est reliée à la conductivité thermique (k) par la relation

$$a = \frac{k}{\rho C_p} \quad (\text{III.3})$$

où ρ est la densité, et C_p est la capacité calorifique massique [26].

III.3.4 Facteurs affectant la conductivité thermique

Il est bien connu que la conductivité thermique des polymères dépend de la température, des forces d'interactions inter et intramoléculaires, de la cinétique thermique, de la flexibilité des chaînes macromoléculaires et de leur rigidité ainsi que du volume libre [27,28]. Il a été également reporté que la conductivité thermique peut être considérée comme un paramètre macroscopique fortement lié à l'orientation spatiale globale de la structure macromoléculaire [29].

III.3.5 Méthodes de mesures de la conductivité thermique

Parmi les méthodes utilisées pour mesurer la conductivité thermique des polymères, on peut citer :

- Une méthode de mesure appelée de « transient short-hot-wire method » réalisée par Zhang et col [30]. Les mesures obtenues par cette méthode montrent que la conductivité thermique dépend de la température.
- La méthode basée sur la "DSC modulée" (MDSC) est rapide et précise. Des mesures établies à l'aide de cette méthode ont montré que les polymères semi-cristallins sont plus conducteurs que les polymères amorphes et que pour les matériaux composites k augmente avec l'accroissement de la teneur de la charge [31].
- La mesure simultanée de la conductivité et de la diffusivité thermique par méthode périodique est la méthode que nous avons utilisée [32].

III.3.6 Mécanisme de la conduction

La conductivité thermique (k) se calcule à partir de la cinétique des gaz :

$$K = \frac{1}{3} C_v \cdot v \cdot l \quad (III.4)$$

Dans cette formule, C_v représente la capacité calorifique à volume constant et v la vitesse des particules vecteurs de la conductivité et l leur libre parcours moyen. Cette formule s'applique aussi bien dans le cas de la conductivité thermique électronique que dans le cas de la conductivité thermique phonique [33].

Il est bien connu que la conductivité électrique était directement proportionnelle au nombre d'électrons mobiles présents dans les matériaux. Dans le cas des métaux qui ont une densité d'électrons mobiles supérieure à 10^{23} cm^{-3} , la conductivité thermique est également proportionnelle à la densité d'électrons mobiles. Dans ce cas, l'énergie thermique est véhiculée exclusivement par les électrons.

Le mécanisme qui est en majeure partie responsable du transport de la chaleur dans les isolants électriques fait intervenir les vibrations des atomes. On parle dans ce cas de la conductivité thermique par phonons [33].

Dans un solide, les atomes vibrent constamment autour de leur position d'équilibre et l'amplitude de vibrations croît avec la température. Si on fournit de l'énergie thermique à une extrémité d'un matériau, l'amplitude des vibrations atomiques augmente à cette extrémité. A cause des forces interatomiques qui assurent la cohésion du matériau, tout mouvement d'un atome influence ses voisins immédiats et se transmet de proche en proche sous la forme d'une onde dans la direction du gradient thermique. C'est par ce mécanisme que la chaleur est conduite dans les isolants électriques [33].

La valeur de la conductivité, qui sera déterminée expérimentalement, caractérise de manière globale le matériau mais ne donne pas d'informations en détail sur le transfert de la chaleur. L'interprétation des valeurs de cette propriété macroscopique exige la compréhension des phénomènes microscopiques associés.

Dans les solides, le transfert de chaleur peut faire intervenir la conduction et le rayonnement. L'échange par conduction peut se diviser en deux contributions. Les électrons qui participent au transfert de charges dans le solide contribuent au transport d'énergie thermique (Cas des métaux). Dans les polymères, le transfert thermique est assuré par les vibrations des atomes. Ces mouvements vibratoires peuvent être décrits par des ondes élastiques auxquelles on associe des quasi-particules : les phonons. Le rayonnement qui ne nécessite aucun support

matériel est quant à lui associé à des quasi-particules appelées des photons qui quantifient l'énergie électromagnétique.

Dans les matériaux polymères à température ambiante les phonons participent essentiellement au transfert de chaleur. La contribution des photons est négligeable à cette température. Si le matériau est opaque. Dans un cas contraire, cas des milieux semi-transparents, le transfert par rayonnement n'est pas négligeable.

III.3.7 Conductivité thermique des matériaux composites

Le calcul de la conductivité effective du composite (λ) nécessite la connaissance des conductivités de la charge et de la matrice (λ_C, λ_M), la fraction volumique de la charge f , la taille et la forme de l'inclusion et l'arrangement des charges dans la matrice. La majorité des composites ont des arrangements irréguliers et des tailles non homogène [34].

La conductivité thermique caractérise le transfert de la chaleur à travers un matériau. Par définition la conductivité thermique λ ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) est déterminée par la première loi de Fourier [35].

$$J = -\lambda \cdot \frac{dT}{dX} \quad (\text{III.5})$$

Où J est le flux de chaleur ($\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$), c'est-à-dire la quantité d'énergie qui traverse une unité de surface pendant une unité de temps et $\frac{dT}{dX}$ est le gradient de température selon la direction X du flux de chaleur.

Les polymères sont généralement isolants, le transfert thermique se fait par la propagation des vibrations des chaînes. Ces vibrations dues à l'agitation thermique se transmettent de proche en proche, des zones de haute température vers les zones de basse température. Dans ce cas, les porteurs de chaleur sont appelés les phonons.

Cette loi n'est applicable que si la température en tous les points du solide, reste constante dans le temps. Si ce n'est pas le cas, la variation de la T en fonction du temps t est donnée par la deuxième loi de Fourier [35] :

$$\frac{dT}{dt} = a \cdot \frac{d^2 T}{dX^2} \quad (\text{III.6})$$

a est la diffusivité thermique qui est reliée à la conductivité thermique λ par la relation

$$a = \frac{\lambda}{\rho \cdot C_p} \quad (\text{III.7})$$

ρ est la masse volumique et C_p la capacité calorifique à pression constante.

La conduction de la chaleur dans les matériaux polymériques est due à la transmission des ondes élastiques des phonons, qui est décrite par la relation (5) du modèle de Debye et Eiermann [36]

$$\lambda = \frac{1}{3} \cdot C_v \cdot \rho \cdot u \cdot l \quad (\text{III.8})$$

Où C_v est la capacité calorifique à volume constant. Les grandeurs u et l sont respectivement la vitesse des particules vecteurs de la conductivité (vitesse du son) et le libre parcours moyen des phonons.

La relation (3) entre la conductivité thermique et la diffusivité thermique mène à l'équation (6).

$$a = (1/3)(C_v/C_p)u \cdot l \quad (\text{III.9})$$

Au dessus de la température ambiante, la différence entre C_v et C_p est négligeable, donc l et u sont les modes de la diffusion thermique dominants. l et u sont reliés à la distance entre les chaînes de polymères (distance intermoléculaire) d_w [36], qui est plus sensible à l'état physique tels que pression-volume-température que la distance intramoléculaire d_h .

III.3.8 Comment choisir un isolant ?

Une isolation est caractérisée par sa résistance thermique R . La conductivité thermique Δ caractérise le matériau :

- La conductivité thermique Δ , (exprimé en $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) représente la quantité d'énergie (en Joule) qui traverse en 1 seconde une paroi de 1m d'épaisseur lorsque la différence de température entre chaque côté est de 1 °C. Plus Δ est faible, plus le matériau est isolant.
- La résistance thermique R prend en compte l'épaisseur du matériau. $R = \text{épaisseur} / \Delta$ Plus R est élevé, plus l'isolation est efficace

Remarquons que les polymères organiques sont, de manière générale, de mauvais conducteurs thermiques ($k = 0.1$ à $5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Une exception à ce comportement : il a été montré récemment que les fibres de polyéthylène très orientés possédaient, dans le sens parallèle aux fibres, une conductivité thermique de l'ordre de $100 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, c'est-à-dire 100 fois

supérieure à celle du polyéthylène en masse. Cette découverte importante ouvre la voie à des matériaux organiques isolants électriques et bon conducteur de la chaleur [33].

Si on a besoin de matériaux très isolants, il faut choisir des matériaux poreux, car l'air présent dans les pores a une très faible conductivité thermique puisqu'ils n'y a pas de convection si le diamètre des pores est inférieur au mm. Le vide est un excellent isolant car l'énergie thermique ne peut s'y transmettre que par radiation [33].

En conclusion, l'isolation thermique est une « barrière à chaleur ». Elle vise à conserver la chaleur (ou la fraîcheur) à l'intérieur des espaces de vie : l'hiver, elle empêche la chaleur de s'évacuer des logements chauffés ; l'été, elle l'empêche de pénétrer à l'intérieur. Une bonne isolation augmente donc le confort, hiver comme été, et permet de faire des économies de chauffage ou de climatisation importante. L'investissement dans des travaux d'isolation est souvent récupéré en quelques années. Le meilleur isolant est le vide, suivi de près par l'air sec et immobile. En règle générale, plus un matériau est léger, plus il est isolant thermiquement. Donc le but c'est de fournir un haut niveau de thermique dans les bâtiments pour réduire la consommation d'énergie. Pour optimiser leur utilisation dans le secteur d'isolation thermique d'habitat. Développer de nouveaux matériaux isolants pour :

Fournir un haut niveau de confort,

Economiser les ressources naturelles,

Optimiser leur utilisation dans le secteur de l'habitat (isolation thermique),

Investir dans une meilleure isolation s'avère rapidement rentable. Cependant, en attendant, il est toujours possible de s'isoler « avec les moyens du bord ».

III.3.9 Importance de l'isolation thermique

Les polymères sont des matériaux possédant des conductivités thermiques faibles (en général de l'ordre de $0.1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). De nombreuses applications, en particulier dans le domaine de bâtiments, nécessitent l'utilisation de plastiques à propriétés thermophysiques très faibles. En effet les propriétés thermophysiques d'un matériau caractérisent son comportement et sa réaction face à un gradient de température. Les mesures de propriétés thermophysiques telles que la conductivité ou la diffusivité thermique sont essentielles dans l'étude des procédés thermiques. Elles permettent de prévoir la manière avec laquelle le matériau va réagir face à un environnement donné. En effet, dans un contexte à la fois de développement durable et d'amélioration de l'isolation afin d'économiser de l'énergie, ces propriétés s'avèrent cruciales.

Pour cela le développement de nouveaux isolants se révèle être parfois nécessaire, afin de fournir un haut niveau de confort thermique dans les bâtiments et optimiser l'utilisation de la consommation d'énergie dans le secteur de l'habitat.

III.3.10 Effet de la température de trempe sur les propriétés thermophysiques des polymères

Dans une étude antérieure [37], on a étudié l'effet du processus de trempe sur les propriétés thermophysiques du polystyrène pur et du polycarbonate. Cependant, aucun effet n'a été constaté sur la conductivité thermique et de la diffusivité thermique en fonction de la température de 2^{ème} trempe. La pauvreté bibliographique sur l'étude de l'effet de traitement thermique sur les propriétés thermophysiques des polymères amorphe, nous ne permet pas de trouver des références pour comparer nos résultats.

References bibliographiques

- [1] F. Rouabah, M. Fois, L. Ibos, A. Boudenne, D. Dadache, N. Haddaoui, P. Ausset, «*Mechanical and thermal properties of polycarbonate. II. Influence of titanium dioxide content and quenching on pigmented polycarbonate* », Journal of Applied Polymer Science, 106, 2710–2717(2007).
- [2] J. Rault , « *les polymères solides, amorphe, élastomère, semi-cristallins, Propriétés microscopique et macroscopique* », Cepaduc- Editions (2002).
- [3] S. Matsuoka, Y. Ishida, « *Multiple transitions in polycarbonate* », Journal of Polymer Science, © 14, 247-259 (1966).
- [4] E. Saher, Journal of Macromolecular Science Physics, B9 (1):163 (1974)
- [5] P. Lee-Sullivan, D. Dykeman, Q. Shao, «*Mechanical relaxations in heat-aged polycarbonate. Part I: Comparison between two molecular weights* », Polymer Engineering and Science, 43(2) 369-382 (2003).
- [6] F. Krum, , and F. H. Muller, Kolloid-Z, 164, 81 (1959).
- [7] S. Matsuoka, « *Relaxation phenomena in polymers* », Hanser, New York (1992).
- [8] Y. Aoki and J. O. Brittain. « *Thermally stimulated discharge current studies on the effect of thermal treatment on the strength of polycarbonate* », Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 15, 199-210 (1977).
- [9] J. Roe M. and E. Baer, International Journal of Polymeric Materials , 1, 11 (1972).
- [10] K. Varadarajan, R.F. Boyer, « *Effects of thermal history, crystallinity, and solvent on the transitions and relaxations in poly(bisphenol-A carbonate)* », Journal of Polymer Science : Polymer Physics; 20, 141-154 (1982).
- [11] R. F. Boye « *Dependence of mechanical properties on molecular motion in polymers* », Polymer Engineering and Science, 8(3), 161-185 (1968).
- [12] C. Bauwens-Crowet JC. Bauwens, « *Rejuvenation and annealing effects on the loss curve of polycarbonate: 2. Cooling and ageing dependence* », Polymer, 31(1), 646-650 (1990).
- [13] K. Varadarajan, R.F. Boyer, American Chemical Society Org. Coating Plastics Chemistry, 42, 689 (1980).
- [14] R. P. Kambour, R. E. Robertson., Polymere Science, Vol. 1, p.717, A. D. Jenkins, ed., North Holland (1972).

- [15] K.L. Devries , L.E. Hornberger, « *Measurement of favorable residual stresses in polycarbonate* », Experimental Mechanics, 27, 94-98 (1987).
- [16] L. E. Nielsen , « *Mechanical properties of polymers* », Reinhold Publishing Co, N. Y. C., 180 (1962).
- [17] I K. Hillers, H. G. Kilian , R.Kosfeld, Annual Reviews of Physical Chemistry, 12, p. 60, published by Annual Reviews, Palo Alto, Calif.
- [18] S. Matsuoka, Y.Ishida, « *Multiple transitions in polycarbonates* », Journal of Polymer Science, © 14, 247259 (1966)
- [19] W. J. Jackson Jr., and J. R .Caldwell., Journal of Applied. Polymer Science, 11,211 (1967).
- [20] L. M. Robeson, J. A .Faucher., Journal of Polymer Science, B7, 35 (1969).
- [21] J .Heijboer, «*Dynamic-Mechanical Properties and Impact Strength* », Journal of Polymer Science, C16, 3755-3763 (1968).
- [22] G .Locati.and A. V. Tobolsky Advanced in Molecular Relaxation and Processing, 1, 375 (1970).
- [23] L. Bohn , Oberst, H.Acustica, 9, 431 (1959).
- [24] F. Rouabah, M. Fois, L. Ibos, A. Boudenne, C. Picard, D. Dadache , N. Haddaoui, «*Mechanical and thermal properties of polycarbonate, part 1: Influence of free quenching* », Journal of Applied Polymer Science, 109,1505-1514 (2008).
- [25] R. Deterre , G. Froyer « *Introduction aux matériaux polymères* », Edited by Technique and Documentation (1997).
- [26] J. L .Rault, « *les polymères Solides, Amorphes, élastomères, Semi-cristallins* », Cépadues-Editions (2002).
- [27] V. P. Lohe Koll. Zh., N°.2, 115-119 (2003).
- [28] A. A. Tager, Physical Chemistry of Polymers, Khimiya, Moscow (1968).
- [29] L. N.Novichenok and S. M.Ovchinnikova., Journal of Engineering Physics and Thermophysics', 42, N°6, 648-651, (1982).
- [30] <http://www.symp14.nist.gov/PDF/POL01ZHA.PDF> Consulté le 25/05/2014.
- [31] www.delphi.com/pdf/techpapers/2000-01-1320.pdf Consulté Le 10/06/2014.
- [32] A.Boudenne,. L .Ibos, E .Gehin., Y .Candau,« *A simultaneous characterisation of thermal conductivity and diffusivity of polymer materials by a periodic method* », Journal of Physics. D: Applied Physics. 37, 132-139 (2004).
- [33] J. P.Mercier., G. Zambelli , W. Kurz « *Traité des Matériaux : I. Introduction à la Science des Matériaux* », Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, (2002).
- [34] M. Jackel, Cryogenics, « *Thermal properties of polymer/particle composites at low temperatures* », 31(11)713-716 (1995).

- [35] P. Combette, I. Ernoult, Physique des polymères, Tome II : « *propriétés mécaniques* », Hermann éditeurs (2005).
- [36] K. Eirmann, « *Thermal conductivity of high polymers* », Journal of Polymer Science, Part C, 6, 157-165(1964)
- [37] F. Rouabah, D. Dadache, N. Haddaoui, « *Thermophysical and Mechanical Properties of Polystyrene: Influence of Free Quenching* », ISRN Polymer science, 2012, 1-8 (2012).

CHAPITRE IV :
ELABORATION DES ECHANTILLONS ET
TECHNIQUES DE MESURE

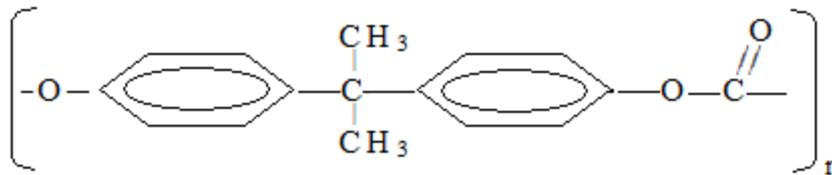
Introduction

Dans ce chapitre, nous allons décrire les caractéristiques des échantillons utilisés pour l'étude de l'effet du traitement thermique et de l'épaisseur. Par la suite, nous décrirons le procédé d'élaboration des matériaux, ainsi que les principes de mesure des différentes techniques utilisées.

IV.1 Caractéristiques des échantillons

IV.1.1 Polycarbonate (PC)

- Structure chimique



Le PC utilisé dans cette étude est le MAKROLON[®] du type 2807 fabriqué par Bayer (Allemagne) sous forme de granulés cylindriques transparents, ces caractéristiques sont résumées dans le tableau IV.1 :

Tableau IV.1 : Caractéristiques du polycarbonate.

\overline{M}_n	\overline{M}_w	\overline{M}_z	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	Densité	I.F (à 300°C)	Tg
26535	57404	89252	2,163417	1,20	19,6g.10min ⁻¹	145°C

IV.1.2 Dioxyde de titane

Le pigment utilisé est le dioxyde de titane. Il est largement utilisé comme pigment minéral blanc dans les polymères. C'est un pigment rutile de type Kronos RN56. Il est traité en surface au moyen de combinaisons d'alumine et de silice. La distribution de la taille a été mesurée en utilisant un granulomètre Laser de type (Malvern Instruments), la taille moyenne des particules est de 0.6 µm. On note que les particules de taille 0.2 et 0.4 µm sont responsables de l'opacité du matériau et les particules entre 0.6 et 1 µm sont responsables de la brillance et de la durabilité du matériau.

IV.2. Elaboration des échantillons

IV.2.1 Séchage des échantillons

Les granulés de PC ont été séchés durant 24 heures à une température de 120°C afin d'éliminer toute trace d'humidité. Ils sont par la suite moulés par compression puis trempés dans des milieux différents.

IV.2.2 Préparation des échantillons en PC pigmenté

Les mélanges à base de PC/TiO₂ sont préparés par malaxage à l'aide d'un mélangeur à deux cylindres du type SCHBENTRAN 150.

Les caractéristiques techniques du mélangeur sont les suivantes :

- Diamètre des cylindres = 20cm.
- Longueur des cylindres = 42cm.
- Vitesse du cylindre avant = 44tours.min⁻¹.
- Vitesse du cylindre arrière = 56tours.min⁻¹.
- Rapport de friction = 1/1,2.
- Température de malaxage = 230°C.

Les mélanges obtenus ont été par la suite broyés et séchés, puis moulés par compression à une température de 230°C pour obtenir des spécimens de différentes épaisseurs : 0.6, 1, 2 et 3mm.

IV.2.3 Moulage par compression des échantillons

Les échantillons ont été moulés par compression à l'aide d'une presse hydraulique à plateaux de marque DAVENPORT et de charge maximale de 25 tonnes. La mise en œuvre des divers échantillons a été réalisée dans les mêmes conditions opératoires en utilisant quatre moules de 0.6, 1, 2 et 3 mm d'épaisseur. Les dimensions des échantillons sont conformes aux normes ASTM. La température de moulage est fixée à 230°C. Les échantillons ont subi un moulage par compression, puis une trempe dans l'air. Cette étape est nommée "**la première trempe**".

Après décompression, le moule est transféré rapidement (3 à 5s) dans le milieu de la 1^{er} trempe pendant 10 minutes, suivis par un refroidissement lent jusqu'à température ambiante.

