

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIERE ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF  
UFAS, ALGERIE**

**THESE**

**Présentée à la Faculté des Sciences de l'Ingénieur**

**Département de Génie des Procèdes**

**Pour l'obtention du diplôme de**

**DOCTORAT D'ETAT**

**Option : Génie des polymères**

**Par**

**Farid ROUABAH**

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DES CONTRAINTES  
THERMIQUES DANS LE CAS DES POLYMERES VITREUX ET DE  
LEURS EFFETS SUR  
LES PROPRIETES MECANIKES, THERMIQUES  
ET PHYSIQUES**

Soutenue le 10/ 04/ 2007 devant la commission d'Examen :

**Président**

**Prof. D. BENACHOUR U.F.A Sétif**

**Examineurs**

**Dr. A. LALLAM**

ENSITM-LPMT, Mulhouse France

**Dr. M. KACI**

Univ. De Béjaia

**Prof. L. BENCHEIKH**

U. F. A. Sétif

**Rapporteur**

**Prof. N. HADDAOUI U.F.A Sétif**

**Co Rapporteur**

**Dr. L. IBOS Univ. Paris XII**

**Membre Invité :**

**Dr. K. AYADI U. F. A. Sétif**



# Remerciements

*Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au Laboratoire de Physico-Chimie des Hauts Polymères (LPCHP), Université Ferhat Abbas sous la direction de Professeur Nacereddine Haddaoui et au Centre d'Etudes et de Recherche en Thermique, Environnement et systèmes (CERTES) de Créteil à l'Université Paris 12, Val de Marne, sous la direction de Dr Laurent Ibos et Dr. Magali.Fois.*

*Je voudrais tout d'abord leur exprimer ma reconnaissance pour avoir dirigé ce travail mais aussi pour avoir participé grandement à sa réalisation. Le temps qu'ils ont bien voulu me consacrer et leurs rigueurs scientifiques m'ont été d'un réel soutien.*

*Je tiens à remercier Monsieur Yves Candau, Professeur à l'Université Paris 12, Val de Marne et directeur du CERTES, de m'avoir accueilli au sein du Laboratoire.*

*Que Mr le Président du jury ainsi que ses membres trouvent ici l'expression de ma gratitude pour avoir accepté de juger ce travail.*

*J'associe enfin à ces remerciements tous ceux qui m'ont manifesté leur sympathie et aidé dans ce travail, en particulier aux Dr. Abderahim Boudenne et Dr Celline Picard.*

## Abstract

In the first time, the study explores the photoelasticimetry as a mean to investigate factors affecting the residual stresses, particularly the thermal stresses in polymethyl methacrylate (PMMA). The aim was to study the effect of second quenching temperature in three different media, namely air, water, and ethylene glycol on the field of distribution of residual stresses and on the impact strength and thermal properties associated of PMMA. These quenching procedures were performed from a fixed value of 120°C to various values below  $T_g$ . The fields of thermal stress were obtained using a charge-coupled device (CCD) camera. It was observed that the quenching in water at 20°C gives rise to an important density of tensile stresses. However, in ethylene glycol at 110°C these stresses tend to disappear. An evaluation of these stresses in a point near the specimen center was performed, and it was found that the distribution profile of the fields of tensile stresses was much closer to a parabolic form. Notched Izod impact strength and heat deflection temperature (HDT) were measured, and were found to be particularly sensitive to thermal stresses.

In the second time, the effects of free quenching on mechanical and thermal behavior of PC, PS, PMMA and PC/TiO<sub>2</sub> was investigated. Three different thermal treatments were used: a first quenching from the melt state to different temperatures (case of PC), a second quenching from  $T_g + 15^\circ\text{C}$  (cases of PC, PS, PMMA and PC/TiO<sub>2</sub>) and finally an annealing. In the case of PC, the results have shown that an improvement of the impact strength and elongation at break can be obtained after a first quenching at 0°C. However, a second quenching at 40°C gives better results and a correlation between the mechanical and thermal properties is observed. The improvement of these properties is obtained to the detriment of other properties like elasticity modulus, density, yield stress and heat distortion temperature (HDT) which were minimum at this second quenching temperature. In the case of PC, the results of dynamomechanical analysis showed

that the improvement of impact strength and elongation at break after the second quench is linked to the existence of a relaxation mode located around 35°C.

For all materials, the minimum of density reached after a 2<sup>nd</sup> quenching between  $T_g + 15\text{ °C}$  and  $0\text{ °C}$  has been associated to the free volume presence that leads to a higher molecular mobility. This explains the increase of the Izod impact strength and HDT, and the reduction of the Young's modulus, yield stress, HDT and  $T_g$ . Besides, the increase of the Izod impact strength was correlated to a modification of the fracture surface that goes from brittle (smooth fracture surface) to ductile (rough fracture surface). The difference between the 1<sup>st</sup> and the 2<sup>nd</sup> quenching can be linked to the times of relaxation of the segments of macromoléculaires chains at 40°C.

The process of free quenching is therefore a simple but efficient way to generate important residual stresses and free volume. This process leads to important mechanical and structural changes, that must be taken in consideration in all their applications.

**Keywords:** Free quenching , residual stresses, photoelasticimetry, PMMA, PC, PS, PC/TiO<sub>2</sub>, mechanical properties, thermal properties.

## Résumé

Dans un premier temps, la technique de la photoélasticimétrie a été utilisée pour étudier les facteurs qui affectent les contraintes résiduelles, en particulier les contraintes thermiques, dans le cas du polyméthacrylate (PMMA). Le but était l'étude de l'effet de la température de 2<sup>ème</sup> trempé dans trois milieux différents, à savoir l'air, l'eau, et l'éthylène glycol, sur la distribution du champ de contraintes thermiques ainsi que les propriétés mécaniques et thermiques associées. Le champ de distribution des contraintes résiduelles a été obtenu en utilisant une caméra CCD. Les trempes ont été réalisées à partir d'une valeur fixe de 120°C à différentes valeurs au-dessous de  $T_g$ . Il a été observé que la trempé dans l'eau à 20°C engendre une densité importante de contraintes de traction. Cependant, dans l'éthylène glycol à 110°C, ces contraintes ont tendance à disparaître. Une évaluation approximative de ces contraintes en un point près du centre de l'échantillon a été effectuée. Il a été montré que le profil de distribution des champs de contrainte de traction était beaucoup plus proche d'une forme parabolique. La résistance au choc Izod et la TFC ont été mesurées; ces propriétés sont particulièrement sensibles aux contraintes résiduelles.

Dans un deuxième temps, les effets de la trempé libre sur les comportements mécanique et thermique de certains polymères amorphes ont été étudiés. Trois traitements thermiques différents ont été utilisés: une 1<sup>ère</sup> trempé à partir de l'état fondu jusqu'à différentes températures (cas du PC), une 2<sup>ème</sup> trempé à partir de  $T_g + 15^\circ\text{C}$  (cas du PC, PS, PMMA et PC/TiO<sub>2</sub>) et finalement un recuit. Dans le cas du PC, les résultats ont montré qu'une amélioration de la résistance au choc et de l'allongement à la rupture peut être obtenue après une 1<sup>ère</sup> trempé à 0°C. Cependant, une 2<sup>ème</sup> trempé à 40°C donne de meilleurs résultats et une corrélation entre les propriétés mécaniques et thermiques est observée. L'amélioration de ces propriétés est obtenue au détriment d'autres propriétés comme le module d'élasticité, la densité, la contrainte au seuil d'écoulement et la

température de fléchissement sous charge (TFC). Dans le cas du PC, les résultats de l'analyse mécanique dynamique montrent que l'amélioration de la résistance au choc et de l'allongement à la rupture après la 2<sup>ème</sup> trempe lié à l'existence d'un mode de la relaxation localisé autour de 35°C.

Pour les quatre matériaux, le minimum de densité atteint après une 2<sup>ème</sup> trempe entre  $T_g + 15^\circ\text{C}$  et  $40^\circ\text{C}$  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, de la TFC 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). La différence entre la 1<sup>ère</sup> et la 2<sup>ème</sup> trempe peut être liée aux temps de relaxation des segments de chaînes macromoléculaires à  $40^\circ\text{C}$ .

Le procédé de trempe libre est donc un moyen simple mais efficace pour générer des contraintes résiduelles et du volume libre. Ce processus entraîne des changements mécaniques et structuraux importants, qui doivent être pris en considération dans les applications des polymères amorphes.

**Mots-clefs** : trempe libre, contraintes résiduelles, photoelasticimétrie, PC, PS, PMMA, PC/TiO<sub>2</sub>, propriétés mécaniques, propriétés thermiques.

# Sommaire

<b>Sommaire</b>	<b>i</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>VI</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>X</b>
<b>INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>6</b>
<b>Chapitre I</b>	
<b>ETUDE THEORIQUE</b>	
I. INTRODUCTION AUX CONTRAINTES RESIDUELLES	8
I.1 LA NOTION DE CONTRAINTE	8
I.2 DEFINITION DES CONTRAINTES RESIDUELLES	9
I.3 ORIGINE ET CLASSEMENT DES CONTRAINTES RESIDUELLES	10
I.3.1 Les micro-contraintes résiduelles	10
I.3.2 Les macro-contraintes résiduelles	10
I.3.4 Propriétés thermiques	12
I.4. LES DIFFERENTES CONTRAINTES DANS LES POLYMERES AMORPHES	12
I.4.1. Les contraintes d'écoulement	12
I.4.2. Les contraintes thermiques (refroidissement)	13
I.4.3 L'orientation macromoléculaire	14
I.5. DISTRIBUTION ET MECANISME DE FORMATION DES CONTRAINTES RESIDUELLES	14
I.6 INCONVENIENTS ET AVANTAGES DES CONTRAINTES RESIDUELLES	17
I.6.1. Inconvénients	17
I.6.2. Avantages	18
I.7. METHODES GENERATRICES DES CONTRAINTES RESIDUELLES	18
I.8. TRAITEMENT THERMIQUE DES POLYMERES AMORPHES	19
I.8.1 Le recuit et son effet	19
I.8.2. La trempe et son effet	20
II. INFLUENCE DES CONTRAINTES RESIDUELLES SUR LES PROPRIETES DES POLYMERES AMORPHES	20
II.1 EFFET DU TRAITEMENT THERMIQUE SUR LES CONTRAINTES RESIDUELLES	20
II.2 EFFET DE LA TEMPERATURE DU TRAITEMENT THERMIQUES SUR LES PROPRIETES MACROSCOPIQUES	21
II .2.b Trempe à partir de l'état viscoélastique ( $T_g + 10^\circ\text{C}$ )	21
II.2 .1 Effet sur la T.F.C	21
II.2.2. Effet sur la résistance au choc	22
II.2.3. Effet sur la fatigue et la dureté	23
II.2.4 Effet sur les contraintes résiduelles compressives et de traction	23
II.2.5 Effet de l'épaisseur sur les contraintes résiduelles compressives et de traction	25
II .3 EFFET DU TRAITEMENT THERMIQUE SUR LES PROPRIETES MICROSCOPIQUES ET LA MORPHOLOGIE	26
II.3.1 Effet sur la température de transition vitreuse	26
II.3.2 Effet sur la morphologie	26
II.4. AUTRES FACTEURS AFFECTANT LES CONTRAINTES RESIDUELLES	26
II.5. EFFET DE L'INCORPORATION DES CHARGES SUR LES PROPRIETES MECANIQUES	27
II.6 PARAMETRES AFFECTANT LA DUCTILITE DES POLYMERES AMORPHES	28
II.6.1 Volume libre	28
II.6.2 Relaxation structurale	30
II.6.3 Notions de vieillissement physique	31
II .7 RELAXATIONS MOLECULAIRES DANS LES POLYMERES AMORPHES	33
II.7.1 Relaxation $\alpha$	33
II .7.2 Les transitions secondaires (sous-vitreuses), $\beta$ , et $\gamma$	33

II.7.3 La relaxation $\gamma$	34
II.7.4 Relaxations de quelques polymères	34
II .7.4.1 Relaxations moléculaires dans le Polystyrène	34
II .7.4.2 Relaxations moléculaires dans le PMMA	36
II .7.4.3 Relaxations moléculaires dans le polycarbonate	37
II.7.5 Dépendance des propriétés mécaniques du mouvement moléculaire dans le cas des polymères amorphes	38
II.7.5.1 Facteurs affectant la relaxation secondaire $\beta$	41
a) Effet de l'histoire thermique	41
b) Effet de la fréquence	41
III. FACTEURS AFFECTANT LES PROPRIETES THERMOPHYSIQUES DES POLYMERES AMORPHES	42
III. 2 Conductivité thermique	42
III.3 Diffusivité thermique	42
III.4 Facteurs affectant la conductivité thermique	43
III.5 Méthodes de mesures de la conductivité thermique	43
III.6. Mécanisme de la conduction	43
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	45

## Chapitre II

### ETUDE THEORIQUE

<b>I. REVUE DES DIFFERENTES METHODES DE MESURE ET D'EVALUATION DES CONTRAINTES RESIDUELLES</b>	52
<b>I.1 LES METHODES DESTRUCTIVES</b>	52
I.1.1 Technique d'enlèvement de couche ou méthode de la flèche	52
I.1.2 La méthode du Laser à excimères	53
I.1.3 La technique de perçage d'un trou "Hole Drilling Method"	54
I.1.4 La méthode de relaxation de contraintes	54
<b>I.2 METHODES NON DESTRUCTIVES</b>	55
I.2.1 Méthodes de diffraction des rayons X	55
I.2.2 Refroidissement dissymétrique	55
I.2.3 La photoélasticimétrie	55
I.2.3.1 La biréfringence	56
I.2.3.2 Technique de déplacement de frange photoélastique	56
<b>I.3 AVANTAGES ET INCONVENIENTS DES METHODES DE MESURE DES CONTRAINTES RESIDUELLES</b>	56
<b>I.4 TESTS SENSIBLES AUX CONTRAINTES RESIDUELLES</b>	57
<b>II LA PHOTOELASTICIMETRIE</b>	58
II.1 PRINCIPE DE LA PHOTOELASTICIMETRIE	58
II .2. PROPRIETES SOUHAITEES POUR LA PHOTOELASTICIMETRIE	58
II.3 POLARISATION	59
II.4 BIREFRINGENCE	60
II.5 BIREFRINGENCE ACCIDENTELLE	61
II.5.1 Isoclines	61
II .5 .2 Isostatiques	61
II.5.3 Isochromes	61
II.6 LA THEORIE DE LA PHOTOELASTICIMETRIE	62
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	64

## Chapitre III

INTRODUCTION	66
III.1 CARACTERISTIQUES DES ECHANTILLONS	66
III.1.1 Caractéristiques des échantillons utilisés pour l'évaluation du champ des contraintes thermiques	68
III.1.1.1 Identification du matériau utilisé	68



III.1.1.2 Spectroscopie infrarouge	67
III.1.1.3 Indice de réfraction	68
III.1.2 Caractéristiques des échantillons utilisés pour l'étude du traitement thermique	68
III.1.2.1 Polycarbonate (PC)	68
III.1.2.2 Polyméthacrylate (PMMA)	68
III.1.2.3 Polystyrene (PS)	68
III.1.2.4 Dioxyde de titane	69
III.2 ELABORATION D'ECHANTILLONS	69
III.2.1 Echantillons pour l'évaluation du champ des contraintes thermiques	69
III.2.2 Echantillons pour effet du traitement thermique	70
III.2.2.1 Séchage des échantillons	70
III.2.2.2 Moulage par compression des échantillons	70
III.2.2.3 Préparation des échantillons en PC chargé	71
III.3 TRAITEMENT THERMIQUE	71
a) Recuit	71
b) Trempe	72
III.4 TECHNIQUES DE MESURE	74
III.4.1.1 Mesure de la densité par le principe d'Archimède	74
III.4.2 Essais mécaniques	75
III.4.2.1 Essai de dureté « Shore D »	75
III.4.2.2 Essai de traction	75
III.4.2.3 Essai de choc	75
III.4.2.3.1 Choc Charpy	75
III.4.2.3.2 Choc Izod	76
III.4.2.4 Essai de flexion	76
III.4.3 Essai thermique : Température de fléchissement sous charge (TFC)	77
III.4.4 Analyse enthalpique différentielle (AED)	77
III.4.4.1 Principe	77
III.4.4.2 Dispositif et protocole expérimental	78
III.4.5 Mesure des propriétés thermophysiques	79
III.4.6 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	79
III.4.6.1 Principe	79
III.4.6.2 Dispositif et protocole expérimental	80
III.4.7 Spectroscopie dynamique	80
III.4.7.1 Analyse mécanique dynamique (ADM)	80
III.4.7.1.1 Principe	80
III.4.7.1.2 Dispositif et protocole expérimental	81
III.4.8 Méthodes optiques	81
III.4.8.1 Mesure de l'indice de réfraction	81
III.4.8.2 Mesure de la contrainte initiale de compression par la technique de déplacement de la frange de la photoélasticité	82
III.4.8.3 Détermination des contraintes de compression	82
III.4.9 Imagerie photoélastique	82
III.4.9.1 Polariscope	82
III.4.9.2 Caméra CCD	83
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>85</b>

## Chapitre IV

INTRODUCTION	87
IV.1. EVALUATION DES CONTRAINTES THERMIQUES DANS LE CAS du PMMA	88
IV.1.1 Evaluation des champs de contraintes de traction par caméra CCD	88
IV.1.1.1 Effet de la 2 <sup>ème</sup> trempe	88
IV.1.1.2 Effet de l'épaisseur et du milieu	89
IV.1.2 Evaluation par le test de choc Izod et Charpy	91
IV.1.3 Evaluation par les tests de la dureté et de la TFC	91
IV.2 INFLUENCE DE LA 1 <sup>ère</sup> TREMPE DANS LE CAS DU PC	93
IV.2.1 Effet de la 1 <sup>ère</sup> trempe sur la résistance au choc Izod	93
IV.2.2 Effet de la 1 <sup>ère</sup> trempe sur l'allongement à la rupture	94

IV.2.3 Effet de la 1 <sup>ère</sup> trempe sur la densité	96
IV.2.4 Effet de la 1 <sup>ère</sup> trempe sur le module d'élasticité	97
IV.2.5 Effet de la 1 <sup>ère</sup> trempe sur la dureté Shore D	98
IV.2.6 Effet de la 1 <sup>ère</sup> trempe sur la contrainte au seuil d'écoulement	99
IV.2.7 Effet de la 1 <sup>ère</sup> trempe sur la T.F.C	100
IV.3 INFLUENCE DE LA TENEUR EN PIGMENT	101
IV.3.1 Résistance au choc	101
IV.3.2 Allongement à la rupture	102
IV.3.3 Module d'élasticité et densité	102
IV.3.4 Contrainte au seuil d'écoulement et TFC	104
IV.4 INFLUENCE DE LA 2 <sup>ème</sup> TREMPE	106
IV.4.1 Effet de la 2 <sup>ème</sup> trempe sur la résistance au choc Izod dans le cas du PC, PS, PMMA et PC/TiO <sub>2</sub>	106
IV.4.2 Effet de la 2 <sup>ème</sup> trempe sur l'allongement à la rupture dans le cas du PC, PS et PC/TiO <sub>2</sub>	111
IV.4.3 Effet de la 2 <sup>ème</sup> trempe sur le module d'élasticité dans le cas du PC, PS et PC/TiO <sub>2</sub>	113
IV.4.4 Effet de la 2 <sup>ème</sup> trempe sur la densité dans le cas du PC, PS et PC/TiO <sub>2</sub>	115
IV.4.5 Effet de la 2 <sup>ème</sup> trempe sur la dureté Shore D du PC, du PS et du PC/TiO <sub>2</sub>	116
IV.4.6 Effet de la 2 <sup>ème</sup> trempe sur la contrainte au seuil d'écoulement dans le cas du PC et du PC/TiO <sub>2</sub> et sur la contrainte à la rupture dans le cas du PS	118
IV.4.7 Effet de la 2 <sup>ème</sup> trempe sur la T.F.C dans le cas du PC, PS et PC/TiO <sub>2</sub>	121
IV.4.8 Effet de la 2 <sup>ème</sup> trempe sur l'indice de réfraction du PC	124
IV.4.9 Effet de la 2 <sup>ème</sup> trempe sur la conductivité et la diffusivité thermique du PC et du PS	125
IV.5 RESULTATS OBTENUS PAR TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES ET AED.	127
IV.5.1 Effet de la 2 <sup>ème</sup> trempe sur les spectres IRTF du PC	127
IV.5.2 Etude par analyse enthalpique différentielle du PC	128
IV.5.2.1 Effet de la température de 2 <sup>ème</sup> trempe	128
IV.5.2.2 Influence de la vitesse de refroidissement sur les spectres d'AED	129
IV.5.3 Effet de la 2 <sup>ème</sup> trempe sur les spectres d'AMD du polycarbonate	131
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	138

## Chapitre V

<b>INTRODUCTION</b>	140
V.1 EVALUATION DES CONTRAINTES THERMIQUES DANS LE CAS DU PMMA	142
V.1.1 Profils de contraintes thermiques et de la température de refroidissement à travers l'épaisseur de l'échantillon	142
V.1.2 Formation des contraintes résiduelles	144
V.1.3 Evaluation des champs de contraintes de traction par caméra CCD	145
V.1.4 Effet de la 2 <sup>ème</sup> trempe	145
V.1.5 Effet de l'épaisseur et du milieu	146
V.1.6 Evaluation par le test de choc Izod et Charpy	147
V.1.7 Evaluation par les tests de la dureté et de la TFC	147
V.1.8 Conclusions	148
V.2 EFFET DE LA 1 <sup>ère</sup> TREMPE SUR LE PC	149
V.2.1 Résistance au choc et allongement à la rupture	149
V.2.2 Densité, module d'élasticité et dureté Shore D	150
V.2.3 Contrainte au seuil d'écoulement et TFC	151
V.2.4 Résumé de l'effet de la 1 <sup>ère</sup> trempe	152
V.3 INFLUENCE DE LA TENEUR EN PIGMENT	152
V.3.1 Résistance au choc et allongement à la rupture	153
V.3.2 Densité, module d'élasticité, contrainte au seuil d'écoulement et TFC	153
V.4 EFFET DE TEMPERATURE DE 2 <sup>ème</sup> TREMPE SUR LE PC, PS ET PC/TiO <sub>2</sub>	155
V.4.1 Résistance au choc Izod et allongement à la rupture	155
V.4.2 Densité, module d'élasticité, contrainte au seuil d'écoulement et TFC	157
V.4.3 Effet de la 2 <sup>ème</sup> température de trempe sur la contrainte initiale de compression et l'indice de réfraction du PC	158
V.4.4 Effet de la 2 <sup>ème</sup> température de trempe sur le spectre (IRTF) du PC	158

V.4.5 Effet de la température de 2 <sup>ème</sup> trempé sur la conductivité et la diffusivité thermique du PC	159
V.4.6 Analyse enthalpique différentielle du PC : Etude de la transition vitreuse	160
V.4.7 Modes de relaxation secondaires du PC	160
V.4.7.1 Effet de la 2 <sup>ème</sup> température de trempé sur le spectre de relaxation du PC	160
V.4.8. Résumé de l'effet de la 2 <sup>ème</sup> trempé	163
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	165
<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES</b>	167
I. EVALUATION DU CHAMP DE CONTRAINTES RESIDUELLES	168
II. EFFET DU TRAITEMENT THERMIQUE	168
II.1 Effet du recuit	169
II.2 Effet de la 1 <sup>ère</sup> trempé	169
II.3 Effet de la 2 <sup>ème</sup> trempé	170
<b>ANNEXE</b>	

# LISTE DES FIGURES

## Chapitre I

**Figure I.1 :** Représentation des contraintes.

**Figure I.2 :** Exemples intuitifs de contraintes dues à un chargement extérieur.

**Figure I.3 :** Formation des contraintes thermiques (peau-cœur) en fonction du temps.

**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 :** Contraction lors du refroidissement.

**Figure I.6 :** Distribution des contraintes thermiques à travers l'épaisseur d'un échantillon.

**Figure I.7 :** Variation du volume spécifique et de l'enthalpie en fonction de la température. Le profil de cette courbe dépend de la vitesse de refroidissement et de l'histoire thermique du polymère.

**Figure I.8 :** Cycle comportant : une diminution programmée de température de  $T_0$  à  $T_u$ , un séjour isotherme à  $T_u$  et une augmentation programmée de température de  $T_u$  à  $T_0$ .

## Chapitre II

**Figure II.1:** Schéma d'une onde électromagnétique plane montrant les composantes du champ électrique (E) du champ magnétique (H), ainsi que la longueur d'onde ( $\lambda$ ).

## Chapitre III

**Figure.III.1 :** Méthodologie expérimentale dans le cas du PC, PS et PMMA

**Figure III.2 :** Schéma de principe de l'analyse enthalpique différentielle.

**Figure III.3 :** Dispositif de mesure périodique des propriétés thermophysiques.

**Figure III.4 :** Polariscopes plan.

## Chapitre IV

**Figure IV.1 :** Modèles des franges isochromatiques obtenues par caméra CCD (polariseur et analyseurs croisés) des échantillons recuits pendant 4 heures à  $T = 120^\circ\text{C}$  et trempés à :

(a)  $T = 0^\circ\text{C}$  ; (b)  $T = 20^\circ\text{C}$  ; (c)  $T = 40^\circ\text{C}$  ; (d)  $T = 60^\circ\text{C}$   
PMMA teinté,  $d = 10$  mm

**Figure IV.2 :** Modèles des franges isochromatiques obtenues par caméra CCD (polariseur et analyseurs croisés) des échantillons recuits pendant 4 heures à  $T = 120^\circ\text{C}$  et trempés à :

(e)  $T = 0^\circ\text{C}$  ; (f)  $T = 20^\circ\text{C}$  ; (g)  $T = 40^\circ\text{C}$  ; (h)  $T = 60^\circ\text{C}$   
PMMA transparent,  $d = 10$  mm

**Figure IV.3 :** Modèles des franges isochromatiques obtenues par caméra CCD (polariseur et analyseurs croisés) des échantillons recuits pendant 4 heures à  $T = 120^{\circ}\text{C}$  et trempés à :

(i)  $T^{\circ}=0^{\circ}\text{C}$ ; (j) Air libre; (k)  $T^{\circ}= 110^{\circ}\text{C}$ .

( $d=15\text{mm}$ ).

**Figure IV.4 :** Modèles des franges isochromatiques obtenues par caméra CCD (polariseur et analyseurs croisés) des échantillons recuits pendant 4 heures à  $T = 120^{\circ}\text{C}$  et trempés à  $0^{\circ}\text{C}$  et pour différentes épaisseurs.

(l)  $d=10\text{ mm}$ ; (m)  $d=15\text{ mm}$  ; (n)  $d=19\text{ mm}$

**Figure IV.5 :** Résistance au choc Izod avec entaille moulée et usinée en fonction de la température du moulage du PC ayant subi une 1<sup>ère</sup> trempée à : (■)  $0^{\circ}\text{C}$ , (●)  $20^{\circ}\text{C}$ , (▲)  $30^{\circ}\text{C}$ , (▼)  $40^{\circ}\text{C}$ , (◆)  $60^{\circ}\text{C}$ , (◄)  $80^{\circ}\text{C}$ , (►) Air (Echantillon recuit moulé,  $a_k= 45\text{ kJ.m}^{-2}$ , Echantillon recuit entaille usinée,  $a_k = 25\text{ kJ.m}^{-2}$ )

**Figure IV.6 :** Variation de l'allongement à la rupture en fonction de la température du moulage d'un PC ayant subi une 1<sup>ère</sup> trempée à : (■)  $0^{\circ}\text{C}$ , (●)  $20^{\circ}\text{C}$ , (▲)  $30^{\circ}\text{C}$ , (▼)  $40^{\circ}\text{C}$ , (◆)  $60^{\circ}\text{C}$ , (◄)  $80^{\circ}\text{C}$ , (►) Air (Echantillon recuit:  $\varepsilon_r = 6\%$ ).

**Figure IV.7 :** Effet de la 1<sup>ère</sup> trempée sur la résistance au choc Izod d'entaille moulée et de l'allongement à la rupture du PC

**Figure IV.8 :** Variation de la densité du PC en fonction de la température de la 1<sup>ère</sup> trempée (Echantillon recuit:  $d=1,20$ ).

**Figure IV.9 :** Variation du module d'élasticité du PC en fonction de la température de 1<sup>ère</sup> trempée (Echantillon recuit  $E=2,25.10^3\text{MPa}$ ).

**Figure IV.10 :** Variation de la dureté Shore "D" en fonction de la température de moulage (Echantillon recuit: 80) d'un PC ayant subi une 1<sup>ère</sup> trempée à (■)  $0^{\circ}\text{C}$ , (●)  $20^{\circ}\text{C}$ , (▲)  $30^{\circ}\text{C}$ , (▼)  $40^{\circ}\text{C}$ , (◆)  $60^{\circ}\text{C}$ , (◄)  $80^{\circ}\text{C}$ , (►) Air (Dureté shore  $D = 80$ )

**Figure IV.11 :** Variation de la contrainte au seuil d'écoulement du PC en fonction de la température de 1<sup>ère</sup> trempée (Echantillon recuit:  $\sigma_s = 89,5\text{MPa}$ ).

**Figure IV.12 :** Variation de la température de fléchissement sous charge T.F.C du PC en fonction de la température de 1<sup>ère</sup> trempée (Echantillon recuit:  $T.F.C=137^{\circ}\text{C}$ ).

**Figure IV.13 :** Résistance au choc Izod avec et sans entaille des composites PC/TiO<sub>2</sub>.

**Figure IV.14 :** Allongement à la rupture en fonction de la teneur en dioxyde de titane.

**Figure IV.15 :** Module d'élasticité en fonction de la teneur en dioxyde de titane.

**Figure IV.16 :** Densité en fonction de la teneur en dioxyde de titane.

**Figure IV.17 :** Contrainte au seuil d'écoulement en fonction de la teneur en dioxyde de titane.

**Figure IV.18 :** Température de fléchissement sous charge en fonction de la teneur en dioxyde de titane.

**Figure IV.19 :** Variation de la résistance au choc Izod en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempée (entaille moulée et usinée), d'un PC ayant subi une 1<sup>ère</sup> trempée à : (■)  $0^{\circ}\text{C}$ , (●)  $20^{\circ}\text{C}$ , (▲)  $30^{\circ}\text{C}$ , (▼)  $40^{\circ}\text{C}$ , (◆)  $60^{\circ}\text{C}$ , (◄)  $80^{\circ}\text{C}$ , (►) Air (Echantillon recuit: entaille moulée  $a_k=45\text{ kJ/m}^2$ . entaille usinée :  $a_k=25\text{ kJ/m}^2$ ).

**Figure IV.20 :** Variation de la résistance au choc Izod du PS en fonction de la deuxième trempée (sans entaille et avec entaille moulée). Echantillon non traité  $a_k=45\text{ kJ/m}^2$ .

**Figure IV.21 :** Variation de la résistance au choc Izod du PS en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempé (non entaillée et entaille moulée). Echantillon non traité  $a_k=45$  KJ/m<sup>2</sup>.

**Figure IV.22 :** Résistance au choc Izod du PC/TiO<sub>2</sub> entaillé et non entaillé en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempé.

**Figure IV.23 :** Photographies d'un échantillon de PC et du PC pigmenté rompu après le test de choc Izod  
Rupture ductile du PC (a) et et du PC pigmenté (b) ayant subis 2<sup>ème</sup> trempé à 40°C. Rupture fragile du PC (c) et PC pigmenté (d) ayant subis une 2<sup>ème</sup> trempé à 0°C

**Figure IV.24 :** Photographies prises en microscopie optique, des surfaces de fracture des échantillons de PC rompus après le test de choc Izod.

a) Surface rugueuse du PC ayant subi une 2<sup>ème</sup> trempé à 40°C      b) Surface lisse du PC recuit subi

**Figure IV. 25:** Photographies prises en microscopie optique, des surfaces de fracture des échantillons de PC pigmenté rompus après le test de choc Izod.

(a) Surface rugueuse du PC pigmenté ayant subi une 2<sup>ème</sup> trempé à 40°C      ( b) Surface lisse du PC pigmenté recuit

**Figure IV.26 :** Variation de l'allongement à la rupture du PC et du PS en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempé.

**Figure IV.27 :** Variation de l'allongement à la rupture du PC/TiO<sub>2</sub> en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempé.

**Figure IV.28 :** Variation du module d'élasticité du PC et du PS en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempé.

**Figure IV.29 :** Variation du module d'élasticité du PC/TiO<sub>2</sub> en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempé.

**Figure IV.30 :** Variation de la densité du PC et du PS en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempé.

**Figure IV.31 :** Variation de la densité du PC/TiO<sub>2</sub> en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempé.

**Figure IV.32 :** Variation de la dureté Shore "D" du PC et du PS en fonction de température de 2<sup>ème</sup> trempé.

**Figure IV.33 :** Variation de la dureté Shore "D" du PC/TiO<sub>2</sub> en fonction de température de 2<sup>ème</sup> trempé.

**Figure IV.34 :** Variation de la contrainte au seuil d'écoulement du PC et de la contrainte à la rupture du PS en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempé.

**Figure IV.35 :** Variation de la contrainte au seuil d'écoulement du PC/TiO<sub>2</sub> en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempé.

**Figure IV.36 :** Déformation permanente en test de flexion du PC

**Figure IV.37 :** Variation du module de du PS flexion en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempé.

**Figure IV.38 :** Variation de la température de fléchissement sous charge (TFC) du PC et du PS en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempé.

**Figure IV.39 :** Variation de la température de fléchissement sous charge du PC/TiO<sub>2</sub> en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempé.

**Figure IV.40 :** Spectre IR des films de PC trempé à différentes températures de 2<sup>ème</sup> trempé.

**Figure IV.41 :** Thermogrammes enregistré à 10°C.min<sup>-1</sup> des échantillons de PC pris à cœur en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempé.

**Figure IV.42 :** Protocole de traitement thermique du PC par A.ED.

**Figure IV.43 :** Thermogrammes du PC enregistrés à 10°C.min<sup>-1</sup>, d'un échantillon de PC pris a cœur recuit 2 heures à 160°C.

**Figure IV.44 :** Courbes d'ADM du PC recuit, G' (----), G''(— —), Tanδ (——)

**Figure IV.45 :** Variation du facteur de pertes Tanδ en fonction de la température à une fréquence de 1 Hz, pour deux cycles thermiques différents.

**Figure IV.46 :** Variation du facteur de pertes Tanδ en fonction de la température à une fréquence de 1 Hz, des échantillons de la série 1 (refroidis à -130°C).

**Figure IV.47 :** Variation du module de conservation en fonction de la température à une fréquence de 1 Hz, des échantillons de la série 1(refroidis à -130°C).

**Figure IV.48 :** Variation du facteur de pertes Tanδ en fonction de la température à une fréquence de 1 Hz, des échantillons de la série 2 (refroidies à -30°C).

**Figure IV.49 :** Variation du module de conservation en fonction de la température à une fréquence de 1 Hz, des échantillons de la série 2 (refroidis à -30°C).

## Chapitre V

**Figure V.1 :** Distribution de la température et des contraintes à travers l'épaisseur du matériau (cas d'une trempé libre symétrique).

**Figure V.2 :** Distribution de la température à travers l'épaisseur de l'échantillon :  
(a) au temps t<sub>0</sub>, (b) au temps t<sub>1</sub>, (c) au temps t<sub>2</sub>, (d) au temps t<sub>3</sub>.

.....  
**Annexe**  
.....

**Figure A.1 :** Variation de la résistance au choc Izod du PMMA en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempé (sans entaille). Echantillon recuit a<sub>k</sub>= 14.088 kJ/m<sup>2</sup>.

**Figure A.2 :** Variation de la densité du PMMA en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempé.

**Figure A.3 :** Variation de la TFC du PMMA en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempé.  
.....

# 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 la température de traitement thermique initiale ( $T_i$ ) et finale ( $T_f$ ) sur les contraintes résiduelles compressives ( $\sigma_c$ ) et de tractions ( $\sigma_t$ ).

**Tableau I.3 :** Observations de certains auteurs de l'effet de l'épaisseur sur les contraintes résiduelles compressives ( $\sigma_c$ ) et de tractions ( $\sigma_t$ ).

**Tableau I.4 :** Différentes relaxations détectées dans le Polystyrène atactique

**Tableau I.5 :** Energies d'activation et températures correspondantes des différentes transitions dans le PS.

**Tableau I.6 :** Relaxations multiples détectées par expansion thermique dans le PMMA.

## Chapitre II

**Tableau II.1 :** Caractéristiques des différentes méthodes de mesures

## Chapitre III

**Tableau III.1 :** Caractéristiques du polycarbonate.

**Tableau III.2 :** Caractéristiques du polystyrène.

## Chapitre IV

**Tableau IV.1 :** Résistance au choc Charpy des échantillons de PMMA teinté, non traité, recuit, et trempés en fonction du rayon de l'entaille.

**Tableau IV.2 :** Résistance au choc Izod des échantillons de PMMA teinté, non traité, recuit et trempés en fonction du rayon de l'entaille.

**Tableau IV.3 :** Effet de la température de 2<sup>ème</sup> trempé sur la dureté Shore D, la dureté Rockwell et la TFC

**Tableau IV.4 :** Valeurs de la différence des contraintes principales pour les différentes températures de 2<sup>ème</sup> trempé (Epaisseur = 10 mm, Ordre de frange = 1).

**Tableau IV.5 :** Densités théoriques des composites PC/TiO<sub>2</sub> qui ont subi une 1<sup>ère</sup> trempé dans l'eau et dans l'air

**Tableau IV.6 :** Evolution de la résistance au choc Izod, de l'allongement à la rupture et du module de Young, après l'ajout de pigment et une 2<sup>ème</sup> trempé par comparaison à un échantillon de référence refroidi à l'air.

**Tableau IV.7 :** Variation de la distance Y, de la contrainte initiale de compression et de l'indice de réfraction en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempé

**Tableau IV.8-a :** Valeurs de la conductivité et de la diffusivité thermique du PC recuit et trempé à différentes températures et leurs incertitudes relatives et écarts types.

**Tableau IV.8-b :** Valeurs de la conductivité et de la diffusivité thermique du PC recuit et trempé à différentes températures et leurs incertitudes relatives et écarts types

**Tableau IV.9 :** Valeurs de la conductivité et de la diffusivité thermique du PS recuit et trempé à différentes températures et leurs incertitudes relatives et écarts types.



**Tableau IV.10 :** Paramètres caractéristiques de la relaxation  $\alpha$  du PC pour les deux séries

**Annexe**

**Tableau A.1:** Valeurs de la résistance au choc Izod  $a_k$  (kJ/m<sup>2</sup>) en fonction de la température de 1<sup>ère</sup> trempé (entaille moulée) du PC.

**Tableau A.3:** Valeurs de la résistance au choc Izod  $a_k$  (kJ/m<sup>2</sup>) en fonction de la température de 1<sup>ère</sup> trempé du PC (entaille usinée).

**Tableau A.4:** Valeurs de la résistance au choc Izod en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempé du PC (Echantillons avec entaille moulée).

**Tableau A.5:** Valeurs de la résistance au choc Izod en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempé du PC (Echantillons avec entaille usinée).

**Tableau A.6:** Valeurs de la résistance au choc Izod en fonction de la teneur de pigment TiO<sub>2</sub> pour les échantillons du PC pigmentés (échantillon sans entaille).

**Tableau A.7:** Valeurs de la résistance au choc Izod en fonction de la teneur de TiO<sub>2</sub> pour les échantillons du PC pigmentés (échantillon avec entaille moulée).

**Tableau A.8:** Valeurs de la résistance au choc  $a_k$  en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempé pour les échantillons du PC pigmentés (PC+3 % TiO<sub>2</sub>) (échantillon sans entaille).

**Tableau A.9:** Valeurs de la résistance au choc  $a_k$  en fonction de la température de trempé pour les échantillons du PC chargés (PC+3% TiO<sub>2</sub>). (échantillon avec entaille moulée).

**Tableau A.10 :** Valeurs de l'allongement à la rupture en fonction de la température de 1<sup>ère</sup> trempé du PC.

**Tableau A.11:** Valeurs de l'allongement à la rupture en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempé du PC

**Tableau A.12:** Valeurs de l'allongement à la rupture en fonction de la teneur de pigment TiO<sub>2</sub>.

**Tableau A.13:** Valeurs de l'allongement à la rupture en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempé (PC+3 % TiO<sub>2</sub>).

**Tableau A.14:** Valeurs de la résistance au choc Izod  $a_n$  (KJ/m<sup>2</sup>) en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempé du PS

**Tableau A.15:** Valeurs de la résistance au choc Izod  $a_k$  (KJ/m<sup>2</sup>) en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempé du PS.

**Tableau A.16:** Valeurs de la résistance au choc Izod  $a_n$  (KJ/m<sup>2</sup>) en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempé du PMMA

**Tableau A.17:** Valeurs de la résistance au choc Izod  $a_k$  (KJ/m<sup>2</sup>) en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempé du PMMA.

**Tableau A.18 :** Valeurs de la conductivité, de la diffusivité thermique et leurs écarts types. du PMMA, recuit et trempé à différentes températures de 2<sup>ème</sup> trempé

# INTRODUCTION

Les polymères en général et les verres organiques en particulier, sont d'une grande importance dans différents domaines d'applications. 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.

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 tel que le polystyrène (PS), le polyméthacrylate (PMMA) et le polycarbonate (PC). Ces derniers peuvent avoir deux comportements à la rupture distincts, fragile si le craquelure est le processus dominant et ductile si c'est la déformation par bandes de cisaillement qui apparaît. 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. Plusieurs auteurs [1-6] 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 améliorer leurs propriétés mécaniques. Les contraintes résiduelles limitent également la croissance des fissures à partir des défauts de surface. Un autre effet bénéfique est que ces contraintes résiduelles de compression peuvent retarder la photodégradation au voisinage de la surface et également retarder la diffusion des agents pénétrants.

Pour cela, la connaissance du mécanisme de formation des contraintes thermiques, leur dépendance en fonction de l'histoire thermique (1<sup>ère</sup> trempe, 2<sup>ème</sup> trempe), ainsi que leur effet sur les propriétés mécaniques, physiques et thermiques des polymères vitreux, sont des enjeux et des défis industriels importants.

Pour effectuer cette démarche, nous avons tout d'abord cherché à identifier à travers la littérature les facteurs susceptibles d'affecter les contraintes résiduelles lors du processus de refroidissement, ainsi que leurs méthodes de mesure et leurs effets sur les différentes propriétés dans le cas des polymères amorphes.

L'objectif de notre étude a donc consisté, en première partie, à la quantification des contraintes résiduelles en fonction de la température de la trempe, par la technique de la photoélasticimétrie en utilisant une caméra CCD (charge-coupled device) ou dispositif de transfert de charge. Parallèlement, un dispositif expérimental a été conçu pour tenter de suivre l'évolution du champ de contraintes de traction en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempe et de l'épaisseur. Cette étude expérimentale a été réalisée sur le PMMA. Les résultats montrent une déviation du comportement habituel et que le champ des contraintes résiduelles thermiques (traction) est maximal à une température de trempe modérée. C'est à la lumière de cette investigation que nous avons étudié l'effet de l'influence de la température de trempe sur les propriétés mécaniques et thermiques, de deux autres polymères amorphes, qui diffèrent par leur comportement à la rupture: le PS plutôt fragile et le PC plutôt ductile à température ambiante.

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. Enfin nous recherchons les conditions permettant, sous l'effet de la 1<sup>ère</sup> et de la 2<sup>ème</sup> trempe, l'introduction de changements morphologiques induisant des variations des propriétés mécaniques et thermiques des polymères. L'effet de l'addition d'un pigment a été également étudié dans le cas du PC. Pour ce même matériau, nous avons enfin corrélé les changements des propriétés mécaniques observés induits par le processus de la 2<sup>ème</sup> trempe aux relaxations moléculaires.

Ce mémoire 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 consacré à l'étude de l'effet des contraintes résiduelles sur les propriétés mécaniques et thermiques des polymères amorphes. Dans une troisième 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.

**Le deuxième chapitre** expose quelques rappels bibliographiques concernant les méthodes de mesure destructives et non destructives des contraintes résiduelles. La photoélasticimétrie, dont le principe repose sur une célérité anisotrope de la lumière dans un milieu biréfringent a été largement détaillée. Enfin, les avantages et les inconvénients entre les différentes méthodes ont été également abordés.

**Le troisième chapitre** porte sur l'élaboration et le traitement thermique des échantillons par les procédés de 1<sup>ère</sup> et 2<sup>ème</sup> trempe. Ce chapitre sera également consacré à la présentation des différentes techniques expérimentales utilisées accompagné d'un rappel du principe de fonctionnement de chacune d'elles ainsi que du protocole d'analyse mis en place.

Les résultats de l'effet de la 1<sup>ère</sup> trempe dans le cas du PC et de la 2<sup>ème</sup> trempe dans le cas du PC, du PS, du PC/TiO<sub>2</sub> et du PMMA sur les différentes propriétés sont présentes dans le **quatrième chapitre**. La 2<sup>ème</sup> trempe a été largement détaillée dans le cas du PC, car c'est le matériau le plus affecté par le processus de la trempe libre.

La discussion des résultats des différentes propriétés des trois matériaux en fonction de la 1<sup>ère</sup> et la 2<sup>ème</sup> trempe est présenté au **cinquième chapitre**. Nous analyserons en particulier les corrélations entre les propriétés mécaniques, thermiques et physiques et la température de trempe. Par contre la corrélation de ces propriétés avec les relaxations moléculaires a été seulement étudiée dans le cas du PC en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempe. Enfin l'origine de la dépendance de la résistance au choc à la température de 2<sup>ème</sup> trempe sera discuté. Dans cette partie, l'origine de la mobilité moléculaire du PC et l'évolution des différents modes de relaxations en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempe est largement

abordée. Les conclusions obtenues lors de l'analyse de ces relaxations en fonction de la température de la 2<sup>ème</sup> trempe, nous permettront d'interpréter l'amélioration des propriétés mécaniques.

Enfin, pour clore notre travail nous présentons une conclusion générale où nous soulignons les points essentiels dégagés par notre étude et dressons quelques perspectives qui pourraient servir de point de départ à d'autres sujets de recherche sur ce thème, notamment pour la mesure des contraintes résiduelles.

Les conclusions et les perspectives issues de ce travail sont finalement développés. L'ensemble des références est donné en fin de chaque chapitre.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] Guo X, Isayev AI. *Journal of Applied Polymer Science*, 75, 1404 (2000).
- [2] Shyu GD, Isayev AI, Li CT, *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, 41, 1850 (2003)
- [3] Hornberger LE, Fan G, DeVries KL. *Journal of Applied Physics*, 60(8), 2678 (1986).
- [4] Broutman LJ, Krishnakumar M. *Polymer Engineering and Science*, 6, 74 (1976).
- [5] Siegmann A, Narkis M, Rozenzweig N. *Polymer Engineering and Science*, 9(3), 223 (1979)
- [6] Hornberger L, DeVries KL. *Polymer Engineering and Science*, 27(19), 1473 (1987)

## **MECANISME DE FORMATION DES CONTRAINTES RESIDUELLES ET LEURS EFFETS SUR LES PROPRIETES DES POLYMERES AMORPHES**

Ce premier chapitre a pour but de présenter la définition des contraintes résiduelles et leurs différents types dans les polymères amorphes, ainsi que leurs avantages et inconvénients. Une grande partie de cette étude bibliographique est consacrée aux mécanismes de leurs formations et leurs effets sur les propriétés microscopiques et macroscopiques des polymères amorphes. Nous présenterons enfin, les différents types de relaxations moléculaires dans les polymères amorphes. La dépendance des propriétés mécaniques de ces relaxations moléculaires a été largement détaillée.



# ETUDE THEORIQUE

## I. Introduction aux contraintes résiduelles

### I.1. La notion de contrainte

Les contraintes correspondent aux efforts nécessaires au sein d'une pièce pour maintenir la continuité.

Les efforts à l'intérieur d'un milieu continu peuvent être représentés comme une densité surfacique de force de cohésion  $T$ , s'appliquant sur une surface élémentaire de normale  $n$ .  $T$  est appelée vecteur contrainte, il dépend du point considéré,  $M$ , du temps  $t$  et de la normale  $n$  associée à la surface élémentaire. Le tenseur des contraintes,  $\sigma$  est relié au vecteur contrainte par la relation (I.1). Les composantes de ce tenseur sont représentées schématiquement Figure I.1 dans un repère orthonormé. Sur chaque face, le vecteur contrainte se décompose en une contrainte normale et deux contraintes tangentielles appelées contraintes de cisaillement, ce tenseur est symétrique.

$$T(M, t, n) = \sigma (M, t) \cdot n \quad (I.1)$$

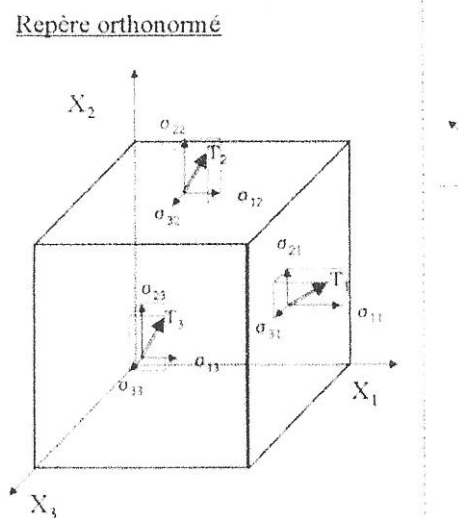
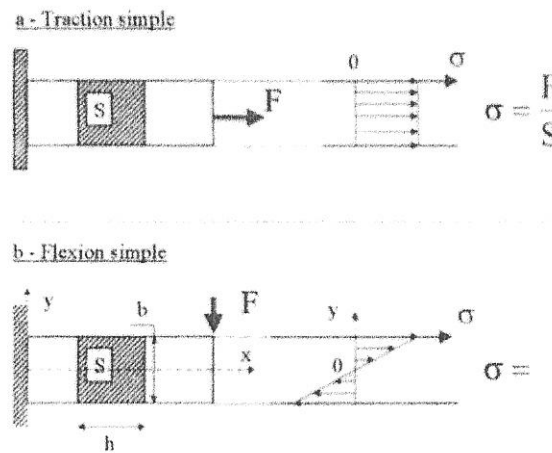


Figure I.1. Représentation des contraintes

Considérons dans un premier temps les contraintes dues à des efforts extérieurs. Deux exemples intuitifs sont représentés sur la figure I.2.

La traction simple induit un profil de contrainte homogène dans l'épaisseur.

Si la longueur de la barre est grande par rapport à ses dimensions transverses, la flexion simple induit un profil linéaire de contrainte. Dans cet exemple, la partie inférieure de la barre est en compression et la partie supérieure est en traction.



**Figure.I.2.** Exemples intuitifs de contraintes dues à un chargement extérieur.

### I.2 Définition des contraintes résiduelles:

Les termes de " contrainte interne " et " contrainte résiduelle " sont généralement les deux utilisés mais ne sont pas exactement équivalents; plutôt, ils sont applicables à des moments différents dans la vie du matériau. Une partie des contraintes internes ont été libérées ou se sont relaxées ; alors, les contraintes restantes sont appelées contraintes résiduelles. Dans ce sens le terme de "contrainte interne" est plus général [1].

Les contraintes résiduelles (C.R) sont des contraintes mécaniques internes qui existent en absence de forces externes, elles sont en équilibre sur toute la section transversale du matériau et contribuent à son énergie potentielle.

Les contraintes résiduelles peuvent provenir de contraintes thermiques, qui résultent d'un refroidissement rapide, non homogène, à partir de l'état fondu, de contraintes de

cisaillement qui se développent durant l'écoulement non isotherme du polymère à l'état fondu dans le moule ou bien de contraintes d'entropie qui résultent de l'orientation moléculaire non équilibrée des chaînes de polymère [2].

### **I.3 Origine et classement des contraintes résiduelles**

Les sources de contraintes internes dépendent à la fois des propriétés du matériau et des conditions de mise en oeuvre.

Les contraintes résiduelles sont désignées comme "micro" ou "macro" contraintes selon leur échelle relative par rapport à la taille du matériau [3].

#### ***I.3.1 Les micro-contraintes résiduelles:***

Ce sont des contraintes qui apparaissent chaque fois que des variations locales de dimension sont contraintes par le matériau.

Les sources possibles des micro-contraintes sont l'anisotropie locale élastique dans les matériaux polycristallins (les différences dans les constantes élastiques et les coefficients de dilatation thermique des phases constitutives dans un matériau polyphasique, la non homogénéité de cisaillement plastique à l'intérieur des phases et la déformation non uniforme entre les phases) [3].

#### ***I.3.2 Les macro-contraintes résiduelles:***

Ce sont des contraintes qui proviennent généralement des contraintes imposées durant la transformation (refroidissement non uniforme), ou écoulement plastique dans les procédés de transformation des matières plastiques [3].

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

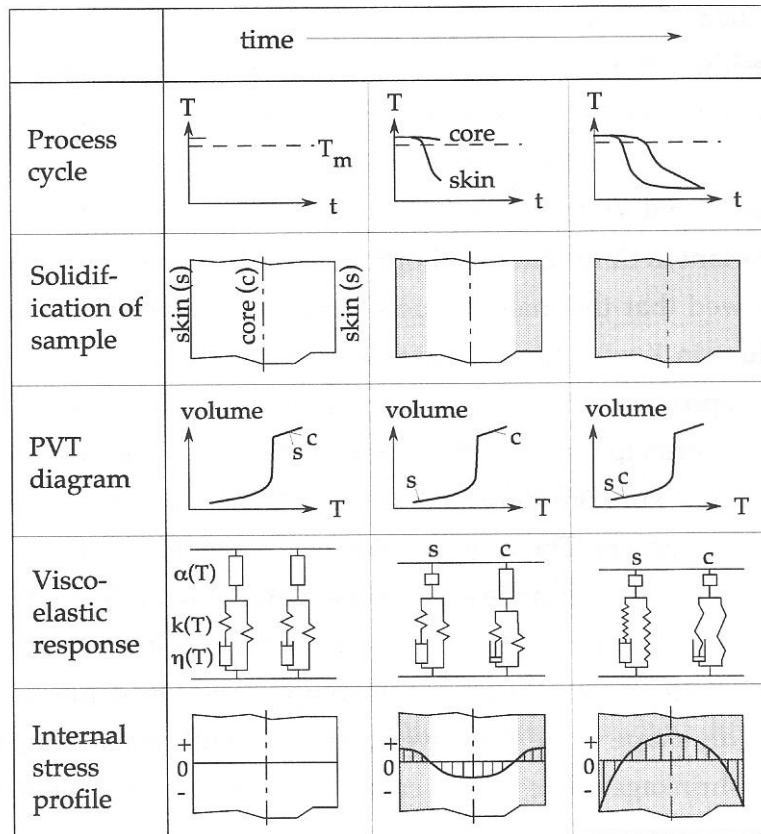
**Tableau I. 1** Origine et niveau des contraintes internes dans les polymères [4].

Source	Origine	Paramètre	Niveau
<b>Propriétés intrinsèques du matériau</b>			
Anisotropie	Expansion thermique	$dl/dT$	meso
Hétérogénéité	Expansion volumique	$dV / dT$	micro
<b>Conditions de mise en œuvre</b>			
Gradient thermique Peau-coeur	Volume change avec le temps	$dV / dT$	macro
Morphologie Peau-coeur	Changement du volume total	$(dV / dT)_{total}$	macro
<b>Conditions environnementales</b>			
Expansion thermique	Gradient de température	$dT/dz$	macro

### ***1.3.4 Propriétés thermiques***

Les contraintes résultant de la contraction linéaire et volumique durant le processus de refroidissement de l'état fondu jusqu'à température ambiante sont généralement appelés « contraintes thermiques » ; en fait, les contraintes résiduelles sont souvent très utilisées pour décrire seulement « les contraintes résiduelles thermiques »[5]. Le niveau des contraintes résiduelles générées dépend des propriétés élastiques et des coefficients d'expansion thermiques du matériau.

La fig.I.3 montre la réponse viscoélastique et thermomécanique du matériau durant le refroidissement à partir des températures de mise en œuvre [4].



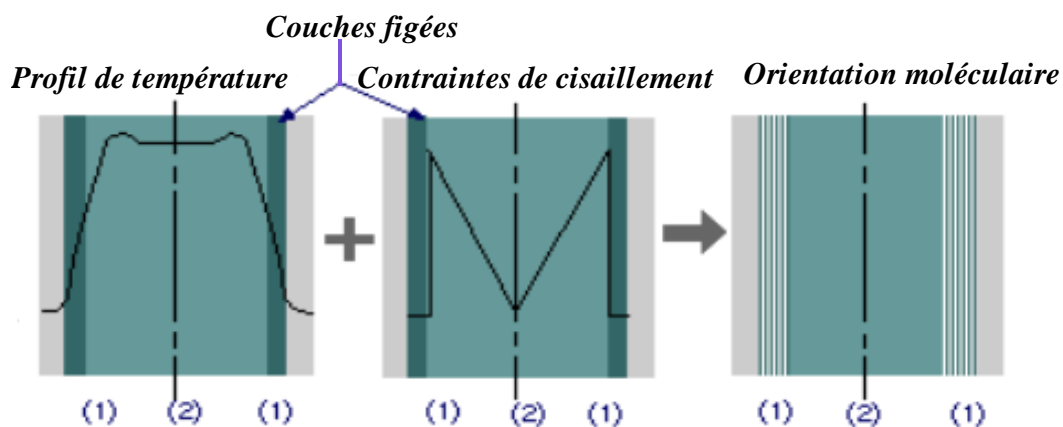
**Figure. I.3 :** Formation des contraintes thermiques (peau-cœur) en fonction du temps [4].

Le concept d'une "température libre-contrainte" est souvent utilisé pour définir la température pour laquelle les contraintes thermiques se développent. Originellement proposée par Pagano et Hahn [6], il est défini à partir des observations de la distorsion induite par chauffage d'une plaque de composites non symétriques comme la température à partir de laquelle la plaque devient complètement plate. Ce n'est pas un paramètre intrinsèque du matériau; il est, dans certaines mesures, relié aux températures de cristallisation dans le cas des polymères semi-cristallins ou bien à la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) dans le cas des polymères amorphes.

## I.4. Les différentes contraintes dans les polymères amorphes:

### I.4.1. Les contraintes 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. Ils existent même des modèles qui permettent de les calculer au moment où celles-ci seront figées [7]. En avant de la masse fondue, une extension du polymère se produit d'où l'apparition de contraintes dites d'extension. Par contre en arrière, il se produit un fluage, d'où l'apparition de contraintes dites de rupture [8]. 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 ensuite refroidie, ce qui laisse les contraintes se relaxer rapidement au cœur de l'article produit [8].



**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 [7].

La combinaison des contraintes de cisaillement et d'une vitesse de refroidissement élevée, entraîne un figeage d'une couche fortement orientée juste au-dessous de la surface de l'échantillon [8] (voir Fig.I.4).

#### ***1.4.2. Les contraintes thermiques (refroidissement):***

Lors du refroidissement d'une pièce moulée à partir de la matière à l'état fondu, par exemple dans un moule à injection, il se crée des tensions internes. Les zones périphériques étant déjà solidifiées, alors qu'à l'intérieur les contraintes liées au refroidissement ne sont pas encore achevées, des contraintes de traction se manifestent au sein de la pièce. De même des contraintes de compression apparaissent dans les couches extérieures ; le cas échéant, les tensions internes peuvent provoquer des cloques et des retassures [8].

Lorsqu'un échantillon mince est trempé librement (subit une trempe libre), le retrait de la couche de surface induit des contraintes de compression, la partie centrale restant encore chaude. La couche centrale franchit la transition vitreuse dans un état de contrainte de traction ou de compression dépendant de la température imposée (au-dessus ou au-dessous de  $T_g$ ).

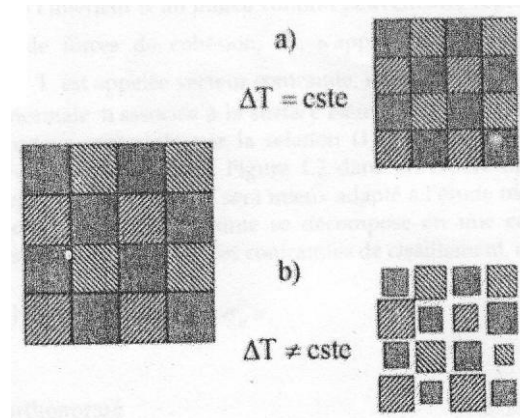
#### ***1.4.3 L'orientation macromoléculaire :***

L'orientation macromoléculaire liée à l'écoulement est la cause principale de ces contraintes. Elle constitue une énergie « emmagasinée » dans le matériau tant que celle-ci ne se relaxe pas. Dans ce cas les contraintes n'interviennent que lorsque l'on effectue un étuvage de la pièce. La relaxation de cette orientation peut alors donner lieu à des déformations très spectaculaires [10].

#### **1.5. Distribution et mécanisme de formation des contraintes résiduelles:**

Dans ce chapitre nous définissons de façon intuitive les mécanismes de formation des contraintes résiduelles rencontrés lors du processus de refroidissement. Dans les exemples que nous allons traiter ci après, la formation des contraintes résiduelles sera due uniquement à un gradient de température au sein de la pièce 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.5) [10].



**Figure I.5 :** Contraction lors du refroidissement [10].

- 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.

Par contre, dans le cas de la trempe thermique, la distribution des contraintes est aussi de forme parabolique avec une contrainte de traction maximale au centre de l'échantillon et une contrainte compressive maximale sur la surface avec une grandeur exactement le double de la contrainte de traction maximale (fig.I.6) [11].

Ces contraintes se forment par exemple durant le refroidissement libre de l'échantillon. Supposons afin de décrire simplement la formation des contraintes résiduelles que le polymère suit une loi de comportement liquide-solide élastique. Au dessus d'une température, dite température de solidification,  $T_s$ , le polymère se comporte



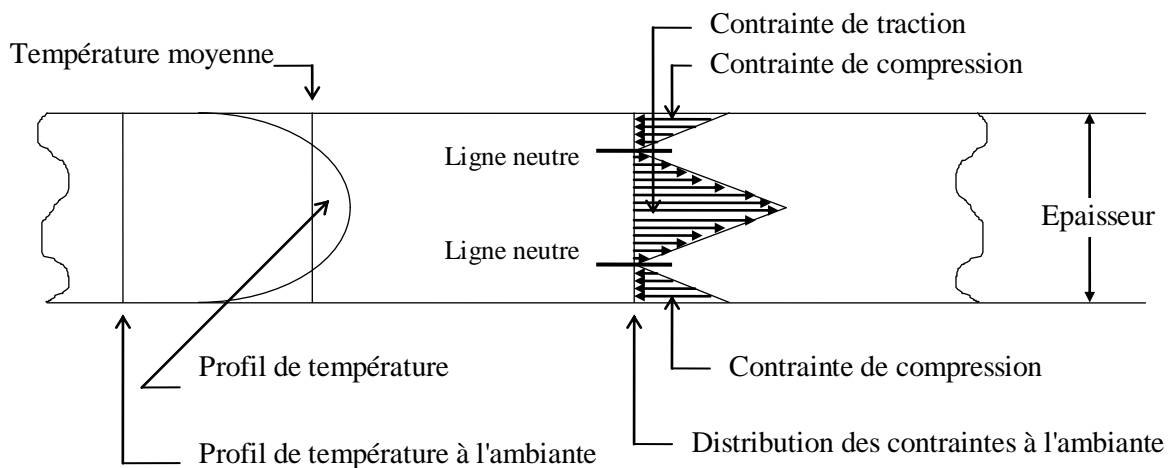
comme un liquide incompressible. En dessous, il se comporte comme un solide élastique, avec un module  $E$  et un coefficient de Poisson  $\nu$ , supposés indépendants de la température.

Les premières couches se solidifiant en surface sont libres d'effectuer leur retrait thermique, puisque les autres couches sont encore à l'état liquide. La déformation associée est égale à  $\alpha_T (T_s - T_f)$ , où  $\alpha_T$  est le coefficient de dilatation linéaire et  $T_f$ , la température finale [10].

Les couches à l'intérieur, qui vont se solidifier plus tard, seront soumises à la même déformation  $\alpha_T (T_s - T_f)$ , mais elles verront leur retrait bloqué par les couches extérieures (déjà solidifiées). Elles se retrouveront donc en traction, et mettront les couches extérieures en compression [10].

Ce type d'analyse conduit avec une discrétisation plus fine des couches, à un profil de contraintes de type parabolique, représenté dans la figure I.6.

Cas symétrique:



**Figure I.6 :** Distributions des contraintes thermiques à travers l'épaisseur d'un échantillon.

Janson et Col. [12] ont étudié le mécanisme de formation des contraintes résiduelles en trempe libre (extrusion) et en trempe forcée avec variation de la pression appliquée (moulage par injection). Ces auteurs ont montré que la nature de la force motrice dans le processus d'extrusion est d'origine thermique; cependant elle est dépendante de la pression dans le cas du moulage par injection.

La combinaison d'une distribution non homogène de température et d'une forte variation des propriétés mécaniques avec la température mène au développement des

contraintes thermiques; ceci a été observé initialement dans les verres inorganiques [13]. Nairn et Col. [14] ont étudié le mécanisme de formation des C.R pour trois familles de polymères. Ils ont conclu que le mécanisme de formation des contraintes résiduelles dépend du type de matrice polymère. Dans les époxydes, la formation des C.R se produit à partir de la température de cuisson., et dépend également du son processus lui-même. Dans le cas des polymères amorphes, la formation des C.R se produit à partir de la température de transition vitreuse. Par contre, le mécanisme de formation des C.R, dans le cas des polymères semi-cristallins peut être plus compliqué et dépend de l'existence de la cristallisation qui dépend a leurs tours des conditions de transformation. La formation des champs de contraintes le long de l'épaisseur de l'échantillon peut être expliquée comme suit [18]: Durant la trempe libre, la surface de l'échantillon se rétracte en premier et son retrait s'oppose à une certaine extension dans le centre porté à sa température initiale (température de traitement thermique). Le cœur est encore chaud, mais la surface est déjà refroidie en dessous de Tg. Le cœur est fortement capable de s'accommoder à la contraction de la surface froide par ce qu'il est encore chaud et se relaxe rapidement. A son tour la partie centrale tente de se contracter, mais sans succès car la contraction est empêchée par les tensions de bords.

Puisque l'échantillon en entier n'est pas exposé aux contraintes externes, la situation finale est donc l'existence des couches périphériques sous compression, équilibrées par des couches centrales sous tension. Cette variation systématique de la distribution des contraintes peut être expliquée par la distribution de l'orientation moléculaire induite par les contraintes thermiques [13].

## **I.6. Inconvénients et avantages des contraintes résiduelles:**

### ***I.6.1. 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 aussi la stabilité dimensionnelle du matériau, provoquant ainsi un retrait non uniforme [15]. 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 limitent quelque peu le succès global de procédés de transformation tels que le moulage par injection.

Le polycarbonate est largement utilisé dans le domaine des composants optiques tels que les disques optiques, utilisés comme moyens d'enregistrement de l'information. Le disque optique devrait être optiquement isotrope et transparent pour réduire les erreurs de lecture de l'information. Donc la présence de contraintes résiduelles qui sont générées par quelques facteurs tels que les contraintes thermiques, l'orientation moléculaire et la variation du volume près de la température de transition vitreuse peuvent engendrer des problèmes considérables tels que des erreurs de lecture de l'information enregistrée [16].

### ***I.6.2. 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 [17]. Ces contraintes compressives inhibent la formation des défauts et des rainures et diminuent la sensibilité à la fissuration [18].

Le comportement des matériaux à long terme est aussi amélioré en présence de contraintes résiduelles. En effet, Devries et Col. [19] ont 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 [19]. Un autre effet bénéfique a été rapporté par Kwok et Col. [11], ces contraintes résiduelles de compression peuvent retarder la photodégradation de l'échantillon. Elles peuvent également retarder la diffusion des agents pénétrants.

Le PC est utilisé pour réaliser des verres organiques en lunetterie, mais ils se rayent plus facilement que la matière minérale. La trempe thermique semble être très efficace, pour assurer une couche anti-rayures plus épaisse donc plus résistante.

### **I.7. 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 ( $T_g + 10^\circ\text{C}$ ).

## **I.8. Traitement thermique des polymères amorphes:**

Les traitements thermiques induisent des variations importantes des propriétés mécaniques. Les résultats obtenus par les différentes études ont conclu que la contrainte à la limite élastique est le facteur le plus affecté par le traitement thermique [20]. Ces traitements thermiques sont classés en deux catégories principales:

- La trempe ;
- Le recuit.

### ***I.8.1 Le recuit et son effet:***

Le recuit consiste en un refroidissement graduel du matériau. C'est un traitement thermique employé pour relaxer les contraintes résiduelles qui se sont formées lors du refroidissement. Le recuit s'effectue par chauffage du polymère suivi par un refroidissement graduel jusqu'à la température ambiante, ceci donne au matériau l'occasion de se relaxer et d'atteindre un état proche de l'équilibre.

#### *Effet du recuit:*

Les effets du recuit sont équivalents à ceux d'un vieillissement physique accéléré. Selon Steer [21], la seule distinction entre les deux processus réside dans la différence d'évaluation des propriétés physiques observées. Mais selon J.C. Bauwens [22], les deux processus sont souvent confondus et chacun a sa propre cinétique. Par ailleurs, le recuit provoque l'augmentation de la contrainte au seuil d'écoulement ( $\sigma_s$ ) qui devient plus importante si le temps de recuit est long et si la température est proche de  $T_g$  [21]. Il a également été constaté une diminution de l'énergie de fracture de l'allongement à la rupture ( $E_r$ ) et l'augmentation du module d'élasticité ( $E$ ) [23]. Le recuit provoque le passage à un mécanisme de rupture fragile (transition ductile-fragile) [23,27].

Saffel & Windle [24] ont conclu que les contraintes thermiques peuvent se relaxer considérablement par recuit. Par contre, les contraintes d'écoulement restent inchangées. Dans le cas du PC, Akay et col.[25], ont montré que le recuit à une température inférieure à  $T_g$  élimine la plupart des contraintes résiduelles formées durant le processus de moulage, tandis que le recuit au-dessus de  $T_g$  élimine à la fois les contraintes résiduelles et l'orientation moléculaire.

### ***1.8.2. La trempe et son effet***

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

#### ***Effet de la trempe:***

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. Il s'en suit le développement de certaines contraintes résiduelles dont l'amplitude varie systématiquement avec les conditions de trempe, participant au changement de certaines propriétés morphologiques et mécaniques [26].

En général, la suppression des fissures par les contraintes résiduelles compressives peut être accomplie par le procédé de la trempe. Elle provoque le passage à un mécanisme de rupture ductile (transition fragile-ductile) [27].

## **II. Influence des contraintes résiduelles sur les propriétés des polymères amorphes**

### **II.1 Effet du traitement thermique sur les contraintes résiduelles :**

Dans le cas de la Trempe à partir de l'état fondu, Mengses *et col.* [27] et Wubken [28] n'ont pas trouvé de dépendance marquée entre les C.R. et la température de transformation ; ils ont conclu qu'il n'y a pas d'effet des contraintes sur les couches internes, mais qu'il y a tout simplement un petit effet sur les couches périphériques. Cette constatation a été également rapportée par Seigmann *et col.* [29], qui ont observé de faibles C.R. de traction, dans les couches qui sont faiblement affectées par la température de transformation. Par ailleurs, les C.R. compressives à la surface des plaques diminuent

remarquablement avec l'augmentation de la température de transformation et ces contraintes atteignent des niveaux faibles. L'effet des paramètres de transformation du moulage par injection sur les C.R. a été étudié par Fitt [30], il a montré que les C.R. de surface diminuent lorsque la température de transformation et la température du moule augmentent. Il a supposé que les températures élevées de transformation augmentent la température de cœur; ces températures exercent à leur tour un effet de recuit sur les couches externes. Cet effet de recuit serait prolongé en augmentant la température, ce qui permet donc une relaxation de contrainte. Isayev *et col.* [31] ont prédit une faible sensibilité de niveau de C.R à une température élevée du moule. D'autres auteurs [32] ont montré une diminution importante des contraintes compressives et de traction lorsque la température du moule augmente. Evidemment, le processus de la trempe libre peut également être plus efficace pour la génération des contraintes résiduelles. En effet, Kwok *et col.* [11] ont montré que des contraintes résiduelles importantes peuvent être générées dans des éprouvettes moulées par injection, en les éjectant prématurément puis en complétant le processus de refroidissement par une trempe dans l'eau glacée ou dans l'azote liquide.

## **II.2 Effet de la température du traitement thermique sur les propriétés macroscopiques**

### **Trempe à partir de l'état viscoélastique ( $T_g + 10^\circ\text{C}$ )**

Le traitement thermique peut avoir des effets importants sur certaines propriétés, à savoir:

la résistance au choc Izod ;le temps de fatigue ;la dureté ; la température de fléchissement sous charge ; les contraintes résiduelles compressives et de tractions.

#### **II.2 .1 Effet sur la T.F.C:**

Une corrélation entre l'état des contraintes résiduelles et les propriétés thermiques a montré que la température de fléchissement sous charge, pour les différents polymères amorphes diminue lorsque la valeur des contraintes résiduelles augmente. Il a été pensé que les contraintes résiduelles de traction dans le cœur de l'échantillon peuvent causer la diminution de la T.F.C [18].

Par ailleurs, les études qui ont été menées par Akay *et col.* [25] montrent qu'il y a une corrélation entre la température de fléchissement sous charge et le volume libre. Siegman *et col.* [3] ont spécules que la diminution de la TFC est aussi due à l'augmentation du volume libre

### ***II.2.2. Effet sur la résistance au choc:***

L'effet des contraintes résiduelles sur les propriétés des matériaux a été discuté par différents auteurs. Broutman *et col.* [33], 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 100J/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 160J/m, et cela en subissant le même traitement thermique que précédemment.

Broutman *et col.* [33] ont étudié l'effet des contraintes résiduelles sur certaines propriétés du PC, PVC, ABS et PMMA, qu'ils avaient trempé à une 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 [34].

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) [21].

- 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.* [19] 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 80J/m, que les échantillons trempés dans la glace absorbent une énergie de 520 J/m, et enfin que ceux trempés dans l'azote liquide absorbent une énergie de 1180 J/m.

### ***II.2.3. Effet sur la fatigue et la dureté :***

La performance mécanique des matériaux peut être détériorée lorsqu'il y a présence de sites de concentration de contraintes. Celles-ci influencent particulièrement la durée de vie en fatigue de ces matériaux [35].

L'effet du processus de la trempe sur la durée de la fatigue a été exploré d'avantage dans les études de la croissance de la fissure à la fatigue. Donc, le traitement thermique est un moyen simple mais efficace permettant d'accroître la durée de vie en fatigue du PC. Le procédé de trempe le plus sévère produit des contraintes résiduelles plus élevées et une résistance à la rupture en fatigue plus grande [36].

Dans ces conditions, la durée moyenne de la fatigue des échantillons trempés dans la glace est six fois plus grande que pour des échantillons non traités, et 10 fois plus grande pour une trempe des échantillons dans l'azote liquide [36].

Durant le processus de trempe, il a été remarqué que la dureté du PS diminue en fonction de la vitesse de refroidissement, les échantillons non traités ayant une dureté Rockwell M initiale 82. Ainsi, des échantillons trempés dans l'eau glacée possèdent une dureté diminuée à 72 et pour des échantillons trempés rapidement dans l'azote liquide, on atteint une valeur de 70 [37].

### ***II.2.4 Effet sur les contraintes résiduelles compressives et de tractions***

Plusieurs auteurs, ont utilisé différentes techniques et matériaux; leurs conclusions sont résumées dans les tableaux suivants (I.2) et (I.3).



**Tableau I.2 :** Observations de certains auteurs de l'effet de la température de traitement thermique initiale ( $T_i$ ) et finale ( $T_f$ ) sur les contraintes résiduelles compressives ( $\sigma_c$ ) et de tractions ( $\sigma_t$ ).