IV.3 Traitement thermique

a) Recuit

Les échantillons destinés aux tests mécaniques, thermophysiques et dynamomécaniques ont subi le traitement de recuits suivant :

- Les échantillons de PC issus de la 1^{er} trempe dans l'air libre ont été placés dans un four à 160°C pendant trois heures, puis refroidis lentement ($\sim 10^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$) dans une étuve jusqu'à température ambiante afin d'éliminer les contraintes thermiques.

b) Trempe

Mode opératoire de la 2^{ème} trempe

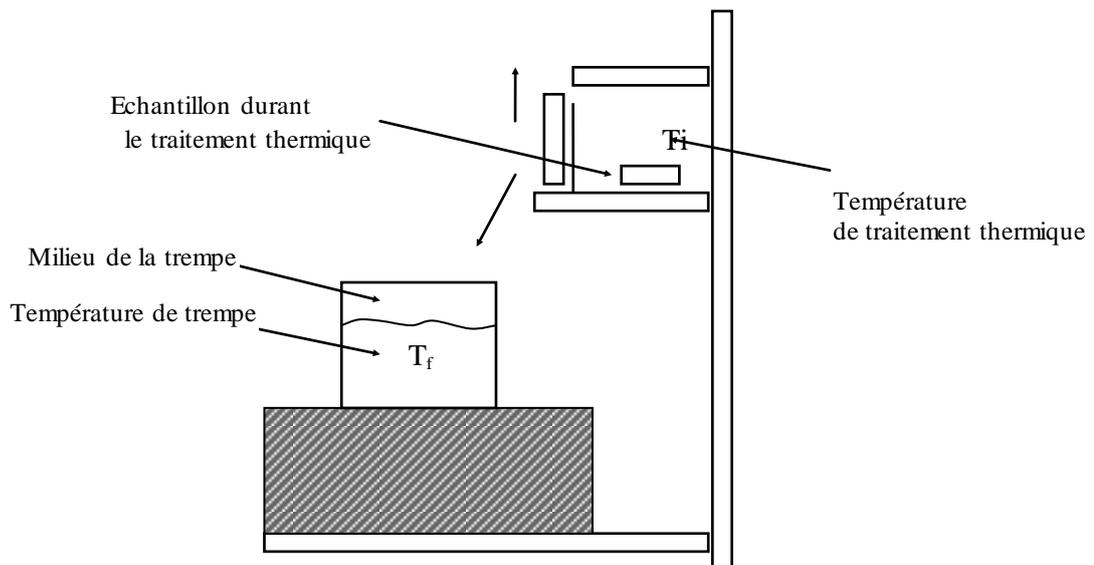


Figure. IV.1. Schéma de la trempe libre.

Les échantillons du mélange PC/TiO₂, qui ont subi une 1^{ère} trempe à l'air subissent un traitement thermique dans une étuve à ($T_g + 15^{\circ}\text{C}$) durant 3 heures. Cette procédure est réalisée pour permettre à toute orientation moléculaire de se relaxer, puis trempés rapidement dans l'eau à : 0, 20, 30, 35, 40 et 50°C. Cette étape est nommée "**la deuxième trempe**". Le temps de transfert des éprouvettes à partir de l'étuve jusqu'au bain d'eau doit être le minimum possible. Les éprouvettes vont séjourner dans le bain 10 minutes suivies par un refroidissement jusqu'à température ambiante.

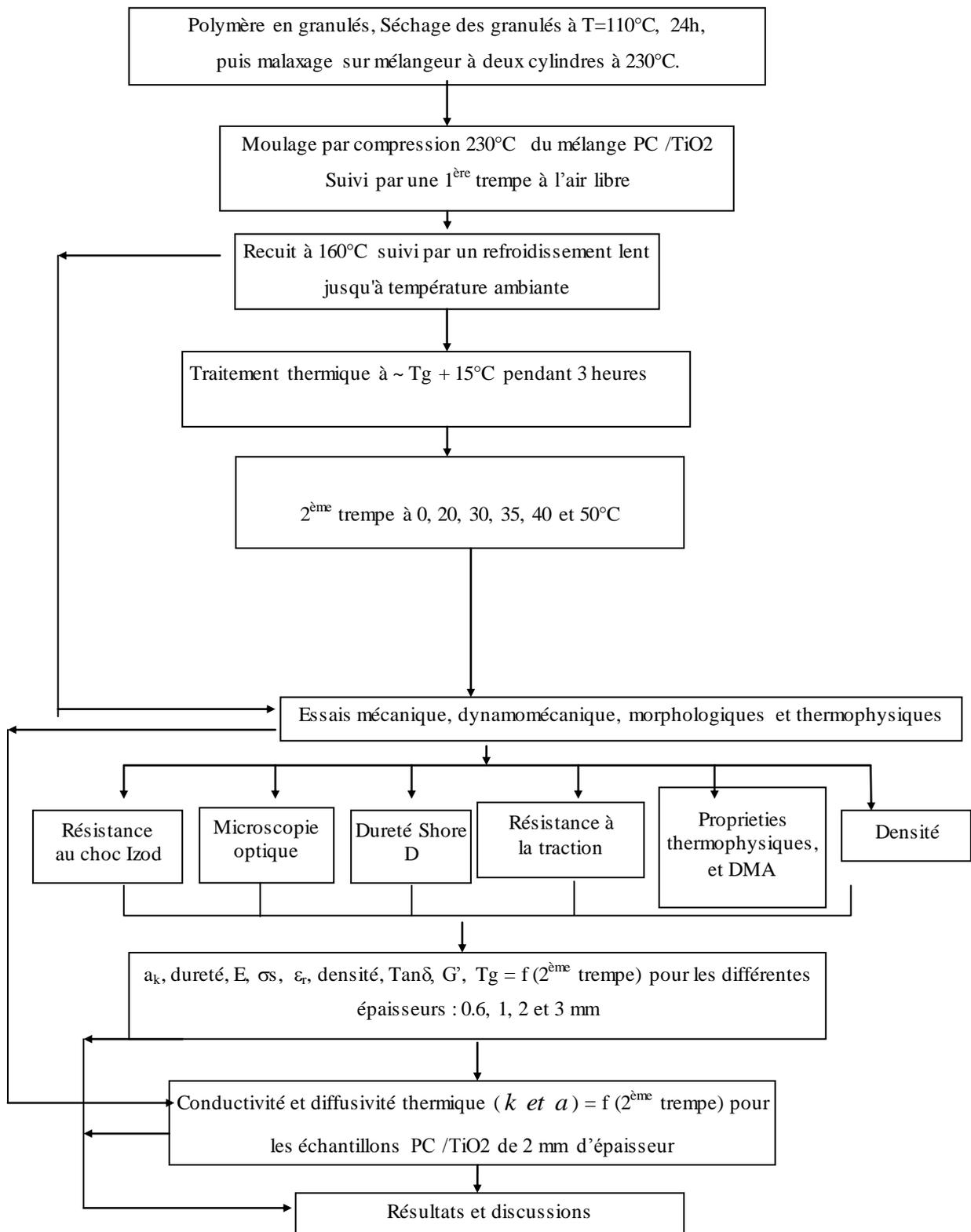


Figure. IV.2 : Méthodologie expérimentale du mélange PC/TiO₂

IV.4 Techniques de mesure

Dans cette étude nous avons utilisé plusieurs techniques expérimentales visant à caractériser les matériaux. Les techniques les plus simples comme les essais physiques et mécaniques seront présentées en premier. L'analyse dynamomécanique sera présentée par la suite. Enfin pour terminer, nous aborderons la technique d'analyse des propriétés thermophysiques. Nous estimons important de rappeler le principe de chacune d'elles ainsi que le protocole expérimental utilisé pour certains tests.

IV.4.1 Mesure de la densité par la méthode d'immersion « Méthode A »

La densité spécifique d'un solide est une propriété qui peut être mesurée conventionnellement pour identifier un matériau et de suivre ces changements physiques, pour indiquer le degré d'uniformité entre les différents échantillons, ou pour indiquer la densité moyenne d'un grand nombre de points.

Les tests de densité ont été réalisés par la "méthode d'immersion" dite méthode A, selon la norme ISO 1183. Les échantillons ont été pesés dans et hors d'un liquide d'immersion (eau), et son poids spécifique (densité) a été calculée selon l'équation suivante :

$$\rho = \frac{w \rho_0}{0.99983 G} + 0.0012 \quad (\text{IV. 1})$$

Où ρ : Densité de l'échantillon exprimée en g.cm^{-3} , ρ_0 : Densité du liquide exprimée en g.cm^{-3} , w = masse de l'échantillon dans l'air exprimée en g, G = valeur absolue de la flottabilité en g et 0,0012 g.cm^{-3} : est la masse volumique de l'air dans les conditions normales.

IV.4.2 Essais mécaniques

IV.4.2.1 Essai de dureté « Shore D »

La méthode utilisée dans cette essai est la méthode Shore D, conçue pour les matériaux durs, de dimensions ($50 \times 50 \times e \text{ mm}^3$) selon la norme ISO/869 et ceci pour les échantillons d'épaisseur $e = 0.6, 1, 2$ et 3 mm . La charge appliquée sur l'échantillon est de 5kg. Après avoir placé l'échantillon sous l'aiguille du duromètre, la charge est appliquée. La valeur de la dureté n'est lue qu'après la stabilisation de l'aiguille dans la matière. Dix essais sont effectués pour différentes positions de l'échantillon et le résultat final est exprimé par la moyenne des dix valeurs obtenues.

IV.4.2.2 Essai de traction

Les éprouvettes de traction, fabriquées selon la norme ASTM638-72, de dimensions $(115 \times 13 \times e \text{ mm}^3)$ et ceci pour les échantillons d'épaisseur $e = 0.6, 1, 2$ et 3 mm , sont soumises à l'essai de traction piloté par un ordinateur. Après avoir fixé la longueur initiale à une valeur de 115 mm , l'éprouvette est encastrée entre les deux mors dont l'un est fixe et relié à un capteur de force de 2000 N . L'autre mors est mobile et relié à un système d'entraînement ayant une vitesse d'étirage de $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. La courbe de traction (ou courbe contrainte -déformation) $\sigma = f(\epsilon)$ est directement visualisée sur l'écran en même temps que l'essai. Les paramètres E, σ_s, ϵ_r sont respectivement le module de Young, la contrainte au seuil d'écoulement et la déformation à la rupture.

IV.4.2.3 Essai de choc Izod

Dans le cas des échantillons destinés à l'évaluation de l'effet du traitement thermique, les éprouvettes de choc Izod avec entaille moulée ont été préparées selon la norme ASTM 256-73 (avec des dimensions de $(63 \times 12,7 \times e \text{ mm}^3)$ et ceci pour les échantillons d'épaisseur $e = 0.6, 1, 2$ et 3 mm . Une entaille moulée de 0.5 mm de profondeur et de 45° d'angle a été usinée pour chaque échantillon. Ces derniers sont soumis à l'essai Izod à l'aide d'un appareil de type CEAST 6546/000 d'une énergie de 15 joules .

La résilience a_k est donnée par le rapport de l'énergie de fracture $U(\text{J})$ affichée sur le cadran et de la section de l'éprouvette mesurée selon l'axe de l'entaille $S (\text{m}^2)$.

$$a_k = \frac{U}{S} \left[\frac{\text{J}}{\text{m}^2} \right] \quad (\text{IV.2})$$

$$S = (L-a)e$$

Où : L est la largeur de l'échantillon,

a est la profondeur de l'entaille,

e est l'épaisseur de l'échantillon.

IV.5 Mesure des propriétés thermophysiques

Les propriétés thermophysiques (conductivité thermique et diffusivité thermique) des divers échantillons ont été déterminées à l'aide de la méthode périodique (Figure IV.3). Cette technique permet d'obtenir simultanément par identification les valeurs de la conductivité (k) et de la diffusivité (a) thermique [1]. Le principe de la méthode de mesure

est basé sur l'application d'une modulation de température sinusoïdale sur une face de l'échantillon. La mesure de la température de chaque face du matériau permet le calcul de la fonction de transfert thermique expérimentale. Un modèle de transfert de chaleur 1D au sein du dispositif expérimental a été écrit en utilisant la méthode des quadripôles pour permettre d'avoir une fonction de transfert théorique.

Les caractéristiques thermophysiques de l'échantillon sont identifiées simultanément par la méthode inverse en minimisant l'écart quadratique entre les fonctions de transfert thermique théoriques et expérimentales [1,2].

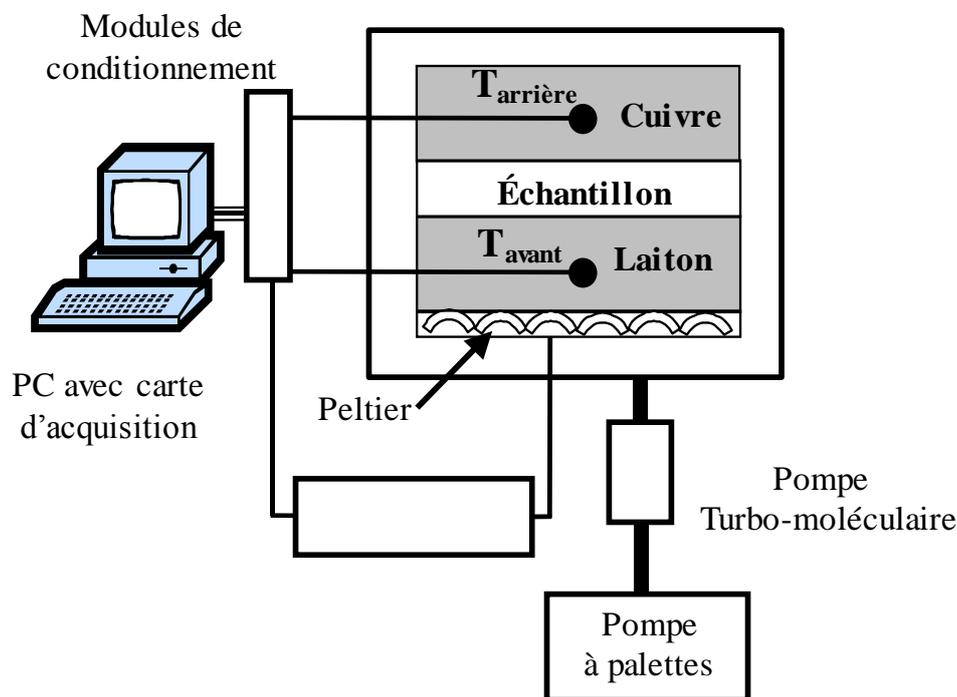


Figure. IV.3: Dispositif de mesure périodique des propriétés thermophysiques

IV.6 Spectroscopie dynamiques

IV.6.1 Analyse mécanique dynamique (DMA)

L'analyse mécanique dynamique est un autre type de mesure des propriétés mécaniques. Elle permet d'étudier la viscoélasticité des polymères. Les tests de DMA sont non destructifs puisqu'ils sont effectués dans le domaine des très faibles déformations *i.e.* des déformations réversibles. Les tests ont été réalisés en cisaillement à l'aide d'un pendule de torsion dans le cas du PC pur et d'un pendule en flexion dans le cas du mélange PC/TiO₂

IV.6.1.1 Principe

Le principe de l'analyse consiste à mesurer la réponse mécanique d'un matériau soumis à une déformation sinusoïdale à une fréquence et à une température donnée. On impose une déformation ε s'exprimant sous la forme :

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad \text{ou bien} \quad \gamma^* = \gamma_0 \exp(i\omega t) \quad (\text{IV.3})$$

Où ω représente la pulsation, t , le temps et γ_0 , l'amplitude de déformation maximale.

La contrainte τ nécessaire à la création de cette déformation est également sinusoïdale et déphasée par rapport à la déformation d'un angle δ :

$$\tau = \tau_0 \sin(\omega t + \delta) \quad \text{ou bien} \quad \tau^* = \tau_0 \exp(i\omega t + \delta) \quad (\text{IV.4})$$

τ_0 représente la contrainte maximale.

Le module complexe d'élasticité G^* s'exprime par la relation suivante :

$$G^* = \frac{\tau^*}{\gamma^*} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos \delta + i \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin \delta = G' + iG'' \quad (\text{IV.5})$$

La partie réelle ou module en phase G' est appelé aussi module de conservation (stockage) ou module réel et caractérise l'élasticité (la fraction d'énergie accumulée sous forme élastique et par conséquent restituable). En revanche, le module G'' est appelé module de perte, de dissipation ou module imaginaire ; il est lié à la viscosité (l'énergie dissipée par frottements internes dus à la composante visqueuse du matériau viscoélastique). On définit l'angle de perte par le déphasage δ entre la contrainte et déformation caractérise précisément l'importance du caractère visqueux du matériau viscoélastique. Sa valeur est comprise entre 0 et $\pi/2$. $\delta = 0$ pour le cas d'un matériau purement élastique et

$\delta = \pi/2$ lorsque le matériau est purement visqueux.

On définit le facteur de perte $\tan(\delta)$, ou facteur d'amortissement, par le rapport :

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad (\text{IV.6})$$

L'apparition d'une mobilité moléculaire dans le matériau (dépendant de la fréquence de sollicitation et de la température) se manifeste par un phénomène d'absorption qualifié de relaxation mécanique.

La température de transition vitreuse a été déterminée à partir de l'évolution de $\tan(\delta)$. Elle correspond à la température pour laquelle $\tan(\delta)$ est maximale. En effet, la dissipation d'énergie s'accompagne d'une augmentation du déphasage entre contrainte et déformation. Cela se traduit par la présence d'un maximum du facteur d'amortissement $\tan(\delta)$ en fonction de la température.

IV.6.1 .2 Dispositif et protocole expérimental

Les échantillons de PC pur de forme parallélépipédique ($50 \times 10 \times e \text{ mm}^3$) ont été obtenus par moulage sachant que $e = 2$ et 3 mm . Les essais ont été réalisés à l'aide d'un AR2000 de TA Instruments à une fréquence de 1 Hz , en torsion et dans le domaine de déformation viscoélastique linéaire. Dans le cas du PC, les échantillons ont été étudiés entre -130°C et 170°C dans un four avec une vitesse de chauffe de $3^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ en utilisant un mélange d'azote liquide et d'air comprimé.

Une force normale de $2 \pm 1,75 \text{ N}$ a été appliquée avec une déformation de 0.05% . Les propriétés viscoélastiques, *i.e.*, le module dynamique complexe G^* et le facteur de perte $\tan(\delta)$ ont été enregistrés en fonction de la température.

Cependant dans le cas des échantillons du mélange PC/TiO₂ les tests ont été effectués entre -5°C et 180°C pour la même vitesse de chauffe. Cependant que les essais ont été réalisés à une fréquence de 1 Hz en flexion et dans le domaine de déformation viscoélastique linéaire avec une déformation de 0.05% .

IV.7 Etude du mode de relaxation α en fonction de la fréquence : calcul de l'énergie d'activation :

L'équation d'Arrhenius général est sous la forme :

$$f = f_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{IV.7})$$

Ou f : la fréquence (Hz)

E_a : Energie d'activation ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)

R : Constantes des gaz parfait ($8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)

T : température thermodynamique ($^{\circ}\text{K}$)

Le mode de relaxation α semble être du type Arrhenius et l'énergie d'activation a été calculée à partir de la pente correspondant a :

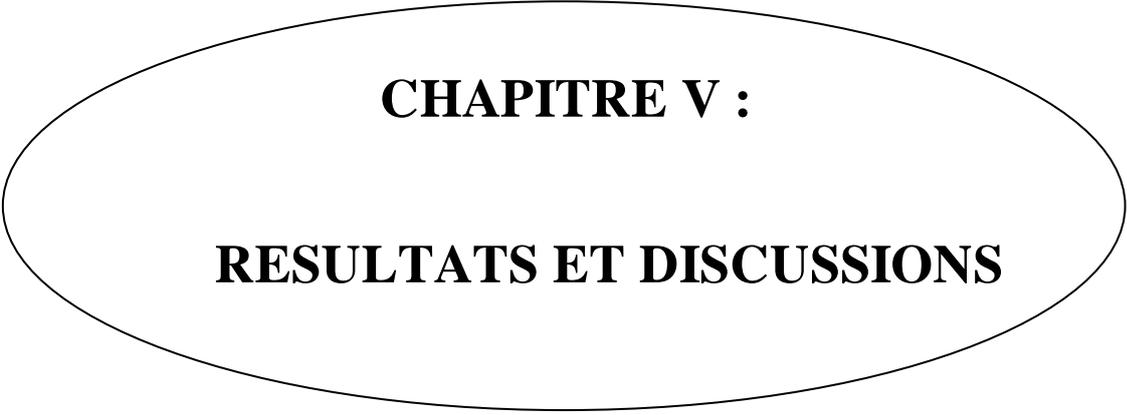
$$-\frac{E_a}{R}$$

Ainsi, le tracé de $\ln f$ en fonction de $1/T$ est linéaire:

$$\ln f = \ln f_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{IV.8})$$

Références bibliographiques

- [1] A. Boudenne, L. Ibos, E. Gehin, and Y. Candau, “*A simultaneous characterization of thermal conductivity and diffusivity of polymer materials by a periodic method,*” *Journal of Physics D*, 37, (1), 132–139, (2004).
- [2] A. Boudenne, L. Ibos, and Y. Candau, “*Analysis of uncertainties in thermophysical parameters of materials obtained from a periodic method,*” *Measurement Science and Technology*, 17, (7), 1870–1876, (2006).