Auteurs	Référence	Technique Appliquée	Matériau	Forme des échantillons	Observations
ISAYEV & CROUTHAMEL	[38]	Enlèvement de couches	PMMA PS	Feuillets	$\sigma_c$ décroît et $\sigma_t$ augmente (légèrement dans les deux cas) avec l'augmentation de $T_i$ quand $T_f$ est constante. Les deux contraintes augmentent si $T_f$ diminue et $T_i$ est gardée constante
MANESCHY & COL	[39]	Enlèvement de couches	Résine EPOXY	Feuillets	$\sigma_c$ et $\sigma_t$ augmentent quand $T_i$ augmente et $T_f$ reste constante
SIEGMANN & COL	[18]	Enlèvement de couches	PMMA	Feuillets	$\sigma_c$ augmente tandis que $\sigma_t$ diminue lors de l'augmentation de $T_i$ en gardant $T_f$ constante
MITTAL & KHAN	[40]	photoélasticité	PMMA	Tubulaire	$\sigma_c$ et $\sigma_t$ augmentent si $T_i$ augmente quand $T_f$ est constante ou $T_f$ diminue quand $T_i$ est constante .
SIEGMANN & COL	[3]	Enlèvement de couches	PPO	Feuillets	$\sigma_c$ diminue quand $T_i$ augmente et $T_f$ est constante . $\sigma_c$ augmente avec l'augmentation de la différence de température ( $T_i - T_f$ ) quand $T_i$ est constante

### II.2.5 Effet de l'épaisseur sur les contraintes résiduelles compressives et de tractions

**Tableau I.3 :** Observations de certains auteurs de l'effet de l'épaisseur sur les contraintes résiduelles compressives ( $\sigma_c$ ) et de tractions ( $\sigma_t$ ).

Auteurs	Références	Technique appliquée	Matériau	Forme des échantillons	Observations
ISAYEV & CROUTHAMEL	[38]	Enlèvement de couches	PMMA	Feuillets	$\sigma_c$ change très légèrement tandis que $\sigma_t$ augmente quand l'épaisseur des échantillons augmente.
LEE & COL	[41]	Mesure de la biréfringence	PMMA	Feuillets	l'épaisseur a un certain effet (sans détails)
MILLS	[42]	Mesure de la biréfringence	PS	Feuillets	$\sigma_c$ reste presque constante tandis que $\sigma_t$ augmente quand l'épaisseur des échantillons augmente
SAFFEL & WINDLE	[24]	Mesure de la biréfringence	PMMA	Feuillets	$\sigma_c$ augmente légèrement alors que $\sigma_t$ augmente quand l'épaisseur des échantillons augmente
SO & BROUTMAN	[34]	Enlèvement de couches	PC PMMA	Feuillets	$\sigma_c$ et $\sigma_t$ diminuent si l'épaisseur des échantillons augmente
MITTAL & KHAN	[40]	Photoélasticité	PMMA	Tubulaire	$\sigma_c$ ne montre qu'une légère augmentation tandis que $\sigma_t$ augmente plus distinctement si l'épaisseur des échantillons augmente

## **II.3 Effet du traitement thermique sur les propriétés microscopiques et la morphologie**

### ***II.3.1 Effet sur la température de transition vitreuse***

L'effet du traitement thermique sur la morphologie des échantillons en PS traités et non traités ont été étudiés par analyse enthalpique différentielle (AED). La température de transition vitreuse des échantillons non traités a été définie au point d'inflexion de la courbe donnant la variation de la capacité calorifique en fonction de la température.

La température de transition vitreuse du PS qui a été chauffé à 115°C pendant 1heure, et ensuite trempé dans l'eau glacée est égale à 99°C. Par contre dans l'azote liquide, elle est égale à 100°C alors que la température de transition vitreuse est considérée comme un indicateur de l'équilibre thermique des polymères amorphes et du volume libre dans le matériau [43]. Il apparaît ainsi que la trempe thermique modifie légèrement le volume libre à l'intérieur des échantillons traités.

Plus la température de transition vitreuse du matériau est basse, plus le matériau est instable thermodynamiquement et par conséquent, plus le volume libre est disponible à l'intérieur du matériau pour favoriser la mobilité moléculaire [36].

### ***II.3.2 Effet sur la morphologie***

Le processus de la trempe exerce aussi des effets importants sur le mode de fracture des polymères amorphes. Dans le cas du PC, il a été trouvé que les échantillons non traités sont typiquement lisses et vitreux. Par contre, les échantillons trempés sont rugueux et exhibent une texture emplumée (garni de plume). Dans le cas du PS, les échantillons non traités sont aussi lisses et uniformes comme ceux du PC non traité. Les échantillons trempés ont une structure rugueuse dont la grosseur augmente avec la sévérité de la trempe [37].

### ***II.4. Autres facteurs affectant les contraintes résiduelles***

Le gradient de température durant le refroidissement est un facteur de contrôle de l'état final des contraintes résiduelles. En effet, plus la température de trempe est basse, plus les gradients de température sont sévères, et plus les contraintes résiduelles sont grandes.

La variation de la diffusivité thermique affecte aussi les contraintes résiduelles. Kubat et Col. [44] ont étudié cet effet par l'ajout de faibles quantités de charges minérales. Ceci a abouti à une réduction substantielle du niveau des contraintes résiduelles et aussi à une amélioration d'autres propriétés comme le retrait thermique, la dureté, et la contrainte à la rupture.

L'histoire thermique joue un rôle important dans le développement des contraintes résiduelles, et les niveaux des contraintes résiduelles augmentent avec l'accroissement des gradients thermiques à travers l'épaisseur du matériau. Cependant, n'importe quel facteur qui augmente le gradient thermique peut accroître les contraintes résiduelles. En effet, les conditions de transformation, *i.e* ; les gradients de vitesses de refroidissement, et les gradients de température, sont des facteurs de grande importance. Les autres facteurs qui affectent la contrainte résiduelle finale des articles moulés par injection sont les propriétés thermophysiques telles que le coefficient de dilatation thermique, la conductivité thermique, la capacité calorifique et la densité du matériau qui sont fonction de la température [49]. Cette dernière peut exercer un effet très important car elle détermine le volume libre dans le matériau. Des changements importants de densité ont été rapportés après traitement thermique dans le cas du PS et du PC [45-46].

### ***II.5. Effet de l'incorporation des charges sur les propriétés mécaniques:***

L'incorporation de faibles quantités de charges dans les thermoplastiques peut souvent mener à une augmentation du module d'élasticité et généralement une amélioration dans les propriétés mécaniques. Cependant, l'augmentation de la teneur en charges peut mener à une perte significative de la résistance au choc et d'autres propriétés mécaniques [47].

Le PC vierge possède un volume libre important à température ambiante, ce qui explique sa résistance au choc élevée. L'incorporation des pigments a un effet important sur les propriétés mécaniques du PC même à des faibles teneurs. La perte importante de la résistance au choc représente un inconvénient majeur dans les applications du PC pigmenté. Vollenberg et Col. [48] ont montré que la densification du PC peut mener à l'augmentation du module de Young et par conséquent à la réduction de la résistance à la fracture.

Etant donné que la résistance au choc est étroitement liée à l'habilité de mouvement des segments de chaîne du polymère. Ceux-ci sont responsables de la dissipation de l'énergie lors de la propagation de la fissure [49]. Donc, n'importe quel processus de densification qui cause une réduction du volume libre, peut diminuer le mouvement des segments et les propriétés mécaniques associées.

Blackwood et Col. [47] ont montré que l'incorporation de charges dans le matériau mène à une densification du PC autour des particules de la charge. Ce processus peut être extrêmement localisé et entraîne un changement significatif dans la densité du matériau. Il a été démontré par les mêmes auteurs que le mécanisme de fracture dans le PC chargé avec le dioxyde de titane présente un changement expliqué par le fait qu'il y ait production de surfaces de densification assez larges du polymère autour des particules de pigment.

La présence de ce matériau inorganique peut affecter les propriétés de la matrice du polymère, car l'activité de sa surface est très élevée. Généralement, des agents de couplage à base de silanes sont utilisés pour améliorer l'adhésion entre le polymère et les particules de la charge.

Des études récentes sur les propriétés mécaniques et le comportement de la dispersion de matériaux composites (PC/TiO<sub>2</sub>) mélangé avec du TiO<sub>2</sub> traité avec un agent de couplage, ont montré que la résistance au choc Izod de ce composite est plus élevée que celui du composé qui contient du TiO<sub>2</sub> non traité. Les résultats montrent que la résistance à la traction et la résistance au choc Izod ne dépassent pas la valeur du matériau pur, lorsque le composite contient du dioxyde de titane traité [50].

### ***II.6 Paramètres affectant la ductilité des polymères amorphes:***

Dans les polymères amorphes, la ductilité dépend de la fraction de volume libre et du processus de relaxation moléculaire :

#### ***II.6.1 Volume libre***

##### **a. Définition**

Le concept de volume libre a été introduit à la suite des travaux d'Eyring [51] qui ont établi que les mouvements moléculaires d'un liquide ont lieu lorsqu'une molécule échange sa place avec un trou (ou lacune).

L'équation de Fox et Flory qui définit le volume libre est la suivante :

$$V_f = K + (\alpha_c - \alpha_v)T_g \quad (I.2)$$

ou  $V_f$  est le volume libre,

$K$  est le volume libre au zéro absolu,

$\alpha_v$  est le coefficient d'expansion volumique à l'état vitreux,

$\alpha_c$  est le coefficient d'expansion volumique à l'état caoutchoutique,

et  $T_g$  est la température de transition vitreuse.

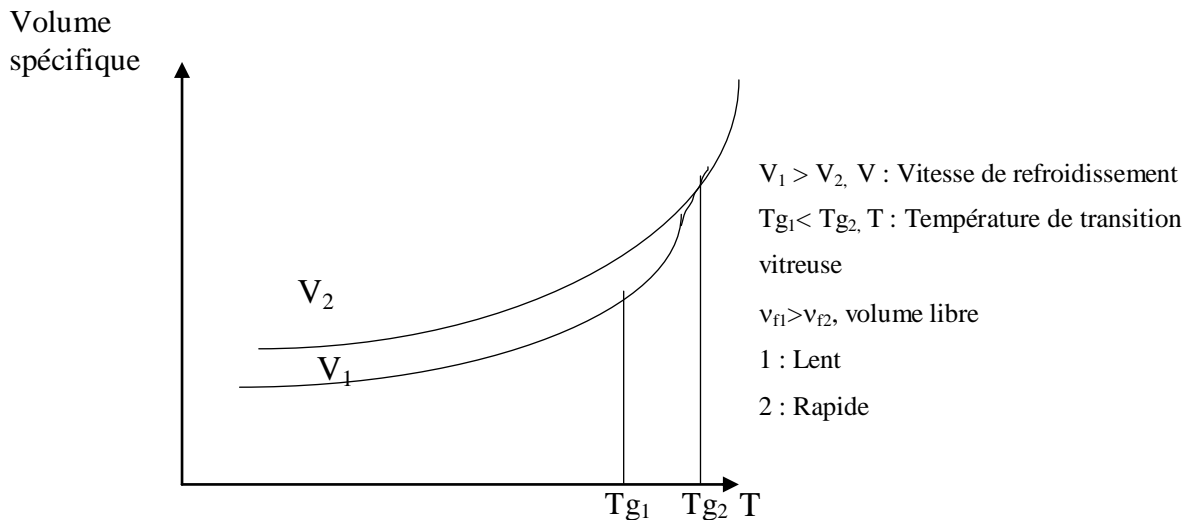
Simha et Boyer [52] utilise la même formule, sans tenir compte du premier terme sous la forme :

$$V_f = (\alpha_c - \alpha_v)T_g \quad (I.3)$$

Matsuoka et Ishida [53] ont calculé le rapport  $\frac{T_\beta}{T_\alpha}=0.36$  dans le cas du PC, comparé à 0.70 pour la plupart des polymères. On appelle ici  $T_\alpha$ , et  $T_\beta$ , les températures des transitions  $\alpha$  et  $\beta$  respectivement.

Cependant, Boyer [54], relie la ductilité élevée du PC à la fraction du volume libre large (*i.e*  $f$  à  $T_g$ ) qu'il a estimé à 0.16 comparé à 0.11 pour la plupart des polymères.

L'effet de la vitesse de refroidissement sur la température de transition vitreuse et le volume libre est représenté dans la figure suivante :



**Figure I.7 :** Variation du volume spécifique ou de l'enthalpie en fonction de la température. Le profil de cette courbe dépend de la vitesse de refroidissement et de l'histoire thermique du polymère [55].

Boyer [56] a rapporté que les propriétés physiques des polymères peuvent considérablement changer, car le volume libre à l'état vitreux peut être contrôlé par l'histoire thermique.

Les contraintes résiduelles peuvent aussi affecter différemment le volume libre. Les contraintes résiduelles compressives à la surface tendent à diminuer le taux de volume libre. Par contre, elles tendent à l'augmenter à l'intérieur de la structure par compactage des molécules [57]. Dans certains travaux, il a également été rapporté que le volume libre diminue lorsque les molécules sont orientées [58].

En général, les polymères amorphes sont des matériaux homogènes et isotropes. Dans ce cas, **les contraintes internes** sont en fait totalement attribuées aux fluctuations volumiques, associées à la cinétique de la transition vitreuse qui mène à une relaxation viscoélastique incomplète durant la solidification [59].

### ***II.6.2 Relaxation structurale***

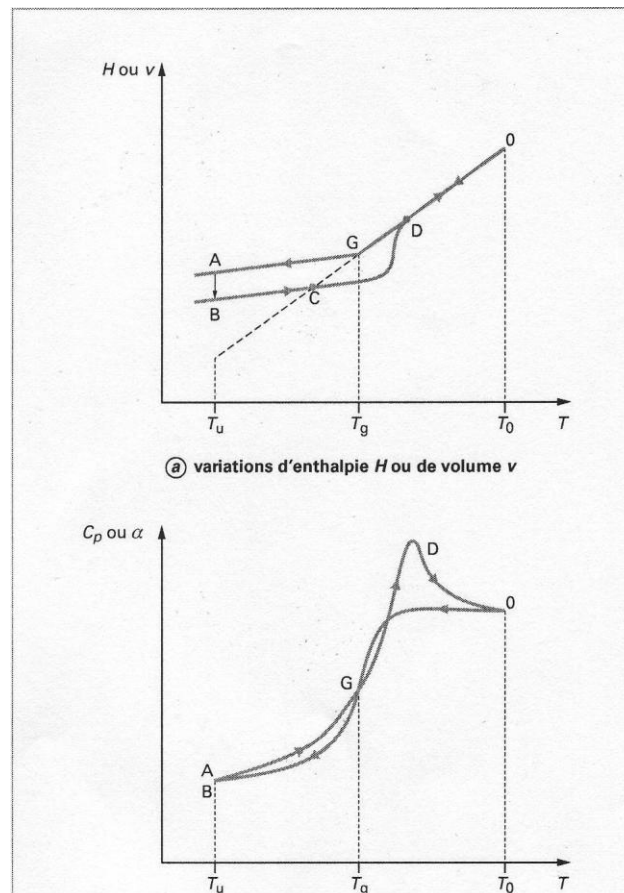
- Le matériau solide correspond à une configuration d'équilibre métastable qui dépend de l'histoire thermique (voir figure I.7) .
- On définit  $T_g$  par convention comme la température à laquelle le polymère, après refroidissement, retrouve son équilibre thermodynamique au bout de 1000 secondes [60].
- Après refroidissement à  $T < T_g$ , le matériau est dans un état hors équilibre; sa structure évolue lentement et spontanément vers son état d'équilibre. C'est cette évolution que l'on appelle ***relaxation structurale du polymère*** ou encore ***vieillessement physique***. Elle peut être décrite à l'échelle moléculaire, comme la transformation progressive des conformations les moins stables en conformation les plus stables. Ce dernier phénomène a été découvert par Kovacs [61] et popularisé par Struik [62] à la fin des années 70. D'après Struik [62], les polymères ne sont ductiles que dans l'intervalle de température où ils sont le siège de relaxations structurales.

### **II.6.3 Notions de vieillissement physique**

Le vieillissement physique correspond alors à la relaxation structurale des chaînes macromoléculaires qui tendent vers un état thermodynamiquement plus stable en réduisant

volume, enthalpie et entropie. On peut donc « voir » le vieillissement physique comme une « densification », un tassement des chaînes, qui n'affecte que la 3<sup>ème</sup> ou la 4<sup>ème</sup> décimale de la densité [63].

Les phénomènes accompagnant le passage de la transition vitreuse peuvent être illustrés par l'enregistrement des variations thermiques du volume  $V$  et de l'enthalpie  $H$  et de leurs dérivées, le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  et la capacité calorifique  $C_p$ , présentes sur la figure I.8, dans le cas d'un cycle thermique comportant une diminution programmée de température de  $T_0$  à  $T_u$ , un séjour isotherme à  $T_u$  et une augmentation programmée de température de  $T_u$  à  $T_0$ .



**Figure I.8 :** Cycle comportant : une diminution programmée de température de  $T_0$  à  $T_u$ , un séjour isotherme à  $T_u$  et une augmentation programmée de température de  $T_u$  à  $T_0$  [63].



Sur cette figure, on constate que lors d'un refroidissement au dessus de  $T_g$ , le volume et l'enthalpie diminuent linéairement avec la température, la pente est proportionnelle au coefficient de dilatation thermique volumique  $\alpha_v$  et au  $C_p$ . Sous la  $T_g$  le volume et l'enthalpie diminuent toujours linéairement, mais moins rapidement [63].

La température de transition vitreuse correspond alors à l'intersection des deux droites sur la variation du volume et de l'enthalpie, ou au milieu de la sigmoïde sur la variation de  $\alpha_v$  ou  $C_p$ .

Si on reste un certain temps à la température  $T_u < T_g$ , le vieillissement par relaxation structurale va entraîner une diminution de volume et d'enthalpie (A  $\longrightarrow$  B). Lorsque l'échantillon est réchauffé on s'attend à ce que l'échantillon revienne à l'état liquide caoutchoutique au point C. Or, étant donné que sa mobilité moléculaire a été restreinte par le vieillissement physique, il va dépasser le point d'équilibre et y retourner au point D quand il disposera de suffisamment d'énergie thermique. Sur la variation de  $\alpha$  ou  $C_p$  avec la température le phénomène se traduit par l'apparition d'un pic endothermique qui se superpose au saut habituellement observé à la  $T_g$ . L'amplitude de ce pic augmente avec la durée de vieillissement à une même température ou avec la température de vieillissement pour une même durée de vieillissement [64].

## ***II.7 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  $\beta$  le premier pic en-dessous du pic de transition vitreuse ( $\alpha$ ).

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.

### ***II.7.1 Relaxation $\alpha$***

La relaxation principale ou relaxation ( $\alpha$ ) est la conséquence mécanique de la transition vitreuse. Elle concerne des mouvements généralisés et à longue distance des chaînes.

### ***II.7.2 Les transitions secondaires (sous-vitreuses), $\beta$ et $\gamma$ :***

La relaxation  $\beta$  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 ou de 3 ou plus atomes de carbone et /ou d'oxygène des groupements latéraux de la chaîne [65]. Elle correspond à des mouvements localisés de quelques unités constitutives des chaînes principales qui basculent localement entre des positions voisines.

Au dessous de la transition  $\alpha$ , 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) [66].

**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 [65].

**Mouvements simples :** Il s'agit principalement des mouvements des chaînes pendant, la rotation du méthyle du PMMA, les oscillations du groupe benzène dans le polystyrène etc. [65].

Cependant, Goldstein [53] a prédit sur des données théoriques que chaque  $T_g$  devrait avoir un processus de relaxation  $T_\beta < T_g$ . La relation empirique de Matsuoka et Ishida [71] donnée ci dessous, permet d'évaluer la relaxation  $\beta$  :

$$T_\beta (100\text{Hz}) = (T < T_g)(100\text{Hz}) \sim 0.75 T_g (100\text{Hz})$$

Cette relation est valable pour de nombreux polymères amorphes et semi-cristallins. La relaxation  $\beta$  a été considérée comme un précurseur à la relaxation ( $\alpha$ ), car cette relaxation se produit dans des poches isolées de volume libre et que ces poches s'unissent à  $T_g$ .

**II.7.3 La relaxation  $\gamma$ :** Elle est souvent associée à des rotations de groupements atomiques latéraux ; elle a lieu à très basse température.

### **II.7.4 Relaxations de quelques polymères**

Les relaxations des polymères amorphes ont fait l'objet de nombreux travaux, car les pics de relaxation sont de précieuses traces qui permettent d'expliquer en partie le comportement de polymères et certains d'entre eux dépendent de l'histoire thermique. On note que dans ce rappel bibliographique, nous avons attribué les symboles des pics de relaxations notamment pour le PC, suivant la nomenclature la plus largement utilisée dans la littérature.

#### **II.7.4.1 Relaxations moléculaires dans le Polystyrène**

Au début, le PS, a été considéré comme l'exemple de matériau qui possède une seule transition ( $\alpha$ ). Par la suite d'autres relaxations ont été détectées. Ces transitions peuvent être attribués à (1) des mouvements du groupe phényle ; (2) des groupes terminaux ; (3) à des défauts et imperfections à l'état vitreux dûs à certains facteurs tels que les changements de configurations isotactique et syndiotactique dans les molécules du polymères et le changement de la structure tête à tête à tête à queue ; et (4) du branchement. Les différentes relaxations détectées sont données dans le tableau I.4 par ordre décroissant de température [66].

**Tableau I.4 :** Différentes relaxations détectées dans le Polystyrène atactique.

<b>Température (°C)</b>	<b>Résistance de la relaxation</b>	<b>Désignation</b>	<b>Références</b>
160	Faible	$T_{1-1}$	Boyer [67]
100	Très forte	$T_g$	Schmieder and Wolf [68]
25-60	Faible	$T_\beta$	Schmieder and Wolf [68] Illers [69]
-140	Très faible	Aucune	Schmieder and Wolf [68] Illers [69]
-228	Très faible	Aucune	Sinnott [70] Boyer [71]

Les énergies d'activation et les températures des relaxations sont résumées dans le Tableau I.5.

**Tableau I.5 :** *Energies d'activation et températures correspondantes des différentes transitions dans le PS [72].*

Type de transition	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$
Energie d'activation (Kcal.mol <sup>-1</sup> )	90	35	10	2-3
Température (°C)	100	40	-123	-223

#### II.7.4.2 Relaxations moléculaires dans le PMMA

Les propriétés dynamiques du PMA mesurées à 1 Hz montrent deux pics sur le facteur de perte, le premier à environ 40°C dû à la relaxation secondaire et le deuxième qui se produit à environ 125°C et qui correspond à la transition principale  $\alpha$  (transition vitreuse). La transition secondaire  $\beta$  occupe une gamme de température qui varie de 0°C à 100°C. Il n'y a pas une chute remarquée du module de conservation dans cette gamme de transition [66]. L'énergie d'activation de la transition secondaire ( $\beta$ ) est de 21 kcal/mole et celle de la transition primaire ( $\alpha$ ) est égale à 100 kcal/mole. Le mécanisme de la relaxation  $\beta$  reste encore discuté [66]. En accord avec Heijboer [73], la transition  $\beta$  est attribuée au mouvement du groupe ester.

Cependant d'autres études résumées dans le tableau I.6 montrent que des relaxations multiples peuvent avoir lieu dans le PMMA.

**Tableau I.6 :** *Relaxations multiples détectées par expansion thermique dans le PMMA.*

T $_{\delta}$ (°C)	T $_{\gamma}$ (°C)	T $_{\beta}$ (°C)	T $_{\beta}$ (°C)	T $_{\alpha}$ (°C)	Références
-60	-	7	62	103	Heydeman et col.[74 ]
-140	-	-30	15	105	Martin et col. [75]
-180	-130	-50	15	103	Haldon et col. [ 76]
-160	-75	0	51	111	Wolf et col. [77]

#### II.7.4.3 Relaxations moléculaires dans le polycarbonate

Sacher [78] 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 Pearl Lee-Sullivan *et col.*[79] ont confirmé ces relaxations en utilisant un analyseur dynamomécanique de haute sensibilité et une faible fréquence (0.1 Hz) .

### ***La relaxation $\alpha$***

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 [79]. L'énergie d'activation apparente de cette transition principale est de 115 kcal.mole<sup>-1</sup>[80]. Matsuoka [81] 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 $\gamma$***

Un pic de relaxation secondaire très large, apparaît à une température,  $T_\gamma$  de -105°C à 1 Hz. Son énergie d'activation est de 7.7 kcal.mole<sup>-1</sup>. 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 [82] ont indiqué que la relaxation  $\gamma$  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 [83] indique la présence de la relaxation du groupe méthyle à -220°C, qui apparaît comme un épaulement du côté basse température de la relaxation  $\gamma$ . D'après Varadarajan *et col.* [84] le pic  $\gamma$  représente donc le recouvrement de trois pics,  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ , et  $\gamma_3$ , dans l'ordre décroissant de température avec  $\gamma_1$  qui implique le mouvement du phényle  $\gamma_2$  résulte de l'interaction du mouvement du carbonate et du phényle adjacent et  $\gamma_3$  est liée au mouvement du groupement carbonate.

### ***La relaxation $\beta$***

Entre les deux relaxations précédentes, se situe un pic de faible amplitude, à une température,  $T_\beta$ , à environ 70°C et d'énergie associée 20 kJ/mol [ 81]. Cette relaxation a été mise en évidence par de nombreuses techniques expérimentales :

- Mesure des pertes diélectriques [ 78]
- Dilatométrie [81]
- Résonance magnétique nucléaire (RMN), [54]
- Mesure des pertes mécaniques par DMA [85]

La relaxation  $\beta$  a été attribuée aux contraintes de surface figées à l'intérieur du matériau durant la trempe [86,87] et par conséquent a été considérée comme un artefact [19]. En accord avec Varadaragan et Boyer [84], la relaxation  $\beta$  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 $\beta_1$***

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  $\gamma$  [79].

De plus, Sacher [78] 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 [79, 85 ].

### ***II.7.5 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  $\beta$ ) attribuée par plusieurs auteurs [54, 86, 88] 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  $T_\beta$ . c.a.d, qu'au-dessus de  $T_\beta$  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  $\beta$  à 40°C, alors que le second présente une transition secondaire  $\beta$  (nommée actuellement  $\gamma$ ) 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 (cf II. 1).

Il a cependant été établi que la présence d'un pic de relaxation en deçà de la température de transition vitreuse ne constitue pas une condition de ductilité du matériau [53, 54, 89]. 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 deçà 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 [89-90].

En utilisant le test 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'à +100°C. La résistance au choc élevée est reliée [91-92] avec la relaxation secondaire (désigné par la lettre  $\beta$ ).

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  $\beta$  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  $\beta$ ,  $\gamma$ , et  $\delta$  (précédemment connu sous le nom de  $\beta$ ) [78].

Bohn and Oberst [93] 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 températures 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 une 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 [54]. En effet, l'addition de 5% de caoutchouc (butadiène) de manière adéquate peut tripler ou même quadrupler la valeur de la résistance au choc [54]. L'effet du processus de la trempe à différentes conditions sur le comportement de fluage dans le cas du PMMA a été exploré davantage dans des études anciennes de McLoughin et Tobolsky [94]. Ils ont observé que le taux de fluage des échantillons trempés était 1000 fois plus grand que celui des échantillons recuits. Du point de vue de Roeting [95], c'est le mouvement moléculaire de la relaxation  $\beta$  qui rend le fluage possible entre  $T_\beta$  et  $T_g$ , quoique la trempe augmente probablement l'intensité du pic  $\beta$  par augmentation du volume libre à l'état vitreux. Dans le cas du PS, cette relaxation  $\beta$  a été également détectée dans la gamme de température 25-60°C en changeant la fréquence de 0.05 à 40Hz. Illers [96] a



trouvé que l'intensité de la relaxation  $\beta$  augmente aussi avec la trempe. Il a été également remarqué que le taux de fluage dépend de l'histoire thermique de la même manière que pour le PMMA. Pour ces deux matériaux le mouvement impliqué dans le processus de relaxation  $\beta$  a été supposé de type vilebrequin.

#### ***II.7.8.1 Facteurs affectant la relaxation secondaire $\beta$ :***

##### ***a) Effet de l'histoire thermique***

Pour les deux matériaux (PC et PS) plusieurs études ont montré que le pic de relaxation  $\beta$ , peut être éliminé par un recuit, car le volume libre diminue [79, 84, 97, 98]. L'effet de l'histoire thermique sur le processus de la relaxation secondaire dans le cas des polymères amorphes a été largement étudié par Struik [80]. Il a conclu que la relaxation  $\gamma$  (appelée  $\beta$ ) n'est pas affectée par les différents traitements thermiques (recuit ou trempe). L'effet est seulement rapporté sur la taille (de l'onset) de la transition vitreuse.

Pearl Lee-Sullivan et col.[79] ont également montré que la relaxation  $\beta$  peut être influencée par le poids moléculaire, qui explique partiellement sa nature insaisissable. Ces auteurs ont attribué l'absence du pic  $\beta$  dans le PC de bas poids moléculaire à la relaxation facile et rapide des chaînes courtes durant le refroidissement et par conséquent la possibilité de formation des contraintes résiduelles sera réduite.

L'analyse dynamomécanique des échantillons trempés du PS dans la gamme de température (-40 à 100°C) réalisée par Goldbach & Rehage [100] a montré que le domaine de la relaxation  $\beta$  peut se manifester sous forme de deux pics à  $\sim 20^\circ\text{C}$  et à  $\sim 40^\circ\text{C}$ , le deuxième pic étant assez intense [52]. L'étude par analyse enthalpique différentielle (DSC) réalisée par Wunderlich confirme l'existence de ces deux pics [99].

Illers & Jenkel [100] ont constaté que la réticulation du PS par 1% de divinylbenzène peut avoir des effets sur l'intensité du pic  $\beta$  plus importants que la trempe thermique.

##### ***c) Effet de la fréquence***

Par exemple dans le cas du PC, le pic de la relaxation  $\gamma$  ( $-100^\circ\text{C}$ ) a été mis en évidence par de nombreuses techniques expérimentales réalisées à différentes fréquences à savoir: la résonance magnétique nucléaire ( $10^4$  Hz), les mesures des pertes diélectriques ( $10^5$  Hz),

les mesures dynamomécaniques ou pendule de torsion (1Hz), le contrainte au seuil d'écoulement, et la résistance au choc ( $10^3$  Hz). Il a été trouvé que cette relaxation, qui a une faible énergie d'activation (7.7 kcal) [54], change dramatiquement avec la fréquence tandis que la relaxation  $\alpha$  (150°C), qui a une énergie d'activation 115 kcal est moins sensible à la fréquence. Des études sur le PMMA ont également montré que la transition secondaire ( $\beta$ ) peut se décaler de 7°C par augmentation de fréquence d'un facteur de 10 [66].

### III. Facteurs affectant les propriétés thermophysiques des polymères amorphes

#### III. 1 Conductivité thermique :

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 [103]. 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.2 Diffusivité thermique :

La conductivité thermique ( $k$ ) est l'aptitude d'un matériau à transmettre la chaleur dans un champ de température stationnaire.

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 ( $a$ ) [103]. 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 :

$$t = \frac{e^2}{a} \quad (\text{I.4})$$

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

$$a = \frac{k}{\rho C_p} \quad (\text{I.5})$$

où  $\rho$  est la densité, et  $C_p$  est la capacité calorifique massique [104].

### III.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 [102]. 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 [103].

### III.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 est basée appelée de « transient short-hot-wire method » réalisée par Zhang et col [104]. 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 [105].
- La mesure simultanée de la conductivité et de la diffusivité thermique par méthode périodique [110] est la méthode que nous avons utilisée (Voir chapitre III) .

### III.6. Mécanisme de la conduction

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

$$K = \frac{1}{3} C_v \cdot v \cdot l \quad (\text{I.6})$$

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 [107].

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 [107].

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 a cette extrémité. A causes 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 [107].

La valeur de la conductivité, qui sera déterminé 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.

### Références bibliographiques

- [1] Sunderlond P, Thèse de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, « Measurement and prediction techniques for internal stresses in polymers and composites » (1997)
- [2] White J. R., Polymer Testing, 4, 165 (1984)
- [3] Siegmann A., Buchman A and Kenig S. , Polymer Engineering and Science, 22(1), 40 (1982)
- [4] Manson, J.-A.E. and Seferis, J.C., Journal of Composite Materials, 26(3), 405-431 (1992).
- [5] Favre, J.-P., Journal of the Mechanical Behavior of Materials, 1(1-4), 37 (1988).
- [6] Pagano, N.J. and Hahn H. T., Evaluation of composite curing stresses, in composite Materials : Testing and Design (Fourth Conference), 317 (1977).
- [7] Tadmor Z., Journal of Applied. Polymer Science, 18, 1753 (1974).
- [8] Fiche technique Makrolon® : Granulés pour l'injection. By Ato Haas
- [9] Ries H, Diplomarbeit, IKV, Fa\_Nr 4550, (1986)
- [10] Olivier D, Thèse présenté à l'Ecole Nationale Supérieurs des Mines de Paris , «Contraintes résiduelles dans les pièces injectées en thermoplastique » : Approche expérimentale et modélisation » Septembre (1990).
- [11] Kwok C. K., Tong L. I. and J.R. White, Polymer Engineering and Science, 36, 651 (1996).
- [12] Janson K. M., International Polymer Processing, IX, 82 (1994).
- [13] Winberger R. F. and Hendriks R. D., Polymer, 30, 1044 (1989).
- [14] Nairn J. A. and P.Zoller, P., Journal of Applied. Polymer Science, 20, 3555 (1985).
- [15] Wust C. J. and Bogue D. C. , Journal of Applied. Polymer Science, 28, 1931 (1983).
- [16] Wrinberger- Friedl R. .and DE brunin J.G., Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 31, 1041 (1993).
- [17] Hornberger, L.E., Fan G. and Devries, K.L , Journal of Applied Physics, 60(8) , 2678 (1986).
- [18] Siegmann A.; Nakris M. and Rozenzweig N. , Polymer Engineering and Science, 19, 223 (1979).
- [19] K.L. Devries and Hornberger l.E, Experimental Mechanics, 27, 94 (1987).
- [20] Siegman A., Buchman A. and Kenig S. , Polymer Engineering and Science, 15, 197 (1981).

- [21] Steer P. , Rietch F. , Clisson J. and Bouvart D., *European Polymer Journal*, 22, 719 (1986).
- [22] Bauwens J. C., *Plastics, Rubber and composites Processing and Application*, 7, 143 (1987).
- [23] Pââkk Onen E.J. , *Journal of Applied. Polymer Science*, 42, 453 (1991).
- [24] Saffel R. and Windel A. H. , *Journal of Applied. Polymer Science*, 25, 1117 (1980).
- [25] Akay M. and Ozden S. , *Rubber and composites Processing and Application*, 25, 138 (1996).
- [26] Kriesten U and Hutchinson K.M , *Polymer*, 33, 4875 (1992).
- [27] Menges G. ; Dierkes A. ; Schmidt L. and Winkel E., *Mashinenmarkt*, 86, 300 (1980).
- [28] G. Wubken; *Plastverarbiter*, 26, 17 (1975).
- [29] Siegmann A.; Buchman A. and Kenig S, *Polymer Engineering and Science*, 22, 560 (1982).
- [30] T. Fett, *Plastverarbiter*, 24, 685 (1973).
- [31] Isayev A. . and Hieber C. H., *Rheolica Acta*, 19, 168 (1980).
- [32] Menges G. , Thienel P. and Targiel G. , *Maschinenmarkt*, 84, 240 (1978).
- [33] Broutman L. J. and Krishmakumar S. M. , *Polymer Engineering and Science*, 16, 74 (1976).
- [34] So P. and Broutman J, *Polymer Engineering and Science*, 16, 785 (1976).
- [35] Collins J. A. “ *Failure of Materials in Mechanical Design*” John Wiley, New York (1981)
- [36] Hornberger L. E. and Devries K. L. , *Polymer Engineering and Science*, 27, 1473 (1987).
- [37] Devries K. L. and. Hornberger L. E, *Polymer Degradation and Stability*, 24, 213 (1989).
- [38] Isayev, A. I., Crouthamel, D. L. *Polymer Plastics Technology and Engineering*, 22, 177 (1984)
- [39] Maneschy C. E., Miyano Y., Shimbo M. and Woo T. C. *Experimental Mechanics*, 26, 306 (1986).
- [40] Mittal R.K and Rachmi V., *Polymer Engineering and Science*, 26, 185 (1986).
- [41] Lee, S., Vega de la, J. and Bogue, D. C., *Journal of Applied. Polymer Science*, 31 2791 (1986).

- [42] MILLS N. J, Journal of Materials Science, 17, 558 (1982).
- [43] Hertzberg, R. W. Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials. John Wiley and Sons, New York, 481 (1983)
- [44] Kubat J. and Rigdhal M., Polymer Engineering and Science, 16, 258 (1976)
- [45] Struik L. C. E., Rheologica Acta, 5, 303 (1966)
- [46] Brady T. E. and Yeh G. S. Y., Journal of Applied Physics, 42, 4622 (1971)
- [47] Blackwood K. M., Petrick R. A. and Simpson F. I. , Journal of Materials Science 30, 4435 (1995)
- [48] Vollenberg P. H. T. and Heikens D., Polymer, 30, 1656 (1989)
- [49] Bauwens-Crowet C., and Bauwens J. C., Polymer 30, 1656 (1989)
- [50] Hamamoto A. and Tanaka T., Journal of Vinyl & Additive Technology 6 (1) 20 (2000)
- [51] Eyring H., Journal of Chemical Physics, 4, 283 (1936)
- [52] Boyer R.F., Journal of Polymer Science, C-14 (1966).
- [53] Matsuoka, S. and Ishida Y., Journal of Polymer Science, © 14, 247 (1966)
- [54] Boyer R. F., Polymer Engineering and Science., 8(3), 161 (1968)
- [55] Abbes K., Vigier G., Cavailli J. Y., David L., Faivre A and Perez J., Journal of Non-crystalline solids, 235-237, 286 (1998)
- [56] Boyer R. F., Rubber Chemical Technology , 36, 1303 (1963)
- [57] Siegmann A., Narkis M., and Rozenweigh N., Polymer Engineering and Science, 19, 223 (1979)
- [58] Billmeyer F. W. « Textbook of Polymer Science », 2 nd Edn, (Wiley, London, 210 (1971)
- [59] D'Amore A., Caputo F. Grassia L. and Zarrelli M., Composite : Part XX, 1 (2005)
- [60] Martinez-Vega J.J. « Etude par relaxation mécanique du vieillissement physique et de la déformation plastique du PMMA au voisinage de la transition vitreuse », Thèse d'Université, Université de Poitiers, Poitiers (1986).
- [62] Martinez- Vega J.J., Zouzou N., Guastavino J. and Boudou L. « Influence of morphology on dielectric properties of PEN » , ICSD'01, Eindhoven, the Netherlands, 171-174 (2001).
- [61] Kovacs A. J., Fortschr. Hochpolym. Forsch 3, 394 (1964).

- [62] Struik L. C. E., Physical ageing in amorphous polymers and other materials. Elsevier Amsterdam (1978).
- [63] Fayolle B. and Verdu J. « Vieillissement physique des matériaux polymères » Technique de l'Ingénieur, AM 3 150. (1988)
- [64] Bachararon C. « Etude de la relaxation structurale du poly(ethylene terephthalate) par analyse enthalpique différentielles et courants thermostimulés », these d'université, Université Paul Sebastier de Toulouse (1999).
- [65] Rault J. , les polymères solides, amorphes, élastomères, semi-cristallins, Propriétés microscopique et macroscopique“ Cepaduès- Editions (2002)
- [66] Lawrence E. Nielsen, „Mechanical Properties of Polymers“ Reinhold Publishing Corporation, Chapman & Hall, Ltd , New York (1962).
- [67] Boyer R.F., Journal of Polymer Science, C-14 (1966)
- [68] Schmieder K. and Wolf K., Kol. Z., 134, 149 (1953).
- [69] Illers K-H, Zeit, Electrochemie, 65, 679 (1961).
- [70] Sinnott K. M., Soc. Plastics Engrs. Trans, 2, 65 (1962)
- [71] Boyer R.F., Polymer, 17, 996 (1976)
- [72] Boyer R.F and S. G. Turley, in Molecular Basis of Transitions and Relaxations, D.J. Meier, Ed, Midland Macromolecular Monographs, Midland, Vol.4, p.3477ff (1978)
- [73] Heijboer, J. « Physics of Non-Crystalline Solids », North Holland Publishing Co., Amsterdam, 237 (1965)
- [74] Heydemann P. and Guicking H. D., Kol. 1111 Z., 193, 16 (1964).
- [75] Martin G. M., Rogers S. S. and Mandelkern L., Journal of Polymer Science., 20, 580 (1956).
- [76] Haldon R. and Simha R., Journal of Applied Physics, 39, 1890, (1968).
- [77] Wolf K., Physikertagung, Munchen, 53 (1956).
- [78] Saher E, Journal of Macromolecular Science Physics, B9(1):163 (1974)
- [79] Lee-Sullivan P, Dykeman D and Shao Q, Polymer Engineering and Science, 43(2) 369 (2003)
- [80] Krum, F., and Muller, F. H., Kolloid-Z, 164, 81 (1959).
- [81] Matsuoka S., Relaxation phenomena in polymers: Hanser, New York (1992).



- [82] Aoki Y. and Brittain J. O., *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 15, 199 (1977).
- [83] Roe J. M. and Baer E., *International Journal of Polymeric Materials*, 1, 11 (1972).
- [84] Varadarajan K, Boyer RF., *Journal of Polymer Science : Polymer Physics*;20:141 (1982)
- [85] Bauwens-Crowet C. Bauwens JC., *Polymer*;31(1):646 (1990)
- [86] Varadarajan K, Boyer RF., *American Chemical Society Org. Coating Plastics Chemistry*, 42, 689 (1980).
- [87] Kambour R. P., Robertson R. E., *Polymer Science*, Vol. 1, p.717, A. D. Jenkins, ed., North Holland (1972).
- [88] Illers K. H., Kilian H. G. and Kosfeld R., *Annual Reviews of Physical Chemistry*, 12, p. 60, published by Annual Reviews, Palo Alto, Calif.
- [89] Jackson Jr., W. J. and Caldwell J. R., *Journal of Applied. Polymer Science*, 11,211, (1967)
- [90] Robeson L. M., Faucher J. A., *Journal of Polymer Science*, B7, 35 (1969).
- [91] Heijboer J, *Journal of Polymer Science*, C16, 3755 (1968).
- [92] Locati G. and Tobolsky A. V., *Advanced in Molecular Relaxation and Processing*, 1, 375 (1970).
- [93] Bohn L. and Oberst H., *Acustica*, 9, 431 (1959).
- [94] McLoughlin J. R. and Tobolsky A. V., *Journal of Polymer Science*, 7, 658 (1951).
- [95] Roetling J.A., *Polymer*, 6, 311 (1965)
- [96] Illers K-H, *Zeit, Elektrochemie*, 65 (1979)
- [97] Goldbach G. and Rehage G., *Kolloid Z. Z. Polymer*, 216-7, 56 (1967)
- [98] Boyer R. F. and Turley S. G., in *Molecular Basis of Transitions and Relaxations*, D. J. Meir, Ed., *Milland Macromolecular Monographs*, Midland, , Vol.4,p. 347 (1978)
- [99] B. Wunderlich and D. M. Bodily, *Journal of Polymer Science*, C6, 137 (1964).
- [100] Illers K.-H and Jenckel J., *Rheologica Acta* 1, 322 (1958).
- [101] Remi Deterre, Gérard Froyer « *Introduction aux matériaux polymères* », Edited by Technique & Documentation (1997).
- [102] Tager A. A., *Physical Chemistry of Polymers*, Khimiya, Moscow (1968).
- [103]. Novichenok L. N and Ovchinnikova S. M., *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 42, N°6, 648-651, (1982).

[104] <http://www.symp14.nist.gov/PDF/POL01ZHA.PDF>

[105] [www.delphi.com/pdf/techpapers/2000-01-1320.pdf](http://www.delphi.com/pdf/techpapers/2000-01-1320.pdf)

[106] Boudenne A., Ibos L, Gehin E., Candau Y., Journal of Physics. D: Applied Physics.  
37 : 132-139 (2004).

[107] Mercier J. P., Zambelli G., Kurz W. « Traité des Matériaux : 1. Introduction à la  
Science des Matériaux », Presses Polytechniques et Universitaires Romandes,  
(2002).

## **TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE MESURE ET D'EVALUATION DES CONTRAINTES RESIDUELLES**

Dans ce chapitre, nous présenterons tout d'abord une liste exhaustive des différentes méthodes de mesure et d'évaluation des contraintes résiduelles. Nous préciserons à chaque fois le principe, les avantages et inconvénients, l'applicabilité de la méthode au cas des polymères amorphes ainsi que quelques résultats de la littérature. La deuxième partie du chapitre sera consacrée à une présentation détaillée de la méthode la plus prometteuse, basée sur la photoélasticimétrie.

# ETUDE THEORIQUE

## I. REVUE DES DIFFERENTES METHODES DE MESURES ET D'EVALUATIONS DES CONTRAINTES RESIDUELLES:

De nombreuses méthodes sont utilisées pour mesurer les contraintes résiduelles dans les matériaux plastiques. Nous avons tenu à faire une distinction entre les méthodes qui ne peuvent être utilisées que de façon destructive, et les autres.

### I.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.1.1 Technique d'enlèvement de couche ou méthode ou de la flèche:*

- 1) Elle est aussi appelée technique de Treuting et Read [1] ou méthode de pelage de couche. Elle est la plus développée dans le domaine des pièces en matières plastiques. Les conditions opératoires sont drastiques mais le dépouillement *i.e* l'utilisation de la loi de Treuting et Read [1] est valable pour les matériaux élastiques (analyse thermoélastique). Cette méthode permet de remonter au profil des contraintes dans l'épaisseur des échantillons malgré une imprécision de la valeur en peau. Pour établir leur modèle les auteurs ont utilisé la théorie des plaques et calculé la variation de courbure consécutive au rééquilibrage des contraintes internes.

1° phase : découpe d'un échantillon dans la pièce à analyser ;

2° phase : sur l'une des surfaces de l'échantillon on mesure de façon successive, la courbure relative à l'enlèvement d'une très faible épaisseur (100 à 200 microns)

La méthode d'Isayev *et al* [2] qui consiste à fraiser une couche d'environ 100 à 200 microns en plusieurs passes. D'autres auteurs [3] utilisent l'opération de fraisage en une seule passe, pour enlever une couche de 100 microns.

3° phase : l'évolution de cette courbure en fonction de l'épaisseur enlevée permet de tracer grâce à la relation de Treuting & Read les profils de contraintes internes initialement dans l'échantillon.

En effet, après enlèvement d'une couche, on note une augmentation de la courbure qui fait penser à un phénomène de fluage (déformation sous contrainte constante). Mis à part Siegman *et al.*[3] qui attendent que l'éprouvette ait atteint sa courbure maximale, tous les auteurs tentent d'effectuer la mesure le plus rapidement possible après le pelage (2 minutes dans les meilleurs cas). Mais il est clair que l'utilisation d'une loi élastique pour le dépouillement des résultats conduit même au bout de 5 minutes à une surévaluation des contraintes qui peut être considérable.

### ***1.1.2 : La méthode du Laser à excimères***

Plusieurs travaux [3,4] vérifient le succès de l'utilisation de la technique d'enlèvement de couche pour déterminer l'effet de l'histoire thermique et des conditions de transformation sur la distribution des contraintes résiduelles dans les polymères amorphes. Cependant, l'utilisation de paramètres constants tel que la densité, le module d'élasticité, et le coefficient de poisson (essentiels pour les calculs) est contestable, du fait qu'ils varient à travers l'épaisseur de l'échantillon, après chaque enlèvement de couche. D'autre part, lors du processus de pelage de couche, par fraisage ou polissage on peut penser que le fraisage relaxe une partie des contraintes internes par auto-échauffement ou encore que le polissage à l'eau induit des contraintes liées à l'absorption d'eau. Donc, la précision de ces calculs pourrait être améliorée. Un autre test plus précis a été utilisé en utilisant une source optique (laser) comme moyen de découpe [5].

Le Laser à excimères utilise des molécules de gaz rare et d'halogène tel que Fluorure de Krypton (KrF) ou chlorure de Xénon(XeCl) comme des espèces de Laser actives [6].

Une fois excitées, ces molécules tendent à émettre des photons (radiations) UV de haute énergie de 3.5-8 eV. Les lasers plus ordinaires tels que le laser à CO<sub>2</sub> (0.12eV) émet des énergies plus faibles. Ces niveaux d'énergies capables de dissocier les liaisons moléculaires du matériau substrat (exemple 3.6 eV pour la liaison C-O et 6.2 eV pour la liaison C-C).

Les avantages du Laser à excimères dans les mesures d'enlèvement de couche sont [7]:

(i) Des 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.

### ***1.1.3 La technique de perçage d'un trou "Hole Drilling Method"***

Elle permet de connaître le champ de contraintes dans une zone superficielle d'une pièce. L'expression du champ de contraintes est donnée en fonction de l'épaisseur atteinte en mesurant les déformations autour du trou par extensométrie ou holographie. Elle a été mise en œuvre par Ito [8] sur des pièces trempées. Le perçage d'un trou dans un échantillon renfermant des contraintes résiduelles, perturbe l'équilibre du champ de ces contraintes. 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.

### ***1.1.4 La méthode de relaxation de contrainte***

Elle n'est pas adaptée à l'étude des contraintes internes telles qu'on les trouve en injection. Néanmoins, nous rappelons sommairement son principe dans la mesure où certains auteurs ont tenté de l'utiliser ( Kubat [9] et Sandilands *et al* [10]).

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 (*i.e* sans contrainte interne) et l'éprouvette à étudier, on peut déterminer la contrainte initiale dans cette dernière.

On trouve parallèlement à celle-ci, des techniques 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 [11].

## I.2 Méthodes non destructives

### *1.2.1 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 restreint l'étude aux polymères les plus cristallins. Toutefois, pour les matériaux amorphes, Barrett et Predecki [12] proposent 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 à Carretero [13] de mesurer des contraintes d'origine thermique dans des sandwichs carbone-résine.

### *1.2.2 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 :

- Les premières études de ce type sont dues à St Jacques [14] qui étudie sur des plaques moulées l'influence de l'épaisseur et de l'écart de température  $\Delta T$  entre parois sur la courbure finale. 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  $\Delta T$  et diminue avec l'épaisseur.
- Ries [15] a suivi une démarche analogue mais s'intéresse uniquement à l'influence de  $\Delta T$ . 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.

Le point important à souligner est que ni l'un ni l'autre n'étudie l'influence du compactage.

### *1.2.3 La photoélasticimétrie*

Le principe repose sur une célérité anisotrope de la lumière dans un milieu biréfringent, ce qui permet de mesurer une différence de contraintes principales [16]. De

fait, cette méthode est délicate à utiliser par suite d'une superposition des biréfringences 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.

### ***1.2.3.1 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 la plus couramment utilisée pour les polymères amorphes. Elle est basée sur la mesure de la biréfringence des polymères en utilisant la technique photoélastique [17]

### ***1.2.3.2 Technique de déplacement de frange photoélastique***

Dans cette méthode alternative, l'échantillon est placé entre des polarisateurs croisés tandis que 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 de traction 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 [18].

On peut également citer la Méthode de RING- SLITING (utilisée pour les tubes) [19].

## ***1.3 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(II.1) montre que la valeur en peau est directement reliée 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. Ceci a notamment été mis en évidence par Isayev et Crouthamel [2] qui ont comparé différentes techniques d'enlèvement de couche.

En plus, cette méthode, nécessite beaucoup de temps est difficile à interpréter et incapable de fournir des informations quantitatives pour des buts comparatifs. Généralement, pour les matériaux non transparents, le choix est limité aux tests destructifs.

Dans le tableau II.1, suivant, nous avons essayé de récapituler les caractéristiques des différentes méthodes de mesures [20].

**Tableau II.1.** *Caractéristiques des différentes méthodes de mesures*

<b>Propriétés</b> <b>Méthodes</b>	Facilité opératoire	Qualitative	Quantitative	Précision	Destructive	Mesure locale
Pelage	±	Oui	Oui	±	Oui	±
Trou	Non	Oui	Oui	Oui	Non	Oui
Relaxation	Oui	Oui	Oui	±	Oui	Non
Diffraction rayons X	Non	Oui	Oui	±	Non	Oui
Photoélasticimétrie	Oui	Oui	±	Oui	±	oui
Refroi. Asymétrique	Oui	Oui	Oui	Oui	Non	Non
N-heptane	Oui	Oui	Non	Non	Oui	Oui
Laser à Excimères	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui

#### **I.4 Tests sensibles aux contraintes résiduelles**

Certains tests mécaniques et thermiques peuvent être très sensibles pour une évaluation grossière des contraintes résiduelles. En effet, Akay et Col. [21] ont constaté

que la résistance au choc avec entaille et la température de fléchissement sous charge (T.F.C) pourraient être particulièrement sensibles aux contraintes résiduelles. On peut également citer la mesure de la dureté de surface [22], utilisée par certains auteurs.

## **II La photoélasticimétrie:**

La photoélasticimétrie est la technique expérimentale qui sert à mesurer les contraintes par photoélasticité.

### ***II.1 Principe de la photoélasticimétrie***

Un modèle photoélastique chargé se comporte comme un biréfringent dont le tenseur des indices varie en fonction du point. On peut ainsi observer un champ de franges.

Dans un polariscope rectiligne, l'orientation des directions principales  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  peut être obtenue à partir du réseau d'isoclines. La différence des contraintes est calculée par les lois de Maxwell (pour un modèle bidimensionnel avec les contraintes constantes suivant l'épaisseur  $e$ ) :

$$\sigma_1 - \sigma_2 = (n_2 - n_1) / C \quad (\text{II.1})$$

avec :

C: constante photoélastique.

$\sigma_1 - \sigma_2$  : La différence des contraintes principales.

$n_2 - n_1$  : La biréfringence.

### **II .2. Propriétés souhaitées pour la photoélasticimétrie**

L'un des facteurs les plus importants dans l'analyse photoélastique est le choix du matériau photoélastique.

Les propriétés nécessaires pour un matériau photoélastique sont les suivantes [23]:

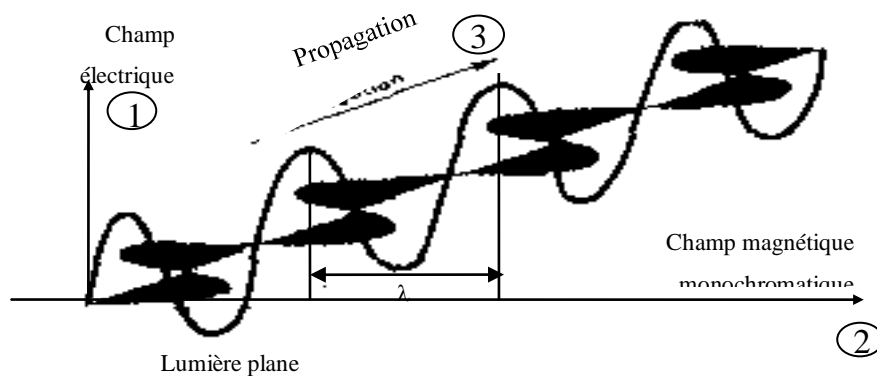
- ◇ le modèle non chargé doit être homogène et isotrope;
- ◇ la transparence;
- ◇ haute sensibilité optique «constante photoélastique grande» ;

- ◇ le matériau doit montrer des caractéristiques mécaniques linéaires respectant les propriétés contraintes - déformations, les propriétés optiques «ordres de franges des contraintes comme des déformations» ;
- ◇ le module d'élasticité est important dans le choix du matériau car il contrôle la déformation du modèle résultant des charges appliquées.

### II.3 Polarisation

Un filtre polarisant tel qu'un Polaroid, par exemple a la propriété de polariser la lumière, c'est à dire de ne laisser passer qu'une composante du champ parallèle à une direction fixe, dite axe de polarisation. Deux Polaroids successifs à axes parallèles laissent passer la lumière. Deux Polaroids croisés, c'est à dire à axes perpendiculaires ne laissent passer aucune lumière car le faisceau polarisé par le premier a une composante nulle suivant l'axe du second [16].

D'un point de vue purement physique les radiations lumineuses sont des ondes électromagnétiques. Une onde électromagnétique consiste en la combinaison de deux grandeurs vectorielles, l'une d'un champ électrique et l'autre d'un champ magnétique, qui sont perpendiculaires entre elles ainsi qu'à la direction de propagation (fig.II.1). Du fait que cette onde n'a aucune composante parallèle à la direction de propagation, on dit que la lumière est une vibration transversale [16].



**Figure II.1:** Schéma d'une onde électromagnétique plane montrant les composantes du champ électrique (E) du champ magnétique (H), ainsi que la longueur d'onde ( $\lambda$ ) [24].

En effet un rayon se propageant selon l'axe (3) et vibrant par conséquent dans le plan (1.2) sera décomposé en deux composantes, vibrant respectivement selon les directions (1) et (2) se propageant aux vitesses respectives [15].

$$v_1 = \frac{c}{n_1}, \text{ et } v_2 = \frac{c}{n_2}$$

où,  $c$  est la vitesse de la lumière dans le vide.

La loi qui lie les contraintes et la biréfringence accidentelle du modèle photoélastique est la **loi de Maxwell** [25].

$$\delta = C d (\sigma_1 - \sigma_2) \quad (\text{II.2})$$

Où  $\delta$  est le retard optique,  $C$  est une constante caractéristique du matériau photoélastique considéré. Elle est exprimée en Brewster :  $1 \text{ Brewster} = 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{N}^{-1}$

Après un parcours de la longueur ( $e$ ), ces composantes présentent un déphasage ou le retard angulaire:

$$\varphi = \frac{2\pi d}{\lambda} (n_1 - n_2) \quad (\text{II.3})$$

$$n_1 - n_2 = C(\sigma_1 - \sigma_2) \quad (\text{II.4})$$

Où  $C$ : est le coefficient de photoélasticité.

L'équation (II.8) montre que la différence des contraintes principales est proportionnelle à la biréfringence [ 25]

## II.4 Biréfringence

La biréfringence d'un milieu se définit comme étant la différence entre ses indices de réfraction suivant deux directions perpendiculaires.

L'indice de réfraction est donné par la relation :

$$n = \frac{c}{v} = \frac{\lambda}{\lambda_0} \quad (\text{II.5})$$

où

$c$  : est la vitesse de la lumière dans le vide ;

$v$  : est la vitesse de la lumière suivant la direction de mesure dans le milieu étudié ;

$\lambda$  : est la longueur d'onde.

## **II.5 Biréfringence accidentelle**

En 1816, Brewster constate que certains milieux isotropes et transparents comme le verre, devient biréfringents lorsqu'ils sont soumis à des sollicitations mécaniques, la photoélasticité est basée sur ce phénomène connu sous le nom de biréfringence accidentelle. Maxwell et Newmann mènent indépendamment l'un de l'autre, une étude théorique de ce phénomène, et montrent dans les années 1840-50 qu'il existe des lois simples reliant la biréfringence aux contraintes «Maxwell» et aux déformations «Newmann» [26].

La principale contribution à cette forme de biréfringence dite accidentelle provient de la rotation visqueuse des molécules, du glissement et de l'allongement préférentiels des chaînes ou encore, de la distorsion des angles des liaisons chimiques que peut provoquer la déformation [26].

### ***II.5.1 Isoclines***

Les lignes isoclines sont les lignes dont l'une des contraintes principales est parallèle au plan de polarisation de la lumière incidente. Elles sont définies par l'angle ( $\alpha$ ) appelé paramètre isocline [24].

### ***II.5.2 Isostatiques***

Les lignes isostatiques sont obtenues à partir des lignes isoclines; ce sont les enveloppes des directions des contraintes principales ou encore les lignes de champ des contraintes principales. Elles forment deux familles de courbes orthogonales entre elles, elles, en tout point fournissent une bonne visualisation des directions des contraintes principales [24].

### ***II.5.3 Isochromes***

Les lignes isochromes sont des lignes où la différence des contraintes ( $\sigma_1 - \sigma_2$ ) est constante [24].

## II.6 La théorie de la photoélasticimétrie

Cette technique a été utilisée la première fois pour la détermination des contraintes résiduelles dans les verres [24].

La technique photoélastique, malgré le fait qu'elle s'applique uniquement aux polymères transparents est très pratique à cause de sa nature non destructive.

Newmann et Maxwell ont cherché à relier la biréfringence aux déformations et aux des contraintes dans le cas des matériaux élastiques. Ils sont arrivés aux mêmes lois constituant la base de la photoélasticimétrie.

En chaque point de l'échantillon, l'ellipsoïde des indices principaux et celui des contraintes ont les mêmes axes principaux.

Si  $n_1, n_2, n_3$  sont les indices correspondants aux directions des contraintes principales  $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$  on peut écrire:

$$n_1 - n_0 = C_1 \sigma_1 + C_2 (\sigma_2 + \sigma_3) \quad (\text{II.6})$$

$$n_2 - n_0 = C_1 \sigma_2 + C_2 (\sigma_1 + \sigma_3) \quad (\text{II.7})$$

$$n_3 - n_0 = C_1 \sigma_3 + C_2 (\sigma_1 + \sigma_2) \quad (\text{II.8})$$

avec:

$n_0$ : l'indice de réfraction du matériau isotrope.

$C_1, C_2$ : des constantes spécifiques du matériau isotrope ; elles ont pour dimension  $[\text{m}^2 \cdot \text{N}^{-1}]$ .

Dans le cas de la biréfringence bidimensionnelle, la direction de l'onde incidente est la même que celle de l'une des contraintes. A partir des équations (II.10), (II.12), on obtient la relation suivante:

$$n_1 - n_2 = (C_1 - C_2)(\sigma_1 - \sigma_2) = C(\sigma_1 - \sigma_2) \quad (\text{II.9})$$

avec:

$c_1 - c_2 = c$ : Une constante positive appelée constante photoélastique du matériau en  $(\text{m}^2 \cdot \text{N}^{-1})$ .

$n_1 - n_2 = \Delta n$ : biréfringence.

$\sigma_1 - \sigma_2$ : Différence des contraintes principales en  $(\text{N} \cdot \text{m}^{-2})$ .

Si  $\delta$  est le retard optique après traversée d'un échantillon d'épaisseur  $d$ , on obtient :

$$\delta = (n_1 - n_2).d = C.(\sigma_1 - \sigma_2).d \quad (\text{II.10})$$

C'est la relation fondamentale de la photoélasticimétrie. Elle montre que le retard optique est directement proportionnel à la différence des contraintes principales ainsi qu'à l'épaisseur de l'échantillon, mais tout à fait indépendant de la longueur d'onde utilisée.

Finalement une technique basée sur la photoélasticimétrie a été développée pour étudier les contraintes thermiques dans les matériaux transparents. La quantification du champ des contraintes thermiques de traction a été possible en utilisant cette technique [27]

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Treuting R. G. and Read W. T., Journal of Applied Physics, 22, 130 (1951).
- [2] Isayev A. I. and Crouthamel D. L., Polymer Plastics Technology Engineering. 22(2), 177 (1984)
- [3] Siegmann A., Bouchman A. and Kenig S, Polymer Engineering and Science, 22, 40 (1982)
- [4] Siegmann A., Bouchman A. and Kenig S, Polymer Engineering and Science, 25, 117 (1980)
- [5] Haworth B, Hindle C. S. and Sandillands G. J. and White J. R., Plastics and Rubber Processing and Applications, 2, 59 (1982)
- [6] Gower, M. C., Crafer R.C. and Aakley P. J., eds., Laser Processing in Manufacturing, Chapman and Hall (1993).
- [7] Jansen K. M. B., Orij J. J. W., Meijer C. Z. and Van Dijk D. K., Polymer Engineering and Science, 39 (10), 2030 (1999)
- [8] Ito K., Jpn. Plastics. Age, 15, 36 (1977)
- [9] Kubat J, Petermann J and Rigdahl M., Journal of Materials Science, 10, 2071 (1975).
- [10] Sandilands G. J and White J.R., Polymer, 21, 338 (1980)
- [11] Schmidt L., Opfermann J. and Menges. G., Polymer Engineering Review. 1, 1, (1981)
- [12] Barrett C. S. and Predecki P., Polymer Engineering and Science, 16, 9 (1976)
- [13] Carretero S., Thèse de doctorat présentée à l'université Technologique de Compiègne, " Les contraintes résiduelles de cuisson dans les composites carbone/résine », Juillet (1984).
- [14] St Jacques M., Polymer Engineering and Science, 22, 241 (1982)



- [15] Ries H., Diplomarbeit, IKV, Fa\_Nr 4550, (1986)
- [16] Encyclopédie Vishay d'Analyses des Contraintes, Ed. Vishay Micromesures, Malakoff-France
- [17] Saffel J. R. and Windle A. H., Journal of Applied Polymer Science, 25, 1117 (1980)
- [18] Horberger L. E., and DeVries K. L., Experimental Mechanics, 94, (1986)
- [19] Forster F. and Olsen B., Kunststoff., 47, 213 (1957)
- [20] Olivier D, Thèse présenté à l'Ecole Nationale Supérieurs des Mines de Paris , « Contraintes résiduelles dans les pièces injectées en thermoplastique : Approche expérimentale et modélisation » Septembre (1990)
- [21]. Akay M, and Ozden S., Journal of Materials Science, 30, 3358 (1995)
- [22] Rache H. and Felt T. , Materialprufung, 14, 37 (1971)
- [23] Wolna M. , Optical Engineering, 34, 3427, (1995)
- [24] Fiche technique, VISHAY MICROMESURES, 98 bd Gabriel Péri- 92240 Malakoff-France.
- [25] Mindlin R. D. , Journal of Applied Physics, 20, 206, (1949)
- [26] Stein R.S., Onagi S. Sasaguri K. and keedy D.A, Journal of Applied Physics, 34(1), 80 (1963)
- [27] F. Rouabah, K. Ayadi and N. Haddaoui, « Effect of the Quenching Temperature on the Fields of Thermal Stresses and on the Mechanical and Thermal Properties of PMMA », International Journal of Polymeric Materials, 55 : 975-988, (2006).

**CHAPITRE III. PREPARATION DES ECHANTILLONS  
ET TECHNIQUES DE MESURE**

# INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous allons décrire dans un premier temps les caractéristiques des échantillons utilisés pour l'évaluation du champ des contraintes thermiques ainsi que ceux utilisés pour l'étude de l'effet du traitement thermique. Par la suite, nous décrirons le procédé d'élaboration des matériaux, le dispositif expérimental permettant d'évaluer le champ des contraintes thermiques ainsi que les principes de mesure des différentes techniques utilisées.

## III.1 Caractéristiques des échantillons

### *III.1.1 Caractéristiques des échantillons utilisés pour l'évaluation du champ des contraintes thermiques*

Le matériau utilisé est Le polyméthyl méthacrylate (PMMA)

#### *II.1.1.1 Identification du matériau utilisé*

Nous avons opté pour deux échantillons, sous forme de plaque colorée et transparente. En l'absence de fiche technique permettant d'identifier le matériau, nous avons mesuré l'indice de réfraction et analysé le matériau par spectroscopie infrarouge.

#### *III.1.1.2 Spectroscopie infrarouge*

L'appareil utilisé pour l'analyse par IR est de type PERKIN-ELMER 325. Un film est préparé par la méthode de coulée, à partir d'une solution de 40 mg de PMMA dans 15ml d'acétone. Cette solution est par la suite étalée sur une plaque en verre puis séchée à température ambiante pendant 24 heures.

Les spectres de PMMA standard et de l'échantillon sont identiques.

### **III.1.1.3 Indice de réfraction**

La mesure de l'indice de réfraction a été faite à l'aide d'un réfractomètre ABBEE. Rappelons que l'indice de réfraction mesuré est égal à 1.489 alors que celui du PMMA standard est égal à 1.490.

La comparaison du spectre IR obtenu avec celui du PMMA standard ainsi que celle des indices de réfraction nous ont permis d'identifier les deux matériaux comme étant le PMMA.

### **III.1.2 Caractéristiques des échantillons utilisés pour l'étude du traitement thermique**

#### **III.1.2.1 Polycarbonate (PC)**

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

**Tableau III.1 : Caractéristiques du polycarbonate.**

Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Densité	I.F (à 300°C)	Tg
26500	57400	89200	2,16	1,20	19,6g.10min <sup>-1</sup>	145°C

#### **III.1.2.2 Le Polyméthacrylate (PMMA)**

Le PMMA est aussi sous forme de granulé teinté, fabriqué par Bayer, d'indice de fusion 0.36g.10 min<sup>-1</sup> déterminé a 230°C sous une charge de 1.2 kg selon la norme ASTM D1238-82.

#### **III.1.2.3 Le polystyrene (PS)**

Le PS est sous forme de granulés du type LACQRENE fabriqué par ATOFINA (France). Ces caractéristiques sont représentées brièvement dans le tableau III.2

**Tableau III.2. Caractéristiques du polystyrène.**

<b>Polystyrène</b>	• Température de transition vitreuse	Tg=100°C
	• Température de fusion	Polymère amorphe
	• Température de mise en œuvre	T=149-260°C
	• Absorption de l'eau (en 24 heures)	Taux variant de 0,01% à 0,03%

#### **III.1.2.4 Dioxyde de titane**

Le pigment utilisée est le dioxyde de titane. Elle est largement utilisée comme pigment minéral blanc dans les polymères. C'est un pigment rutile de type Kronos RN56 obtenu par le procédé au chlore. 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 .4 µm sont responsable de l'opacité du matériau et les particules entre 0.6 et 1µm sont responsables de la brillance et de la durabilité du matériau.

### **III.2 Elaboration d'échantillons**

#### **III.2.1 Echantillons pour l'évaluation du champ des contraintes thermiques**

Les matériaux utilisés sont des plaques commerciales de PMMA. Des échantillons rectangulaires de 140 mm de longueur, 9 mm de large et de divers épaisseurs (d mm), ont été coupés à partir de ces plaques à l'aide d'une scie rotative. Les échantillons ont subi un rodage avec une poudre d'oxyde de fer, suivi par un polissage doux avec une poudre d'alumine sur un disque polissant. Ces traitements ont été réalisés afin d'enlever les défauts de surface et pour fournir une clarté suffisante aux observations optiques. Seuls, les échantillons exempts de contraintes résiduelles (identifiés après une analyse entre polariseur et l'analyseur) ont été utilisés. Des spécimens d'une épaisseur plus importante ont été nécessaires pour cette étude afin d'augmenter la sensibilité de la caméra CCD et d'améliorer l'observation du champ des contraintes thermiques.

### ***III.2.2 Echantillons pour effet du traitement thermique***

#### ***III.2.2.1 Séchage des échantillons***

Les granulés de PC et de PMMA ont été séchés durant 24 heures à une température de 120°C. Ceux du PS sont séchés seulement à 110°C afin d'éliminer toute trace d'humidité. Ils sont par la suite moulés par compression puis trempés dans des milieux différents.

#### ***III.2.2.2 Moulage par compression des échantillons***

Les échantillons ont été moulés par compression dans 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 un seul moule. Les dimensions des échantillons sont conformes aux normes ASTM. Les échantillons ont subi un moulage par compression, puis une trempe dans un milieu aqueux. L'effet de la température de moulage et de la première trempe a été étudié seulement pour le PC. Dans ce cas, les températures de moulage varient de 220 à 260°C avec un pas de 10°C.

La 1<sup>ère</sup> trempe a été réalisée à diverses températures : 0, 20, 30, 40, 60, 80°C; un échantillon supplémentaire a subi une 1<sup>ère</sup> trempe à l'air libre. Tous les échantillons possèdent une épaisseur de 3 mm. Cette étape est nommée "***la première trempe***".

Dans le cas des échantillons de PS et de PMMA, les températures de moulage sont fixées respectivement à 200°C et 230°C. Différentes trempes ont été également effectuées : 1<sup>ère</sup> trempe à l'air libre, dans l'eau à température ambiante ou dans l'eau glacée (0°C).

Cinq échantillons ont été préparés pour chaque couple de valeurs de Température de moulage et de 1<sup>ère</sup> trempe.

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

### **III.2.2.3 Préparation des échantillons en PC chargé**

Les mélanges à base de PC/TiO<sub>2</sub> 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<sup>-1</sup>.
- Vitesse du cylindre arrière = 56tours.min<sup>-1</sup>.
- Rapport de friction = 1/1,2.
- Température de malaxage = 230°C.

6 formulations de composites PC/TiO<sub>2</sub> ont été réalisées avec diverses concentrations volumiques en TiO<sub>2</sub> (0.5 ; 1 ; 2 ; 3 ; 4 ; et 6 %). Les mélanges obtenus ont été par la suite broyés et séchés, puis moulés par compression à une température de 230°C.

## **III.3 Traitement thermique**

### **a) Recuit**

Les échantillons destinés aux tests mécaniques et thermiques ont subis le traitement de recuits suivant :

- Les échantillons de PC issus de la 1<sup>er</sup> trempe dans l'air libre ont été placés dans un four à 160°C pendant trois heures, puis refroidis lentement (~ 10°C.h<sup>-1</sup>) dans une étuve jusqu'à température ambiante afin d'éliminer les contraintes thermiques.
- Les échantillons destinés aux tests des propriétés dynamomécaniques et thermophysiques ont subis le protocole de recuit suivant :
  - La température au sein de l'étuve a été élevée et maintenue à 110°C pendant 16 heures afin d'enlever l'humidité piégé à l'intérieur des échantillons. Cette procédure empêche la formation des bulles d'air dans l'échantillon pendant le prochain cycle de traitement thermique. Par la suite, la température de l'étuve est augmentée à (T<sub>g</sub> + 10°C) pendant 2 heures et suivi par un refroidissement lent jusqu'à température ambiante.
- Pour le cas du PS, le recuit pour les spécimens de référence est effectué avec des échantillons de PS issus de la 1<sup>er</sup> trempe à l'air libre. Ces derniers ont été placés

dans une étuve à 110°C pendant 12 heures puis refroidir lentement ( $\sim 10^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ ) jusqu'à température ambiante.

- Les échantillons de PMMA issus de la 1<sup>ère</sup> trempe à l'air libre ont été chauffés à 80°C pendant 3 heures. Par la suite, la température de l'étuve est augmentée à 100°C pendant 1 heure puis à ( $T_g + 10^{\circ}\text{C}$ ) pendant 2 heures et suivi par un refroidissement lent jusqu'à température ambiante.

### ***b) Trempe***

#### *Mode opératoire de la 2<sup>ème</sup> trempe*

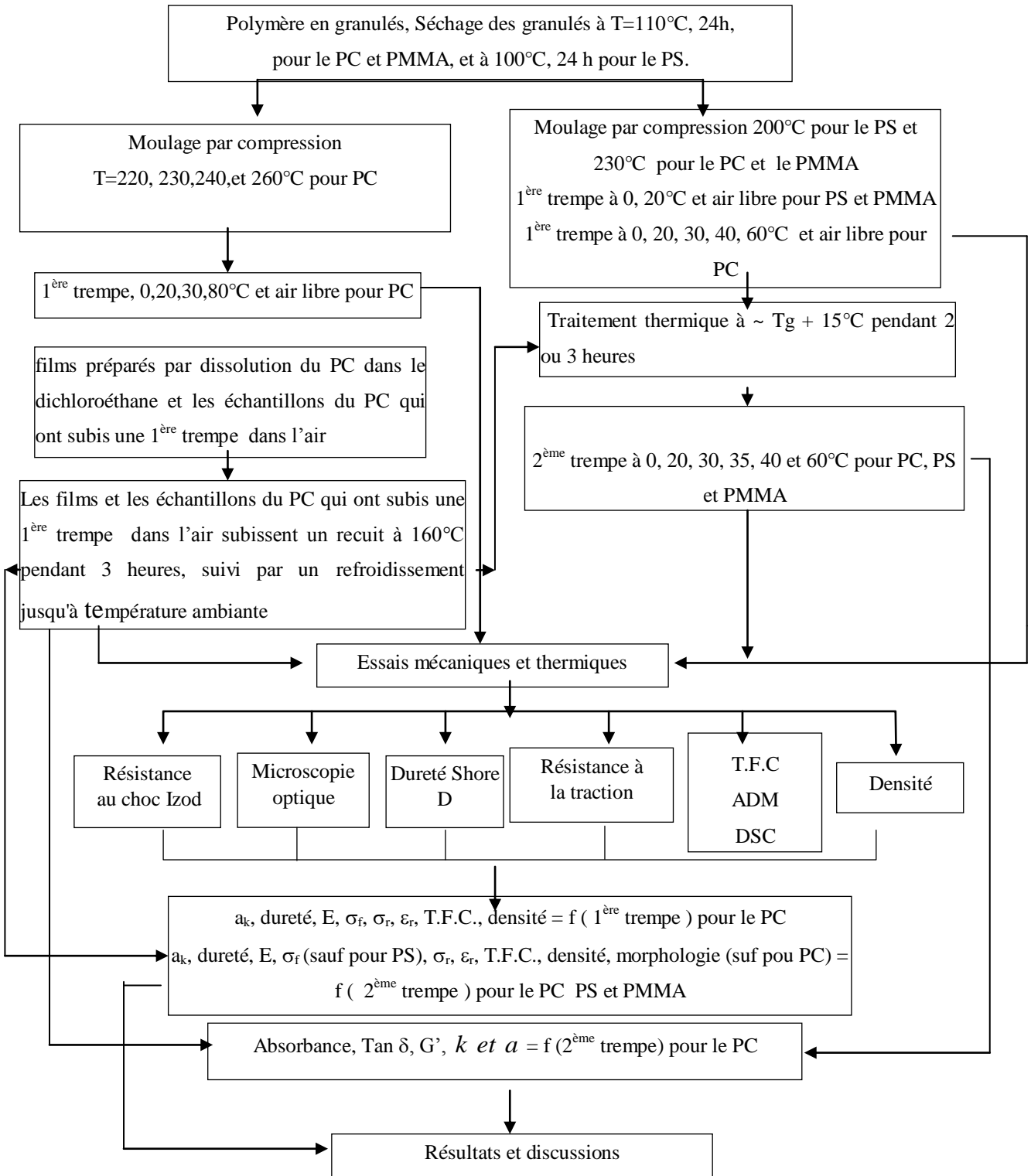
Les échantillons de PC, qui ont subis une 1<sup>ère</sup> trempe à différentes conditions subissent un traitement thermique dans une étuve à ( $T_g + 15^{\circ}\text{C}$ ) durant 3 heures. Cette procédure est réalisée pour permettre à l'orientations moléculaires de plus au moins se relaxer, puis trempés rapidement dans l'eau à : 0, 20, 30, 35, 40,, 60°C. Cette étape est nommée "la 2<sup>ème</sup> trempe".