CHAPITRE V :
RESULTATS ET DISCUSSIONS



V.1 : RESULTATS

V.1 Résultats

V.1.1 Effet de la 2^{ème} trempé sur la résistance au choc Izod du mélange PC/TiO₂

La Figure V. 1, présente l'évolution de la résistance au choc Izod avec entaille moulée (a_k en KJ.m^{-2}) en fonction de la température de 2^{ème} trempé pour les différentes épaisseurs. Pour les échantillons ayant une épaisseur de 3 mm et 2 mm, on observe une valeur maximale pour une température de 2^{ème} trempé de 40 °C et 35 °C respectivement. Par contre l'évolution de la résistance au choc Izod pour des échantillons de faibles épaisseurs reste presque constante.

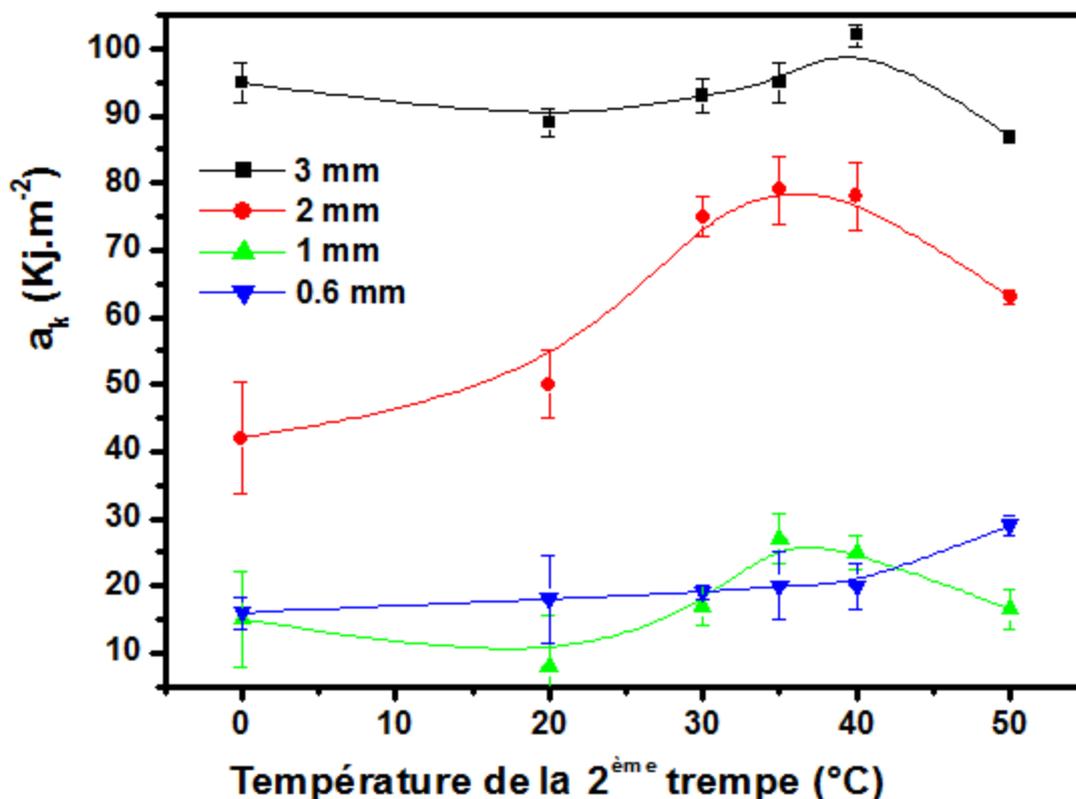
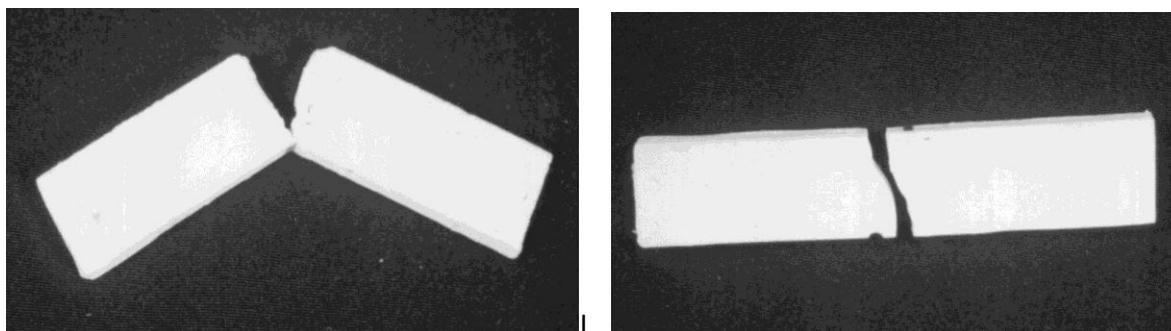


Figure V.1 : Variation de la résistance au choc Izod du mélange PC/TiO₂ en fonction de la température de la 2^{ème} trempé pour les différentes épaisseurs

La rupture des échantillons de PC pigmenté de 3 mm d'épaisseur durant le test de choc donne deux modes de fracture différents.

Les figures (V.2.a, V.2.b) montrent les photos des échantillons du test de choc Izod prises après rupture du PC pigmenté aux températures de 2^{ème} trempé de 40°C et 0°C respectivement.

Les figures (V.3.a, V.3.b) montrent les micrographes des surfaces de fracture des échantillons test de choc Izod du PC pigmenté après rupture et ayant subi une 2^{ème} trempe à 40°C et recuit.



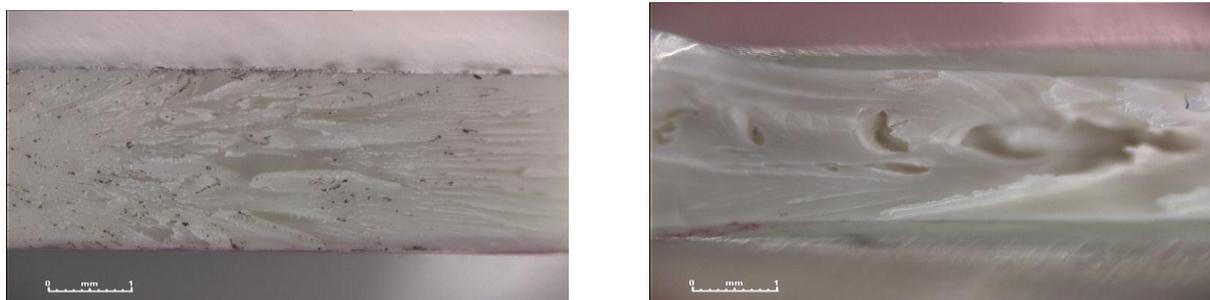
a) Rupture ductile du PC pigmenté

b) Rupture fragile du PC pigmenté

Figure V.2 : Photographies d'un échantillon du PC pigmenté rompu après le test de choc Izod :

a) Rupture ductile du PC pigmenté ayant subi une 2^{ème} trempe à 40 °C

b) Rupture fragile du PC pigmenté ayant subi une 2^{ème} trempe à 0 °C



a) Rupture fragile du PC pigmenté

b) Rupture ductile du PC pigmenté

Figure V.3: Photographies prises en microscopie optique, des surfaces de fracture des échantillons de PC pigmenté rompus après le test de choc Izod.

(a) Surface lisse du PC pigmenté recuit

(b) Surface rugueuse du PC pigmenté ayant subi une 2^{ème} trempe à 40°C

V.1.2 Effet de la 2^{ème} trempe sur la densité du PC/TiO₂

La variation de la densité du mélange PC/TiO₂ en fonction de la température de 2^{ème} trempe pour différentes épaisseurs, est représentée dans la figure V.4. On remarque que la densité passe par des minima (1.125, 1.131, 1.120) pour les épaisseurs 3 ; 2 et 1 mm ces minima correspondent également à la température de 2^{ème} trempe de 40, 35, et 35°C

respectivement. Cependant pour l'épaisseur 0,6 mm l'évolution de la densité en fonction de la température du 2^{ème} trempé est inchangée.

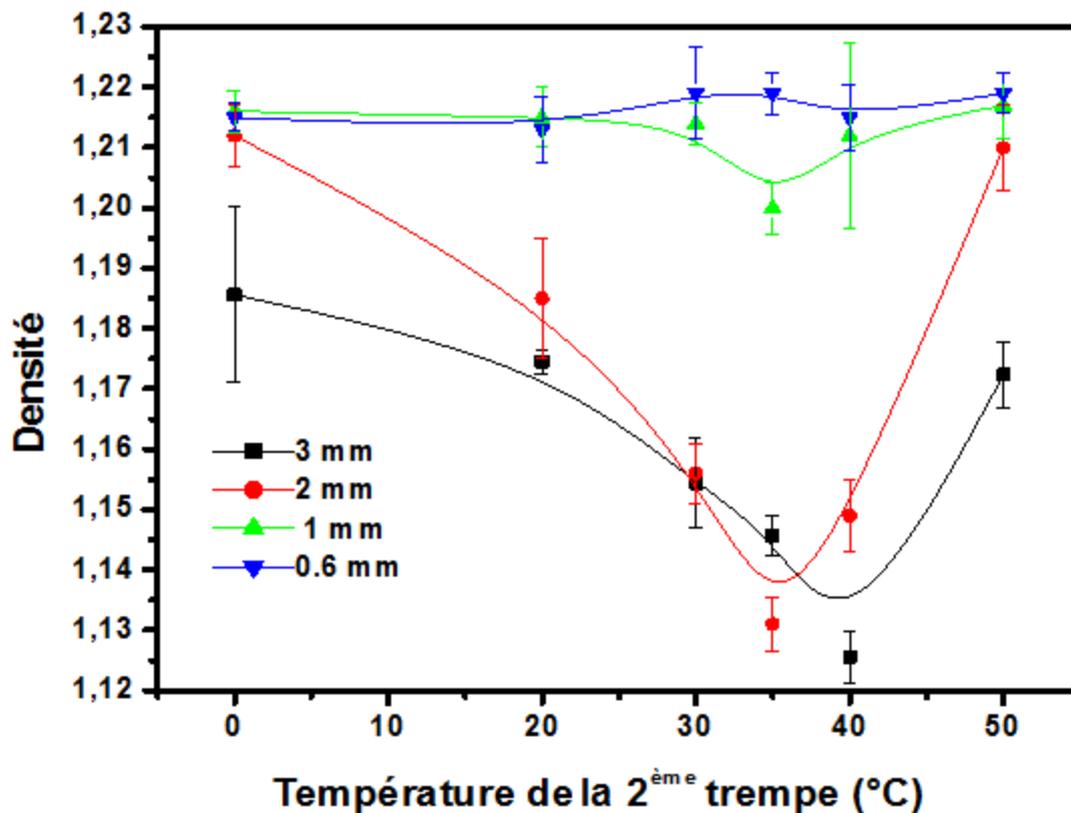


Figure V.4 : Variation de la densité du PC/TiO₂ en fonction de la température de 2^{ème} trempé pour les différentes épaisseurs.

V.1.3 Effet de la 2^{ème} trempé sur l'allongement à la rupture du PC/TiO₂

A partir de la figure V.5 qui présente la variation de l'allongement à la rupture PC/TiO₂ en fonction de la température de 2^{ème} trempé pour les différentes épaisseurs. On remarque que la variation de l'allongement à la rupture passe par des valeurs maximales (26, 11,5 et 10,5%) pour les épaisseurs 3, 2 et 1 mm respectivement, ces maxima correspondent également aux mêmes températures de 2^{ème} trempé de 40,35 et 35°C respectivement. Cependant que pour une épaisseur de 0,6 mm, l'allongement à la rupture est légèrement amélioré à la température de 2^{ème} trempé de 20°C puis reste constante avec l'accroissement de la température de la 2^{ème} trempé.

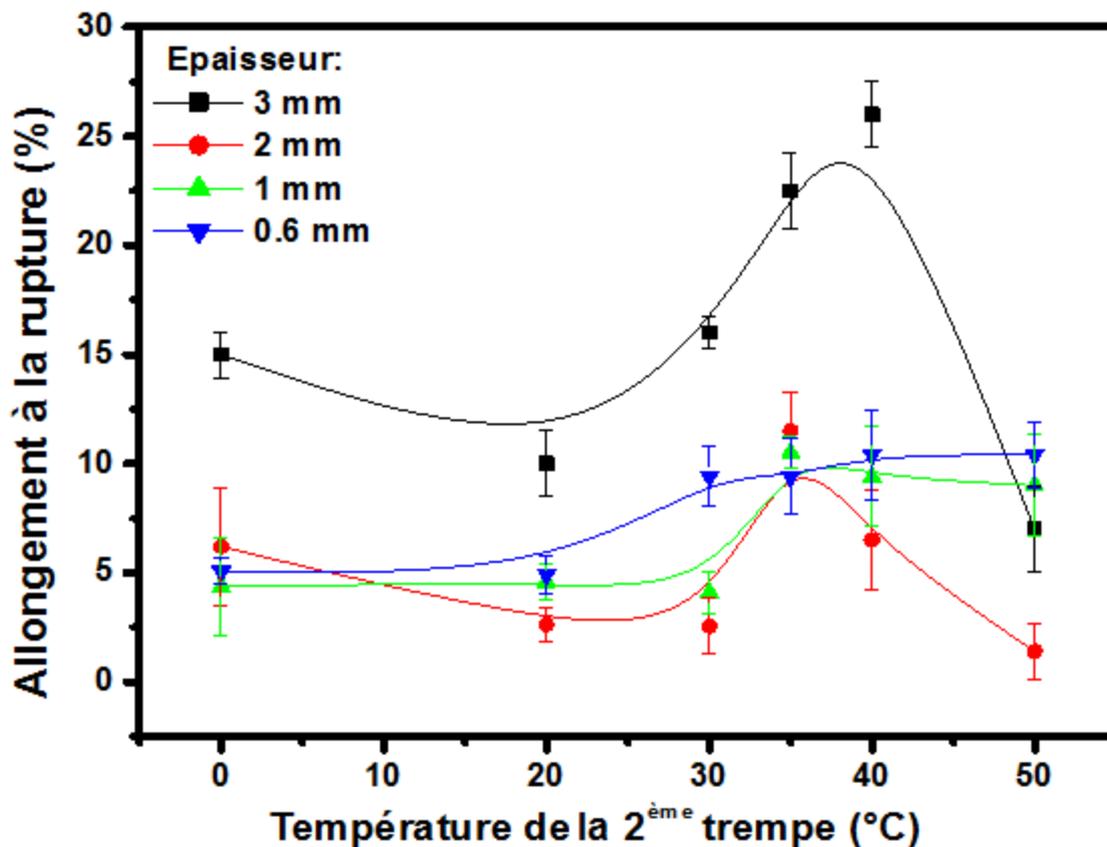


Figure V.5 : Variation de l'allongement à la rupture du PC/TiO₂ en fonction de la température de 2^{ème} trempe pour les différentes épaisseurs

V.1.4 Effet de la 2^{ème} trempe sur le module d'élasticité du PC/TiO₂

Durant le recuit, les contraintes résiduelles sont éliminées; ceci se traduit par l'augmentation du module d'élasticité atteignant des valeurs minimales de 2.3 ,2.9 ,2.84 ,1.99 MPa pour les épaisseurs 3, 2, 1 et 0.6 respectivement.

Dans la figure. V.6 on remarque que la variation du module passe par des minima pour une température de 2^{ème} trempe égale à 40°C pour l'épaisseur 3 mm et à 35°C pour les épaisseurs 2, 1 et 0.6 mm.

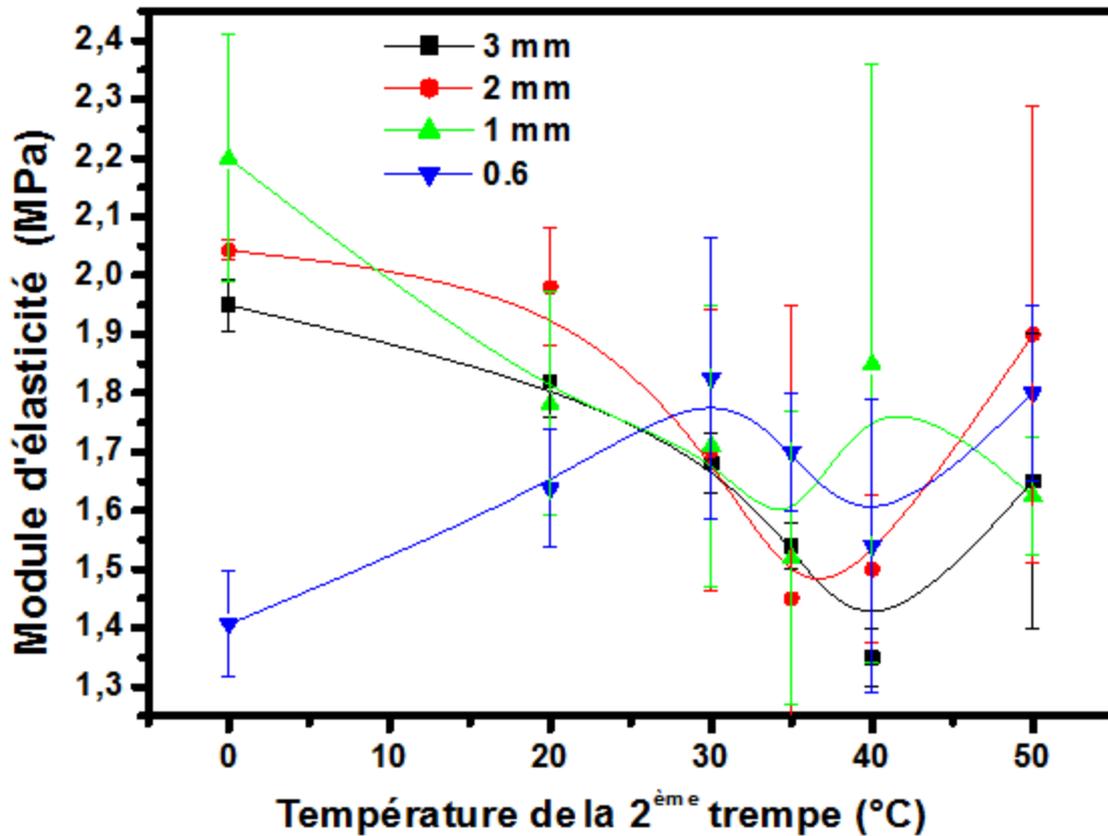


Figure V.6 : Variation des modules d'élasticité du mélange PC/TiO₂ en fonction de la température de 2^{ème} trempe pour les différentes épaisseurs

V.1.5 : Effet de la 2^{ème} trempe sur la contrainte au seuil d'écoulement du PC/TiO₂

En fonction des comportements ductiles du PC, la variation de la contrainte au seuil d'écoulement (σ_s) dans le cas du PC/TiO₂ figure V.7 peut subir de grandes déformations plastiques avant sa rupture car il est très ductile.

On remarque que la variation de la contrainte au seuil d'écoulement passe par des valeurs minimales (41.5, 42.5, 45.75, 53.5 MPa) aux températures de 2^{ème} trempe 40, 35, 35 et 35°C respectivement et ceci pour les épaisseurs 3, 2, 1 et 0.6 mm respectivement.