Le temps de transfert des éprouvettes à partir de l'étuve jusqu'au bain d'eau soit le minimum possible. Les éprouvettes vont séjourner dans le bain 10 minutes suivi par un refroidissement jusqu'à température ambiante.

La même procédure a été répétée pour le PC/TiO<sub>2</sub> le PS et le PMMA., sauf que la température de l'étuve est fixée à ( $\sim T_g + 15^{\circ}\text{C}$ ) .



La figure III.5 regroupe la méthodologie expérimentale suivie dans les cas du PC , PS, PC/TiO<sub>2</sub> et du PMMA.



**Figure.III.1 : Méthodologie expérimentale dans le cas du PC, PS et PMMA**

### III.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 mécaniques et thermiques seront présentées en premier. L'analyse enthalpique différentielle ainsi que les techniques mécaniques dynamiques seront présentées par la suite. Enfin pour terminer, nous aborderons les technique d'analyse optiques et des propriétés thermophysiques. Nous estimons important de rappeler le principe de chacune d'elles ainsi que le protocole expérimental utilisé pour certains tests.

#### III.4.1.1 Mesure de la densité par le principe d'Archimède

Le principe de mesure utilisé est celui d'Archimède. Il consiste à dire que **tout corps immergé dans un liquide subit de la part de ce liquide une force verticale orientée vers le haut égale au poids du liquide déplacé**. Donc, en connaissant la densité du liquide, il est simple de calculer le volume de l'échantillon, puis la masse spécifique. La densité  $d$  (l'inverse du volume spécifique) peut être calculée après la détermination de la masse de l'échantillon (avec une balance HB Mettler ) dans l'air ( $m$ ), et son volume occupé dans un liquide de densité connue. Le liquide utilisé dans ce cas est aussi de l'eau distillée. La densité des échantillons de PC peut être déterminée en employant un liquide dont on connaît la masse volumique (dans notre cas, on utilise l'eau distillée). On détermine alors le poids de l'échantillon avant son plongement dans l'eau et son volume occupé dans l'eau et on calcule sa densité selon la formule suivante :

$$d = \frac{\rho_{PC}}{\rho_{eau}} = \frac{\frac{m}{V} (g \cdot cm^{-3})}{1 (g \cdot cm^{-3})} = \frac{m}{V} \quad (III.1)$$

avec :

$d$  : densité du matériau.

$\rho_{PC}$  : masse volumique du polymère à l'état solide.

$\rho_{eau}$  : masse volumique de l'eau.

$m$  : poids de l'échantillon.

V : volume de l'échantillon.

### ***III.4.2 Essais mécaniques***

#### ***III.4.2.1 Essai de dureté « Shore D »***

Ce test est utilisé pour les échantillons destinés à évaluer le champ des contraintes thermiques et pour ceux destinés à l'étude de l'effet du traitement thermique. La méthode utilisée dans cette essai est la méthode Shore D, conçue pour les matériaux durs, de dimensions ( $50 \times 50 \times 3 \text{mm}^3$ ) selon la norme ISO/869. 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.

Dans le cas des échantillons destinés à l'évaluation du champ des contraintes thermiques, le test de la dureté Rockwell R est réalisé en utilisant une charge maximale de 60 kg et une balle en acier comme indicateur.

#### ***III.4.2.2 Essai de traction***

Les éprouvettes de traction, fabriquées selon la norme ASTM638-72, de dimensions ( $115 \times 13 \times 3 \text{mm}$ ), sont soumises à l'essai de traction à l'aide d'un appareil ADAMEL LHOMARGY piloté par un ordinateur. Après avoir fixé la longueur initiale à une valeur de 115mm, l'éprouvette est encastrée entre les deux mors dont l'un est fixe et relié à un capteur de force de 2000N. 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)  $\sigma = f(\varepsilon)$  est directement visualisée sur l'écran en même temps que l'essai. Les paramètres E,  $\sigma_r$ ,  $\varepsilon_r$  sont respectivement le module de Young, la contrainte à la rupture et la déformation à la rupture. Ces paramètres sont calculés par l'ordinateur pour chaque éprouvette testée.

### **III.4.2.3 Essai de choc**

#### **III.4.2.3.1 Choc Charpy**

Ce test a été utilisé seulement pour les échantillons de PMMA pour l'évaluation du champ des contraintes thermiques. Des échantillons de dimensions (127x12.7x 8 mm<sup>3</sup>) ont été entaillés avec des rayons de 0.5 mm, 1.5 mm et 2.54 mm. Les valeurs de la résistance au choc Charpy sont mesurées par un pendule de 7,5 Joules selon la norme ASTM256.

#### **III.4.2.3.2 Choc Izod**

Les échantillons destinés à la mesure du champ des contraintes thermiques de dimensions (63 x 12.70 x 8 mm<sup>3</sup>) sont entaillés avec des rayons de 0.13 mm, 0.30 mm et 0.5 mm. Ils ont été entaillés de telle sorte que l'entaille soit localisée dans la zone des contraintes de compression, ou aussi proche que possible de la limite entre les deux zones. Ces zones de contraintes ont été déterminées par examen photoélastique sous lumière blanche entre polariseur et analyseur. La résistance au choc Izod avec entaille est mesurée par un pendule de 7,5 Joules selon la norme ASTM256.

Dans le cas des échantillons destinées à l'évaluation de l'effet du traitement thermique, les éprouvettes de choc ont été préparées selon la norme ASTM 256-73 (avec des dimensions de (63x12,7x3mm<sup>3</sup>)). 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(J) affiché sur le cadran et de la section de l'éprouvette mesurée selon l'axe de l'entaille S(m<sup>2</sup>).

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

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

où, L est la largeur de l'échantillon,

a est la profondeur de l'entaille,

e est l'épaisseur de l'échantillon.

#### ***III.4.2.4 Essai de flexion***

Les échantillons pour essai de flexion fabriqués selon la norme ASTM 0790 M86 avec les dimensions ( $80 \times 10 \times 3 \text{ mm}^3$ ) sont soumis à l'essai de flexion. Pour nos mesures, nous avons adopté la méthode à trois points qui est la plus couramment utilisée. Elle consiste à déformer un barreau rectangulaire ( $80 \times 10 \times 3 \text{ mm}^3$ ) reposant sur deux appuis avec l'aide d'un poinçon appliqué à égale distance des deux appuis et qui se déplace à une vitesse constante de 3mm/min.

#### ***III.4.3 Essai thermique : Température de fléchissement sous charge (TFC)***

Dans le cas des échantillons destinés à l'effet du traitement thermique (1<sup>ère</sup> et 2<sup>ème</sup> trempes ainsi que le recuit) , les éprouvettes de température de fléchissement sous charge (T.F.C) ont été préparées selon la norme ASTM D648 avec des dimensions de ( $127 \times 13 \times 3 \text{ mm}^3$ ). Ceux du PMMA utilisées pour l'étude de l'évaluation du champ des contraintes thermiques sont des éprouvettes de dimensions de ( $110 \times 9.8 \times 8 \text{ mm}^3$ ). Le principe de la méthode consiste à soumettre les éprouvettes à l'action fléchissante d'une charge conventionnelle de (1.8 MPa) et à une élévation continue de la température à une vitesse de 2°C par minutes. La T.F.C est exprimée par la température à laquelle l'éprouvette atteint une flèche normale de 0,25 mm.

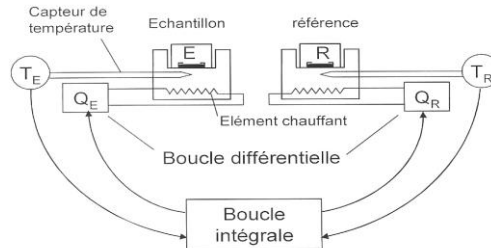
#### ***III.4.4 Analyse enthalpique différentielle (AED)***

##### ***III.4.4.1 Principe***

L'AED permet de déterminer et de quantifier les processus endothermiques, exothermiques ou athermiques accompagnant une transition physique au sein d'un polymère. Le principe consiste à mesurer la différence de chaleur qu'il faut fournir pour maintenir un échantillon et une référence à la même température, soit en isotherme, soit au cours d'une rampe en température.

La figure III.2 montre le schéma de principe de cette technique. Le système est constitué de deux boucles de contrôle de chauffe. La boucle intégrale permet d'assurer une augmentation linéaire de la température de la référence  $T_R$  et de celle de l'échantillon  $T_E$  en fonction du temps. La boucle différentielle permet d'ajuster la puissance de chauffe de l'échantillon de telle sorte qu'à chaque instant la température  $T_E$  soit égale à la température  $T_R$  en compensant les effets endothermiques, exothermiques ou athermiques mis en jeu

lors des transitions de phases. Dans les conditions normales d'utilisation (pression  $P = 1$  atm), la compensation calorifique  $\Delta W = \frac{dH}{dt}$  est mesurée en fonction de la température.



**FIGURE.III.2** SCHEMA DE PRINCIPE DE L'ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE [1].

La transition vitreuse, qui est une transition athermique, est caractérisée par un saut de chaleur spécifique. En général, la température de transition vitreuse est déterminée au point d'inflexion du saut. Le saut de chaleur spécifique  $\Delta C_p$  associé à la transition vitreuse est lié à la variation de flux de chaleur  $\Delta W$  par la relation suivante :

$$\Delta C_p = \frac{\Delta W}{m\beta} \quad (\text{III.3})$$

où  $m$  est la masse de l'échantillon,  
et  $\beta$  est la vitesse de balayage en température.

#### **III.4.4.2 Dispositif et protocole expérimental :**

L'appareil que nous avons utilisé est la DSC Pyris1 de Perkin Elmer<sup>®</sup>. Il a été calibré en flux de chaleur et en température à l'aide d'échantillons d'indium, d'étain et de mercure sous atmosphère inerte d'azote entre  $-100$  et  $260^\circ\text{C}$ . Des échantillons de PC de 18 mg en moyenne ont été étudiés entre  $-20$  et  $200^\circ\text{C}$  à une vitesse de chauffe de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Les échantillons ont été prélevés à cœur et en surface sur une épaisseur de 3 mm. Ils sont sertis

dans une coupelle en aluminium munie d'un couvercle. La référence est une coupelle vide munie de son couvercle.

### III.4.5 Mesure des propriétés thermophysiques

Les propriétés thermophysiques (conductivité thermique, diffusivité thermique et chaleur spécifique) des divers échantillons ont été déterminées à l'aide d'une méthode périodique (Figure III.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 méthode inverse en minimisant l'écart quadratique entre les fonctions de transfert thermique théoriques et expérimentale [1,2].

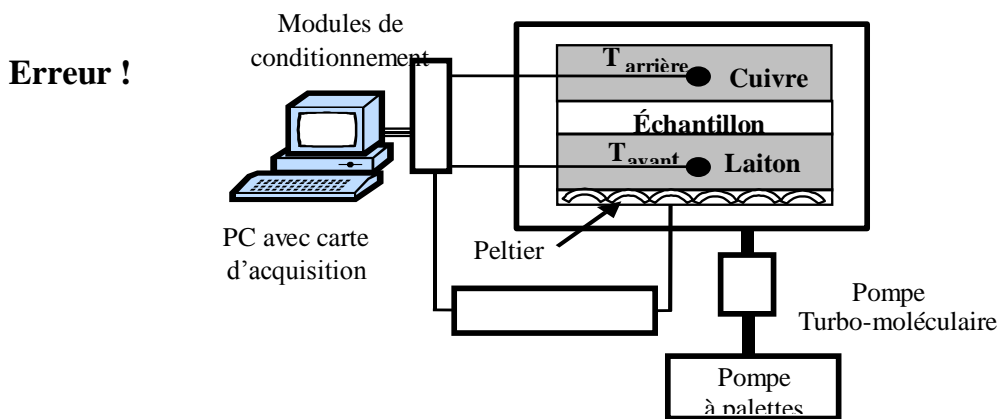


Figure.III.3 : Dispositif de mesure périodique des propriétés thermophysiques

### ***III.4.6 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)***

#### ***III.4.6.1 Principe :***

Les atomes formant les molécules sont reliés entre eux par des liaisons chimiques. Celles-ci peuvent être étirées, fléchies, subir une torsion axiale ou encore vibrer latéralement. La spectrométrie infrarouge est une technique qui permet d'étudier et de caractériser ce type de vibrations.

#### ***III.4.6.2 Dispositif et protocole expérimental***

Les films sont préparés par la méthode de coulée à partir d'une solution de 6% de PC dans 100ml de [2, 3] dichloroéthane. La solution est par la suite étalée sur une plaque en verre puis séchée à température ambiante pendant 24 heures. Les films sont traités à une température de 165°C pendant deux heures pour assurer une élimination totale des solvants résiduels.

L'épaisseur des films est contrôlée par l'étalement d'un volume de la solution sur une surface bien définie. Grâce à cette méthode, on obtient des films d'épaisseur comprise entre 20-50  $\mu\text{m}$ .

Des films de 80  $\mu\text{m}$  d'épaisseur sont recommandés pour obtenir une absorption appropriée des bandes IRTF [3]. A cet effet, deux films de 40  $\mu\text{m}$  d'épaisseur sont superposés pour obtenir une absorption optimale.

Des analyses infrarouge sur des échantillons de PC ont été réalisées sur un spectromètre à transformée de Fourier de type Perkin Elmer<sup>®</sup> PYE UNICAM.SP3-300 piloté par un micro-ordinateur. Cet appareil permet d'obtenir une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Les spectres ont été réalisés en transmission par accumulation de 8 scans sur des films de PC de 80  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

### ***III.4.7 Spectroscopie dynamiques***

#### ***III.4.7.1 Analyse mécanique dynamique (ADM)***

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 déformation *i.e.* des déformations réversibles. Les tests ont été réalisés en cisaillement à l'aide d'un pendule de torsion.

#### ***III.4.7.1.1 Principe***

Le principe de l'analyse consiste à mesurer la réponse mécanique d'un matériau soumis une déformation sinusoïdale à une fréquence et à une température donnée.

La partie réelle ou module en phase  $G'$  est appelé aussi module de conservation 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 le facteur de perte  $\tan \delta$ , ou facteur d'amortissement, par le rapport :

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad (\text{III.1})$$

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.

#### ***III.7.1.2 Dispositif et protocole expérimental***

Les échantillons de PC de forme parallélépipédique ( $50 \times 10 \times 3 \text{ mm}^3$ ) ont été obtenus par moulage. Les essais ont été réalisés à l'aide d'un AR2000 de TA Instruments à une fréquence de 1Hz, en torsion et dans le domaine de déformation viscoélastique linéaire. Les échantillons ont été étudiés entre  $-130^\circ\text{C}$  et  $170^\circ\text{C}$  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.

### ***III.4.8 Méthodes optiques***

#### ***III.4.8.1 Mesure de l'indice de réfraction***

La mesure de l'indice de réfraction a été faite à l'aide d'un réfractomètre d'Abbe.

Le principe de mesure est le suivant :

On colle l'éprouvette sur un prisme avec un liquide dont l'indice de réfraction est supérieur à celui de l'éprouvette (dans notre cas, on utilise le bromo-naphtalène). Par la suite, on éclaire les prismes avec une lumière blanche sous incidence I. Le rayon I incident sur la surface du prisme de mesure est réfracté sous l'angle limite de la réflexion totale. Un bon réglage nous donne une limite nette entre la partie sombre et la partie claire. La valeur de l'indice de réflexion n est lue directement dans le microscope sur une échelle graduée.

#### ***III.4.8.2 Mesure de la contrainte initiale de compression par la technique de déplacement de la frange de la photoélasticité***

La contrainte résiduelle dans ce matériau peut être évaluée par ces modèles de franges à l'aide de la technique de la photoélasticimétrie. Cependant, l'identification et le comptage de ces franges à partir des modèles de la photoélasticimétrie est quelque peu subjectif à la lumière. Ceci est notamment dû à la densité élevée de franges présentées dans ces matériaux trempés.

Pour cette étude, une méthode alternative de photoélasticimétrie a été employée. L'échantillon étudié a été placé entre des polariseurs croisés tandis que la flexion à trois points était appliquée à l'échantillon pour mettre 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 [4,5].

### **III.4.8.3 Détermination des contraintes de compression**

Pour évaluer la densité de champ de contraintes de compression, nous avons calculé la contrainte qui correspond à un déplacement de la ligne neutre à la surface de l'échantillon .

### **III.4.9 Imagerie photoélastique**

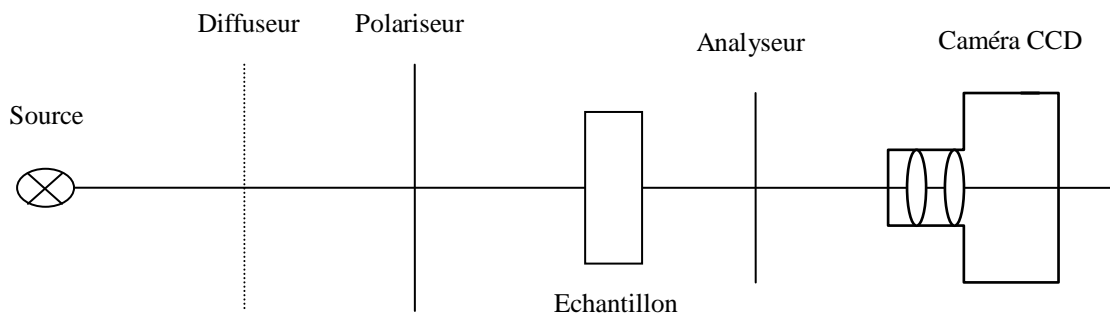
#### **III.4.9.1 Polariscopes**

Dans notre travail, nous avons utilisé un polariscopes plan constitué d'une lampe d'éclairage et d'un diffuseur (Fig.III.3).

Le polariseur ne laisse passer que la lumière oscillante dans un plan, alors que l'analyseur permet d'étudier les composantes des rayons ordinaires et extraordinaires suivant la direction de polarisation.

Le rayon lumineux arrivait sur le modèle chargé, se divise en deux rayons :

- un rayon ordinaire polarisé dans un plan,.
- un rayon extraordinaire oscillant dans le plan, perpendiculaire du plan d'oscillation du rayon ordinaire.



**Figure III.3 : Polariscopes plan.**

#### **III.4.9.2 Caméra CCD**

Un bon capteur d'une caméra CCD (Dispositif à Transfert de Charges) est un capteur matriciel possédant environ 800000 pixels; chaque pixel produit des paires électrons quand

il reçoit des photons. La qualité images dépend de la résolution et du nombre de couleurs que l'appareil est capable de distinguer; dans notre cas le nombre de couleurs est limité à 16. La méthode photoélastique est non destructive et n'exige aucune opération d'usinage ou de fraisage. Cette méthode est basée sur la biréfringence accidentelle. L'ensemble expérimental présenté dans la figure III.3 est un polariscope standard. Le même type de dispositif pour la transmission photoélastique traditionnelle a été employé avec une caméra CCD qui enregistre l'image. Les images des modèles de franges isochromatiques ont été obtenues avec une résolution de 512 x 512 pixels (256 niveaux de gris) codés sur 8 bits. Puisque les 256 niveaux de gris, ne peuvent pas être discernés par l'œil, il est nécessaire de diminuer ces niveaux à 16; ceci a été réalisé en utilisant un code écrit en turbo C. Par conséquent, les couleurs révélées ne sont pas des couleurs réelles. Chaque niveau de gris correspond à une couleur. Par transduction électronique, en utilisant une carte Matrox, on peut récupérer ces images sous forme de fichier et par conséquent, la visualisation et la quantification de l'état de contrainte dans n'importe quelle région du plan de l'échantillon étudié sont possibles.

## Références bibliographiques

- [1] Boudenne A., Ibos L, Gehin E., Candau Y., Journal of Physics. D: Applied Physics. 37 : 132-139 (2004).
- [2] Boudenne A., Ibos L., Candau Y., Measurement Science and Technology, 17 : 1870-1876 (2006).
- [3 ]. Heymans N. and. Dequenne B., Polymer, 42, 5337, (2001).
- [4] Hornberger L. E. and Devries K. L., paper presented at the 1986 Spring SEM Conference in New Orleans
- [5] Hornberger L. E. and Devries K. L., Polymer Engineering and Science, 27 (19), 1473, (1987)

## **CHAPITRE IV. RESULTATS**

# INTRODUCTION

Les caractéristiques des matériaux ainsi que les différentes méthodes et techniques de caractérisation utilisées pour évaluer les champs des contraintes résiduelles ainsi que leurs effets en fonction de la température de la trempe ont été décrites dans le chapitre III.

Dans la première partie du chapitre IV, nous présentons la quantification du champ des contraintes résiduelles pour deux types de PMMA (teinté et transparent) en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempe ainsi que les propriétés mécaniques et thermiques associées. L'évaluation qualitative a été effectuée en un point proche du centre de l'échantillon.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous présentons les mesures des propriétés mécaniques, thermiques et physiques en fonction de la température de 1<sup>ère</sup> trempe, dans le cas du PC. Dans ce cas le matériau est trempé à partir de l'état fondu jusqu'aux différentes températures. Les mesures de la résistance au choc Izod pour deux types d'entailles (moulée et usinée), de la TFC, de la dureté Shore D, et de la densité ont été également présentées pour les différentes températures de 1<sup>ère</sup> trempe.

La troisième partie comporte une étude de l'effet de la teneur en pigment (TiO<sub>2</sub>) pour deux températures de 1<sup>ère</sup> trempe, tout en gardant les mêmes techniques de mesure que celles utilisées dans la 2<sup>ème</sup> partie.

La quatrième partie du chapitre IV, est consacrée à l'étude de l'effet de la température de 2<sup>ème</sup> trempe sur les propriétés mécaniques, thermiques, et physiques de quatre matériaux : PC, PS, PMMA et PC/TiO<sub>2</sub>. Cette étude est similaire à celle présentée dans la deuxième partie. Toutefois, les matériaux sont trempés à partir de (T<sub>g</sub> + 15°C) jusqu'aux différentes températures du bain. Dans le cas du composite PC/TiO<sub>2</sub>, et à partir des résultats présentés dans la partie précédente, nous avons décidé d'étudier toutes les expériences de 2<sup>ème</sup> trempe pour une seule teneur en TiO<sub>2</sub> (3%), en gardant à l'esprit que quelques propriétés (TFC et contrainte au seuil d'écoulement) sont optimales à cette teneur. Les mesures

thermophysiques de la conductivité thermique et de la diffusivité thermique sont présentées pour les deux matériaux PS et PC en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempe. Dans le cas du PC, l'indice de réfraction et la contrainte initiale de compression ont été également mesurés en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempe.

Il faut toutefois noter que ce chapitre IV est uniquement destiné à la présentation des résultats obtenus pour les diverses techniques. Les évolutions de chacune des propriétés observées dans ce chapitre seront ensuite discutées plus en détail et en comparaison avec les résultats de la littérature dans le chapitre V.

La cinquième partie comprend des études d'AMD, d'IRTF et de l'AED qui complètent l'étude du PC en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempe.

## **IV.1. Evaluation des contraintes thermiques dans le cas du PMMA**

### ***IV.1.1 Evaluation des champs de contraintes de traction par caméra CCD***

A partir du montage expérimental décrit dans le chapitre précédent, nous présentons l'étude concernant la visualisation du champ des contraintes résiduelles qui pourrait avoir lieu au sein du PMMA en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempe, de l'épaisseur de l'échantillon et du milieu de la trempe.

Dans cette partie nous présentons, les différents modèles des franges isochromatiques afin de mieux vérifier la sensibilité de la caméra CCD à la visualisation du champ des contraintes résiduelles.

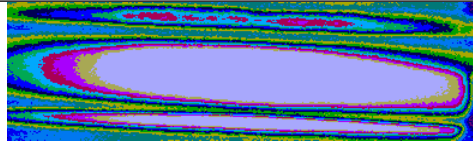
#### ***IV.1.1.1 Effet de la 2<sup>ème</sup> trempe***

Les modèles des franges isochromatiques du PMMA teinté et transparent en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempe sont représentés dans les figures IV.1 et IV.2 respectivement. Il est observé que l'aire dans la zone centrale des contraintes de tractions augmente légèrement avec l'accroissement de la température de 2<sup>ème</sup> trempe (température du bain), atteint un maximum à la température de 20°C et ensuite diminue. Il a été également constaté que l'aire du champ des contraintes de traction est plus uniforme dans le cas de l'échantillon de PMMA teinté.

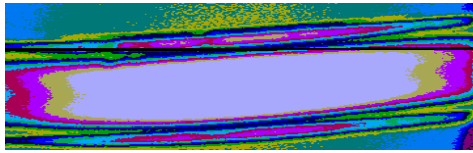


#### ***IV.1.1.2 Effet de l'épaisseur et du milieu***

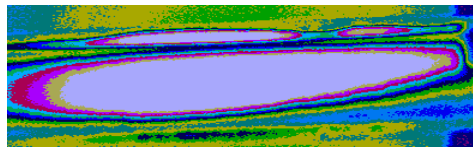
Dans les figures IV.3, IV.4, nous avons présenté les modèles de franges isochromatiques pour différents milieux de refroidissement et pour différentes épaisseurs. On note qu'à 0°C, la concentration des champs des contraintes est importante au centre, parce que les couches périphériques sont refroidies rapidement, alors que le cœur est encore chaud. Dans l'air (température ambiante), les champs des contraintes ont tendance à s'organiser le long de l'épaisseur. Dans ce cas, un refroidissement graduel a lieu entre les couches périphériques et centrales. La densité du champs des contraintes disparaît à 110°C. A partir de la figure IV.4 en commençant, par l'échantillon de 10 mm d'épaisseur, on note bien l'évolution du champ des contraintes de tractions vers les couches de surface avec l'augmentation de l'épaisseur.



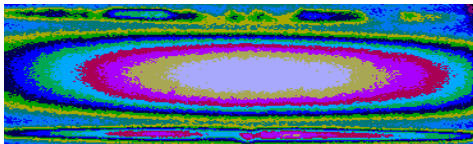
(a)



(b)



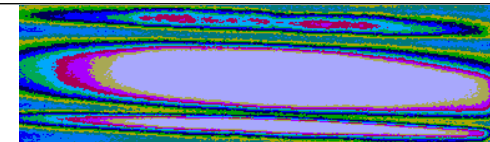
(c)



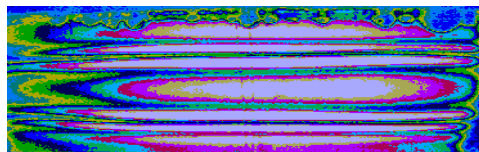
(d)

**Figure IV.1:** Modèles des franges isochromatiques obtenues par camera CCD (polariseur et analyseur croisés) des échantillons recuits pendant 4 heures à  $T=120^{\circ}\text{C}$  et trempés à: (a)  $T=0^{\circ}\text{C}$ ; (b)  $T=20^{\circ}\text{C}$ ; (c)  $T=40^{\circ}\text{C}$ ; (d)  $T=60^{\circ}\text{C}$ .

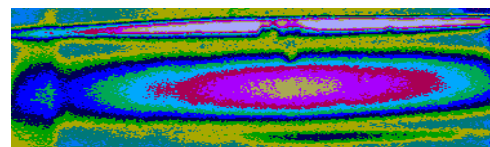
PMMA teinté,  $d=10\text{ mm}$



(i)



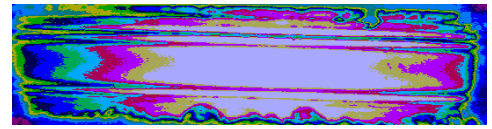
(j)



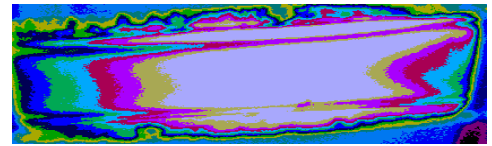
(k)

**Figure IV.3:** Modèles des franges isochromatiques obtenues par camera CCD (polariseurs et analyseurs croisés) des échantillons recuits pendant 4 heures à  $T=120^{\circ}\text{C}$  et trempés à (i)  $T=0^{\circ}\text{C}$ ; (j) air libre; (k)  $T=110^{\circ}\text{C}$ .

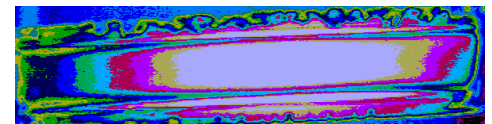
( $d=15\text{mm}$ ).



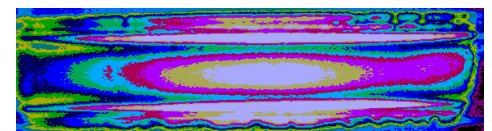
(e)



(f)



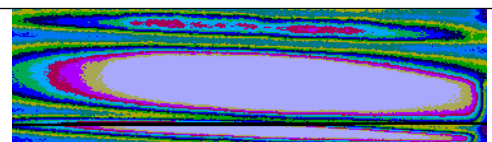
(g)



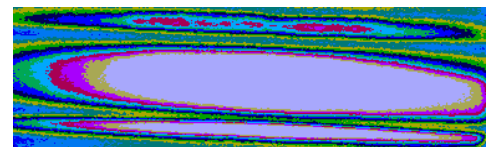
(h)

**Figure IV.2:** Modèles des franges isochromatiques obtenues par camera CCD (polariseur et analyseur croisés) des échantillons recuits pendant 4 heures à  $T=120^{\circ}\text{C}$  et trempés à: (e)  $T=0^{\circ}\text{C}$ ; (f)  $T=20^{\circ}\text{C}$ ; (g)  $T=40^{\circ}\text{C}$ ; (h)  $T=60^{\circ}\text{C}$ .

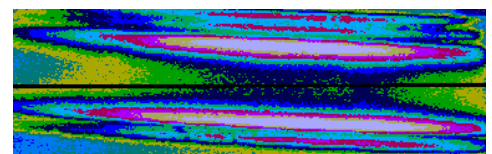
PMMA transparent ( $d=10\text{mm}$ ).



(l)



(m)



(n)

**Figure IV.4:** Modèles des franges isochromatiques obtenues par camera CCD (polariseurs et analyseurs croisés) des échantillons recuits pendant 4 heures à  $T=120^{\circ}\text{C}$  et trempés à  $T=0^{\circ}\text{C}$ ; et pour différentes épaisseurs.

(l)  $d=10\text{ mm}$ ; (m)  $d=15\text{ mm}$ ; (n)  $d=19\text{ mm}$ .

#### IV.1.2 Evaluation par le test de choc Izod et Charpy

Les tableaux IV.1 et IV.2 représentent les valeurs de la résistance au choc Izod et Charpy en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempé et pour différents rayons d'entaille. On observe une légère augmentation de la résistance au choc Izod à la température de 2<sup>ème</sup> trempé de 20°C pour un rayon d'entaille de 0.13 mm. Pour les différentes températures de 2<sup>ème</sup> trempé, la résistance au choc Charpy reste presque constante, et ceci pour les différents rayons d'entaille.

**Tableau IV.1** : Résistance au choc Charpy des échantillons de PMMA teinté, non traité, recuit, et trempés en fonction du rayon de l'entaille.

Rayon de l'entaille (mm)	Résistance au choc Charpy (kJ.m <sup>-2</sup> )				
	Non traité	Recuit	Température de 2 <sup>ème</sup> trempé (°C)		
			0	20	40
0.50	19.91	23.33	19.15	24.51	23.75
1.50	24	21.48	20.02	22.32	18.13
2.54	17.84	17.22	16	14.15	31.25

**Tableau IV.2** : Résistance au choc Izod des échantillons de PMMA teinté, non traité, recuit et trempés en fonction du rayon de l'entaille.

Rayon de l'entaille (mm)	Résistance au choc Izod (kJ.m <sup>-2</sup> )				
	Non traité	Recuit	Température de 2 <sup>ème</sup> trempé (°C)		
			0	20	40
0.13	3.99	3.23	7.95	9.44	1.09
0.30	3.02	2.77	8.31	5.04	3.27
0.50	2.56	1.79	3.33	4.61	5.12

#### IV.1.3 Evaluation par les tests de la dureté et de la TFC

Les valeurs mesurées de la dureté Shore D, de la dureté Rockwell R et de la TFC sont résumées dans le Tableau IV.3. Il est intéressant de noter qu'un minimum dans les deux types de dureté se produit à la même température de 2<sup>ème</sup> trempé de 20°C et correspond à

une diminution semblable de la TFC, et ceci pour la même température de 2<sup>ème</sup> trempé de 20°C.

**Tableau IV.3** : Effet de la température de 2<sup>ème</sup> trempé sur la dureté Shore D, la dureté Rockwell et la TFC.

T° de 2 <sup>ème</sup> trempé (°C)	Dureté ShoreD	Dureté Rockwell R	TFC (°C)
0	79.93	28.66	80
20	76.33	24.33	71.50
30	81.26	27	72
40	77.78	27.33	92
60	79.16	27.66	79.5
Non traité	77.86	29.66	85

## IV.2 Influence de la 1<sup>ère</sup> trempe dans le cas du PC

### IV.2.1 Effet de la 1<sup>ère</sup> trempe sur la résistance au choc Izod

La variation de la résistance au choc Izod en fonction de la température de moulage, pour une entaille moulée et usinée, et à différentes températures de 1<sup>ère</sup> trempe est représentée dans la figure IV.5. A partir de cette figure, on constate que la valeur de la résistance au choc passe par un maximum à la température de 230°C, puis diminue avec l'accroissement de la température de moulage. En plus, nous pouvons constater qu'aux basses températures de la 1<sup>ère</sup> trempe (0°C), les valeurs de la résistance au choc Izod sont plus importantes, et avec l'accroissement de celle-ci, la résistance au choc Izod diminue et ceci pour les cinq températures de moulage.

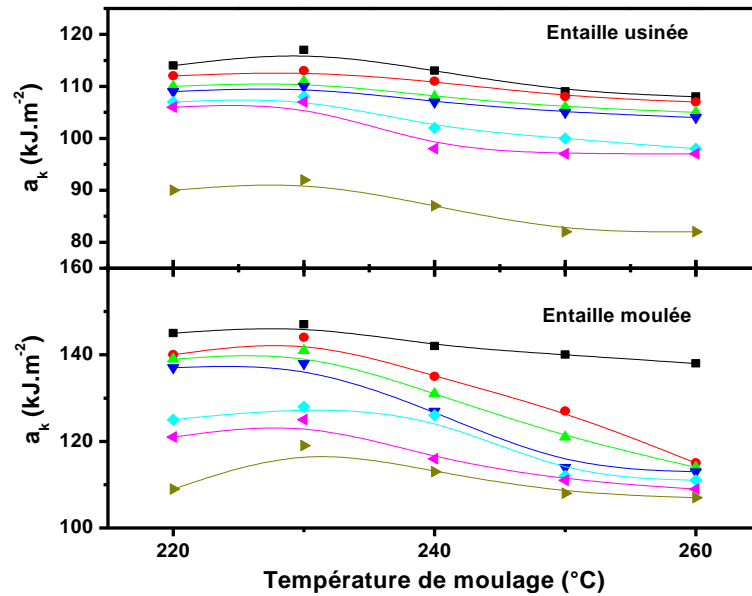
A titre d'exemple à la température du moulage de 230°C, la valeur de la résistance au choc Izod d'entaille moulée, est égale à 147kJ/m<sup>2</sup> à la température de 1<sup>ère</sup> trempe de 0°C, tandis que cette valeur est de 125kJ/m<sup>2</sup> à la température de 1<sup>ère</sup> trempe de 80°C.

La plus grande valeur de la résistance au choc Izod est obtenue à la même température de 1<sup>ère</sup> trempe de 0°C pour les différentes températures de moulage.

Les valeurs les plus faibles (109kJ/m<sup>2</sup>) et les plus élevées (147kJ/m<sup>2</sup>) correspondent aux couples de valeurs respectives température du moulage - température de 1<sup>ère</sup> trempe de 260-80 et 230-0.

Des variations similaires sont observées pour les échantillons avec entaille usinée (figure IV.5). Cependant les valeurs de résistance au choc Izod d'entaille usinée sont inférieures à celles d'entaille moulée. En effet, il faut noter que les valeurs de la résistance au choc après une 1<sup>ère</sup> trempe sont très supérieures à celles obtenues après un recuit (Echantillon recuit moulé,  $a_k = 45 \text{ kJ.m}^{-2}$ , Echantillon recuit entaille usinée,  $a_k = 25 \text{ kJ.m}^{-2}$ ) et ce quelles que soient les températures de moulage et de 1<sup>ère</sup> trempe.

Les valeurs et leurs écarts types dans les figures de ce chapitre sont données dans des tableaux situées en annexe.

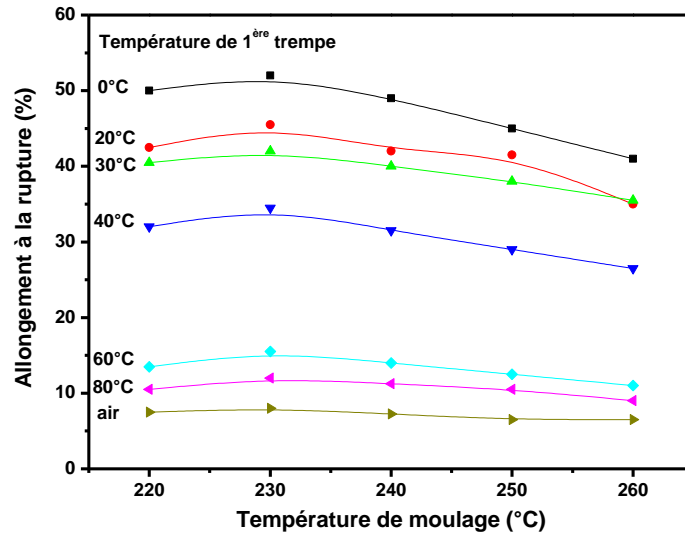


**Figure IV.5 :** Résistance au choc Izod avec entailles moulée et usinée en fonction de la température de moulage du PC ayant subi une 1<sup>ère</sup> trempée à : (■) 0°C, (●) 20°C, (▲) 30°C, (▼) 40°C, (◆) 60°C, (◄) 80°C, (►) Air (Echantillon recuit moulé,  $a_k = 45 \text{ kJ.m}^{-2}$ , Echantillon recuit entaille usinée,  $a_k = 25 \text{ kJ.m}^{-2}$ )

#### IV.2.2 Effet de la 1<sup>ère</sup> trempée sur l'allongement à la rupture

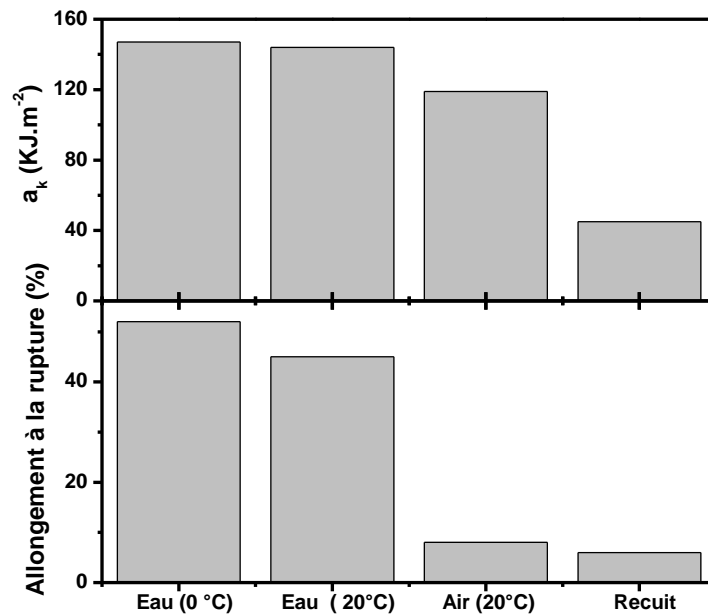
La variation de l'allongement à la rupture du PC en fonction de la température du moulage à différentes températures de 1<sup>ère</sup> trempée est représentée dans la figure IV.6. Cette figure montre que la valeur de l'allongement à la rupture passe aussi par un maximum à la température de 230°C, puis elle diminue lorsque la température de moulage augmente. A partir de la même figure, nous pouvons également constater qu'aux basses températures de 1<sup>ère</sup> trempée, les valeurs de l'allongement à la rupture (synonyme de la ductilité du matériau) sont plus importantes, et qu'avec l'accroissement de la température de 1<sup>ère</sup> trempée, ces valeurs diminuent et ceci pour les cinq températures de moulage.

A titre d'exemple, la valeur de l'allongement à la rupture à la température de 1<sup>ère</sup> trempée de 0°C et à une température de moulage de 230°C est égale à 52%, tandis que cette valeur est égale à 9% à la température de 1<sup>ère</sup> trempée de 80°C et la température de moulage de 260°C.



**Figure IV.6 :** Variation de l'allongement à la rupture en fonction de la température de la température du moulage d'un PC ayant subi une 1<sup>ère</sup> trempe à : (■) 0°C, (●) 20°C, (▲) 30°C, (▼) 40°C, (◆) 60°C, (◄) 80°C, (►) Air (Echantillon recuit:  $\square_r = 6\%$ ).

Une comparaison de l'effet de l'histoire thermique sur la résistance au choc Izod avec entaille moulée et sur l'allongement à la rupture du PC pour les différentes températures de 1<sup>ère</sup> trempe et une température de moulage de 230°C est présentée dans la figure IV.7. Des évolutions similaires de ces deux propriétés en fonction de l'histoire thermique sont visibles.



**Figure IV.7 :** Effet de la 1<sup>ère</sup> trempé sur la résistance au choc Izod avec entaille moulée et sur l'allongement à la rupture du PC

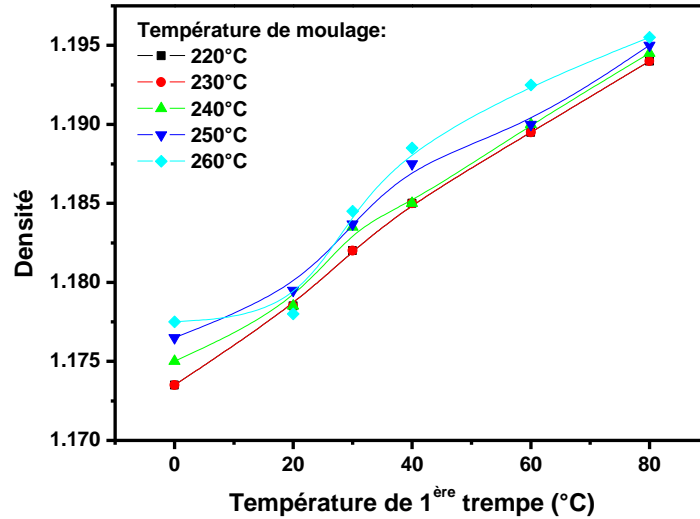
Les valeurs de la résistance au choc Izod avec entaille moulée pour les différentes histoires thermiques sont : 45, 119, 144, et 147 kJ.m<sup>-2</sup>. A partir de la même figure, les valeurs de l'allongement à la rupture pour les mêmes histoires thermiques sont : 6%, 8%, 45,5% et 52%. On constate que les plus petites valeurs correspondent aux échantillons recuits; par contre les plus grandes valeurs sont obtenues à la température de 1<sup>ère</sup> trempé de 0°C. La plus grande valeur de la résistance au choc Izod est obtenue à la même température de 1<sup>ère</sup> trempé de 0°C et pour une température du moulage de 230°C, ce qui représente un accroissement d'un facteur 3 de la valeur de la résistance au choc avec entaille moulée par rapport à l'échantillon recuit.

#### **IV.2.3 Effet de la 1<sup>ère</sup> trempé sur la densité**

La variation de la densité du PC en fonction de la température de 1<sup>ère</sup> trempé et pour différentes températures de moulage est présentée dans la figure IV.8. Nous pouvons constater que les plus petites valeurs de densité du PC sont obtenues à la température de 1<sup>ère</sup> trempé de 0°C; ensuite la densité augmente avec la température de 1<sup>ère</sup> trempé. A température de moulage constante et lorsque la température de 1<sup>ère</sup> trempé augmente, le gradient de température à travers l'épaisseur diminue. On peut noter aussi que dans le cas d'un échantillon recuit la valeur de la densité  $d=1.20$  mesurée est très proche de la valeur



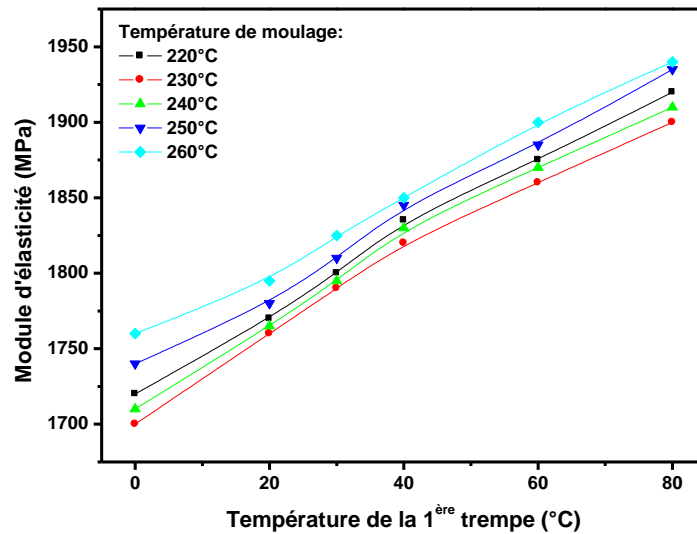
théorique. Cette valeur est supérieure à celles mesurées après une 1<sup>ère</sup> trempe quelles que soient les conditions de mise en œuvre.



**Figure IV.8 :** Variation de la densité du PC en fonction de la température de la 1<sup>ère</sup> trempe (Echantillon recuit:  $d=1,20$ ).

#### IV.2.4 Effet de la 1<sup>ère</sup> trempe sur le module d'élasticité

La variation du module d'élasticité en traction du PC en fonction de la température de 1<sup>ère</sup> trempe à différentes températures de moulage est représentée dans la figure IV.9. On constate qu'aux basses températures de 1<sup>ère</sup> trempe (0°C), les valeurs du module sont plus faibles, et qu'avec l'accroissement de la température de 1<sup>ère</sup> trempe, la valeur du module d'élasticité augmente pour les cinq températures de moulage. On constate également, que les plus petites valeurs du module correspondent à la température du moulage de 230°C. Dans ce cas encore, la valeur du module d'élasticité est supérieure à celles obtenues après une 1<sup>ère</sup> trempe.



**Figure IV.9 :** Variation du module d'élasticité du PC en fonction de la température de 1<sup>ère</sup> trempe (Echantillon recuit  $E=2,25.10^3$  MPa).

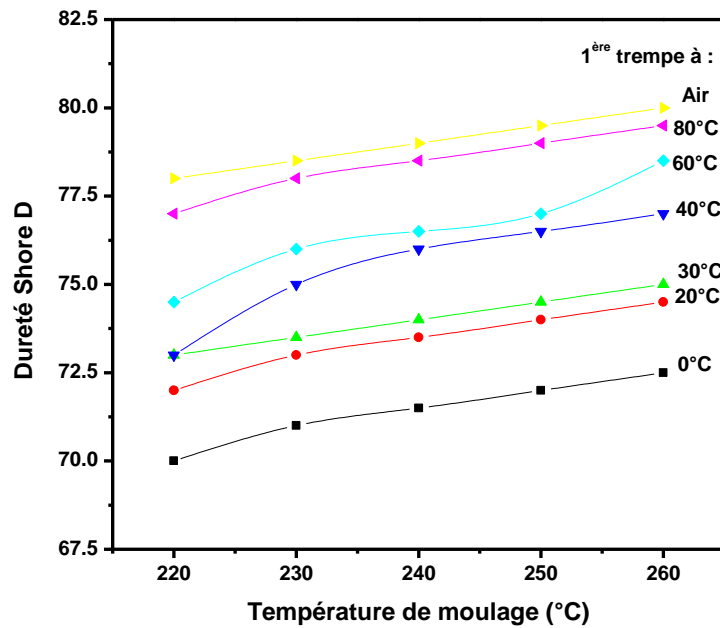
#### IV.2.5 Effet de la 1<sup>ère</sup> trempe sur la dureté Shore D

Les changements structuraux des échantillons de PC qui ont subi une 1<sup>ère</sup> trempe à différentes températures ont été mis en évidence par l'essai de dureté Shore D.

La variation de la dureté Shore D du PC en fonction de la température de moulage et pour les différentes températures de 1<sup>ère</sup> trempe est présentée dans la figure IV.10.

A partir de cette figure, nous pouvons voir que la valeur de la dureté augmente de façon non linéaire lorsque la température de moulage augmente et ce quelle que soit la température de 1<sup>ère</sup> trempe.

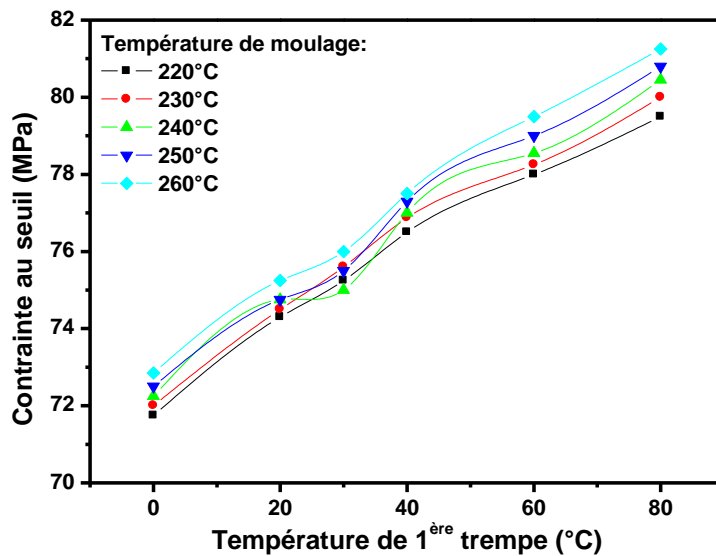
On peut également constater que les valeurs les plus petites de la dureté sont obtenues à 0°C, et les valeurs les plus grandes sont obtenues à l'air libre. La dureté Shore D d'un échantillon recuit (80) est encore une fois supérieure à celle des échantillons trempés.



**Figure IV.10 :** Variation de la dureté Shore "D" en fonction de la température de moulage (Echantillon recuit: 80). d'un PC ayant subi une 1<sup>ère</sup> trempé à (■) 0°C, (●) 20°C, (▲) 30°C, (▼) 40°C, (◆) 60°C, (◄) 80°C, (►) Air

#### IV.2.6 Effet de la 1<sup>ère</sup> trempé sur la contrainte au seuil d'écoulement

La variation de la contrainte au seuil d'écoulement du PC en fonction de la température de 1<sup>ère</sup> trempé à différentes températures de moulage est présentée dans la figure IV.11.

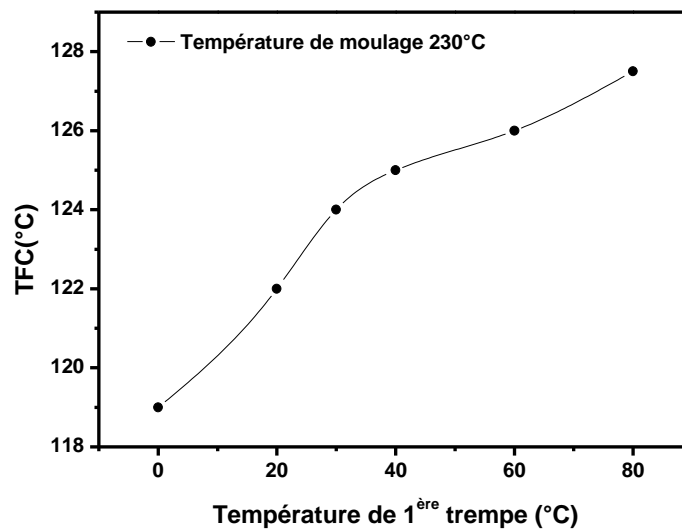


**Figure IV.11 :** Variation de la contrainte au seuil d'écoulement du PC en fonction de la température de 1<sup>ère</sup> trempé (Echantillon recuit: □ s=89,5MPa).

A partir de cette figure, nous pouvons constater qu'à la température de 1<sup>ère</sup> trempe de 0°C, les valeurs de la contrainte au seuil d'écoulement sont les plus faibles et que celles-ci augmentent lorsque la température de la 1<sup>ère</sup> trempe augmente, et ceci quelle que soit la température de moulage.

#### ***IV.2.7 Effet de la 1<sup>ère</sup> trempe sur la T.F.C***

La variation de la température de fléchissement sous charge (T.F.C) du PC en fonction de la température de 1<sup>ère</sup> trempe est présentée dans la figure IV.12, pour une température de moulage de 230°C. On constate que la T.F.C augmente lorsque la température de la 1<sup>ère</sup> trempe augmente. Par ailleurs, la température de moulage n'exerce aucun effet notable sur la T.F.C. La valeur minimale de la T.F.C (119°C) est obtenue quand le matériau subit une 1<sup>ère</sup> trempe à 0°C. On peut noter une diminution très importante de la TFC de l'ordre de (18°C) par rapport à celle de l'échantillon recuit.



**Figure IV.12 :** Variation de la température de fléchissement sous charge T.F.C du PC en fonction de la température de la 1<sup>ère</sup> trempe (Echantillon recuit: T.F.C=137°C).

#### **IV.3 Influence de la teneur en pigment**

Dans cette partie nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet de la teneur en pigment (TiO<sub>2</sub>) dans le PC pour les deux conditions de 1<sup>ère</sup> trempe extrêmes : dans l'eau à

0°C et à l'air libre. On rappelle par ailleurs que la température de moulage de tous les échantillons est de 230°C.

#### IV.3.1 Résistance au choc

La figure IV.13 montre la variation de la résistance au choc avec entaille et sans entaille en fonction de la teneur en TiO<sub>2</sub>, des échantillons qui ont subi une 1<sup>ère</sup> trempe à 0°C et à l'air libre. On remarque que la résistance au choc Izod des échantillons non entaillés atteint des valeurs plus élevées que celle des échantillons entaillés. Ceci est relié à la dissipation d'énergie dans la région de propagation de la fissure qui se manifeste par une chute très importante de la résistance au choc Izod pour les échantillons contenant une teneur en TiO<sub>2</sub> supérieure à 3%. Dans le cas des échantillons entaillés, l'augmentation de la teneur en TiO<sub>2</sub> induit une diminution presque linéaire de la résistance au choc Izod que ce soient les échantillons entaillés ou non entaillés, les valeurs de la résistance au choc dans le cas de la 1<sup>ère</sup> trempe à l'air libre sont inférieures à celles de la 1<sup>ère</sup> trempe à 0°C dans l'eau.

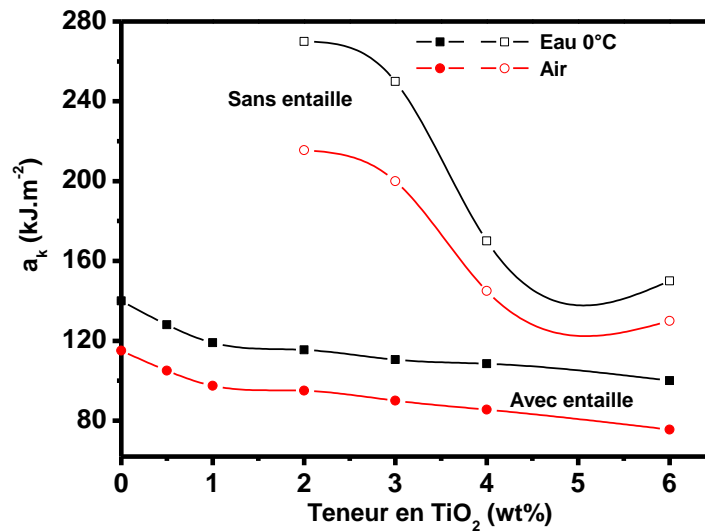
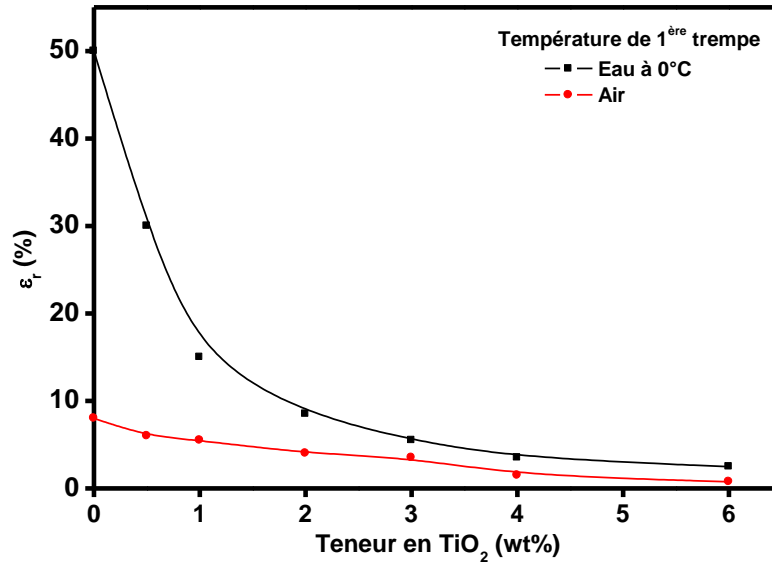


Figure IV.13 : Résistance au choc Izod avec et sans entaille des composites PC/TiO<sub>2</sub>

#### IV.3.2 Allongement à la rupture

L'allongement à la rupture en fonction de la teneur en TiO<sub>2</sub> est présenté dans la Fig. IV.14. Les résultats montrent une diminution dramatique de l'allongement à la rupture en

augmentant la teneur en  $\text{TiO}_2$  spécialement pour les échantillons qui ont subi une 1<sup>ère</sup> trempe à  $0^\circ\text{C}$ . En effet, les contraintes générées par la trempe, empêchent l'échantillon de se rompre pourvu que la teneur reste faible. La comparaison entre les valeurs de l'allongement à la rupture, sont plus faibles dans le cas d'une 1<sup>ère</sup> trempe à l'air libre, que dans le cas d'une 1<sup>ère</sup> trempe à  $0^\circ\text{C}$ .



**Figure IV.14 :** Allongement à la rupture en fonction de la teneur en dioxyde de titane.

### IV.3.3 Module d'élasticité et densité

Les variations du module d'élasticité et de la densité en fonction de la teneur en  $\text{TiO}_2$  sont présentés respectivement dans les Figures IV.15 et IV.16. Il est clairement montré que les valeurs de ces deux propriétés augmentent lorsque la teneur en  $\text{TiO}_2$  augmente. La comparaison entre les valeurs du module d'élasticité et de la densité nous a montré aussi que les valeurs dans le cas de la 1<sup>ère</sup> trempe à  $0^\circ\text{C}$ , sont inférieures à celles de la 1<sup>ère</sup> trempe à l'air libre.

Pour confirmer l'effet de densification en présence de  $\text{TiO}_2$ , nous avons présenté sur la figure IV.16, la variation de la densité théorique obtenue à partir de la loi des mélanges et des valeurs de  $\rho_{\text{PC}}$  mesurées et  $\rho_{\text{TiO}_2}$  de la littérature.

$$d = d_{\text{PC}} \phi_{\text{PC}} + d_{\text{TiO}_2} \phi_{\text{TiO}_2}$$

$$\text{avec, } \phi_{\text{PC}} = 1 - \phi_{\text{TiO}_2}$$

$d$  : densité théorique du mélange,

$d_{PC}$  : densité du PC mesurée pour le PC qui a subi une 1<sup>ère</sup> trempe dans l'air = 1.196

$d_{PC}$  : densité du PC mesurée pour le PC qui a subi une 1<sup>ère</sup> trempe dans l'eau = 1.173

Sachant que la densité théorique du PC = 1.20 [1].

$d_{TiO_2}$  : densité de  $TiO_2$ , ( $d= 4.20$ ) [2].

$\phi_{PC}$  : fraction volumique du PC,

$\phi_{TiO_2}$  : fraction volumique de  $TiO_2$ .

Avec :

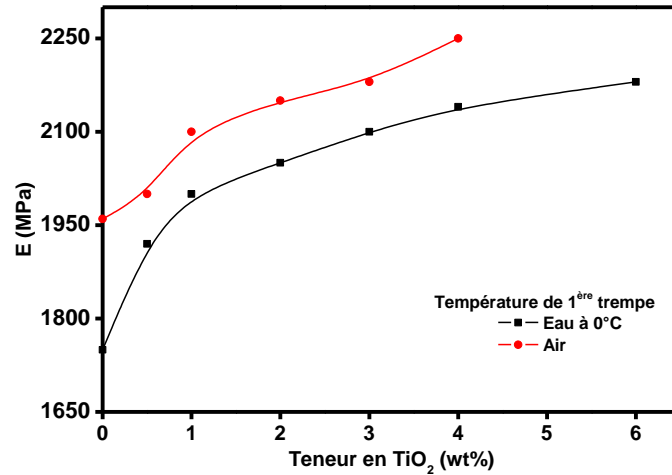
$$\phi_{TiO_2} = \frac{\frac{w_{TiO_2}}{\rho_{TiO_2}}}{\frac{w_{TiO_2}}{\rho_{TiO_2}} + \frac{(1 - w_{TiO_2})}{\rho_{PC}}}$$

Les résultats sont donnés dans le tableau IV.5.

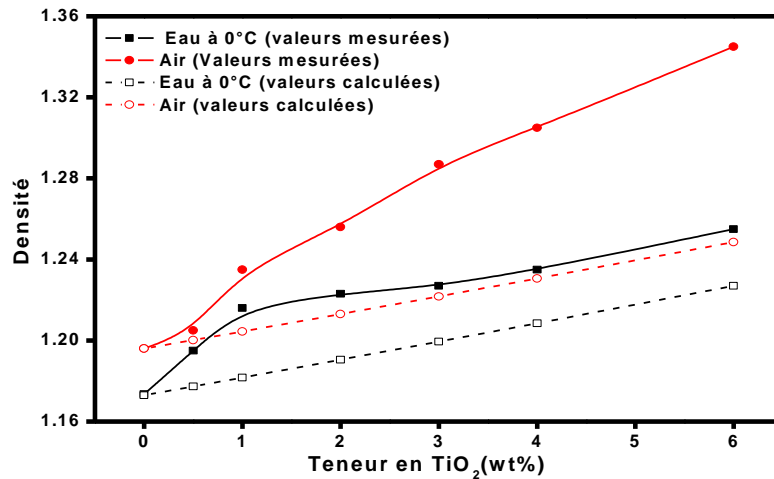
**Tableau IV.5 :** Densités théoriques des composites PC/ $TiO_2$  qui ont subi une 1<sup>ère</sup> trempe dans l'eau et dans l'air

W Fraction massique de $TiO_2$	$\phi_{air}$ Fraction volumique de $TiO_2$ pour le PC qui a subi une 1 <sup>ère</sup> trempe dans l'air	$\phi_{eau}$ Fraction volumique de $TiO_2$ pour le PC qui a subi une 1 <sup>ère</sup> trempe dans l'eau	$d_{air}$ Densité théorique du mélange trempé qui a subi une 1 <sup>ère</sup> trempe dans l'air	$d_{eau}$ Densité théorique du mélange trempé dans l'eau qui a subi une 1 <sup>ère</sup> trempe dans l'eau
0.005	0.001	0.0003	1.174	1.197
0.01	0.002	0.0008	1.175	1.198
0.02	0.005	0.0016	1.177	1.200
0.03	0.008	0.0024	1.180	1.203
0.04	0.011	0.0033	1.182	1.205
0.06	0.017	0.0050	1.188	1.211

La densification a été confirmée en comparant les données expérimentales et les données théoriques obtenues à partir de la loi des mélanges. La comparaison entre les valeurs de la densité théorique (calculées) et expérimentale (mesurées) du mélange nous a montré aussi que les valeurs de densité théoriques du composite sont inférieures à celles de densité expérimentale du composite.



**Figure IV.15 :** Module d'élasticité en fonction de la teneur en dioxyde de titane.



**Figure IV.16 :** Densité en fonction de la teneur en dioxyde de titane

#### IV.3.4 Contrainte au seuil d'écoulement et TFC

La variation de la contrainte au seuil d'écoulement et de la TFC (Fig.IV.17, Fig.IV.18) en fonction de la teneur en TiO<sub>2</sub>, présente un maximum qui correspond à une addition de 3% de TiO<sub>2</sub>. La TFC et la contrainte au seuil d'écoulement semblent être plus sensibles à la teneur en TiO<sub>2</sub> que le module d'élasticité et la résistance au choc Izod. Le maximum de la TFC et la contrainte au seuil d'écoulement existent pour les deux températures de trempes. La comparaison entre les valeurs de la contrainte au seuil d'écoulement et de la TFC, nous a montré que les valeurs dans le cas de la trempes à l'air libre, sont supérieures à celles de la trempes à 0°C.



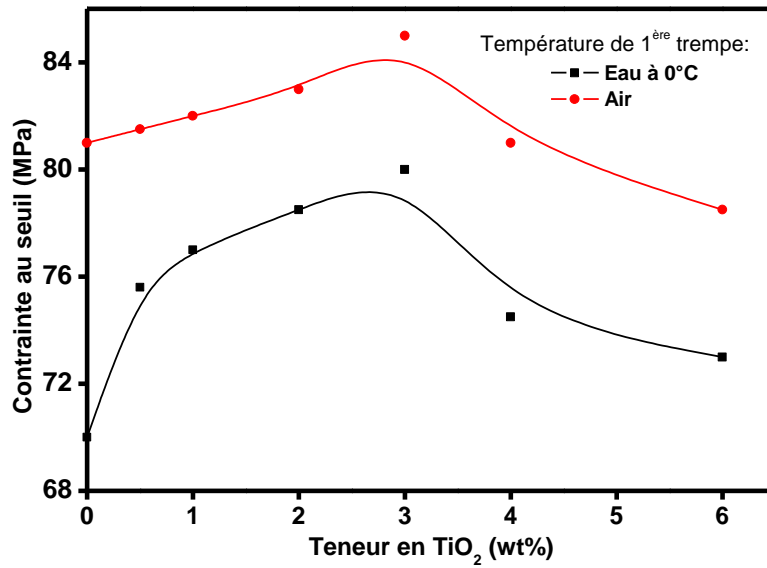


Figure IV.17 : Contrainte au seuil d'écoulement en fonction de la teneur en dioxyde de titane.

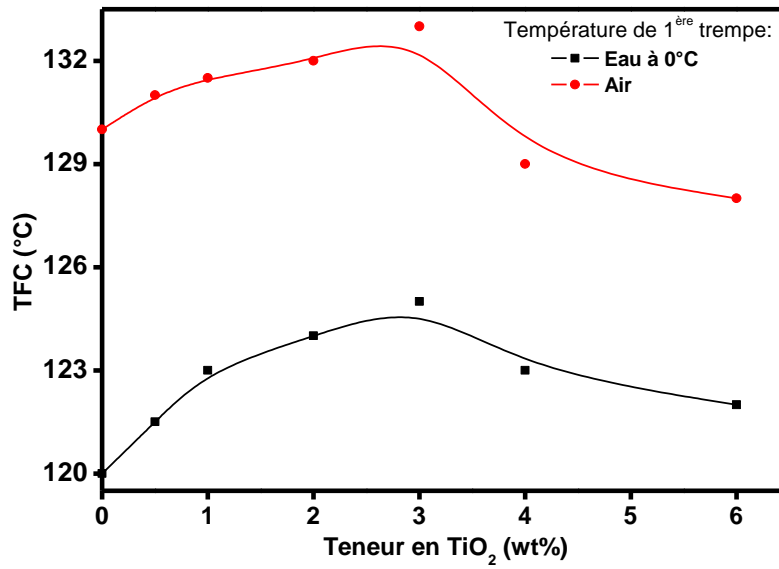


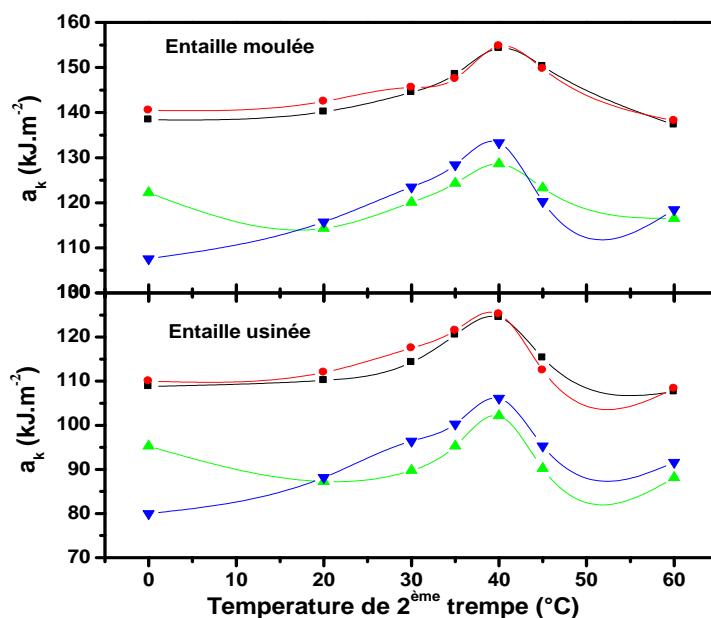
Figure IV.18 : Température de fléchissement sous charge en fonction de la teneur en dioxyde de titane.

#### IV.4 Influence de la 2<sup>ème</sup> trempe

Dans cette section nous présentons l'effet de la température de 2<sup>ème</sup> trempe sur les propriétés mécaniques et thermiques du PC, PS, PMMA et du composite PC/TiO<sub>2</sub>. Dans ce dernier cas et à partir des résultats présentés dans la section précédente, nous avons décidé d'étudier toutes les expériences de la 2<sup>ème</sup> trempe pour une seule teneur en TiO<sub>2</sub> (3%), en gardant à l'esprit que quelques propriétés (TFC et contrainte au seuil d'écoulement) sont optimales à cette teneur.

##### IV.4.1 Effet de la 2<sup>ème</sup> trempe sur la résistance au choc Izod dans les cas du PC, PS, PMMA et PC/TiO<sub>2</sub>

Dans le cas du PC, à partir de la figure IV.19, on remarque que la variation de la résistance au choc Izod avec entaille moulée passe par des valeurs maximales (154, 154, 133, 128 kJ/m<sup>2</sup>) pour une température de 2<sup>ème</sup> trempe égale à 40°C. Ces maxima sont obtenus pour les différentes températures de 1<sup>ère</sup> trempe (0, 20, 80°C) et à l'air libre.



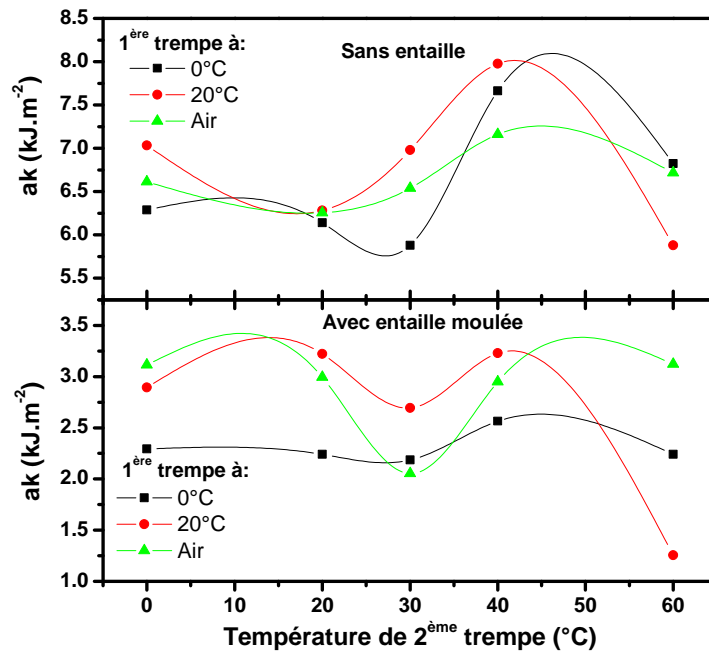
**Figure IV.19 :** Variation de la résistance au choc Izod en fonction de température de 2<sup>ème</sup> trempe (entaille moulée et usinée) du PC ayant subi une 1<sup>ère</sup> trempe à : (■) 0°C, (●) 20°C, (▼) 80°C, (▲) Air. (Echantillon recuit: entaille moulée  $a_k=45$  kJ/m<sup>2</sup>. entaille usinée :  $a_k=25$  kJ/m<sup>2</sup>).

Nous pouvons aussi remarquer que les valeurs de la résistance au choc Izod sont très importantes dans le cas de la 1<sup>ère</sup> trempé à 0°C et 20°C.

La même constatation peut également être faite dans le cas des échantillons avec entaille usinée. Cependant les valeurs de la résistance au choc Izod avec entaille usinée sont inférieures à celles de la résistance au choc Izod avec entaille moulée. Pour ce matériau (PC), il a été également constaté que les échantillons non entaillés ne se rompent pas.

La figure IV.20 présente la variation de la résistance au choc Izod sans entaille et avec entaille moulée du PS en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempé. On remarque aussi que la variation de la résistance au choc Izod sans entaille passe par des valeurs maximales. Pour les différentes histoires thermiques, les échantillons qui ont subi une 1<sup>ère</sup> trempé dans de l'eau à 0°C, et 20°C et à l'air libre, présentent des maxima correspondant à la même température de 2<sup>ème</sup> trempé de 40°C.

Cependant cette augmentation reste moins nette que celle observée dans le cas du PC.



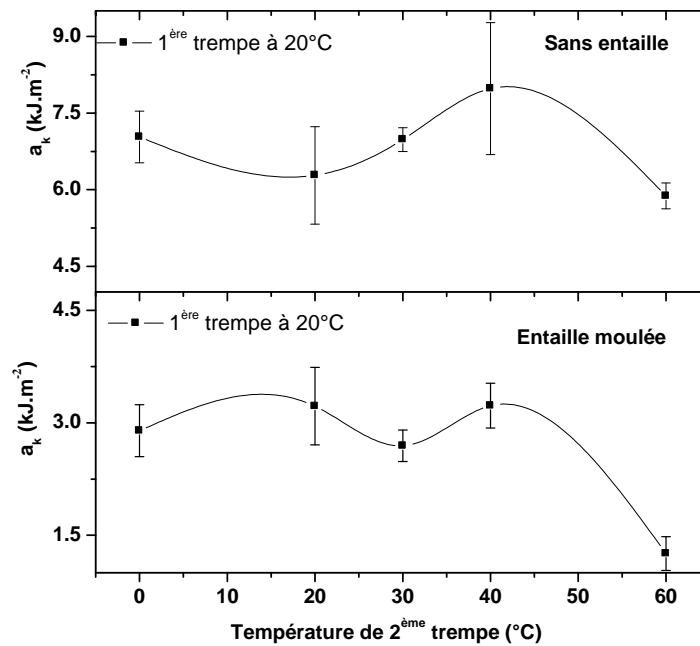
**Figure IV.20 :** Variation de la résistance au choc Izod du PS en fonction de la deuxième trempé (sans entaille et avec entaille moulée). Echantillon non traité  $a_k$  sans entaille = 6.45  $\text{kJ}/\text{m}^2$ , et  $a_k$  avec entaille moulée = 3.33  $\text{kJ}/\text{m}^2$ .