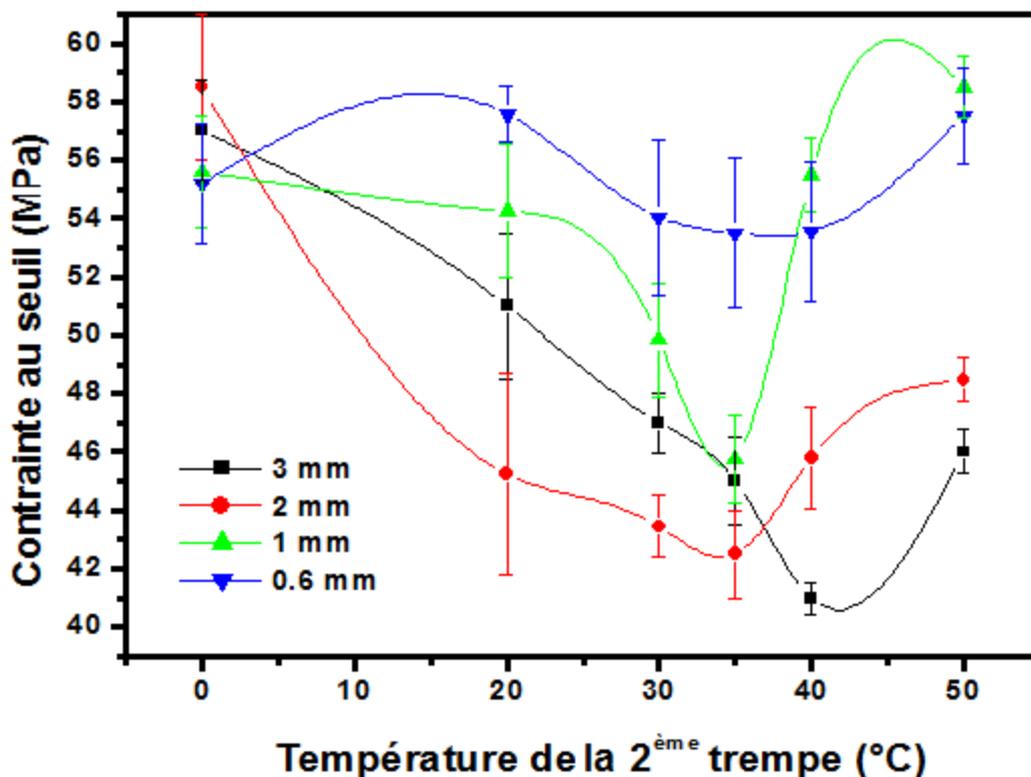


Figure V.7 : Variation de la contrainte au seuil d'écoulement du mélange PC/TiO₂ en fonction de la température de 2^{ème} trempe pour les différentes épaisseurs

V.1.6 : Effet de la 2^{ème} trempe sur la dureté Shore D du PC/TiO₂

La dureté est une caractéristique qui dépend beaucoup du module d'élasticité. Elle varie dans le même sens, car elle dépend de la rigidité et de la densité du matériau. La figure V. 8 représente la variation de la dureté shore D en fonction de la température de 2^{ème} trempe pour les différentes épaisseurs. A partir de cette figure, nous pouvons constater que les valeurs de la dureté passent par des minima à la température de 2^{ème} trempe de 40°C pour l'échantillon d'épaisseur de 3 mm et a la température de trempe de 35°C pour les échantillons d'épaisseur 2 et 1 mm respectivement.

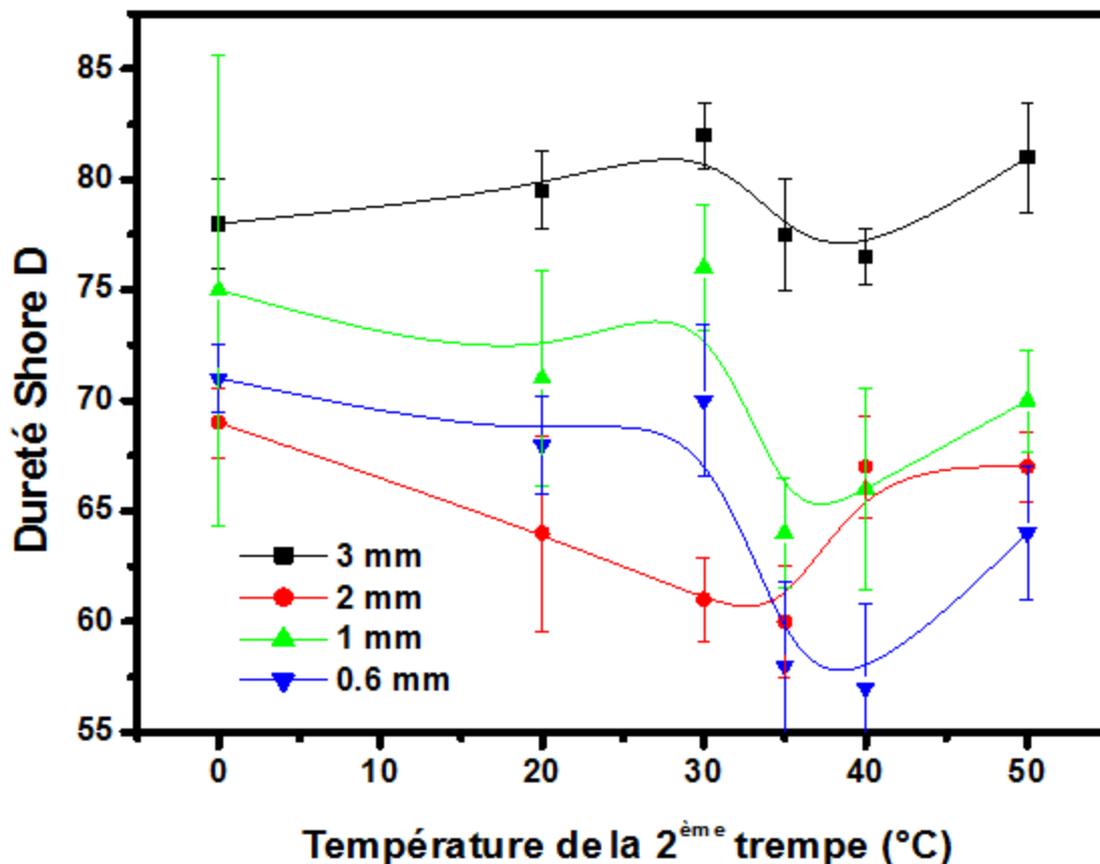


Figure V.8 : Variation de la dureté shore D du mélange PC/TiO₂ en fonction de la température de 2^{ème} trempe pour les différentes épaisseurs

IV.1.7 Effet de la 2^{ème} trempe sur les thermogrammes DMA du PC/TiO₂

Les courbes ont été obtenues en appliquant aux échantillons des déformations sinusoïdales de fréquence 1 Hz et de très faible amplitude (0.05%) afin de rester dans le domaine de viscoélasticité linéaire. Conventionnellement, les températures T_{α} , $T_{\beta 1}$ et T_{β} caractéristiques des relaxations, ont été prises au maximum du pic du facteur de perte ($\tan \delta$). Nous avons assigné les symboles aux pics de relaxation suivant la nomenclature la plus largement utilisée dans la littérature

Le tracé typique du thermogramme DMA pour un échantillon recuit est présenté dans la figure V.9. Dans cette figure les variations de la partie réelle G' (ou module de conservation) et imaginaire G'' (ou module de perte) ainsi que du facteur de perte ($\tan \delta$) d'un échantillon de PC recuit sont présentées en fonction de la température.

Les valeurs de T_g et de la hauteur du pic du facteur de perte ($\tan \delta$) pour les échantillons trempés à 35°C et recuit, d'épaisseur 2 et 3 mm sont donnés dans le tableau V.1

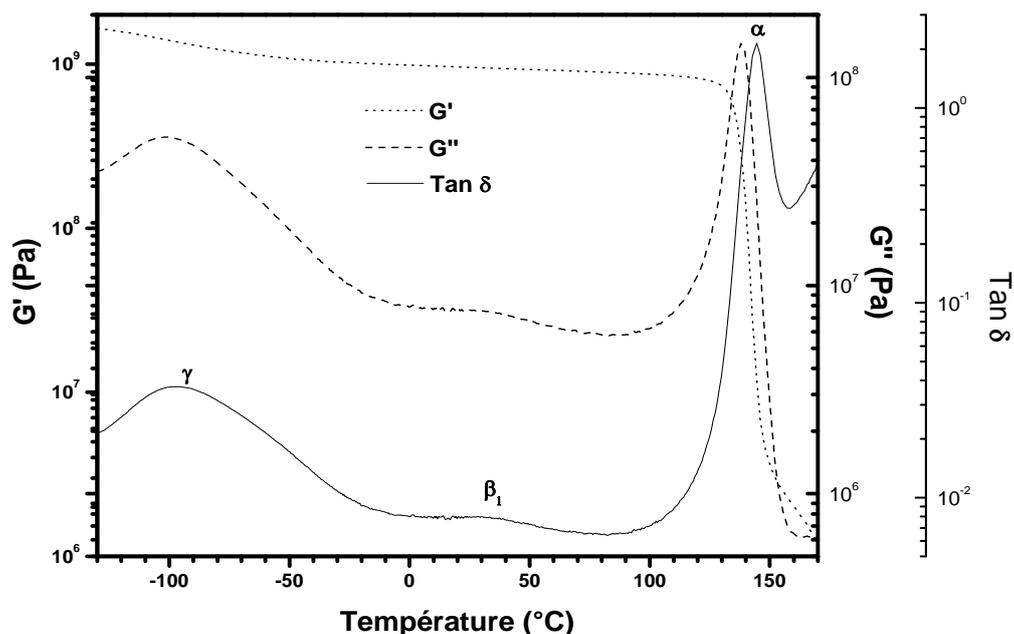


Figure V.9 : Courbes DMA du PC pur recuit de 3 mm d'épaisseur

Les courbes typiques de l'échantillon recuit DMA (PC/TiO₂) de 2 mm d'épaisseur sont indiqués sur la figure V.10. Le tableau V.1 récapitule, les valeurs de Tg et de la hauteur maximale de Tan δ pour les échantillons recuit et trempés à 35°C.

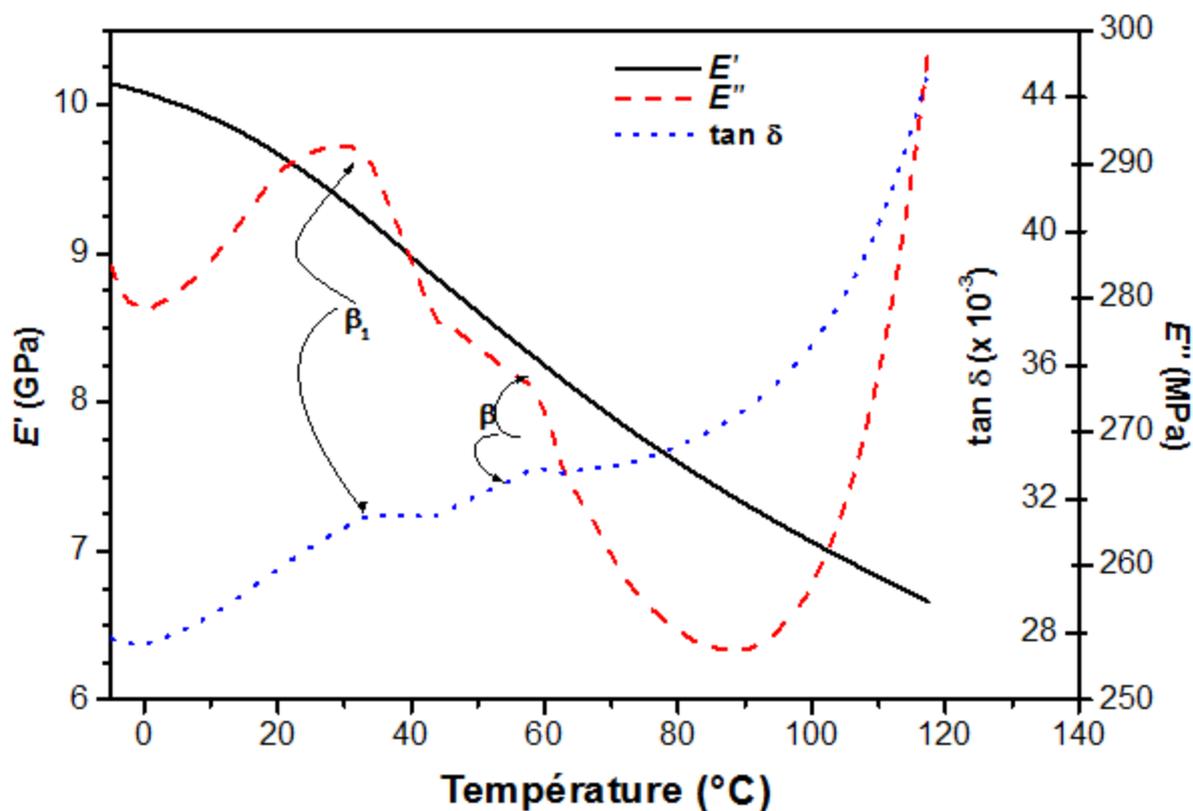


Figure V.10 : Courbes DMA du mélange (PC/TiO₂) recuit de 2 mm d'épaisseur

Tableau. V. 1 : Valeurs de Tg et $\tan \delta$ du mélange (PC/TiO₂) pour les échantillons recuit et trempé à 35°C d'épaisseur 2 et 3 mm

Histoire thermique	Epaisseur	Tg	Maximum $\tan \delta$
Echantillon recuit	2	148.12	1.72
Trempé à 35°C	2	147	2.022
Echantillon recuit	3	146.50	1.33
Trempé à 35°C	3	146	1.61

La figure V.11 représente la variation du facteur de perte $\tan \delta$ du mélange (PC/TiO₂) pour les échantillons d'épaisseur 2 et 3 mm trempé à 35°C et la figure V.14 montre l'évolution du facteur de perte $\tan \delta$ pour les échantillons d'épaisseur 3 mm trempé à 0, 35, 50 C° et recuit en fonction de la température :

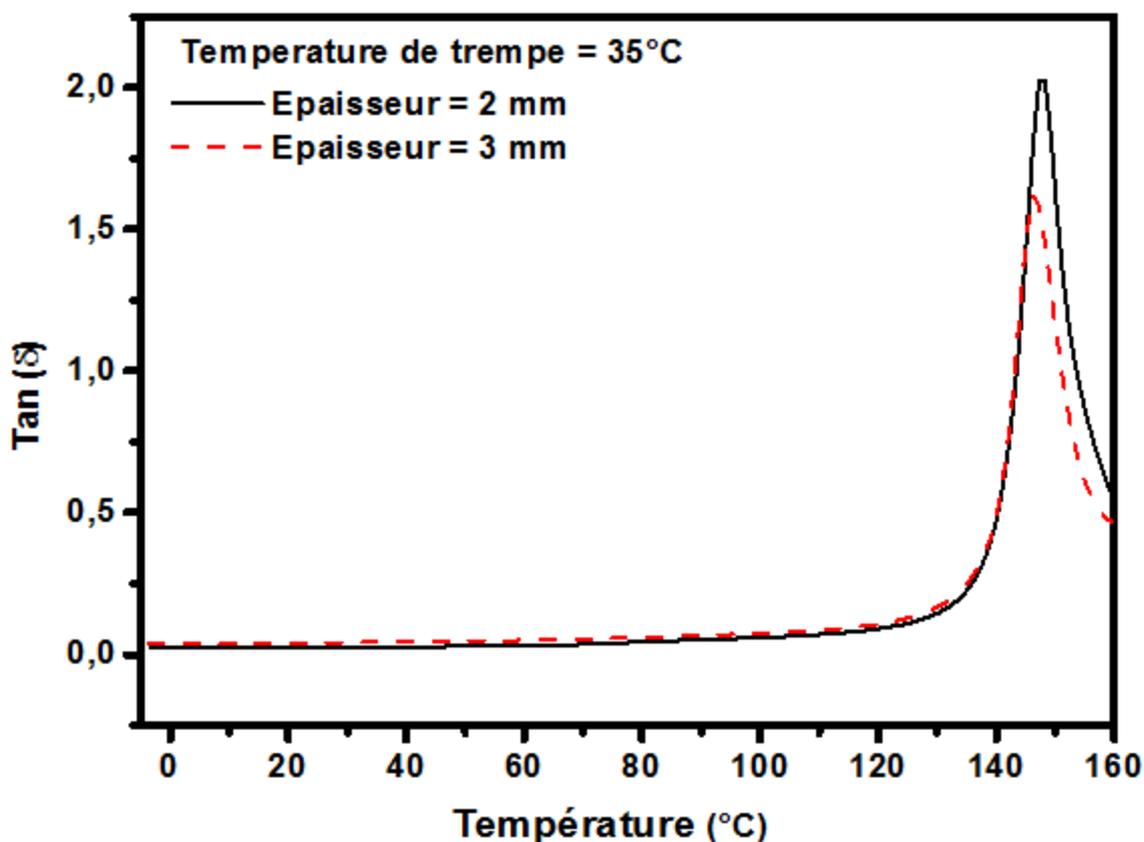


Figure V.11 : Variation du facteur de perte $\tan \delta$ du mélange (PC/TiO₂) en fonction de la température (échantillon d'épaisseur 2 et 3 mm trempé à 35 °C)

La figure V.12 présente l'évolution du module de conservation E' du mélange (PC/TiO₂) en fonction de la température pour les échantillons d'épaisseur 2 et 3 mm trempés à 35 °C et la figure V.13 montre la variation du module de conservation E' pour les échantillons d'épaisseur 3 mm trempés à 0, 35, 50 C° et recuit en fonction de la température.

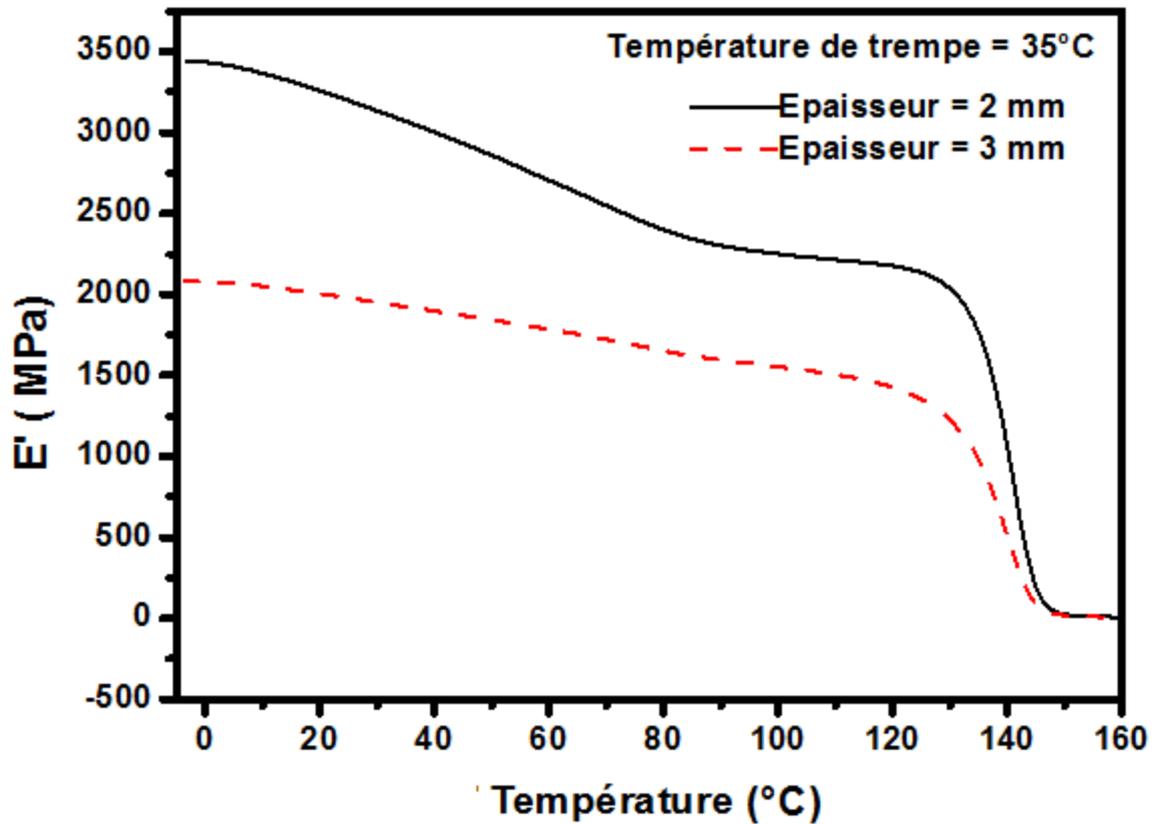


Figure V.12 : Variation du module de conservation E du mélange (PC/TiO₂) en fonction de la température (pour échantillons d'épaisseur 2 et 3 mm trempé à 35 °C)