En présence de l'entaille moulée, les valeurs de la résistance au choc Izod restent approximativement constantes ou diminuent. Cela est essentiellement dû à la présence de

l'entaille qui altère complètement l'effet du champ de contraintes de compression responsable de la résistance au choc laissant seulement le deuxième champ de contraintes de traction, ce qui explique la chute de la valeur de la résistance au choc jusqu'à la moitié de la valeur obtenue avec les échantillons sans entaille.

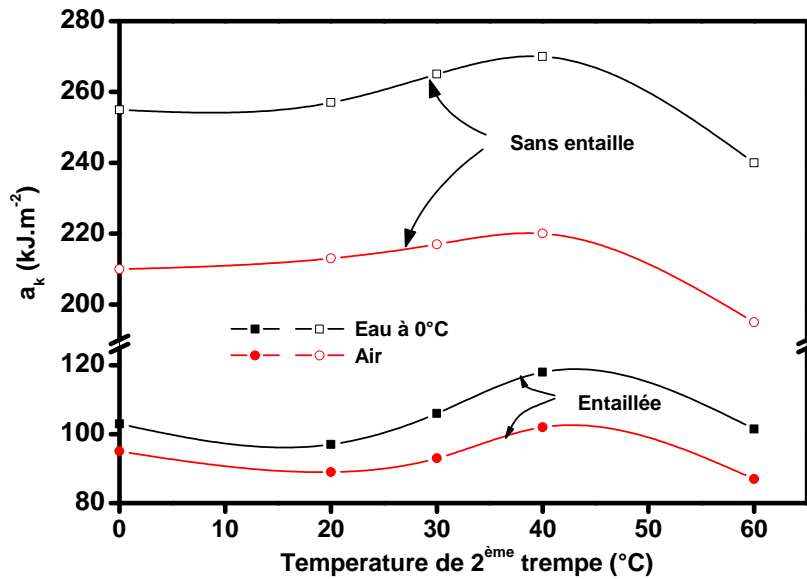
Malgré la convergence des valeurs obtenues dans ce test et vu la nature du matériau "dur, fragile et cassant un maximum semble apparaître à la température de 2<sup>ème</sup> trempé de 40°C comme pour le PC.

La figure IV.21 montre la dispersion des valeurs de la résistance au choc non entaillée et d'entaille moulée en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempé. Elle confirme de manière nette et claire, l'amélioration de la résistance au choc Izod non entaillée à la température de 2<sup>ème</sup> trempé de 40°C .



**Figure IV.21 :** Variation de la résistance au choc Izod du PS en fonction de la température de la 2<sup>ème</sup> trempé (non entaillée et entaille moulée). (Echantillon non traité sans entaille = 6.45 kJ/m<sup>2</sup>, et a<sub>k</sub> avec entaille moulée = 3.33 kJ/m<sup>2</sup>).

La même constatation a été également faite dans le cas du PC/TiO<sub>2</sub> (Fig.IV.22). Dans ce cas l'amélioration de la résistance au choc Izod est observée même en présence de l'entaille moulée.



**Figure IV.22 :** Résistance au choc Izod du PC/TiO<sub>2</sub> entaillé et non entaillé en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> tremp.

La même constatation a été également faite dans le cas du PMMA (voir annexe Fig.A.1 )

La rupture des échantillons de PC pur et pigmenté durant le test de choc donne deux modes de fracture différents.

Les figures (IV.23.a, IV.23.b, IV.23.c et IV.23.d), montrent les photos des échantillons prises après le du test de choc Izod du PC et du PC pigmenté aux températures de 2<sup>ème</sup> tremp de 40°C et 0°C respectivement.

Les figures (IV. 24.a, IV. 24.b) montrent les photos prises en microscopie optique, des surfaces de fracture des échantillons après un test de choc Izod du PC ayant subi une 2<sup>ème</sup> tremp à 40°C et recuit.

Les figures ( IV.25.a, IV.25.b) montrent les photos prises en microscopie optique, des surfaces de fracture des échantillons après un test de choc Izod du PC pigmenté ayant subi une 2<sup>ème</sup> tremp à 40°C et recuit.

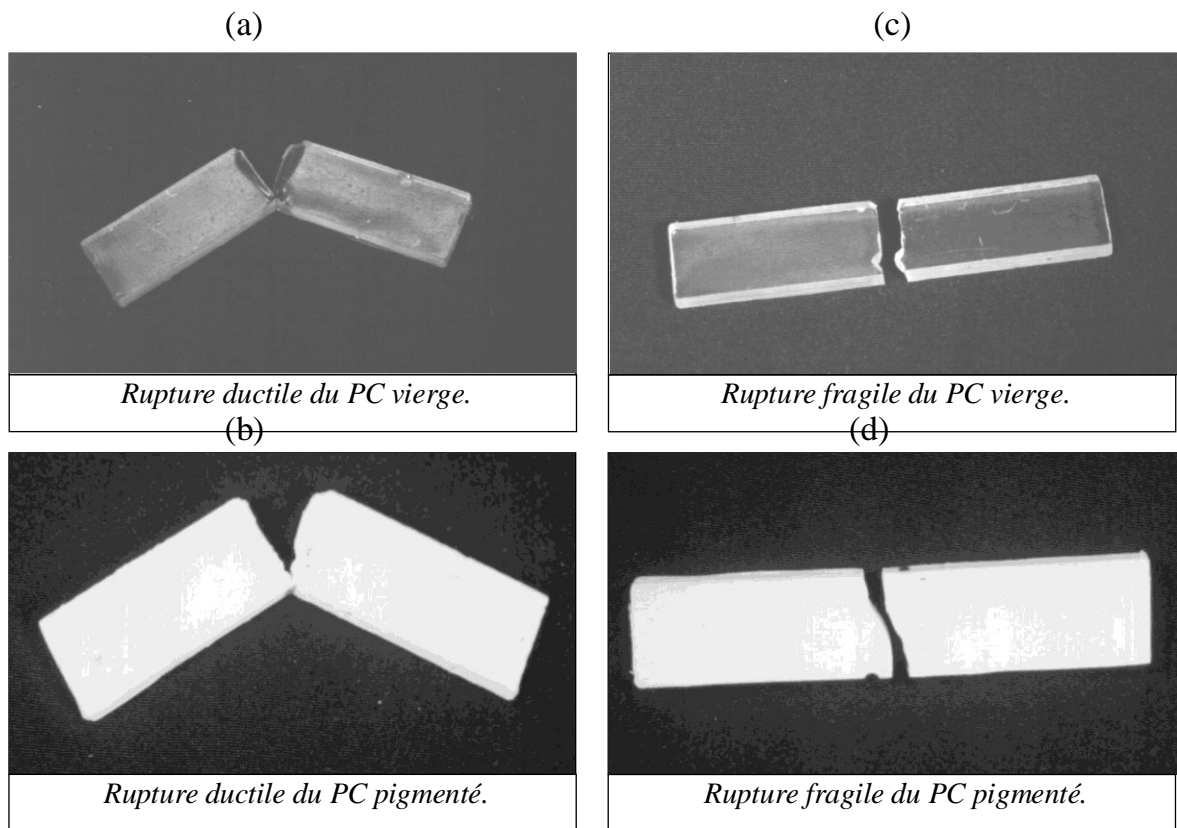


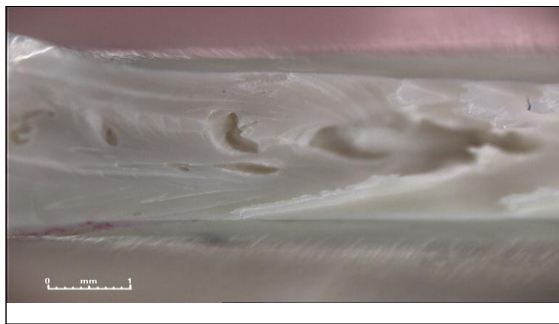
Figure IV.23 : Photographies d'un échantillon de PC et du PC pigmenté rompu après le test de choc Izod

a) Rupture ductile du PC (a) et du PC pigmenté (b) ayant subi 2<sup>ème</sup> trempé à 40°C. Rupture fragile du PC (c) et PC pigmenté (d) ayant subi une 2<sup>ème</sup> trempé à 0°C



Figure IV. 24 : Photographies prises en microscopie optique, des surfaces de fracture des échantillons de PC rompus après le test de choc Izod.

(a) Surface rugueuse du PC ayant subi 2<sup>ème</sup> trempé à 40°C (b) Surface lisse du PC recuit. une



*Rupture ductile du PC pigmenté.*



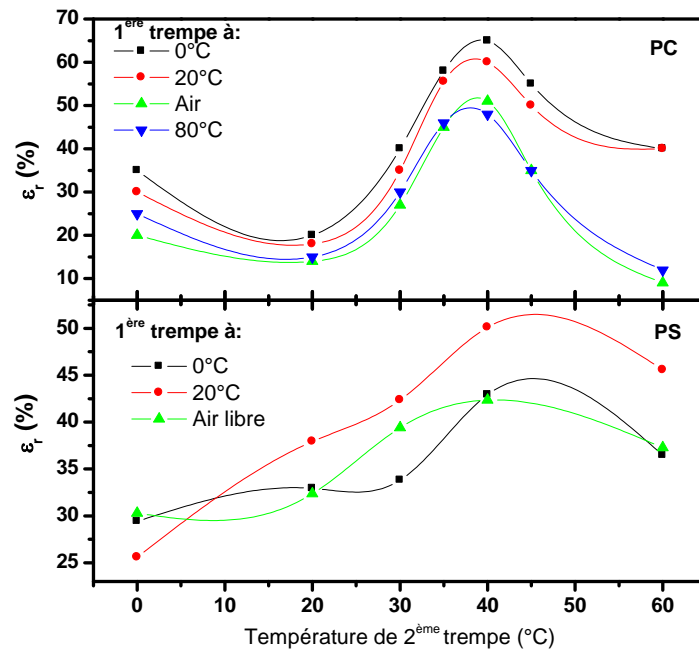
*Rupture fragile du PC pigmenté.*

**Figure IV. 25:** Photographies prises en microscopie optique, des surfaces de fracture des échantillons de PC pigmenté rompus après le test de choc Izod.  
 (a) Surface rugueuse du PC pigmenté ayant subi une 2<sup>ème</sup> trempe à 40°C ( b) Surface lisse du PC pigmenté recuit

On remarque bien que le matériau qui possède une résistance au choc élevée se rompt de manière ductile (fig.IV.24.a et fig.III.25 .a). Par contre, le matériau qui possède une résistance au choc faible tend à se rompre de manière fragile (fig.IV.24.a et fig.IV.25.b).

#### **IV.4.2 Effet de la 2<sup>ème</sup> trempe sur l'allongement à la rupture dans le cas du PC, PS et PC/TiO<sub>2</sub>**

A partir de la figure IV.26, on remarque pour le PC que la variation de l'allongement à la rupture passe par des maxima (65, 60, 48 et 51% ) pour les différentes températures de 1<sup>ère</sup> trempe (0, 20, 80°C et air libre). Ces maxima correspondent également à la même température de 2<sup>ème</sup> trempe de 40°C.

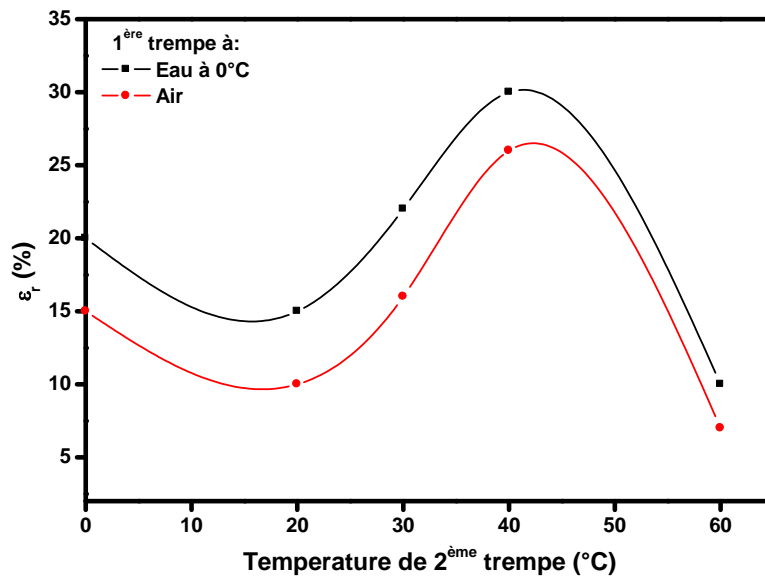


**Figure IV.26 :** Variation de l'allongement à la rupture du PC et du PS en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempe.

Dans le cas du PS, la même figure (IV.26) montre que les valeurs de l'allongement à la rupture passent par des maxima, pour les différentes températures de la 1<sup>ère</sup> trempe (l'air libre, eau à 20°C et eau à 0°C). Ces maximums correspondent également à la même température de 2<sup>ème</sup> trempe qui est égale à 40°C.

Dans le cas du PC pigmenté, l'allongement à la rupture en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempe est présentée dans la FigIV.27. Les résultats montrent aussi un maximum qui correspond encore à la même température de 2<sup>ème</sup> trempe de 40°C





**Figure IV.27 :** Variation de l'allongement à la rupture du PC/TiO<sub>2</sub> en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempage.

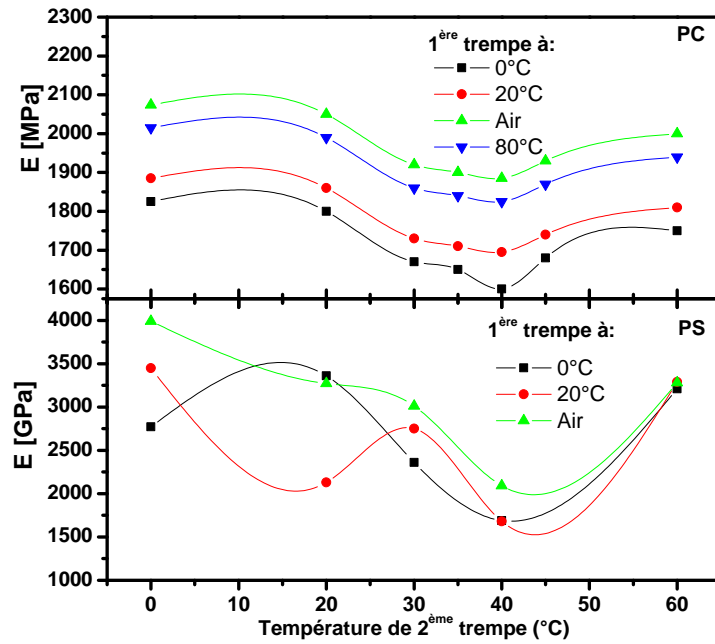
#### IV.4.3 Effet de la 2<sup>ème</sup> trempage sur le module d'élasticité dans les cas du PC, PS et PC/TiO<sub>2</sub>

Durant le recuit, les contraintes résiduelles sont éliminées; ceci se traduit par l'augmentation du module d'élasticité atteignant la valeur de 2250 MPa dans le cas du PC et 3750MPa dans le cas du PS.

Dans la figure IV.28, on remarque que la variation du module du PC passe par des minima pour une température de 2<sup>ème</sup> trempage égale à 40°C et ce quelle que soit la température de 1<sup>ère</sup> trempage (0, 20, 80°C et air libre) correspondent à la même température de 2<sup>ème</sup> trempage.

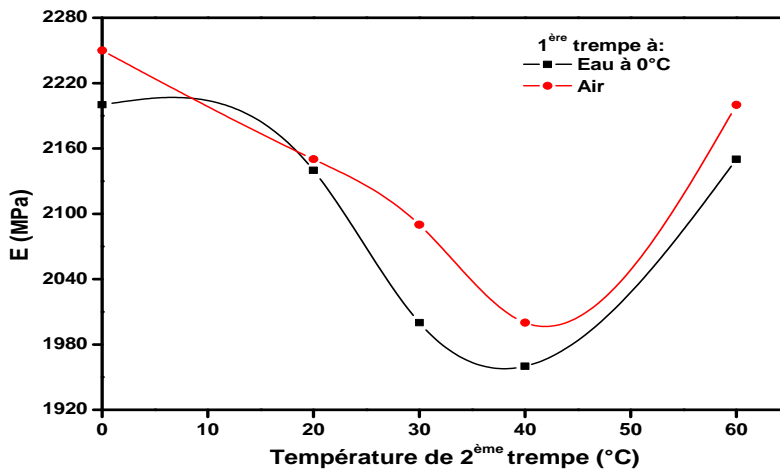
Dans le cas du PS, la figure IV.28, montre que la variation du module passe également par des minima pour une température de 2<sup>ème</sup> trempage égale à 40°C.

La même constatation a été également faite dans le cas du PC pigmenté (figure IV.29) pour les échantillons qui ont subi une 1<sup>ère</sup> trempage (à 0°C et à l'air libre), où l'on constate une transition correspondant à la même température de 2<sup>ème</sup> trempage (40°C).



**Figure IV.28 :** Variation du module d'élasticité du PC et du PS en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempe.

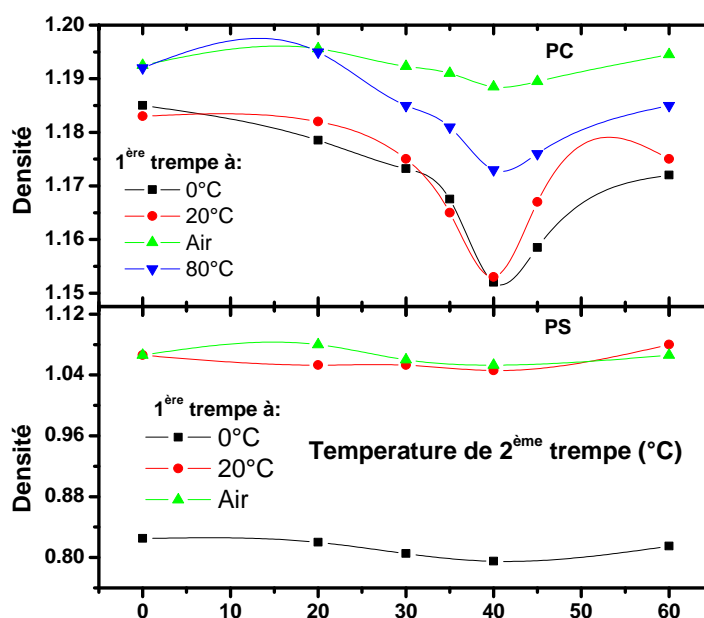
On remarque également que les valeurs du module des échantillons qui ont subis une 1<sup>ère</sup> trempe à 0°C sont inférieures à celles des échantillons qui ont subis une 1<sup>ère</sup> trempe à l'air libre.



**Figure IV.29 :** Variation du module d'élasticité du PC/TiO<sub>2</sub> en fonction de la température de deuxième trempe.

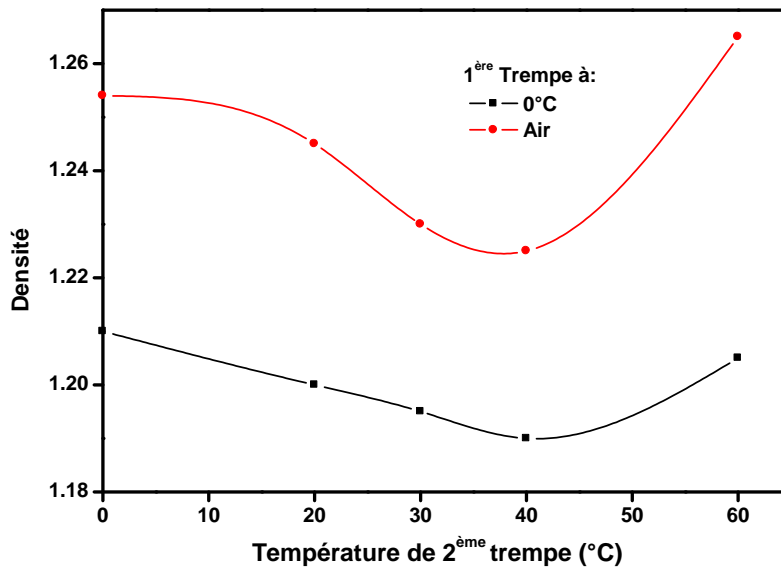
#### IV.4.4 Effet de la 2<sup>ème</sup> trempe sur la densité dans le cas du PC, PS et PC/TiO<sub>2</sub>

La variation de la densité du PC et du PS en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempe, à une température de moulage constante et à différentes températures de 1<sup>ère</sup> trempe est représentée dans la figure IV.30. Dans le cas du PC, on remarque que la densité passe par des minima (1,152, 1,153, 1,173, 1,189), ces minima correspondent également à la même température de 2<sup>ème</sup> trempe de 40°C. Dans le cas du PS et à partir de la même figure IV.30, on remarque que la densité passe aussi par des minima, correspondant également à la même température de 2<sup>ème</sup> trempe de 40°C. Cette variation est toutefois moins nette dans le cas du PS.



**Figure IV.30 :** Variation de la densité du PC et du PS en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempe.

La même constatation a été également faite dans le cas du PC pigmenté. A partir de la figure IV.31, la comparaison entre les valeurs de la densité pour deux conditions de 1<sup>ère</sup> trempe, nous montre que les valeurs de la densité obtenues pour la 1<sup>ère</sup> trempe à 0°C sont inférieures à celles de la 1<sup>ère</sup> trempe à l'air libre.



**Figure. IV.31 :** Variation de la densité du PC/TiO<sub>2</sub> en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempe.

La même constatation a été également faite sur la densité dans le cas du PMMA (voir annexe Figure A.5 )

#### IV.4.5 Effet de la 2<sup>ème</sup> trempe sur la dureté Shore D du PC, du PS et du PC/TiO<sub>2</sub>

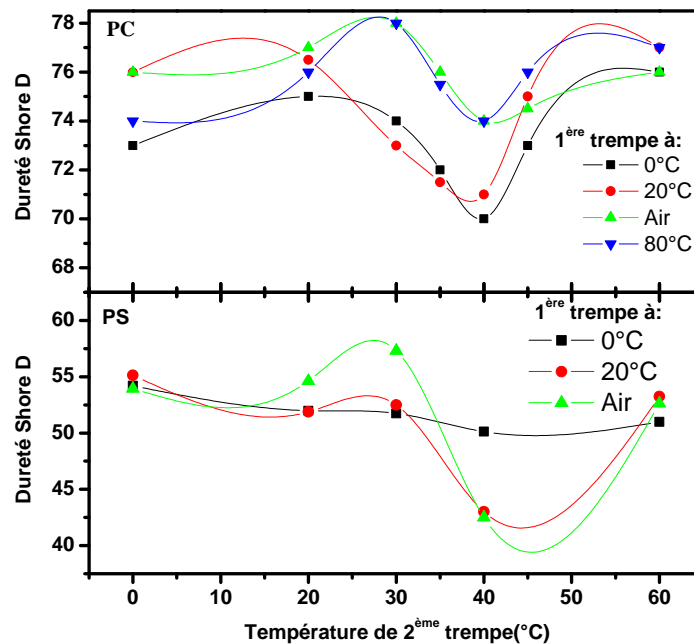
Les changements structuraux des trois matériaux PC, PS et PC/TiO<sub>2</sub> en fonction de la température 2<sup>ème</sup> trempe ont également été mis en évidence par l'essai de dureté "Shore D".

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 [49].

A une température de moulage constante, la variation de la dureté Shore D du PC et du PS en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempe, pour les différentes températures de 1<sup>ère</sup> trempe est représentée dans la figure IV.32. A partir de cette figure, nous pouvons constater que les valeurs de la dureté passent par des minima à la température de 2<sup>ème</sup> trempe de 40°C. A partir de la même figure nous pouvons constater que les valeurs de la dureté passent aussi par des minima à la même température de trempe de 40°C.

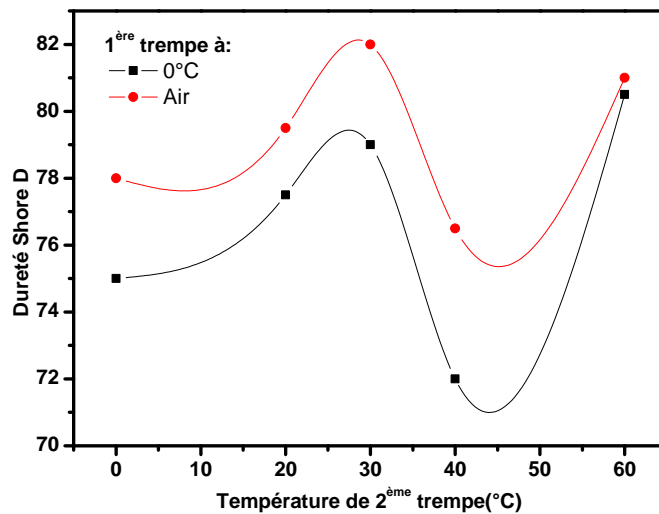
Dans le cas du PC, l'effet de la température de 2<sup>ème</sup> trempe sur la dureté est plus marqué pour les échantillons ayant subi une 1<sup>ère</sup> trempe à 0°C et 20°C.

A la température de 2<sup>ème</sup> trempe de 40°C, la valeur de la dureté est égale à 74 dans le cas des échantillons qui ont subi une 1<sup>ère</sup> trempe à l'air libre et à 80°C. Ces valeurs sont égales à 71 et 70 pour les échantillons qui ont subi une 1<sup>ère</sup> trempe à 20°C et 0°C, à la température de 2<sup>ème</sup> trempe de 40°C.



**Figure IV.32 :** Variation de la dureté Shore "D" du PC et du PS en fonction de température de la 2<sup>ème</sup> trempe.

Dans le cas du PS, à partir de la comparaison entre les valeurs de la dureté "Shore D" pour les trois températures de 1<sup>ère</sup> trempe, nous pouvons également constater que les valeurs de la dureté passent par des minima à la température de 2<sup>ème</sup> trempe de 40°C. Ce phénomène est très net pour une 1<sup>ère</sup> trempe à 20°C ou à l'air libre et beaucoup moins visible pour une 1<sup>ère</sup> trempe à 0°C.



**Figure IV.33** : Variation de la dureté Shore "D" du PC/TiO<sub>2</sub> en fonction de température de 2<sup>ème</sup> trempe.

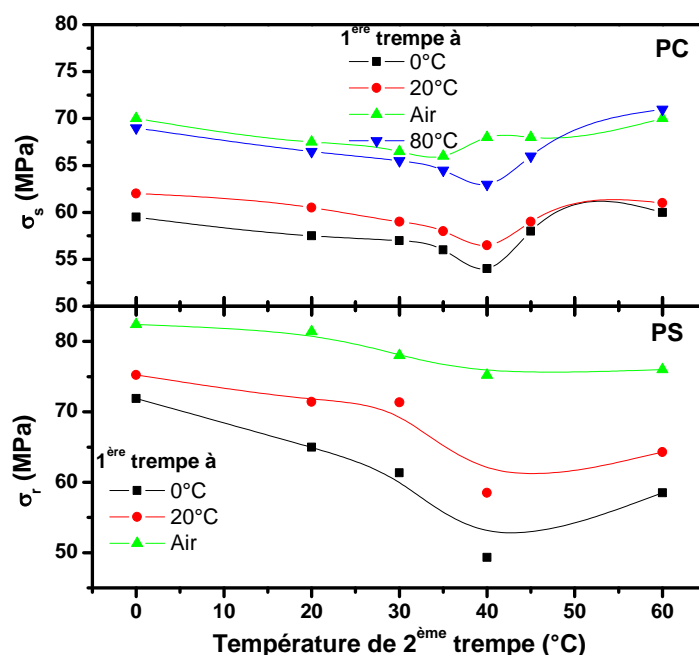
Dans le cas du PC/TiO<sub>2</sub>, on remarque également que la dureté Shore D passe; ces minima correspondent à la même température de 2<sup>ème</sup> trempe de 40°C. En effet, il faut noter que les valeurs de la dureté après une 1<sup>ère</sup> trempe à air sont très supérieures à celles obtenues après une 1<sup>ère</sup> trempe à 0°C et ce quelles que soient les températures de 2<sup>ème</sup> trempe.

#### V.4.6 Effet de la 2<sup>ème</sup> trempe sur la contrainte au seuil d'écoulement dans le cas du PC et du PC/TiO<sub>2</sub> et sur la contrainte à la rupture dans le cas du PS

En fonction des comportements fragile du PS et ductile du PC, nous avons présenté dans la même figure, la variation de la contrainte au seuil d'écoulement( $\sigma_s$ ) dans le cas du PC et de la contrainte à la rupture ( $\sigma_r$ ) dans le cas du PS en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempe (Figure IV.34). Comme le PS est fragile, il se rompt dans son domaine élastique; par contre, le PC peut subir de grandes déformations plastiques avant sa rupture car il est très ductile.

Par exemple, dans le cas du PC, on remarque que la variation de la contrainte au seuil passe par des valeurs minimales (54, 56.5, 63 MPa). Les valeurs minimales pour les différentes températures de la 1<sup>ère</sup> trempe (0, 20 et 80°C), correspondent à la même température de 2<sup>ème</sup> trempe qui est égale à 40°C. Dans le cas du PC ayant subi une 1<sup>ère</sup>

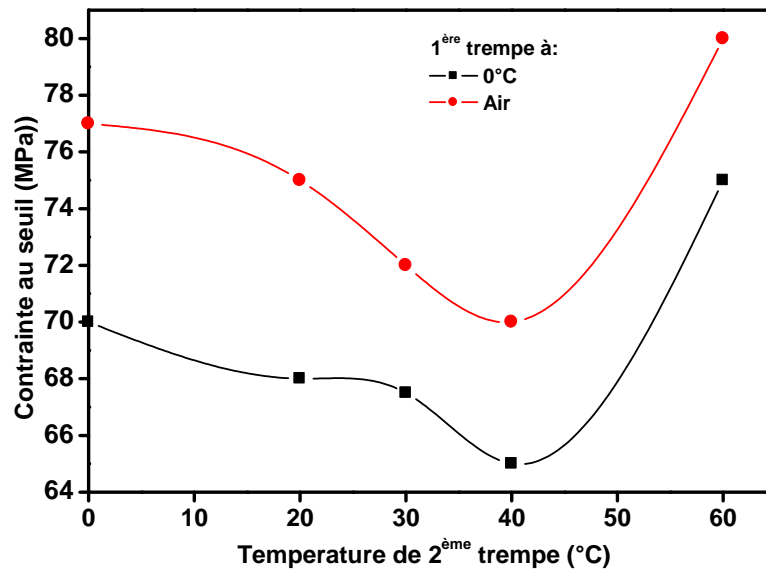
trempe à l'air libre, le minimum est atteint pour une température de 2<sup>ème</sup> trempe égale à 35°C.



**Figure IV.34 :** Variation de la contrainte au seuil d'écoulement du PC et de la contrainte à la rupture du PS en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempe.

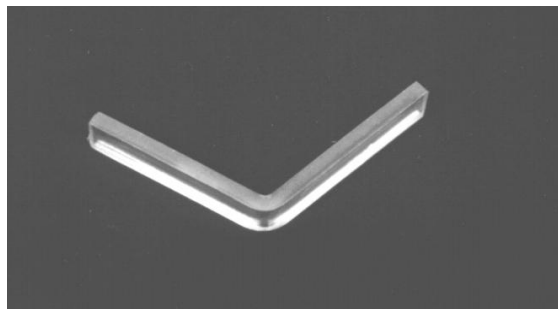
Dans le cas du PS, on remarque que la variation de la contrainte à la rupture passe par des valeurs minimales (49.33, 58.52, 45.20 MPa ). Les valeurs minimales pour les différentes températures de 1<sup>ère</sup> trempe (0, 20°C, et air libre), correspondent encore à la même température de 2<sup>ème</sup> trempe (40°C).

La même constatation peut être également faite dans le cas du PC pigmenté (figure. IV.35), où l'on constate un minimum correspondant à la même température de 2<sup>ème</sup> trempe de 40°C pour les deux conditions de 1<sup>ère</sup> trempe choisies ( 0°C et air libre).



*Figure IV.35 : Variation de la contraite au seuil d'écoulement du PC/TiO<sub>2</sub> en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempe.*

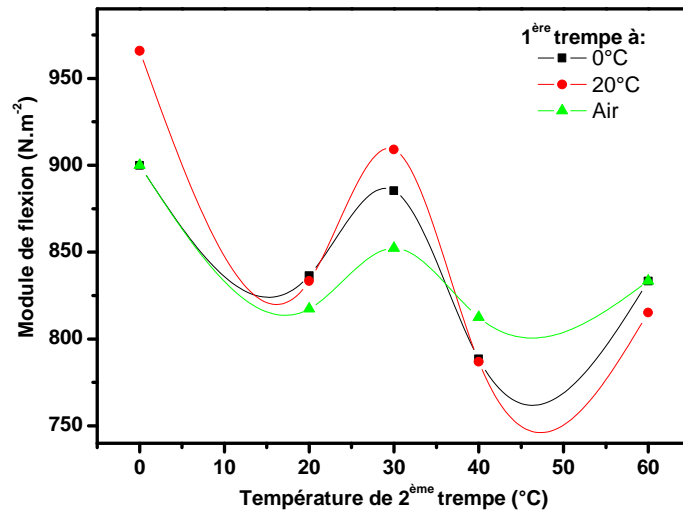
La figure IV.36, nous montre que lors du test de flexion les échantillons de PC ne se rompent pas et conservent une déformation permanente.



*Figure IV.36 : Déformation permanente en test de flexion du PC*

La figure IV.37 montre la variation du module en flexion en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempe pour le PS. On constate qu'il y a deux minima qui correspondent aux températures de 2<sup>ème</sup> trempe de 20°C et de 40°C.





**Figure IV.37 :** Variation du module en flexion en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempé du PS.

En général la 2<sup>ème</sup> trempé fait diminuer le module en flexion par rapport à l'échantillon non traité.

#### IV.4.7 Effet de la 2<sup>ème</sup> trempé sur la T.F.C dans le cas du PC, PS et PC/TiO<sub>2</sub>

La variation de la T.F.C du PC et du PS en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempé, à une température de moulage constante et à différentes températures de 1<sup>ère</sup> trempé est présentée dans la figure IV.38.

Dans le cas du PC, on remarque que la T.F.C passe par des minima (116,116, 120, 118°C), et ceci pour une même température de 2<sup>ème</sup> trempé égale à 40°C.

Dans le cas du PS et à partir de la même figure, présentant la variation de la T.F.C en fonction de la température de la 2<sup>ème</sup> trempé pour les trois températures de 1<sup>ère</sup> trempé, on remarque aussi que la T.F.C passe par des minima, à la même température de 2<sup>ème</sup> trempé de 40°C.

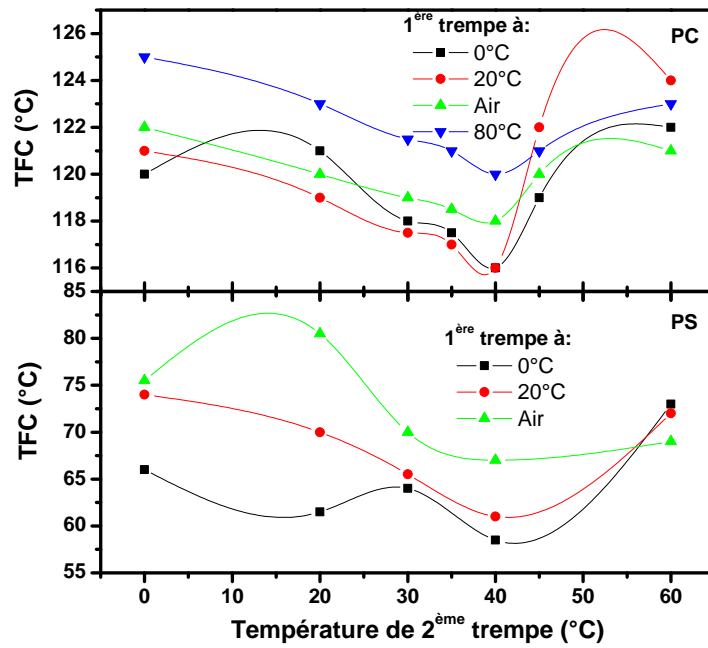


Figure IV.38 : Variation de la température de fléchissement sous charge du PC et du PS en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempe.

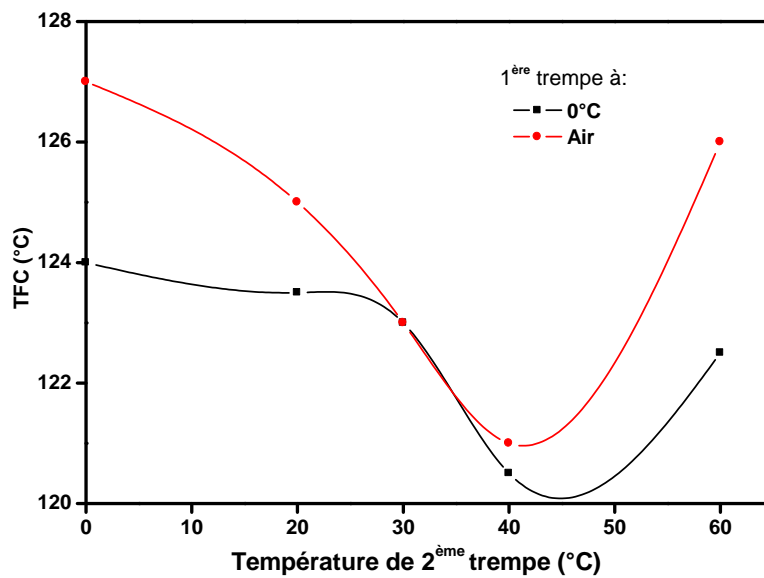


Figure IV.39 : Variation de la température de fléchissement sous charge du PC/TiO<sub>2</sub> en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempe.

Le PC pigmenté présente également le même comportement (figures.IV.39) et ceci pour la même température de 2<sup>ème</sup> trempé.

La même constatation a été également faite dans le cas du PMMA (voir annexe Figure. A.6 )

Le tableau IV.6 montre l'évolution de la résistance au choc Izod d'entaille moulée, de l'allongement à la rupture et du module de Young après une 1<sup>ère</sup> trempé à 0°C suivie par l'ajout du pigment et une 2<sup>ème</sup> trempé à 40°C par comparaison à un échantillon de référence refroidi à l'air. On constate bien qu'on peut rattraper la perte des propriétés mécaniques causée par l'ajout du pigment par une 2<sup>ème</sup> trempé à 40°C.