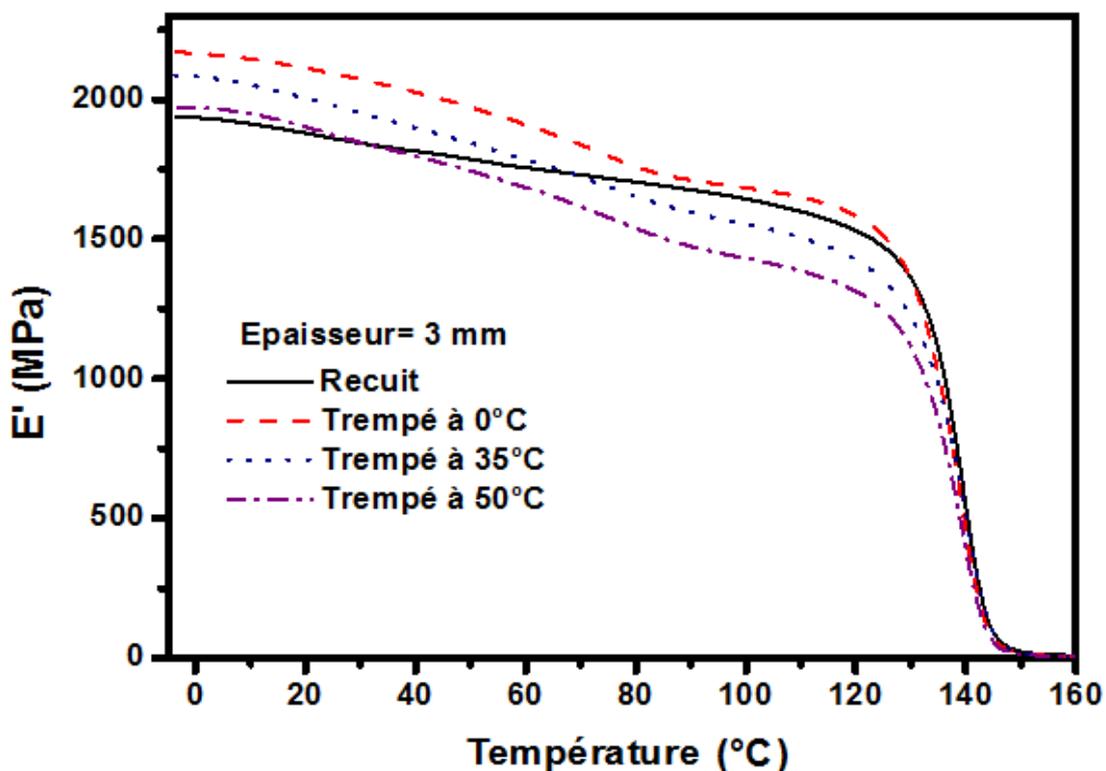


Figure V.13 : Variation du module de conservation E du mélange (PC/TiO₂) en fonction de la température (pour échantillon d'épaisseur de 3 mm)

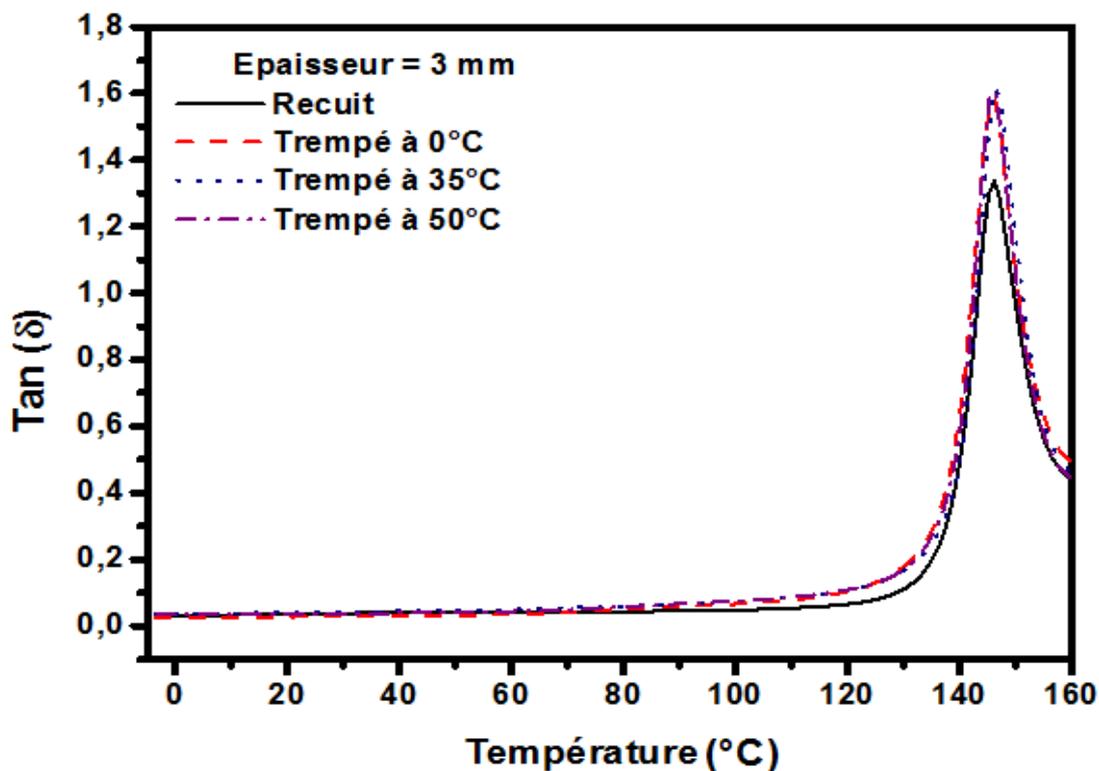


Figure V.14 : Variation de facteur de perte Tanδ du mélange (PC/TiO₂) en fonction de la température (échantillon d'épaisseur de 3 mm trempé à 0,35, et 50 °C)

V.1.8 : Effet de la 2^{ème} trempé sur la conductivité et la diffusivité thermique du PC/TiO₂

Dans cette partie, nous présentons les résultats concernant l'évolution de la conductivité et la diffusivité thermique en fonction de la température de la 2^{ème} trempé.

La figure V.15 montre l'évolution de la conductivité thermique du mélange PC/TiO₂ en fonction de la température de la 2^{ème} trempé pour les échantillons ayant une épaisseur de 2 mm.

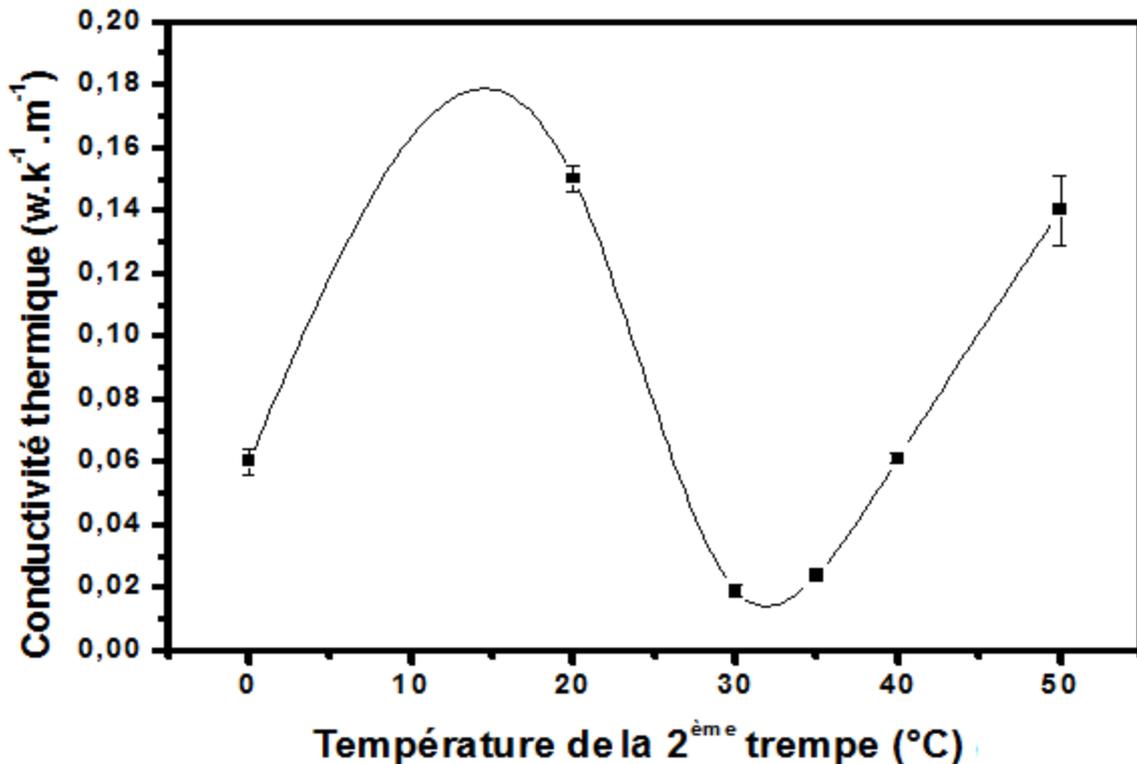


Figure V.15 : Variation de la conductivité thermique du mélange (PC/TiO₂) en fonction de la température de 2^{ème} trempé

La figure V.16 représente l'évolution de la diffusivité thermique du mélange PC/TiO₂ en fonction de la température de la 2^{ème} trempé de l'échantillon de 2mm d'épaisseur.

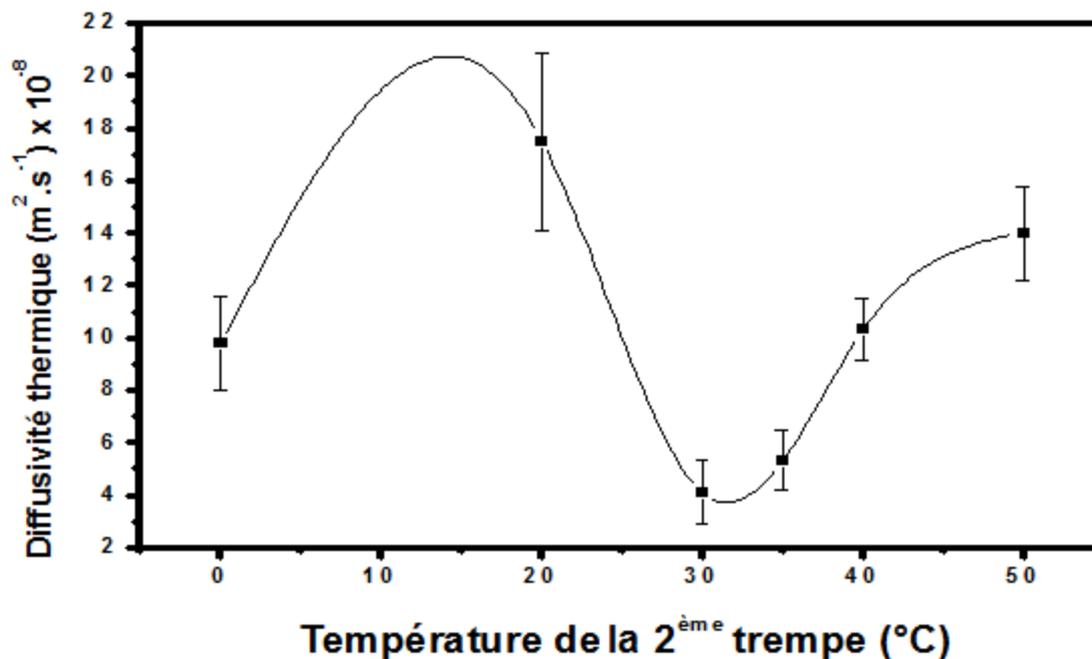


Figure V.16: Variation de la diffusivité thermique du mélange (PC/TiO₂) en fonction de la température de la 2^{ème} trempe

V.1.9 : Effet de la 2^{ème} trempe sur l'énergie d'activation du mélange PC/TiO₂

Le tableau V.2 montre les valeurs des énergies d'activation du mélange (PC/TiO₂) pour l'échantillon recuit et les échantillons trempés à 0, 20, 35, 40 et 50 C°

Tableau V. 2 : Valeurs des énergies d'activation en fonction de la température de 2^{ème} trempe

Echantillon	Energie d'activation (kJ/mol)	Pente	err(S)	Ordonne à l'origine	err (Ord.)	R ₂	Nombre de point
Recuit	786,9	-94,64	46,9	221,99	109,8	0,998	10
Trempé à 0°C	756,8	-91,02	30,9	213,12	72,1	0,995	12
Trempé à 20°C	802,8	-96,56	49,0	226,10	114,6	0,998	8
Trempé à 30°C	776,2	-93,35	34,8	218,50	81,1	0,998	12
Trempé à 40°C	725,0	-87,20	133,8	202,96	308,4	0,996	4
Trempé à 50°C	767,6	-92,32	34,2	216,09	79,6	0,995	10

La figure V.17 représente les courbes du facteur de perte en fonction de la température et pour les différentes fréquences, et la figure V.18 montre la variation de la fréquence en fonction de la température pour les différentes températures de 2^{ème} trempé

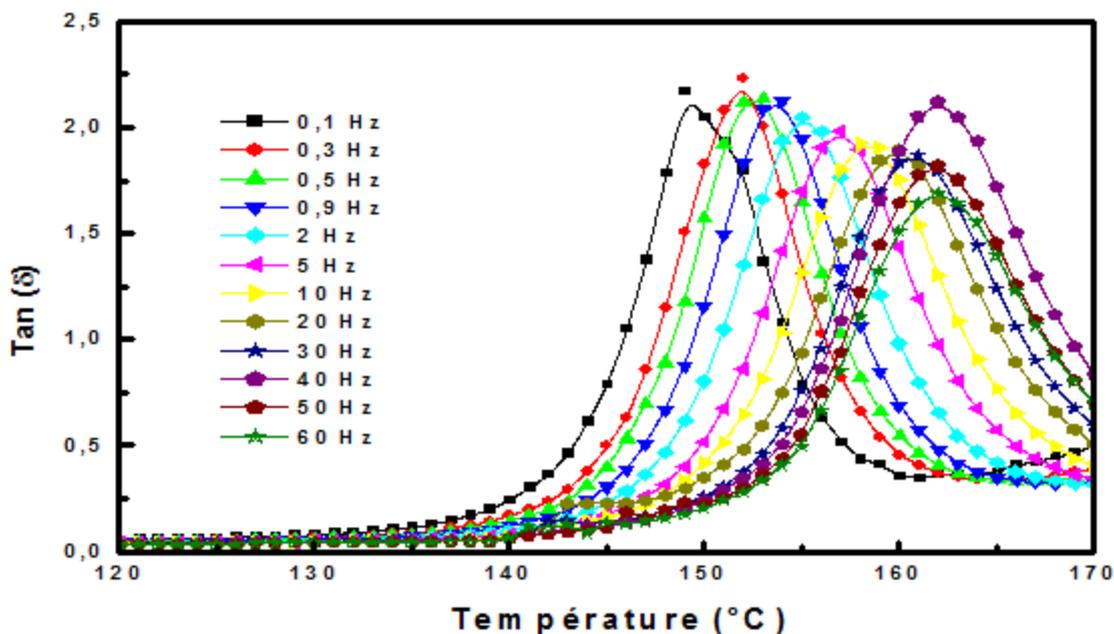


Figure V.17 : Variation du facteur de perte $\text{Tan } \delta$ du mélange (PC/TiO₂) en fonction de la température

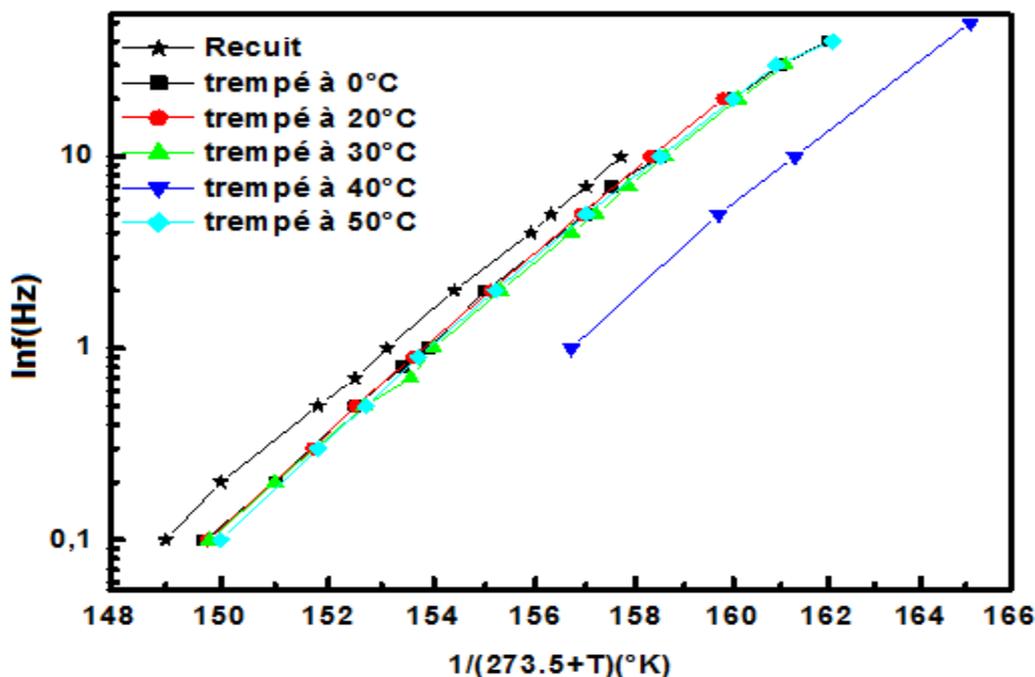
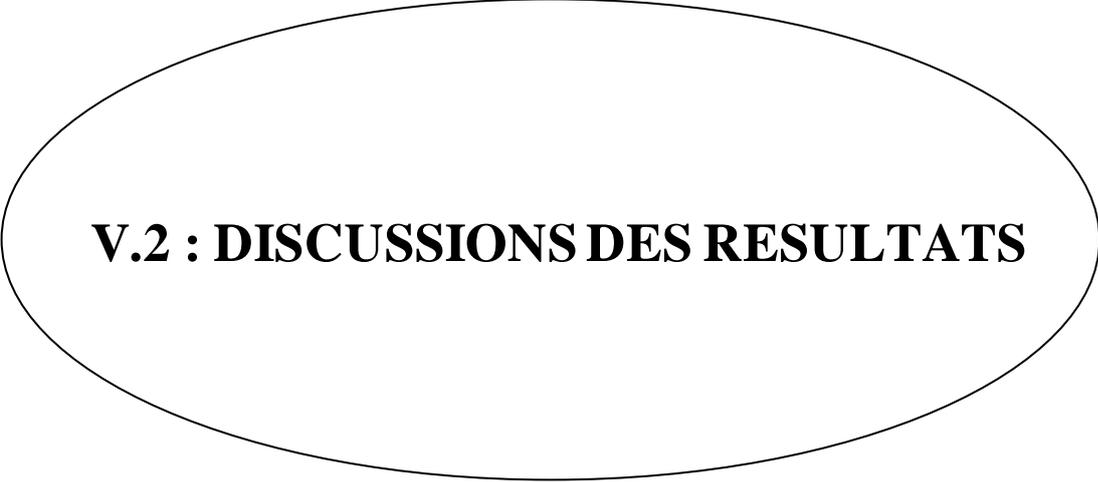


Figure V.18 : Variation du logarithme de la fréquence du mélange (PC/TiO₂) en fonction de $(1/T)$



V.2 : DISCUSSIONS DES RESULTATS

V.2 : Discussions des résultats

Dans ce chapitre, en premier lieu, nous allons tenter d'expliquer l'effet la température du 2^{ème} trempé qui génère des contraintes compressives et de traction sur les propriétés mécaniques, dynamomécaniques, physiques et thermophysiques du mélange du polycarbonate pigmenté par le dioxyde de titane (PC/TiO₂). Dans un deuxième temps, nous allons tenter d'expliquer avec plus de détails l'effet de la 2^{ème} trempé sur la mobilité moléculaire et les propriétés mécaniques et thermophysiques, dans le cas du mélange du PC/TiO₂. Pour le même matériau nous établirons la corrélation entre les différentes propriétés étudiées, les changements morphologique et la mobilité moléculaire. En effet chaque technique examine le même phénomène observé après le processus de la trempé (relaxation moléculaire, absorption d'énergie, variation du volume libre etc....) avec une sensibilité propre à la méthode car chaque test dépend aussi du type de déformation (zéro, faible ou large) et de la fréquence (faible, élevée) appliquées.

Par analyse de la résistance au choc, la réponse est gouvernée par l'absorption d'énergie qui dépend le plus probablement du volume libre et des contraintes résiduelles compressives déterminées par l'entité mobile (relaxation moléculaire) impliquée durant le processus de la trempé. Rappelons que, l'effet de la teneur en pigment a été précédemment étudié. Pigmenter le PC entraîne une augmentation du module d'élasticité et des propriétés mécaniques, ainsi qu'une diminution de la résistance au choc et de l'allongement à la rupture. L'objectif de l'étude était de trouver le meilleur traitement thermique possible afin de minimiser la perte de ces dernières propriétés à l'aide d'un traitement thermique approprié ainsi de voir l'effet de l'épaisseur. Un mélange à 3% de TiO₂ a été choisi pour faire cette étude, ce taux de pigment correspondant aux contraintes au seuil d'écoulement et la température de fléchissement sous charge (TFC) les plus élevées. L'étude du mélange PC / TiO₂ pour différentes températures de deuxième trempé (à partir de T_g plus 15°C) a montré un comportement inhabituel. En effet, une seconde trempé à 40°C correspond aux meilleures propriétés choc et allongement à la rupture. Ceci a été interprété par l'existence d'une relaxation moléculaire à cette température dans le cas du PC pur. En effet, l'existence de ce mode relaxation moléculaire a été mise en évidence dans le PC lors de ces travaux. Cependant, l'effet de l'épaisseur et de la température de 2^{ème} trempé sur les propriétés thermophysiques n'a pas été étudié.

Nous avons donc vu que, dans le cas du PC pigmenté, le choix d'un traitement thermique adapté permet de compenser la perte des propriétés engendrée par l'ajout de pigmente et ses

travaux ont pour l'instant, conduit à un article publié en 2007 [1]. Ces travaux présentent une continuité des travaux concernant l'étude de l'effet de l'épaisseur et la température de 2^{ème} tremp sur les diverses propriétés du mélange PC/TiO₂

V.2.1 : Formation des contraintes résiduelles:

La technique du traitement thermique utilisée dans cette étude consiste à exposer le polymère à au moins trois heures d'activité thermique au dessus de sa température de transition vitreuse T_g , puis à le refroidir rapidement. Ainsi, le séjour dans l'étuve pendant trois heures doit avoir permis d'effacer plus ou moins les contraintes résiduelles dues à l'histoire thermique de la 1^{ère} tremp dans l'air.

La formation des champs de contraintes le long de l'épaisseur de l'échantillon peut être expliquée comme suit [2]:

Durant la tremp libre, la surface de l'échantillon se rétracte en premier et son retrait s'oppose à une certaine extension dans le centre, qui est encore à sa température initiale ("température de traitement"). Le cœur est encore chaud, mais la surface est déjà refroidie, en dessous de T_g . Le cœur est fortement capable de s'accommoder à la contraction de la surface froide parce qu'il est encore chaud, et se relaxe rapidement après la tremp. Avec le temps, la température de la partie centrale ("cœur") chute aussi au-dessous de T_g , et cette partie tente de se contracter. Cependant, elle est maintenue sous tension par les bordures déjà solidifiées qui l'empêchent de se contracter, puisque l'échantillon entier n'est pas exposé aux contraintes externes. La situation finale est donc, l'existence des couches de surface sous compression équilibrées par des couches centrales sous tension (voir Figure V.19) [3].

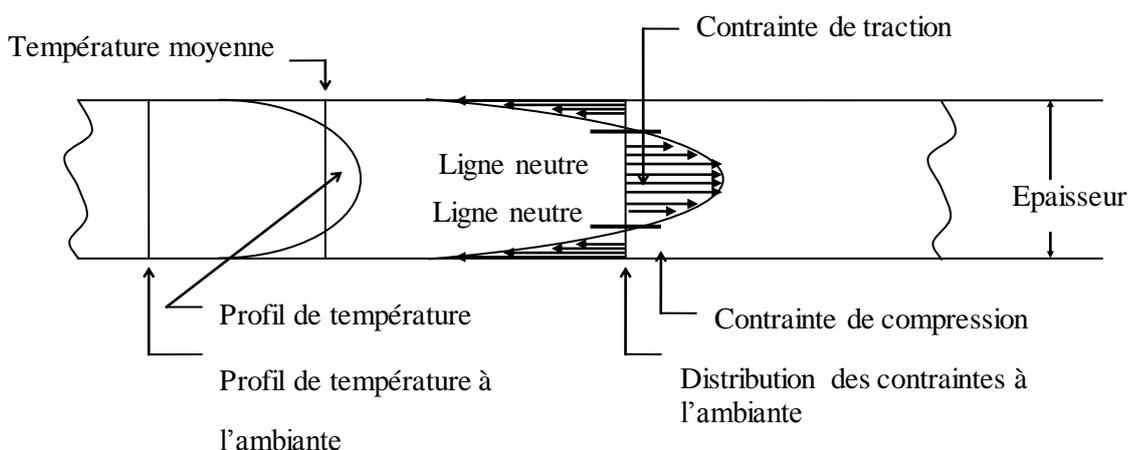


Figure V.19. Distribution des contraintes thermiques et de la température à travers l'épaisseur d'un échantillon (cas d'une tremp libre symétrique).

V.2.2 : Effet de la température de 2^{ème} trempé et de l'épaisseur sur les diverses propriétés du polycarbonate pigmenté par le dioxyde de titane

V.2.2.1 Résistance au choc Izod et allongement à la rupture

Dans la figure. IV.1, l'évolution de la résistance au choc Izod avec entaille moulée (a_k en kJ.m^{-2}) est présentée en fonction de la température du 2^{ème} de trempé pour les différentes épaisseurs. Pour les échantillons ayant une épaisseur de 3 mm et 2 mm, il y a un maximum pour une température de 2^{ème} trempé de 40 ° C et 35 ° C respectivement. Un décalage de 5°C dans la valeur de la résistance au choc maximale a été observé dans le cas de l'échantillon de 2 mm d'épaisseur.

En effet, la même évolution est observée pour les échantillons de faibles épaisseurs. L'influence de l'épaisseur apparaît sur toutes les propriétés suivantes. Les propriétés obtenues pour les échantillons d'épaisseur de 1mm sont semblables; elles correspondent à des valeurs plus petites de la résistance au choc Izod. Cependant que les valeurs de la résistance au choc Izod des échantillons ayant une épaisseur 0.6 mm restent presque constantes.

Comme on peut le voir, la forme des courbes de la résistance au choc Izod sont similaires, mais avec des valeurs plus petites dans le cas des échantillons plus minces. Il y'a de petits écarts-types associés à ces résultats. Ceci implique que chacune des barres montre un comportement "standard". Dans le cas des échantillons d'épaisseur 2 et 3 mm, l'augmentation de la résistance au choc Izod est probablement associée à la suppression de la fissure en avant de l'entaille imposée par la formation de contraintes compressives qui doivent équilibrer les contraintes de traction obtenues après trempé à ces températures . En effet Broutman et Krishnakumar [4] ont expliqué que l'augmentation de la résistance au choc du PC pur est due à la suppression de fissures grâce à la formation de contraintes compressives de surface. Ceci est en accord avec les travaux de Hornberger et Devries [5] qui ont expliqué que le phénomène de la résistance au choc du PC dépend du champ des contraintes triaxial au bout de l'entaille. Ce phénomène est associé avec la transition du mécanisme d'absorption de faible d'énergie au mécanisme absorbant une énergie élevée au bout de l'entaille.

L'allongement à la rupture en fonction de la 2^{ème} température de trempé est présenté dans la figure IV. 5. Comme pour les essais de choc Izod, l'allongement à la rupture est plus élevé pour des échantillons plus épais et atteint un maximum pour une température de 2^{ème} trempé de 40 ° C et 35°C pour les échantillons de 3 mm et 2 mm d'épaisseur respectivement.

L'allongement à la rupture et la résistance au choc Izod devrait logiquement diminuer à mesure que la température de 2^{ème} trempé augmente. Néanmoins un maximum de propriétés de rupture est observé pour une 2^{ème} trempé à 40 ° C et à 35°C pour les échantillons d'épaisseur 3 mm et 2 mm respectivement. Ce phénomène est lié à l'existence d'une relaxation moléculaire située autour de 35 ° C dans le cas du PC pur [6]. Une étude d'échantillons DMA du mélange PC/TiO₂ soumis au recuit a révélé l'existence d'une telle relaxation moléculaire. Plusieurs auteurs ont montré que des relaxations moléculaires des polymères contribuent fortement à de nombreuses propriétés mécaniques importantes, telles que la résistance au choc ou l'allongement à la rupture (synonyme de la ductilité) de polymères amorphes vitreux [4-7]. Boyer [8] a constaté que les variations de l'allongement à la rupture et la résistance aux chocs en fonction de la température ont été corrélées aux transitions et les relaxations qui se produisent dans le PC. En outre, Vincent [7] a montré que les trois pics de pertes mécaniques bien définies pour le polytétrafluoroéthylène (PTFE) coïncident avec des pics similaires de la résistance au choc Izod avec entaille.

Les échantillons de 3 mm d'épaisseur issus de la résistance au choc Izod rompu présentent deux types de mécanismes de rupture:

- Les échantillons présentant une faible résistance au choc (correspondant à l'échantillon recuit) ont eu tendance de se rompre par rupture fragile (fig.V. 2.b). La face de la rupture lisse de l'échantillon est présentée dans la Figure V.3 b.
- Les échantillons présentés dans la figure V.2.a et V.3.a sont ceux qui ont été trempé à 40 °C. Ils sont rompus par le processus ductile, ce qui indique une déformation plastique dans la zone de l'entaille et exhibe une résistance au choc élevée. Généralement, ce sont les mouvements des chaînes dus à la présence de volume libre qui causent cette déformation plastique.

V.2.2.2 Densité, module d'élasticité et contrainte au seuil d'écoulement

L'évolution de la densité, du module d'élasticité et de la contrainte au seuil d'écoulement pour le mélange PC/TiO₂ en fonction de la température de la 2^{ème} trempé est présentée respectivement sur les figures V.4, V.6 et V.7. Pour les échantillons ayant une épaisseur de 3 mm et 2 mm Ces propriétés atteignent des minima pour une seconde température de refroidissement de 40 ° C et 35 ° C respectivement. Comme on l'a vu précédemment, un comportement opposé est observé entre la résistance au choc et l'allongement à la rupture d'une part et la densité, le module d'élasticité et la contrainte au seuil d'autre part.

Dans un travail antérieur, le minimum de la densité observée a été associé à une augmentation du volume libre [6]. L'augmentation de volume libre conduit à une mobilité moléculaire élevée, ce qui explique l'augmentation de la résistance au choc Izod. Rouabah et col. [6], sur la base des mesures de la densité des échantillons de PC pur, ont montré que le volume libre augmente après une 2^{ème} trempée à 40 ° C qu'une 2^{ème} trempée à 0 °C. Dans le cas du PC pur Cette variation inhabituelle du volume libre avec la température de la 2^{ème} trempée est confortée par une étude complémentaire en utilisant une analyse mécanique dynamique (DMA) qui a mis en évidence l'existence d'un mode de relaxation à cette température (Voir figure V.9). Nous avons également conclu que le refroidissement correspondant à des températures modérées de 2^{ème} trempée (40 ° C) produit probablement plus de contraintes résiduelles et du volume libre. Cet effet induit une augmentation de la résistance au choc Izod et de l'allongement à la rupture. Comme on peut le voir, la forme des courbes de densité sont similaires, mais avec des valeurs très petites dans le cas des échantillons plus minces d'épaisseur 1 et 0.6 mm.

Les valeurs mesurées de la dureté Shore D, sont données dans la figure V.8. Dans les échantillons d'épaisseurs 3, et 2 mm, Il est intéressant de noter que les valeurs minimales de la dureté se produit aux températures de 2^{ème} trempée de 40°C et 35°C respectivement et correspondent à une diminution semblable de la densité. Ceci peut être expliqué par le fait qu'à ces températures, les chaînes sont allongées résultant une structure libre, et ceci implique une résistance relativement faible à l'indentation pendant la mesure de la dureté. Ce qui explique les valeurs minimale des la dureté pour ces épaisseurs.

V.2.3 Propriétés dynamomécaniques

Interprétation des phénomènes de relaxation liés aux mouvements moléculaires

Une analyse mécanique dynamique à faible amplitude permet de révéler l'existence de phénomènes relaxationnels dans les domaines vitreux et caoutchoutique, représentatifs de réorganisation moléculaire. Ceux-ci se manifestent par une diminution du module réel (module de conservation) accompagnée par un maximum de dissipation ou de module de perte, associé à un maximum de facteur de perte. Généralement, dans l'état vitreux, on observe une relaxation principale, noté α , et une ou plusieurs relaxations secondaires, notées β , β_1 , γ dans l'ordre des températures décroissante (voir figure V.9).

On peut admettre que le mouvement moléculaire impliqué dans un phénomène relaxionnel est d'autant plus localisé et de faible amplitude que la température d'observation du phénomène est faible [9].

Les courbes typiques du DMA de l'échantillon recuit (PC/TiO₂) de 2 mm d'épaisseur sont indiquées sur la figure V. 10. Les valeurs de T_g et de la hauteur du pic du facteur de perte (Tanδ) pour les échantillons trempé à 35°C et recuit, d'épaisseur 2 et 3 mm sont donnés dans le tableau V. 1. Le cas de l'échantillon recuit est intéressant, car une petite pic nommé β₁ apparaît à environ 30 ° C. Lorsque l'échantillon a été refroidi très lentement, Dans ce cas il n'ya pas de contraintes résiduelles à l'intérieur de cet échantillon. La plupart du temps, ce pic n'est pas détecté par des études DMA sur le PC. De plus, Sacher [10] a précisé que la rigidité des chaînes du polycarbonate mène à des pertes secondaires de faible amplitude, exigeant un équipement sensible pour leur observation. Lee Sullivan et col. [11] ont observé ce pic et ont conclu qu'il était insensible à l'histoire thermique, insaisissable et non affecté par le vieillissement thermique [11, 12,13]. L'origine de ce mode de relaxation demeure obscure; il est décrit simplement comme étant dû à des mouvements de segments de longueur intermédiaire, c'est à dire entre les mouvements des chaînes longues qui se produisent à la transition vitreuse et les mouvements des chaînes courtes responsables de la relaxation γ [12].

Le tracé typique du thermogramme du DMA pour un échantillon de PC pur recuit ayant 3 mm d'épaisseur est présenté dans la figure. V.9. Dans cette figure les variations de la partie réelle G' (ou module de conservation) et imaginaire G'' (ou module de perte) du module de cisaillement ainsi que du facteur de perte (Tanδ) d'un échantillon de PC recuit sont présentées en fonction de la température.

Pour l'échantillon recuit du PC pur et de 3mm d'épaisseur, la signature de DMA confirme l'existence de trois modes de relaxations α (144.5°C), β₁ (35°C) et γ (-97°C). Les relaxations peuvent être identifiées par la présence d'un pic sur le spectre de Tanδ ou par une chute du module G' associé à chacun des pics. Cette chute peut être très élevée dans le cas du mode de relaxation principal α correspondant à la transition vitreuse. En effet, au passage de la transition vitreuse vers 145 °C (T_α) nous enregistrons une diminution de presque trois ordres de grandeurs du module G'.

Matsuoka [14] a décrit la relaxation α comme étant due à des mouvements coopératifs coordonnés entre approximativement sept à dix conformères étroitement compactés, c'est à

dire deux ou trois unités de répétition, bien que les unités ne fassent pas nécessairement partie de la même chaîne.

Des travaux antérieurs mettent en avant la convolution de trois mécanismes de relaxations au sein du processus secondaire γ , dont les maxima se trouvent approximativement aux températures -80°C , -100°C et -60°C [15, 16]. Ils sont associés aux mouvements des différents groupes constituant le monomère constitutif. La partie basse température est associée au mouvement du groupe méthyle, la partie centrale est associée au groupement carbonate tandis que le pic haute température est attribué à la réorganisation du groupe phényle. La distinction de ces trois groupes au sein de l'unité de répétition est illustrée dans la figure V.20 .

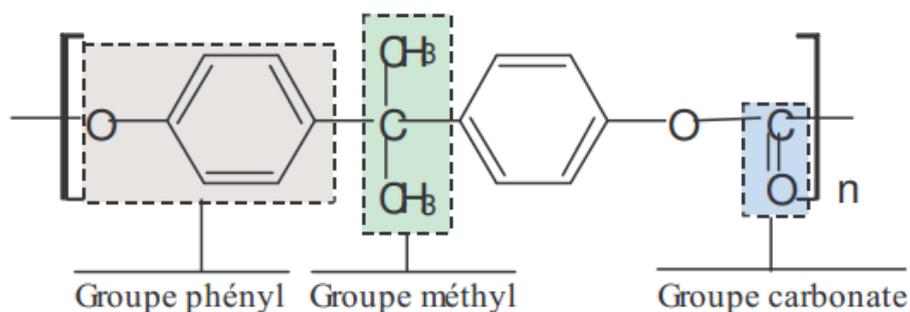


Figure V.20 : Groupement contribuant aux pics de relaxation secondaire γ , d'après [17].

Pour les échantillons recuit et trempés du mélange du PC /TiO₂ ayant une épaisseur de 3 mm, l'échantillon recuit présente un plus faible module de conservation E' que les échantillons trempés dans la gamme de température (0°C - 40°C) (figure V.13). Cependant, à des températures élevées, le module de conservation E' révèle que les valeurs des échantillons recuits sont significativement plus grandes que les valeurs correspondantes des échantillons trempés à 35°C . Par exemple, les valeurs E' à environ 130°C sont 1168 MPa pour l'échantillon refroidi à 35°C et 1 331 MPa pour les éprouvettes recuites. Les courbes d'échantillons trempés et recuits fusionnent autour de T_g . Sur la figure V. 14, le pic du mode de relaxation α est plus intense dans le cas des échantillons trempés que celle recuit. Ceci suggère que les échantillons trempés possèdent des chaînes plus mobiles de la température ambiante jusqu'à T_g .

L'effet de l'épaisseur pour les échantillons trempés à 35°C est bien mis en évidence pour les échantillons ayant une épaisseur de 2 à 3 mm. Le module de conservation E' de l'échantillon

de 2 mm d'épaisseur est plus grande que les valeurs correspondantes a des échantillons de 3 mm d'épaisseur. Par exemple, les valeurs de E' à environ 130 ° C sont 1198 MPa pour l'échantillon d'une épaisseur de 3 mm et de 1982 MPa pour l'échantillon de 2 mm d'épaisseur (Figure V.12).

La variation du facteur de perte ($\tan\delta$) en fonction de la température sont tracés sur la figures V.11. On constate que pour l'échantillon qui a subit une 2^{ème} trempé de 35 ° C que le mode de relaxation α est légèrement affecté par l'épaisseur. En effet, les valeurs de T_g du mélange PC/TiO₂ obtenue pour l'échantillon recuit et trempé à 35 ° C sont rapportées dans le tableau V.1. Une légère diminution de la T_g de l'ordre de 1 ° C est notée pour une 2^{ème} trempé à 35 ° C. Ceci peut être interprété par un durcissement du mélange PC/TiO₂ en raison du volume libre supérieur. En outre, Un résultat intéressant est observé dans nos travaux précédents sur le PC pur [6] : une diminution légère de T_g d'approximativement 2°C est notée pour une 2^{ème} température de trempé autour de 40°C pour l'échantillon d'épaisseur 3mm. Une diminution de 1°C de la T_g a été également observé précédemment dans le cas du polystyrène trempé dans l'eau glacée ($T_g = 100^\circ\text{C}$) ou dans azote liquide ($T_g = 99^\circ\text{C}$) par Devries et col. [18].

Ces auteurs ont conclu que "la température de transition vitreuse est considérée comme un indicateur de l'équilibre thermique et du volume libre disponible dans le matériau »: la plus faible T_g correspond au volume libre le plus élevée. Par conséquent, nous pouvons encore conclure en utilisant les résultats du DMA dans le cas du mélange PC/TiO₂ des échantillons d'épaisseur 2mm qu'il y a plus de volume libre dans les échantillons qui ont subi une 2^{ème} trempé à 30°C. Par conséquent, nous pouvons conclure à nouveau en utilisant le DMA qu'il y a plus de volume libre sur les échantillons de 2 mm d'épaisseur et trempés à 30 ° C. Ensuite, il peut être conclu que, du fait que la T_g de l'échantillon de 3 mm d'épaisseur est inférieure à celle de l'échantillon de 2 mm d'épaisseur devrait impliquer que l'échantillon de 3 mm d'épaisseur contenait une plus grande quantité de volume libre.

V.2.4: Propriétés thermophysiques

La figure V.15 montre l'évolution de la conductivité thermique du mélange PC/TiO₂ en fonction de la température de trempé pour les échantillons d'épaisseur 2 mm. On a trouvé que la valeur de la conductivité thermique atteint un minimum à la température de trempé de 30 ° C. Ce changement important de la valeur de la conductivité thermique par rapport à celle de l'échantillon recuit peut résulter de la variation de volume libre. L'augmentation du volume

libre à 35 ° C peut donc expliquer la valeur minimale de la conductivité thermique. Cette diminution est expliquée par l'augmentation de la résistance thermique de contact sous l'effet du volume libre (vide) important et la propagation du flux de chaleur dans la direction perpendiculaire à l'orientation des chaînes provoquées par les contraintes résiduelles. Logiquement, l'augmentation de la température provoque une augmentation de la mobilité de la chaîne qui peut conduire à une augmentation de la conductivité thermique. Toutefois, les difficultés des mouvements des macromolécules résultant de la présence de TiO₂ et l'arrangement irrégulier des groupes polaires expliquent la faible variation de la conductivité du mélange PC/TiO₂.

Il est connu que la conductivité thermique d'un polymère amorphe augmente avec l'accroissement de la température jusqu'à T_g, alors qu'elle diminue au-dessus de T_g [5]. Comme le montre la figure, la plage de la température de la relaxation β_1 est de 0 ° C à 60 ° C et l'amplitude de la relaxation est maximal à la température de trempage de 35 ° C. Les valeurs maximales de la conductivité thermique et de la diffusivité thermique après une 2^{ème} trempage à 20 ° C. Sous ces conditions, c'est l'effet de l'orientation moléculaire qui domine, ce qui explique l'augmentation de la conductivité thermique et de la diffusivité thermique, tout en sachant que la conduction par vibration atomique se propage perpendiculairement à l'axe des chaînes orientées, tandis que pour une 2^{ème} trempage à 35 ° C, l'augmentation du volume libre surmonte celle de l'orientation ce qui explique les valeurs minimales de la conductivité et de la diffusivité thermique.

La figure V.16 représente l'évolution de la diffusivité thermique du mélange PC/TiO₂ en fonction de la température de la 2^{ème} trempage. On peut remarquer que la diffusivité thermique passe par un minimum et ce minimum est approximativement situé à la même température de trempage de 30 ° C. De plus, dans une étude antérieure [7], on a étudié l'effet du processus de trempage sur les propriétés thermophysiques du polystyrène pur. Cependant, aucun effet n'a été constaté sur la variation de la conductivité thermique et de la diffusivité thermique en fonction de la température de 2^{ème} trempage. Dans ce cas, nous attribuons cette diminution à une augmentation de la résistance thermique de contact sous l'effet de volume libre important (vide) et la propagation du flux de chaleur perpendiculaire à l'axe des chaînes. Il est bien connu que le vide est un excellent isolant pour l'énergie thermique et elle ne peut transmettre que par rayonnement. La différence entre les valeurs minimales des propriétés thermophysiques et la valeur maximale dans les propriétés mécaniques telles que la résistance au choc Izod peut être attribuée à la fréquence et la nature destructive et non destructive des

tests.

Dans la figure. V. 10, on remarque que l'amplitude de $\text{Tan}\delta$ diminue pour l'échantillon recuit, où l'orientation moléculaire est récupérée. La génération des contraintes résiduelles par la 2^{ème} trempe change de façon significative l'amplitude du pic de perte.

Étant donné que les échantillons sont chauffés lentement, pendant les essais de DMA jusqu'à leurs températures de transition vitreuse, durant se parcours, les contraintes résiduelles commencent à se relaxer. Par conséquent dans le cas de l'échantillon recuit il n'y a pas de contraintes résiduelles ou d'orientation moléculaire important pour se relaxer et par conséquent la zone d'amortissement mécanique et l'amplitude du pic de perte se trouvent en dessous. Alors que dans le cas de l'échantillon trempé à 35 °, c'est la relaxation des contraintes résiduelles qui peut stimuler la relaxation moléculaire associé à la transition vitreuse et la zone d'amortissement mécanique, et la hauteur d'amplitude du pic du facteur de perte ($\text{Tan}\delta$) dans la région de transition vitreuse comme le montre la figure. V.14.. Il est supposé que les contraintes résiduelles de compression à la surface aient tendance à diminuer le volume libre, tandis que les contraintes résiduelles de traction à l'intérieur ont tendance à augmenter le volume libre en écartant les segments de chaîne [19]. Cependant, il est également signalé que le volume libre peut diminuer lorsque les molécules sont orientées [20]. Enfin, l'abaissement de la conductivité thermique et de la diffusivité thermique à 30 ° C peut également être lié à la propagation du flux de chaleur perpendiculaire à l'axe des chaînes orientés.

Pour corroborer les interprétations données dans ce travail, il semble nécessaire d'effectuer des mesures supplémentaires. En particulier, la quantification des contraintes résiduelles par la technique d'enlèvement de couche qui serait approprié.

V.2.5 : Etude du mode de relaxation α en fonction de la fréquence : calcul de l'énergie d'activation

Les échantillons du mélange PC/TiO₂ ont été refroidis à des températures différentes, et par conséquent des contraintes résiduelles se génèrent à l'intérieur des échantillons ainsi que les deux pics β_1 et β qui ont été observé pour l'échantillon recuit à 30 ° C et 55 ° C respectivement, n'ont pas été mis en évidence dans le cas des échantillons trempés. En effet, les deux pics sont cachés par le mode de relaxation α . C'est la raison pour laquelle nous

n'avons étudié l'évolution du mode α en fonction de la fréquence pour les différents échantillons traités recuit et trempés.

Les courbes du DMA ont été tracées en fonction de la température pour dix fréquences différentes, comme le montre la figure V.17 pour tous les échantillons recuits et trempés à 0 ° C, 20 ° C, 30 ° C, 40 ° C et 50 ° C. Ces courbes ont été analysées et la température de transition vitreuse (T_g) a été prise au maximum de $\text{Tan } \delta$ à chaque fréquence. Ensuite, le logarithme de la fréquence a été tracé comme une fonction de $(1 / T)$. Dans une plage de température limitée, les points de données correspondent à une ligne droite pour le mode de relaxation α , comme le montre la figure V.18. Le mode de relaxation α semble être du type Arrhenius et l'énergie d'activation a été calculée à partir de la pente correspondant.

Les valeurs des énergies d'activation ont été calculées à partir de la pente (tableau V.2). Une analyse statistique des données a montré que compte tenu des erreurs sur toutes les pentes qui sont les mêmes, sauf pour l'échantillon recuit (787 ± 390 kJ / mol) par rapport à l'échantillon refroidi à 0 ° C (757 ± 260 kJ / mol). Compte tenu de l'incertitude relative élevée de ces énergies d'activation (près de 50%), les différences sont difficiles à commenter. Globalement, l'énergie d'activation du processus α PC varie de 490 à 830 kJ / mole dans la littérature [21, 22]. Les auteurs ont souligné que les différences dans l'histoire thermique rendent les comparaisons difficiles et peuvent expliquer les résultats apparemment contradictoires qui ont été rapportés dans la littérature.

Dans le diagramme d'Arrhenius présenté dans la figure V.18, il est visible que la pente apparaît comme étant comparable, mais pour une même fréquence, le processus de relaxation apparaît à des températures supérieures lorsque les échantillons sont trempés par rapport à ceux recuit. Pour tous les échantillons trempés à 0 ° C, 20 ° C, 30 ° C et 50 ° C, les lignes sont superposées; alors que pour l'échantillon refroidi à 40 ° C, il apparaît à une température plus élevée. Ceci peut être lié à une combinaison différente des contraintes résiduelles et de volume libre. Pour Watts et Perry [22] la trempe à 35 ° C peut induire une relaxation des contraintes thermiques et orientation moléculaire; et la trempe induit une augmentation du nombre d'unités mobiles à température ambiante.

Références bibliographiques

- [1] F. Rouabah, M. Fois, L. Ibos, A. Boudenne, D. Dadache, N. Haddaoui, P. Ausset, «*Mechanical and thermal properties of polycarbonate. II. Influence of titanium dioxide content and quenching on pigmented polycarbonate* », Journal of Applied Polymer Science, 106, 2710–2717(2007).
- [2] C. J. Wust, D. C. Bogue, « *Stress optical behavior in polystyrene; residual stresses and birefringences in large, quenched samples* », Journal of Applied Polymer Science, 28, 1931-1947 (1983).
- [3] A. Siegmann, M. Narkis, and N. Rosenzweig, « *Softening temperature of glassy polymers as affected by residual stresses* », Polymer Engineering & Science, vol. 19, (3), 223–225, (1979).
- [4] L. J. Broutman, S. M. Krishnakumar, « *Impact strength of polymers: 1. The effect of thermal treatment and residual stress* », Polymer Engineering and Science, 16 (2), 74–81, (1976).
- [5] L. E. Hornberger, G. Fan, and K. L. Devries, « *Effect of thermal treatment on the impact strength of polycarbonate* », Journal of Applied Physics, vol. 60, (8), 2678–2682, (1986).
- [6] F. Rouabah, M. Fois, L. Ibos, A. Boudenne, C. Picard, D. Dadache, N. Haddaoui, «*Mechanical and thermal properties of polycarbonate, part 1: influence of free quenching* », Journal of Applied Polymer Science, 109(3), 1505-1514(2008).
- [7] P. I. Vincent, « *Impact strength and mechanical losses in thermoplastics* », Polymer, 15(2), 111–116, (1974).
- [8] R. F. Boyer, « *The high temperature ($T > T_g$) amorphous transition in atactic polystyrene* », Journal of Polymer Science, 14, (1), 267–281, (1966).
- [9] J. L. Rault, « *les polymères Solides, Amorphes, élastomères, Semi-cristallins* », Cépadués-Editions (2002).
- [10] E. Saher, Journal of Macromolecular Science Physics, B9(1), 163 (1974).

- [11] P. Lee-Sullivan, D. Dykeman, Q. Shao, « *Mechanical relaxations in heat-aged polycarbonate. Part I: Comparison between two molecular weights* », Polymer Engineering and Science, 43(2), 369-382 (2003).
- [12] C. Bauwens-Crowet, J.C. Bauwens, Polymer, 31(1), 646 (1990).
- [13] J.Y.J. Chung, W.G.P. Infried, Annual Technical Conference: Society of Plastics Engineers ANTEC 2002 (2002)
- [14] S. Matsuoka, « *Relaxation phenomena in polymers* », Hanser, New York (1992).
- [15] D.G. Legrand, P.F. Erhardt, « *Dynamic mechanical properties of polymers* », Journal of Applied Polymer Science, 13, 1707-1719 (1969).
- [16] Y. Aoki, J.O. Brittain, « *Thermally stimulated discharge current studies on low-temperature relaxations in polycarbonate* », Journal of Applied Polymer Science, 20, 2879- 2892 (1976).
- [17] R. Rinaldi, « *Loi physique de comportement des polymères amorphes et intégration dans un code éléments finis* », Thèse de doctorat, école doctorale : Matériaux de Lyon France (2006).
- [18] K.L. DeVries, L.E. Hornberger, « *The Effect of Heat Treatment on Fatigue Crack of Fracture in Polymers* », Polymer Degradation and Stability, 24, 213 (1989).
- [19] D.W. Van Krevelen, « *Properties of Polymers* », Amsterdam, Elsevier, (1972).
- [20] J. Wu, Y. Mai, « *The essential fracture work concept for toughness measurement of ductile polymers* », Polymer Engineering and Science, 36, 2275-2288 (1996).
- [21] J. Pratt Graeme, S. J. A. Smith Michael, « *Dielectric response of commercial polycarbonate* », British Polymer Journal, 18(2), 105-111 (1986).
- [22] D. C. Watts, E. P. Perry, Polymer 19, 248-254 (1978).



CONCLUSION ET PERSPECTIVES

CONCLUSIONS

Les travaux présentés s'inscrivent dans le cadre général de la contribution à l'étude de la trempe libre dans le mélange du polycarbonate pigmenté par le dioxyde de titane et de ses effets sur les propriétés mécaniques, morphologiques et thermophysiques. La trempe libre a été réalisée à partir d'une température de 15°C supérieure à la transition vitreuse lors d'une 2^{ème} trempe.

En plus des tests mécaniques et physiques, nous avons choisi l'analyse mécanique dynamique pour caractériser la mobilité moléculaire du matériau et enfin la microscopie électronique à balayage pour visualiser les changements morphologiques.

L'histoire thermique joue un rôle important dans le développement des contraintes résiduelles qui affectent directement les propriétés du matériau.

D'une manière générale, nous pouvons dresser ici un bilan des principales conclusions dégagées au fil des chapitres.

I. Effet du traitement thermique

Le procédé de trempe thermique est un moyen simple et efficace pour améliorer les propriétés mécaniques du polycarbonate pigmenté par le dioxyde de titane. En effet, des changements importants des propriétés sont obtenus lors des processus de 2^{ème} trempe, dont les conséquences sur le comportement à court terme doivent être sérieusement prises en considération durant leurs applications. Pour ce matériau, les tests de la résistance au choc Izod et de traction ainsi que la méthode périodique qui mesure les propriétés thermophysiques ont confirmé leurs sensibilités aux contraintes résiduelles. Les contraintes compressives produites dans les couches superficielles du matériau induisent un accroissement de la résistance au choc Izod et de l'allongement à la rupture. Par contre, les contraintes de traction produites au centre du matériau sont responsables d'une diminution des propriétés thermophysiques, de la densité et de la contrainte au seuil d'écoulement. Les conséquences de ces changements de propriétés sont également reliées à la variation du volume libre confirmées par les mesures de la densité et le suivi de l'évolution de la transition vitreuse par analyse dynamomécanique.

En guise de conclusion de cette partie, nous pouvons dire que le travail effectué nous a permis d'arriver aux résultats suivants :

I.1 Effet du recuit

Le recuit du mélange PC/TiO₂ élimine les contraintes résiduelles et produit une transition vers un comportement plus fragile se traduisant par une diminution de la résistance au choc et de l'allongement à la rupture et par l'augmentation du module d'élasticité.

I.2 Effet de la 2^{ème} trempe et de l'épaisseur

Pour des épaisseurs de 3 et 2 mm, un maximum de ductilité est atteint pour une deuxième trempe à partir de (T_g +15) jusqu'à 35°C ou 40°C. Ce comportement exceptionnel a été lié à l'existence d'une relaxation moléculaire β_1 autour de 35°C. Pour vérifier cette hypothèse, une étude de la relaxation moléculaire a été réalisée en fonction de la température de 2^{ème} trempe et pour les différentes épaisseurs. Une relaxation moléculaire β_1 a été observée à approximativement 35°C dans le cas de l'échantillon recuit; cependant la relaxation β_1 dans les échantillons trempés est cachée. Ceci explique pourquoi le mode de relaxation β_1 n'est pas souvent rapporté dans la littérature.

Le minimum de densité atteint après une 2^{ème} trempe entre 160°C et 40°C pour les échantillons d'épaisseur 3mm et entre 160°C et 35°C pour les échantillons d'épaisseur 2 mm a été associé à la présence de volume libre qui mène à une plus haute mobilité moléculaire. Ceci explique l'augmentation de la résistance au choc Izod et de l'allongement à la rupture, et la diminution du module d'élasticité, de la contrainte au seuil d'écoulement, et de la T_g. De plus l'augmentation de la résistance au choc Izod a été corrélée à une modification du mode de fracture qui passe de fragile (surface de fracture lisse) à ductile (surface de fracture rugueuse).

. Ce travail a montré que l'utilisation du procédé de trempe libre est un moyen simple et fortement intéressant pour une réduction significative des propriétés thermophysiques et l'amélioration des propriétés mécaniques du polycarbonate pigmenté avec le dioxyde de titane. Cependant, ce processus demeure efficace dans l'amélioration de la ductilité du mélange de polycarbonate pigmenté de dioxyde de titane uniquement pour des épaisseurs supérieures à 1 mm.

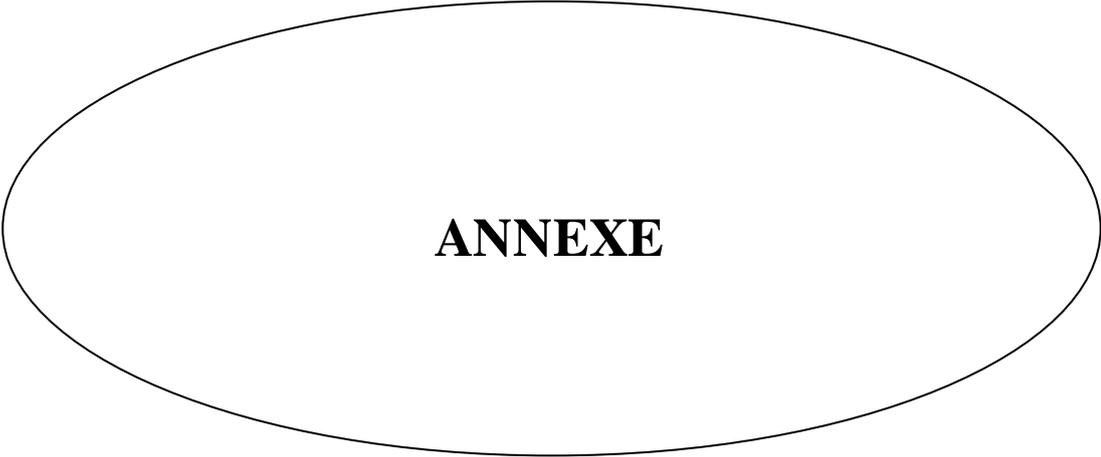
PERSPECTIVES

Comme perspectives à ce travail, il nous paraît important de développer les points suivants :

- Approfondir la caractérisation du matériau par d'autres techniques qui n'ont pas fait partie de notre étude expérimentale, telles que la mesure des contraintes résiduelles par la méthode d'enlèvement de couche et la mesure du volume libre par Analyse thermomécanique (ATM).

Ceci permettra d'améliorer les conclusions sur ce sujet et d'appuyer le choix optimal des conditions de 2^{ème} trempée pour induire des contraintes résiduelles et du volume libre qui permettront d'améliorer certaines propriétés mécaniques et diminuer les propriétés thermophysiques du polycarbonate pigmenté par le dioxyde de titane.

- Il sera également intéressant d'élargir l'effet de la 2^{ème} trempée avec plus de détails avec d'autres polymères vitreux et même semi-cristallins.



ANNEXE

Annexe du chapitre IV

Cette annexe présente un complément d'information concernant le principe de mesure de la conductivité thermique

- *Principe de la mesure*

Pour identifier les paramètres thermophysiques, la mesure de la fonction de transfert expérimentale liant la température de sortie à celle de l'entrée est primordiale. L'excitation du dispositif par une seule fréquence à la fois engendrerait un temps de mesure important et au cours duquel des dérives pourraient apparaître. L'excitation du système avec plusieurs fréquences à la fois optimise le temps de mesure. Le choix du nombre de fréquences et de leurs amplitudes s'avère très important. Pour les 4 séries de mesures choisies (voir tableau A-1), le signal généré comporte dans notre cas 15 fréquences, ce qui nous permet d'avoir 15 fois plus d'informations en une seule expérience. L'étude de sensibilité montre que le module de la fonction de transfert est très sensible à la conductivité thermique de l'échantillon aux faibles fréquences. D'autre part, la phase de la fonction de transfert est très sensible à la diffusivité thermique aux "hautes fréquences". Pour retrouver les valeurs de la conductivité et de la diffusivité thermique, il faut donc exploiter une large gamme de fréquences.

Le choix des amplitudes des tensions appliquées à chacune des fréquences dépend du rapport signal/bruit désiré et de la température imposée à l'échantillon. La qualité de la mesure est bien entendue améliorée quand l'amplitude du signal est plus importante. L'augmentation des amplitudes est limitée non seulement par la puissance du générateur qui alimente le Peltier mais aussi par le gradient de température qui en découle. Une augmentation importante de la température peut modifier les propriétés thermiques de l'échantillon. Ceci peut totalement fausser la mesure et par conséquent donner une mauvaise estimation des paramètres thermo-physiques de l'échantillon.

Comme prévu, les amplitudes des tensions appliquées au Peltier provoquent des variations de températures plus importantes à basse fréquence qu'à haute fréquence. Pour effectuer toutes les mesures à température ambiante, nous avons choisi les amplitudes des tensions données dans le tableau A-1.

Tableau A-1 : Valeurs des différentes tensions appliquées au Peltier et fréquences pour les différentes séries de mesures.

Séries de Mesures	Fréquences 10^{-4} Hz.	Amplitude des tensions (V)
1 ^{ère} série de mesures	5	0.015
	10	0.025
	20	0.060
	40	0.15
	80	0.40
2 ^{ème} série de mesures	3.33	0.015
	6.66	0.025
	13.33	0.060
	26.66	0.15
	53.33	0.40
3 ^{ème} série de mesures	3.12	0.12
	6.25	0.25
	12.50	0.50
4 ^{ème} série de mesures	62.5	0.18
	125	0.43

Les amplitudes des tensions données dans la série 1 sont appliquées aux basses fréquences ($<10^{-3}$ Hz) et celle de la série 4 aux hautes fréquences ($>10^{-3}$ Hz). L'augmentation des amplitudes des tensions engendre une augmentation de la température qui est stabilisée autour de la température ambiante grâce au système de refroidissement à fluide caloporteur

- **Correction et traitement du signal**

Les données sont échantillonnées à une fréquence de 1 kHz. Une moyenne de 50 mesures est effectuée à chaque seconde et par la suite sauvegardée. Le nombre de périodes de la sinusoïde à la fréquence d'excitation f_0 est variable en fonction de la valeur de f_0 . Aux

très basses fréquences $f_0 \approx (10^{-4} \text{ Hz} , 10^{-3} \text{ Hz})$ on utilise 5 périodes de manière à avoir une durée de l'expérience de quelques heures. Aux plus hautes fréquences ($f_0 \geq 10^{-3} \text{ Hz}$), le nombre de périodes est augmenté (entre 20 et 80) de manière à augmenter le rapport signal sur bruit. En effet, les amplitudes des températures obtenues sur les faces d'entrée et de sortie sont plus faibles à haute fréquence, donc les résultats sont plus sensibles au bruit de mesure. D'autre part, la durée de l'expérience est toujours maintenue égale à quelques heures.

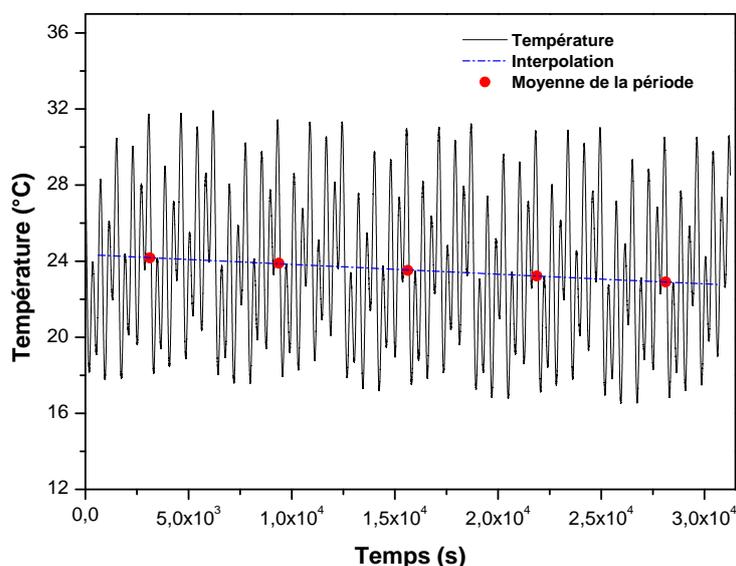


Figure A.1 : Température d'entrée avant correction de la dérivé

Après exploitation des données représentant l'évolution de la température des deux plaques métalliques en fonction de temps, une petite dérive de la température est observée (figure A-1). Nous procédons dans ce cas à une correction du signal. Cette opération consiste à calculer la moyenne de la température pour chaque période de la fréquence fondamentale f_0 . Nous procédons par la suite à une interpolation polynomiale des points qui représentent la moyenne de chaque période de la fréquence fondamentale. Les valeurs interpolées sont retranchées à celles du signal initial pour les deux faces (entrée et sortie). Les courbes qui représentent la variation de la température d'entrée avant et après le redressement du signal sont présentées respectivement par les figures A-1 et A-2.

Afin d'analyser uniquement les données obtenues en régime stationnaire, nous ne prenons pas en compte la première période de la fréquence fondamentale f_0 . Le signal récupéré après redressement possède donc $(n - 1)$ périodes de la fréquence fondamentale f_0 . Une fois la dérive de la température corrigée pour les deux faces, nous nous intéressons aux valeurs des amplitudes et des phases pour les différentes fréquences du signal imposé. Le calcul de la transformée de Fourier (FFT) est requis pour l'étude d'un signal périodique analogique. La durée totale de l'échantillonnage est choisie de façon à ce que chaque fréquence significative soit un multiple de la résolution fréquentielle de l'analyse $\Delta f = \frac{1}{n}$. La puissance du signal pour les 5 fréquences (f_i) est restituée dans la totalité de la bande de fréquence $f_i \pm \frac{\Delta f}{2}$.

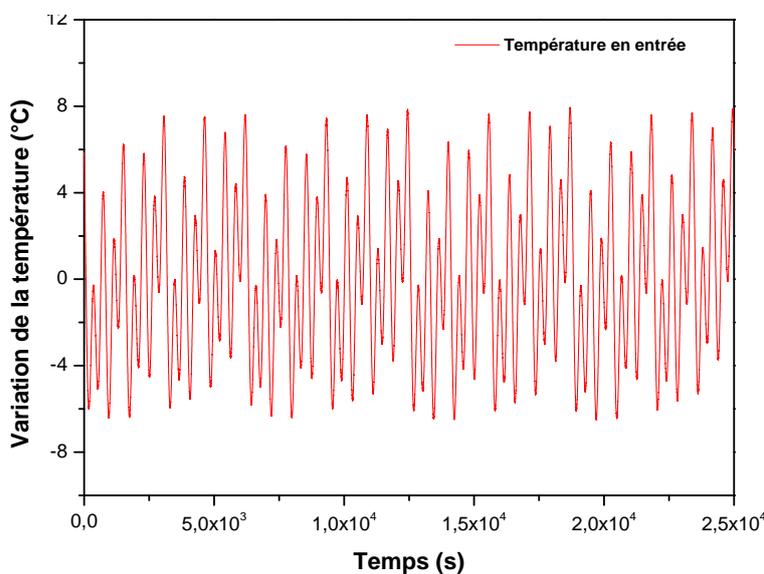


Figure A.2 : Température d'entrée après correction de la dérive

Les résultats obtenus sont regroupés dans un vecteur de nombres complexes. Les amplitudes de la température d'entrée et de sortie pour chacune des fréquences sont représentées dans la figure A.3. Les valeurs de la phase sont prises pour les fréquences correspondantes. Les valeurs du module sont atténuées à la sortie par rapport à celle observées à l'entrée. Par ailleurs on note la présence d'harmoniques de très faibles amplitudes provoqués par la non-linéarité du Peltier. Ces données nous permettent par la suite de déterminer aisément la fonction de transfert expérimentale \tilde{H} qui est donnée par les relations (A-1) et (A-2).

$$\tilde{H} = \frac{FFT(T_{Sortie}) \cdot FFT(T_{entrée})^*}{FFT(T_{entrée})^2} \quad (A-1)$$

Ou :

$$\tilde{H} = \frac{FFT(T_{Sortie})}{FFT(T_{entrée})} \quad (A-2)$$

Les deux équations ci-dessus pour le calcul de la fonction de transfert expérimentale sont mathématiquement les mêmes. L'équation (A-1) est une écriture plus judicieuse pour atténuer le bruit de sortie par rapport à l'entrée. Dans notre cas nous avons comparé les résultats obtenus à partir des deux définitions de la fonction de transfert et nous n'avons pas trouvé de différences. Par la suite, tous nos calculs des fonctions de transferts expérimentales seront réalisés en utilisant l'équation (A-1).

Après calcul, on relève pour chaque fréquence imposée l'amplitude de la fonction de transfert, donnée par le module du nombre complexe \tilde{H} , et le déphasage entre la sortie et l'entrée donnée par l'argument de \tilde{H} .

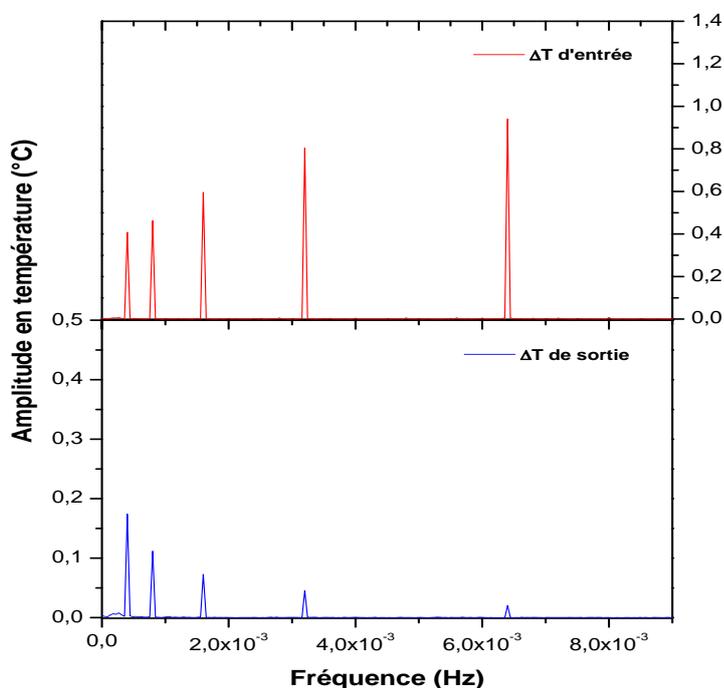


Figure A.3 : Amplitudes des températures d'entrée et de sortie

Annexe du chapitre V

Cette annexe présente les valeurs des différents tests réalisés

Tableau A. 2- Valeurs de la résistance au choc izod a_k (Kj/ m²) du mélange PC/TiO₂ en fonction de la température de la 2^{ème} trempe et de l'épaisseur

Epaisseur (mm) \ Température(C°)	3	2	1	0.6
0	95±1,75	42±4.16	15±3.55	16±1.19
20	89±1	50±2.50	8±3.77	18±3.27
30	93±1.25	75±1.50	17±1.50	19±1.05
35	95±1.50	79.5±2.5	27±1.90	20±2.5
40	102±0.85	78±2.50	25±1.25	20±1.70
50	87±0.45	63±0.45	16.5±1.50	29±0.70
Non traité	90±1.25	14±2.50	26±1.63	17±1.15
Recuit	45±1	10±2.45	15±1.30	19±1.17

Tableau A. 3- Valeurs de la densité du mélange PC/TiO₂ en fonction de la température de la 2^{ème} trempe et de l'épaisseur

Epaisseur (mm) \ Température(C°)	3	2	1	0.6
0	1.1856±0.0145	1.212±0.005	1.216±0.0034	1.215±0.0023
20	1.1745±0.002	1.185±0.01	1.215±0.005	1.213±0.0054
30	1.1544±0.0075	1.156±0.005	1.214±0.0035	1.219±0.0076
35	1.1457±0.0034	1.131±0.0045	1.200±0.0043	1.219±0.0035
40	1.1256±0.0043	1.149±0.006	1.212±0.0155	1.215±0.0054
50	1.1723±0.0055	1.210±0.007	1.217±0.0054	1.219± 0.0033
Non traité	1.1957±0.006	1.217±0.0035	1.2176±0.0065	1.215± 0.0065
Recuit	1.201±0.0025	1.217±0.00155	1.218±0.0046	1.221±0.0045

Tableau A.4- Valeurs de la dureté shore D du mélange PC/TiO₂ fonction de la température de la 2^{ème} trempé et de l'épaisseur

Epaisseur (mm) Température(C°)	3	2	1	0.6
	0	78±2	69±1.58	75±10.64
20	79.5±1.75	64±4.43	71±4.89	68±2.23
30	82±1.50	61 ±1.87	76±2.87	70±3.46
35	77.5±2.5	60±2.55	64 ± 2.5	58±3.77
40	76.5±1.25	67±2.29	66±4.58	57±3.77
50	81±2.50	67±1.5	70±2.29	64±3.00
Non traité	83.5±1.50	77±2.12	77±3.24	69±1.5
Recuit	85.5±2.55	79±1.75	78±3.55	70 ±1.11

Tableau A.5- Valeurs du module d'élasticité E(MPa)x10³ du mélange PC/TiO₂ en fonction de la température de la 2^{ème} trempé et de l'épaisseur

Epaisseur (mm) Température(C°)	E(MPa) x10 ³			
	3	2	1	0.6
0	1.95±0.045	2.043±0.017	2.20±0.21	1.406±0.095
20	1.82±0.065	1.98±0.106	1.782±0.193	1.637±0.108
30	1.68 ±0.052	1.702±0.242	1.71±0.245	1.825±0.246
35	1.54±0.045	1.45±0.50	1.52±0.25	1.70±0.105
40	1.35±0.054	1.50±0.125	1.58±0.51	1.54±0.258
50	1.65±0.25	1.9±0.396	1.625±0.104	1.80 ±0.150
Non traité	2.1± 0.067	2.03±0.140	1.628±0.125	1.725±0.072
Recuit	2.30±0.056	2.9±0.103	2.8470±0.192	1.99±0.070

Tableau A. 6- Valeurs de la contrainte à la rupture σ_{rup} (MPa) du mélange PC/TiO₂ en fonction de la température de la 2^{ème} trempée et de l'épaisseur

Epaisseur (mm) Température(C°)	3	2	1	0.6
	0	63.5±1.54	65±1.50	55.25±2.80
20	58±0.58	57 ±2.5	52±0.7	58.55±0.15
30	51.5±1.45	52.5±0.5	47.5±1.25	55.1±2.00
35	47.5±0.145	46.5±1.50	45±2.00	57.2±1.50
40	46±1.54	49±2.5	48.47±1.55	53.65±2.15
50	61.5±1.5	58.5±3.65	56.5±1.25	57.53±1.65
Non traité	65±0.58	62±0.84	61.9±0.84	63.7±0.43
Recuit	68±1.54	63.22±0.75	63±0.125	61.87±1.17

Tableau. A. 7- Valeurs de la contrainte au seuil découlement σ_{max} (MPa) du mélange PC/TiO₂ en fonction de la température de la 2^{ème} trempée et de l'épaisseur

Epaisseur (mm) Température(C°)	3	2	1	0.6
	0	57±1.75	58.5±2.5	55.56±1.91
20	51±2.5	45.25±3.45	54.25±2.3	57.57±0.98
30	47±1.04	43.45±1.05	49.85±1.95	54.04±2.66
35	45±1.5	42.50±1.50	45.75±1.50	53.5±2.55
40	41.5±0.54	45.80±1.75	55.5±1.25	53.65±2.39
50	46±0.75	48.47±0.75	58.5±1.09	57.53±1..64
Non traité	52 ±1.25	55±1.25	59.77±2.56	61.65±1.50
Recuit	65±1.45	62.5±1.45	63.22±0.75	61.87±1.17

Tableau A. 8- Valeurs de l'allongement à la rupture ε_r (%) du mélange PC/TiO₂ en fonction de la température de la 2^{ème} tempe et de l'épaisseur

Epaisseur (mm) \ Température(C°)	3	2	1	0.6
0	15±1.05	6.24±2.7	4.37±2.22	5.058±0.5
20	10±1.5	2.62±0.75	4.58±0.85	4.91±0.89
30	16±0.75	2.54±1.27	4.1±0.95	9.4±1.36
35	22.5±1.75	11.5±1.75	10.5±0.75	9.4±1.75
40	26±1.5	6.5±2.29	9.4±2.30	10.4±2.06
50	7±2	1.4±1.25	9±2.30	10.4±1.50
Non traité	3.5±1.75	4.85±2.69	8.94±1.50	10.48±0.75
Recuit	3.5±1.75	3.3±2.69	3.92±2.40	3.9±2.03

Tableau A.9- Valeurs de la conductivité et de la diffusivité du mélange PC/TiO₂ en fonction de la température de la 2^{ème} tempe pour l'échantillon de 2 mm d'épaisseur

Température de trempe C°	Conductivité K (W/m/k)	Diffusivité a (m ² /s)×10 ⁻⁷
0	0.0593±0.0048	0.98±0.18
20	0.150±0.005	1.75±0.34
30	0.019±0.0026	0.41±0.124
35	0.024±0.004	0.53±0.114
40	0.06±0.0061	1.03±0.12
50	0.14±0.003	1.4±.18
Echantillon recuit	0.113±0.003	1.53±0.27

Annexe des symboles et leurs unités

Symboles	Unités	Description
T	MPa	tenseur des contraintes
$\sigma, \sigma_c, \sigma_t$	MPa	Contrainte, de compression, de traction
α_l	$^{\circ}\text{C}^{-1}$	Coefficient d'expansion thermique linéaire
α_v	$^{\circ}\text{C}^{-1}$	Coefficient d'expansion thermique volumique
α_c	$^{\circ}\text{C}^{-1}$	Coefficient d'expansion thermique à l'état caoutchoutique
α_s	$^{\circ}\text{C}^{-1}$	Coefficient d'expansion thermique à l'état solide
$T_g = T_{\alpha}$	$^{\circ}\text{C}^{-1}$	Température de transition vitreuse = Température de la
	$^{\circ}\text{C}$	relaxation α
T_{β}	$^{\circ}\text{C}$	Température de la relaxation β
T_{γ}	$^{\circ}\text{C}$	Température de la relaxation γ
V	m^3	Volume totale
V_0	m^3	Volume occupé
V_f	m^3	Volume libre
q_x	W.m^{-2}	Densité de flux de chaleur
k	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	Conductivité thermique
a	$\text{M}^2.\text{s}^{-1}$	Diffusivité thermique
ν		Coefficient de poisson
E	MPa	Module de Young
G'	MPa	Module de conservation
$\frac{dT}{dx}$	K.m^{-1}	Gradient de température dans la direction de x
P_x et P_z	M	Courbures longitudinale et transversale.
	m	Déformation dans la direction x
$\Delta\epsilon_x$		Différence des contraintes principales
$\sigma_1 - \sigma_2$	MPa	
C	m.s-1	Célérité de la lumière
c	m.s-1	Vitesse de la lumière dans le sens 1
	m.s-1	Vitesse de la lumière dans le sens 2
	m.s-1	

Résumé

Dans un premier temps les effets de la trempe libre et de l'épaisseur sur les comportements mécaniques, physiques, morphologiques et thermophysiques du mélange polycarbonate pigmenté avec le dioxyde de titane ont été étudiés. Les résultats ont montré qu'une amélioration de la résistance au choc et de l'allongement à la rupture peut être obtenue après une 2^{ème} trempe à 35 et 40°C et ceci pour les épaisseurs 2 et 3 mm respectivement. Une corrélation entre les propriétés mécaniques, morphologique et physiques est observée. Ensuite, Il a été également observé qu'une trempe à 30°C mène à une réduction importante dans les propriétés thermophysiques du mélange PC/TiO₂. Les résultats de l'analyse mécanique dynamique montrent que l'amélioration de la résistance au choc et de l'allongement à la rupture et la diminution des propriétés thermophysiques après la 2^{ème} trempe est liée à l'existence d'un mode de la relaxation localisé autour de 30°C.

Mots clés : polycarbonate pigmenté, dioxyde de titane, trempe, propriétés mécaniques, propriétés thermophysiques

Abstract

At first time, the affects of free quenching and the thikcness on mechanical ,physical, morphological and thermophysical behavior of pigmented polycarbonate with titanium dioxide was investigated. The results have shown that an improvement of the impact strength and elongation at break can be obtained after a second quenching at 35°C and 40°C for specimens of 2 and 3 mm thick respectively. A coorelation between méchanical, morphological and physical properties have been observed.

At second step, it have been shown that a second quenching at 30°C lead to important reduction in the thermophysical properties. The results of dynamomechanical analysis showed that the improvement of impact strength and elongation at break and the reduction in the thermophysical properties after the second quench is linked to the existence of a relaxation mode located around 30°C.

Keys words: pigmented polycarbonate, titanium dioxide, quenching, méchanical properties, thermophysical properties

ملخص

في مرحلة أولى. تم دراسة تأثير السقي الحر و السمك على الخواص الفيزيائية والميكانيكية والفيزيائية الحرارية و البنيوية (المورفولوجية) على الخليط متعدد الكربونات وثاني اوكسيد التيتانيوم . النتائج المحصل عليها هي تحسن في مقاومة الصدم و زيادة الاستطاعة عند القطع , تم الحصول على هذه النتائج بعد سقي ثاني عند درجة حرارة 35 و 40 مئوية وذلك بالنسبة للعينات ذات السمك 2 و 3 مم على الترتيب , لقد تم ملاحظة ارتباط كبير بين الخواص الميكانيكية و الفيزيائية و البنيوية (المورفولوجية) للخليط كما تم ملاحظة تناقص كبير في الخواص الفيزيائية الحرارية وذلك بعد سقي ثاني عند درجة حرارة 30 مئوية للخليط متعدد الكربونات وثاني أوكسيد التيتانيوم , ان النتائج التحليلية للدراسة الديناموميكانكية أظهرت وجود تحسن كبير في مقاومة الصدم و زيادة الاستطاعة عند القطع مع تناقص في الخواص الحرارية الفيزيائية بعد سقي ثاني وذلك مرتبط بوجود نمط من الاسترخاء المركز بجوار درجة حرارة 30 م°.

الكلمات الدالة :

ملون متعدد الكربونات، ثاني أوكسيد التيتانيوم ، السقي ، الخواص الميكانيكية ، الخواص الفيزيائية الحرارية