Ces résultats signalent qu'après une 2<sup>ème</sup> trempé de 40°C du PC pigmenté, la résistance au choc et le module évoluent inversement et approchent la valeur de l'échantillon de référence.

**Tableau IV.6:** Evolution de la résistance au choc Izod , de l'allongement à la rupture et du module de Young, après l'ajout de pigment et une 2<sup>ème</sup> trempé par comparaison à un échantillon de référence refroidi à l'air.

Matériaux	Traitement thermique	ak ( KJ.m <sup>-2</sup> )	Estimation (%)	ε <sub>r</sub> (%)	Estimation (%)	E (MPa)	Estimation (%)
PC	1 <sup>ère</sup> trempé à l'air	119		8		1950	
PC	1 <sup>ère</sup> trempé à l'eau à 0°C	147	+23	52	+ 550	1825	- 6
PC + 3% TiO <sub>2</sub>	1 <sup>ère</sup> trempé à l'eau à 0°C	110	- 25	5.5	- 89	2100	+ 15
PC + 3% TiO <sub>2</sub>	1 <sup>ère</sup> trempé à l'eau à 0°C + 2 <sup>ème</sup> trempé à 40°C	118	+7	30	+ 445	1960	- 7

#### IV.4.8 Effet de la 2<sup>ème</sup> trempe sur l'indice de réfraction du PC

Les valeurs moyennes de la distance Y (entre la ligne neutre et le bord de l'échantillon), de la contrainte initiale de compression, et de l'indice de réfraction d'un échantillon commercial du PC de marque (Lexan) qui a subi un traitement de recuit à 160°C pendant 3 heures en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempe, sont données dans le tableau IV.7.

**Tableau IV.7 :** Variation de la distance Y, de la contrainte initiale de compression et de l'indice de réfraction en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempe.

T. de 2 <sup>ème</sup> trempe [°C]	Y: distance entre la ligne neutre et le bord de l'échantillon [mm]	$\sigma_c$ : contrainte initiale de compression [Mpa]	n: l'indice de réfraction
0°C	1,80	7,25	1,6457
20°C	2,00	8,50	1,6378
30°C	1,75	8,00	1,6568
35°C	1,60	9,25	1,6659
40°C	1,55	11,5	1,6978
45°C	1,65	11,0	1,6859
60°C	1,85	9,50	1,6245
Echantillon non traité	0	0	1,5877

A partir des données du tableau, on constate que la distance Y passe par un minimum à la température de 2<sup>ème</sup> trempe de 40°C car le champ de contrainte de traction est le plus important.

Comme un équilibre doit s'établir dans l'échantillon, les contraintes de compression sont également maximales à la même température. A cette température l'indice de réfraction est amélioré (Tableau IV.7).

#### ***IV.4.9 Effet de la 2<sup>ème</sup> trempé sur la conductivité et la diffusivité thermique du PC et du PS***

Dans cette partie, nous présenterons les résultats concernant l'évolution de la conductivité et la diffusivité thermique en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempé, des échantillons recuits à partir des échantillons qui ont subi une 1<sup>ère</sup> trempé à l'air. On rappelle également que la température de moulage de tous les échantillons est de 230°C.

Les valeurs identifiées de la conductivité et de la diffusivité thermique et leurs écarts types associées des deux matériaux (PC et PS) recuits et trempés (1<sup>ère</sup> et 2<sup>ème</sup> trempé) sont données dans les tableaux IV.7-a, IV.7-b et IV-8. On note que les écarts types sur la conductivité thermique pour les deux matériaux étudiés sont presque constantes et sont dans l'ordre de 0.02 pour le PC et 0.01 pour le PS. Par contre les écarts types sur la diffusivité thermique des deux matériaux varient entre  $0.03 \cdot 10^{-7}$  et  $0.20 \cdot 10^{-7}$  dans le cas du PC et  $0.06 \cdot 10^{-7}$  et  $0.18 \cdot 10^{-7}$  dans le cas du PS. Ces valeurs sont satisfaisantes et ne présentent pas trop de dispersion.

Le tableau IV.8-a, montre les valeurs de la conductivité et de la diffusivité du PC en fonction de la température de 1<sup>ère</sup> trempé. On observe que les valeurs de la conductivité et de la diffusivité thermique restent presque constantes en fonction de la température de 1<sup>ère</sup> trempé et ne changent pas par rapport à l'échantillon non traité ou recuit.

Les tableau IV.8.b et IV.9 représentent les valeurs de la conductivité et de la diffusivité thermique des deux matériaux étudiés (PC, PS) en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempé. Pour les deux matériaux, on observe que les valeurs de la conductivité thermique restent presque constantes en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempé. Par contre pour le PS, elles atteignent deux maxima à la température de 2<sup>ème</sup> trempé de 20°C et 40°C. Cependant, ces valeurs ne dépassent pas celles de l'échantillon recuit.

**Tableau IV-8-a :** Valeurs de la conductivité, de la diffusivité thermique et leurs écarts types du PC non traité, recuit et trempé à différentes températures de 1<sup>ère</sup> trempe

Histoire thermique Du PC	$k_c$ (Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	Ecart type $\pm 2\sigma_d$	$a_c$ (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	Ecart type $\pm 2\sigma_d$
PC non traité	0.22	0.002	1.64 10 <sup>-7</sup>	0.06 10 <sup>-7</sup>
PC Recuit	0.22	0.002	1.64 10 <sup>-7</sup>	0.05 10 <sup>-7</sup>
1 <sup>ère</sup> trempe à 0°C	0.22	0.002	1.68 10 <sup>-7</sup>	0.05 10 <sup>-7</sup>
1 <sup>ère</sup> trempe à 20°C	0.16	0.002	1.32 10 <sup>-7</sup>	0.04 10 <sup>-7</sup>
1 <sup>ère</sup> trempe à 30°C	0.21	0.003	1.65 10 <sup>-7</sup>	0.06 10 <sup>-7</sup>
1 <sup>ère</sup> trempe à 40°C	0.20	0.002	1.34 10 <sup>-7</sup>	0.03 10 <sup>-7</sup>
1 <sup>ère</sup> trempe à 60°C	0.17	0.001	1.34 10 <sup>-7</sup>	0.03 10 <sup>-7</sup>
1 <sup>ère</sup> trempe à 80°C	0.21	0.002	1.60 10 <sup>-7</sup>	0.04 10 <sup>-7</sup>

**Tableau IV-8-b :** Valeurs de la conductivité, de la diffusivité thermique et leurs écarts types du PC non traité, recuit et trempé à différentes températures de 2<sup>ème</sup> trempe.

Histoire thermique du PC	$k_c$ (Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	Ecart type $\pm 2\sigma_d$	$a_c$ (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	Ecart type $\pm 2\sigma_d$
PC non traité	0.22	0.002	1.64 10 <sup>-7</sup>	0.06 10 <sup>-7</sup>
PC Recuit	0.22	0.002	1.64 10 <sup>-7</sup>	0.05 10 <sup>-7</sup>
2 <sup>ème</sup> trempe à 0°C	0.18	0.003	1.53 10 <sup>-7</sup>	0.20 10 <sup>-7</sup>
2 <sup>ème</sup> trempe à 20°C	0.21	0.002	1.25 10 <sup>-7</sup>	0.100 10 <sup>-7</sup>
2 <sup>ème</sup> trempe à 30°C	0.20	0.002	1.49 10 <sup>-7</sup>	0.04 10 <sup>-7</sup>
2 <sup>ème</sup> trempe à 40°C	0.20	0.001	1.46 10 <sup>-7</sup>	0.05 10 <sup>-7</sup>
2 <sup>ème</sup> trempe à 60°C	0.22	0.002	1.65 10 <sup>-7</sup>	0.05 10 <sup>-7</sup>

**Tableau IV-9 :** Valeurs de la conductivité et de la diffusivité thermique du PS recuit et trempé à différentes températures et leurs écarts types.

Histoire thermique Du PS	$k_c$ ( $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ )	Ecart type $\pm 2\sigma_d$	$a_c$ ( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ )	Ecart type $\pm 2\sigma_d$
Recuit	0.15	0.01	$1.22 \cdot 10^{-7}$	$0.06 \cdot 10^{-7}$
2 <sup>ème</sup> trempé à 0°C	0.14	0.01	$1.40 \cdot 10^{-7}$	$0.18 \cdot 10^{-7}$
2 <sup>ème</sup> trempé à 20°C	0.15	0.01	$1.42 \cdot 10^{-7}$	$0.18 \cdot 10^{-7}$
2 <sup>ème</sup> trempé à 30°C	0.14	0.01	$1.23 \cdot 10^{-7}$	$0.10 \cdot 10^{-7}$
2 <sup>ème</sup> trempé à 40°C	0.15	0.01	$1.37 \cdot 10^{-7}$	$0.10 \cdot 10^{-7}$
2 <sup>ème</sup> trempé à 60°C	0.14	0.01	$1.23 \cdot 10^{-7}$	$0.18 \cdot 10^{-7}$

La même constatation a été également faite dans le cas du PMMA (voir tableau A.17)

#### **IV.5 Résultats obtenus par techniques spectroscopiques et AED.**

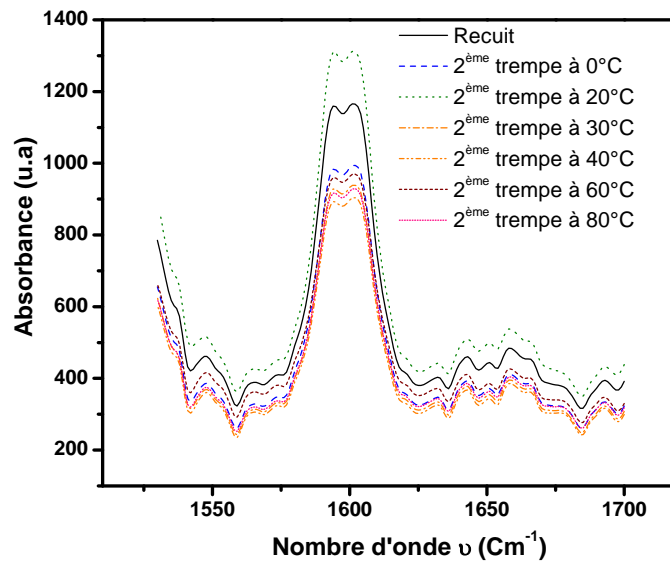
##### ***IV.5.1 Effet de la 2<sup>ème</sup> trempé sur les spectres IRTF du PC***

Comme précisé dans l'introduction de ce chapitre IV, l'IRTF, la DMA et l'AED sont regroupés dans une cinquième partie. Dans cette étude en IRTF, le changement de conformation durant le processus de la 2<sup>ème</sup> trempé du PC a été étudié en utilisant la spectroscopie IRTF par transmission. La possibilité de changement de conformation des chaînes de polymère en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempé a été analysée par cette technique.

Nous nous sommes seulement intéressés à l'évolution de quelques bandes d'absorption dans le domaine  $1520 \text{ cm}^{-1}$ - $1700 \text{ cm}^{-1}$ . Nous pouvons noter, en particulier la signature des vibrations à  $1594 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1604 \text{ cm}^{-1}$ . Ces bandes nous renseignent sur certaines conformations t-t et t-cis. Il est intéressant de signaler aussi la présence de la vibration du C-C aromatique à  $1600 \text{ cm}^{-1}$ .

Les spectres FTIR des films traités à différentes températures de 2<sup>ème</sup> trempé sont présentés sur la figure IV.40. Le spectre IRTF du PC présente une grande richesse spectrale qui est accentuée à  $1600 \text{ cm}^{-1}$  à cause de l'étirement (« stretching ») dans le plan

du C-C aromatique, qui peut être séparé en deux contributions trans-trans et trans-cis à  $1594\text{ cm}^{-1}$  et  $1604\text{ cm}^{-1}$  respectivement. Il a été observé que ces deux bandes ne sont pas affectées par la 2<sup>ème</sup> trempe. Car le spectre de l'échantillon recuit est quasi superposable à celui obtenu à différentes températures de 2<sup>ème</sup> trempe. Par contre le changement des hauteurs des pics des différents échantillons peut être dû à la différence d'épaisseur des échantillons.



**Figure IV.40 :** Spectres IRTF des films de PC pour les différentes températures de la 2<sup>ème</sup> trempe.

On doit signaler cependant que l'étude de l'effet de la température de la 2<sup>ème</sup> trempe, sur les changements de conformation nécessite d'étudier des sections très fines (des coupes microtomiques fines) prélevées dans des échantillons de 3 mm d'épaisseur en surface ou à cœur. En effet, la trempe d'échantillons de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur ne nous mène pas aux mêmes changements conformationnels que les échantillons de 3 mm d'épaisseur.

## IV.5.2 Etude par analyse enthalpique différentielle du PC

### IV.5.2.1 Effet de la température de 2<sup>ème</sup> trempe

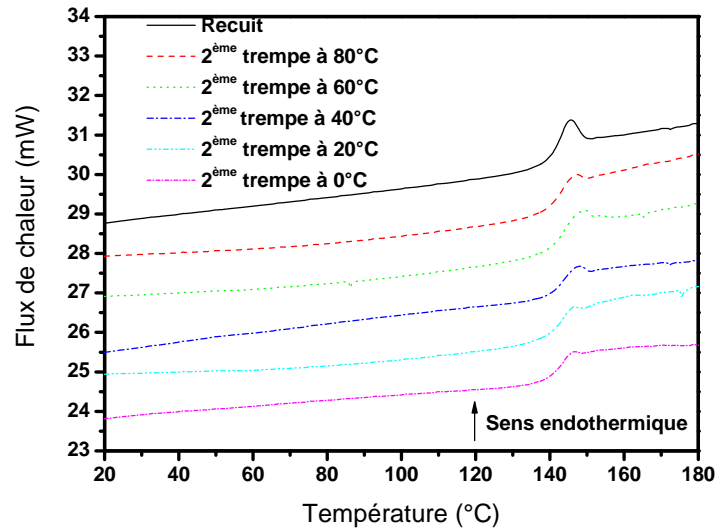
Des échantillons de PC ayant subi une 2<sup>ème</sup> trempe à 0, 20, 40, 60 et 80°C après un isotherme de 2 heures à 160°C, ainsi qu'un échantillon refroidi lentement (dit « recuit ») ont été étudiés par analyse enthalpique différentielle.

Des échantillons d'environ 18 mg ont été étudiés entre  $-20^{\circ}\text{C}$  et  $200^{\circ}\text{C}$  à  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Les échantillons ont été prélevés au cœur du matériau; ils ont une épaisseur d'environ 1 mm.



Une étude préalable a montré qu'on obtenait la même réponse pour un échantillon prélevé à cœur et un échantillon prélevé en surface.

Les résultats sont présentés sur la figure IV.41. On constate que l'on observe vers 143°C un saut de capacité calorifique superposé à un pic endothermique dont l'intensité évolue avec le traitement thermique.

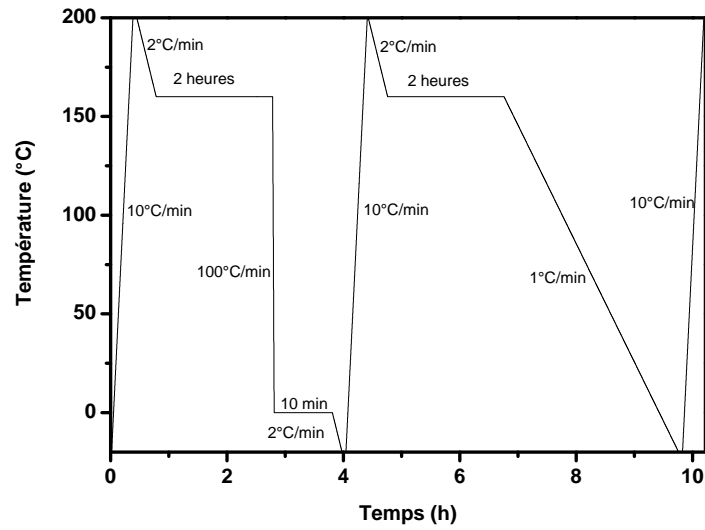


**Figure IV.41** : Thermogrammes du PC (enregistrés à  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) des échantillons pris à cœur en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempe.

#### **IV.5.2.2 Influence de la vitesse de refroidissement sur les spectres d'AED**

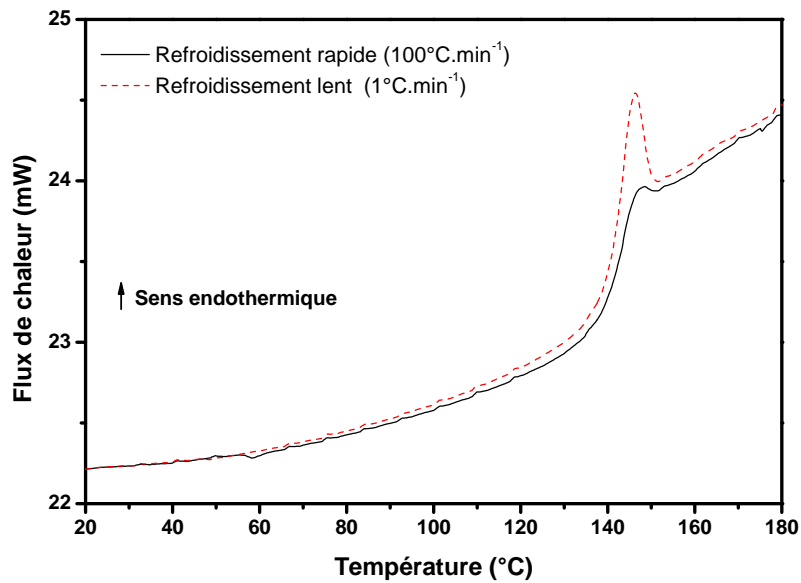
Il est possible de reproduire les trempes lentes « équivalentes » au recuit et des trempes rapides équivalentes à la trempe à 0°C dans le four de l'AED. Cette expérience a été réalisée sur un échantillon prélevé à cœur et trempé à 0°C.

L'ensemble du cycle de température est présenté sur la figure IV.42. Un recuit de l'échantillon à 160°C a été réalisé pendant 2 heures, puis l'échantillon a été refroidi à  $100^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à 0°C ; un isotherme de 10 min a été réalisé à 0°C, et l'échantillon a été analysé comme précédemment entre  $-20^{\circ}\text{C}$  et  $200^{\circ}\text{C}$ . Le même cycle a été ensuite répété avec une vitesse de refroidissement de  $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .



**Figure IV.42 :** Protocole de traitement thermique du PC dans l'A.E.D

Les deux courbes obtenues lors de la chauffe après les refroidissements rapides et lents sont présentés sur la figure IV.43. On constate là encore que le pic est plus intense si le refroidissement est lent.



**Figure IV.43 :** Thermogrammes du PC ( enregistrés à  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) d'un échantillon de PC pris à cœur recuit 2 heures à  $160^{\circ}\text{C}$  et refroidi lentement ou rapidement.

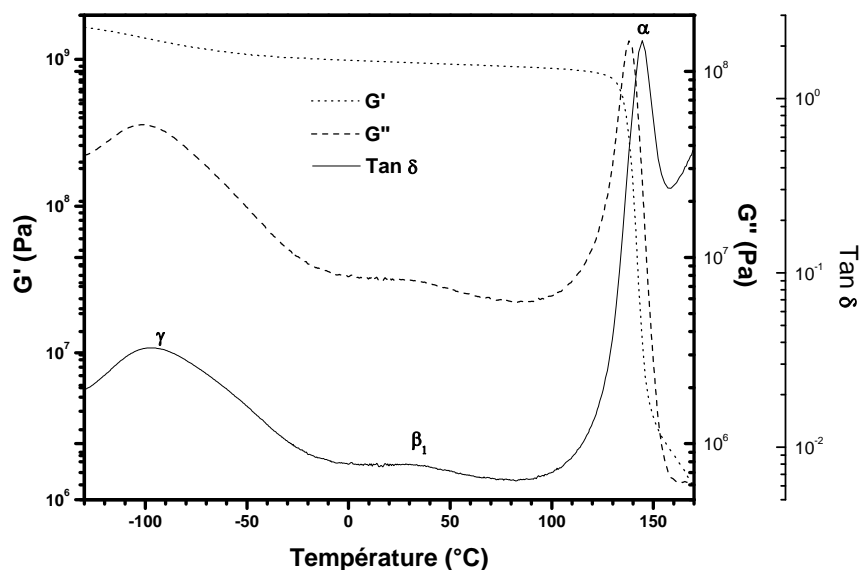
### *IV.5.3 Effet de la 2<sup>ème</sup> trempée sur les spectres d'AMD du polycarbonate*

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  $T_\alpha$ ,  $T_{\beta_1}$ ,  $T_\beta$  et  $T_\gamma$ , caractéristiques des relaxations, ont été prises au maximum du pic du facteur de perte ( $\text{Tan}\delta$ ). Nous avons assigné les symboles aux pics de relaxation suivant la nomenclature la plus largement utilisée dans la littérature [3, 4,5,6, 7].

Le tracé typique du spectre d'AMD pour un échantillon recuit est présenté dans la figure IV.44. 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 ( $\text{Tan}\delta$ ) d'un échantillon de PC recuit sont présentées en fonction de la température.

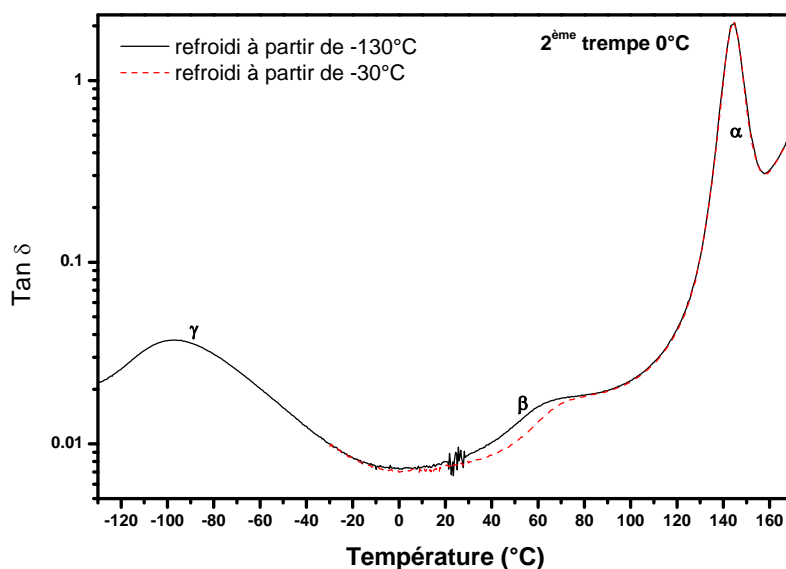
Pour l'échantillon recuit la signature de l'AMD confirme l'existence de trois modes de relaxations,  $\alpha$  (144.5°C),  $\beta_1$  (35°C) et  $\gamma$  (-97°C). Les relaxations peuvent être identifiées par la présence d'un pic sur le spectre de  $\text{Tan}\delta$  ou par une chute du module  $G'$  associé à chacun des pics. Cette chute peut être très élevée dans le cas du mode de relaxation principal  $\alpha$  correspondant à la transition vitreuse. En effet, au passage de la transition vitreuse vers 145 °C ( $T_\alpha$ ) nous enregistrons une diminution de presque trois ordres de grandeurs du module  $G'$ .

Du côté des basses températures, un pic large apparaît sur la variation du facteur de perte. Ce large pic à -97°C, correspond à une chute modérée du module de conservation observé entre -130°C et -50°C. Ce mode de relaxation mécanique sera noté.



**Figure IV.44 : Courbes d'ADM du PC recuit**

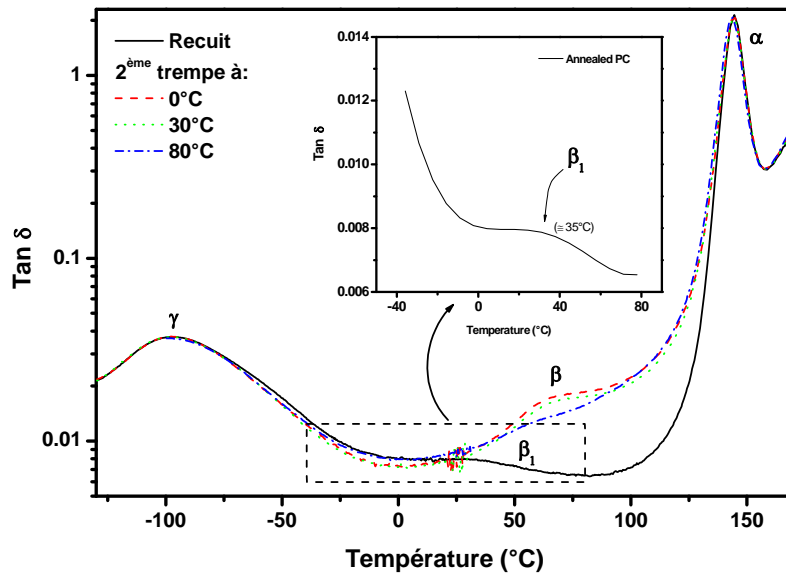
La figure IV.45 présente la variation du facteur de perte en fonction de la température pour deux échantillons de PC ayant subi une 2<sup>ème</sup> trempé à 0°C. Dans les deux cas, trois modes de relaxations sont visibles :  $\alpha$  (~145°C),  $\beta$  (65°C) et  $\gamma$  (-97°C). L'un des échantillons a été refroidi à -130°C et l'autre à -30°C, afin de vérifier la reproductibilité des mesures. Nous pouvons constater que le pic intense et étroit de la relaxation  $\gamma$  reste inchangé. Par contre la position en température du pic  $\beta$  attribué à la relaxation des contraintes est affectée. Pour cette raison, les spectres obtenus à partir de -130°C ou de -30°C sont présentés en deux lots.



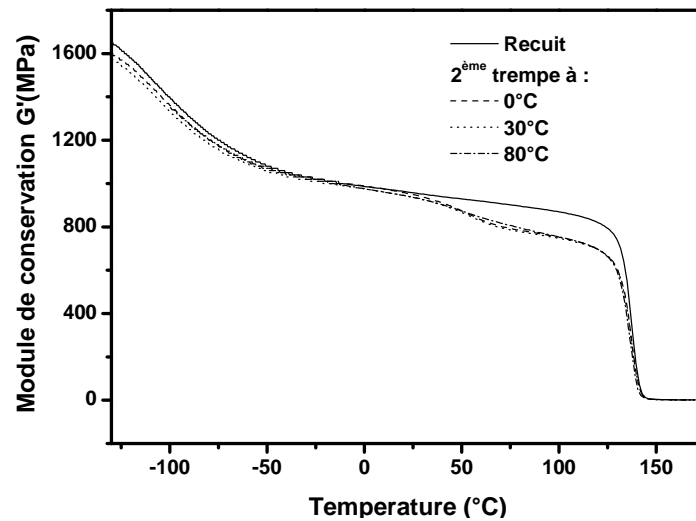
**Figure IV.45 :** Variation du facteur de pertes  $Tan \delta$  en fonction de la température à une fréquence de 1 Hz, pour deux cycles thermiques différents

Les figures IV.46 et IV.47 présentent la variation du facteur de perte et du module de conservation  $G'$  en fonction de la température des échantillons du PC recuit et de ceux qui ont subi une 2<sup>ème</sup> trempe à 0, 30, et 80°C. Les spectres ont été enregistrés dans une gamme de température comprise entre -130 et 170°C avec une vitesse de chauffe fixée à 3 °C.min<sup>-1</sup> (série1) . On peut noter que le mode de relaxation  $\gamma$  n'est pas affecté par la trempe que le mode de relaxation  $\beta$  est fortement affecté et que le mode  $\alpha$  est légèrement affecté par le traitement thermique.

Au-dessus de la température ambiante, on peut observer sur la variation du facteur de perte en fonction de la température un pic de relaxation à 35°C dans le cas de l'échantillon recuit et un pic au voisinage de 65°C dans le cas des échantillons trempés. Une variation du module de conservation est observée au voisinage de cette température pour les échantillons trempés uniquement. Ce pic est appelé  $\beta_1$  dans le cas de l'échantillon recuit pour le distinguer du pic  $\beta$  dans le cas des échantillons trempés.



**Figure IV.46 :** Variation du facteur de pertes  $\tan \delta$  en fonction de la température à une fréquence de 1 Hz, des échantillons de la série 1 (refroidis à  $-130^\circ\text{C}$ ).

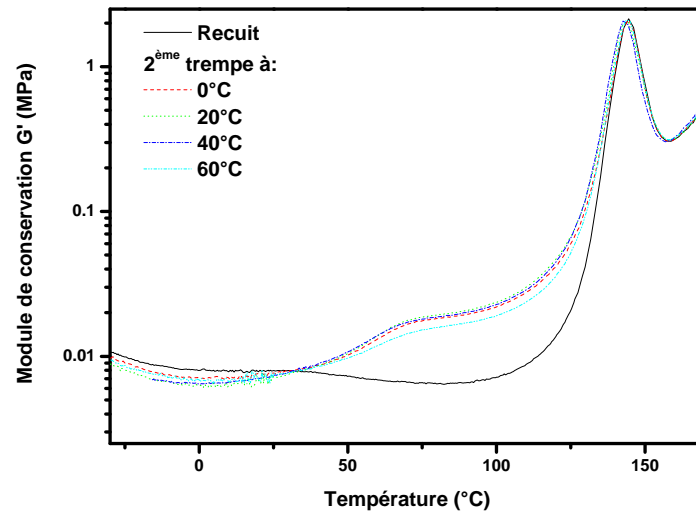


**Figure IV.47 :** Variation du module de conservation en fonction de la température à une fréquence de 1 Hz, des échantillons de la série 1 (refroidis à  $-130^\circ\text{C}$ ).

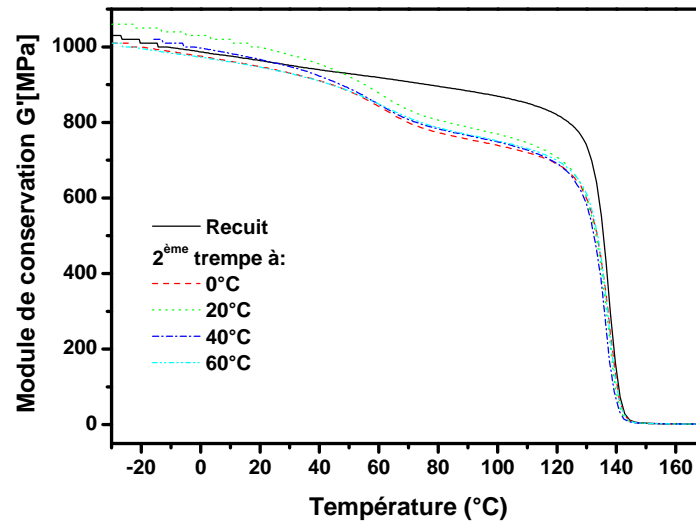
Les figures IV.48 et IV.49 présentent la variation du facteur de perte et du module de conservation  $G'$  en fonction de la température pour une fréquence de sollicitation de 1Hz des échantillons du PC recuit et des échantillons qui ont subi une 2<sup>ème</sup> trempe à différentes températures (0,20,40, et 60°C). Les spectres ont été enregistrés dans la gamme de températures comprises entre  $-30$  et  $170^\circ\text{C}$  avec une vitesse de chauffe fixée à  $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  (série2).

Les résultats obtenus sont similaires à ceux observés pour la série1 : le pic de relaxation  $\alpha$  est faiblement affecté par le traitement thermique, contrairement au pic de relaxation

secondaire  $\beta$ ; par ailleurs, une chute du module de conservation est observée dans la zone du pic de relaxation  $\beta$  uniquement pour les échantillons recuits.



**Figure IV.48** : Variation du facteur de pertes  $Tan\delta$  en fonction de la température à une fréquence de 1 Hz, des échantillons de la série 2 (refroidies à  $-30^{\circ}C$ ).



**Figure IV. 49 :** Variation du module de conservation en fonction de la température à une fréquence de 1 Hz, des échantillons de la série 2 (refroidis à  $-30^{\circ}\text{C}$ ).

Le tableau IV.10 regroupe les valeurs des caractéristiques de la relaxation  $\alpha$  associée à la transition vitreuse pour les deux séries d'échantillons.

**Tableau IV.10 :** Paramètres caractéristiques de la relaxation  $\alpha$  du PC pour les deux séries de mesure

Histoire thermique de l'échantillon	$T_{\alpha}$ max ( $^{\circ}\text{C}$ )	Tan $\delta$
Recuit	144.5	2.145
2 <sup>ème</sup> trempe à $0^{\circ}\text{C}$	145	2.075
2 <sup>ème</sup> trempe à $0^{\circ}\text{C}$	144.5	2.117
2 <sup>ème</sup> trempe à $20^{\circ}\text{C}$	144.30	2.045
2 <sup>ème</sup> trempe à $30^{\circ}\text{C}$	143.70	2.056
2 <sup>ème</sup> trempe à $40^{\circ}\text{C}$	142.70	2.069
2 <sup>ème</sup> trempe à $60^{\circ}\text{C}$	144.90	2.082
2 <sup>ème</sup> trempe à $80^{\circ}\text{C}$	143.90	2.083



Le coefficient de perte caractérisé par  $\text{Tan}\delta$  présente un pic correspondant à la température de relaxation  $\alpha$  qui coïncide avec la température de transition vitreuse. Son amplitude maximale est de l'ordre de 2. Ceci montre la plus grande capacité d'amortissement du PC, qui ne change pratiquement pas en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempé.

La conclusion de cette partie se résume comme suit :

En général, trois modes de relaxations peuvent être identifiés dans les spectres du PC recuit et quatre modes dans les spectres du PC trempé:

Une relaxation  $\beta$  n'est présente que pour les échantillons de PC qui ont subi une 2<sup>ème</sup> trempé et absente dans l'échantillon de PC recuit,

la relaxation  $\beta_1$  à 35 °C est seulement visible dans l'échantillon recuit et caché dans les échantillons trempés.

Le pic  $\alpha$  à environ 144°C est faiblement affectée par la température de 2<sup>ème</sup> trempé, le pic  $\gamma$  vers -100°C n'est pas affecté par le processus de trempé.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Polycarbonate>
- [2] [http://fr.wikipedia.org/wiki/Dioxyde\\_de\\_titane](http://fr.wikipedia.org/wiki/Dioxyde_de_titane)
- [3] Bubeck R. A., Bales S. A. and Lee H. D., Polymer Engineering and Science, 24, 1124 (1984)
- [4] Illers K. H. and Breuer J., Kolloid-Z, 176, 110 (1961).
- [5] Yee A. F. and Smith S. A., Macromolecules, 14, 54 (1981)
- [6] Vandarajan K., Boyer R. F., American Chemical Society Division of Organic Coatings and Plastics Chemistry, 42, 689 (1980)
- [7] Bauwens-Crowet C. and Bauwens J-C, Polymer, 31, 646 (1990)

## **CHAPITRE V. DISCUSSION GENERALE**

# Introduction

Dans ce chapitre nous allons tenter d'expliquer l'effet du traitement thermique (1<sup>ère</sup> et 2<sup>ème</sup> trempe ainsi que le recuit) sur le champ des contraintes résiduelles ainsi que les propriétés mécaniques, thermiques et physiques des polymères amorphes. Dans la première partie, pour un échantillon commercial en PMMA, nous établirons la corrélation entre le champ des contraintes thermiques visualisé par caméra CCD et les propriétés mécaniques et thermiques associées en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempe. La discussion de la 1<sup>ère</sup> trempe a été détaillée dans le cas du PC et du PC pigmenté par le dioxyde de titane dans la deuxième et la troisième partie. La quatrième partie est consacré à la discussion de l'effet de la 2<sup>ème</sup> trempe. Enfin dans la dernière partie, nous allons tenter d'expliquer avec plus de détail l'effet de la 2<sup>ème</sup> trempe sur la mobilité moléculaire et les propriétés thermophysiques, dans le cas du PC. 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 trempe (relaxation moléculaire, absorption d'énergie, variation du volume libre, intensité du champ des contraintes, 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 déterminés par l'entité mobile (relaxation moléculaire) impliquée durant le processus de la trempe. En revanche la signature par analyse mécanique est sensible au volume déplacé par les mêmes entités mobiles. Certaines corrélations devraient exister entre les différents tests. Dans ce chapitre nous discutons dans la première partie de l'évaluation des champs de contraintes résiduelles de traction en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempe d'une plaque commerciale en PMMA, ainsi que les propriétés mécaniques et thermiques associées.

Dans la deuxième partie de ce chapitre nous discutons de l'effet de la température de 1<sup>ère</sup> trempe sur les propriétés mécaniques et thermiques du PC. La troisième partie est consacrée à la discussion de l'effet de la teneur du pigment (TiO<sub>2</sub>) pour deux histoires

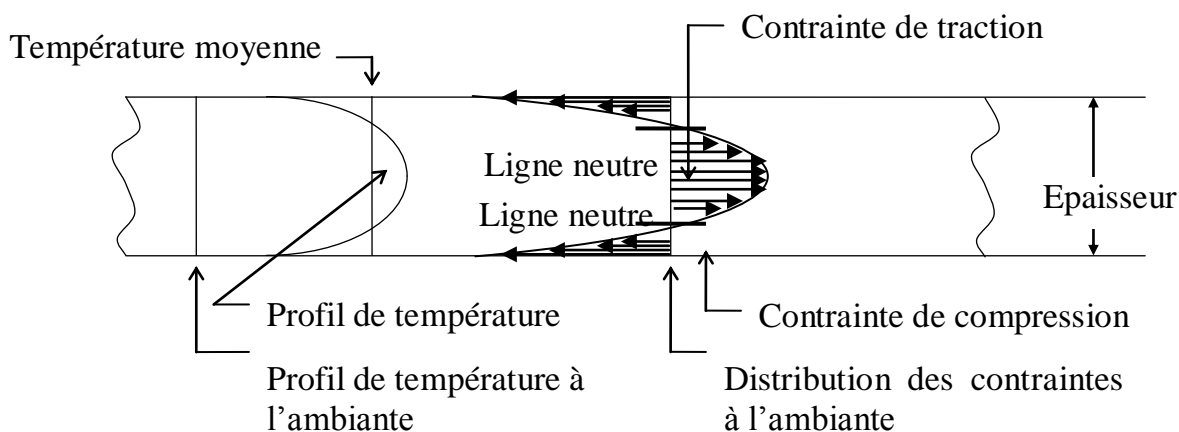
thermiques (deux températures de 1<sup>ère</sup> trempe) tout en gardant les mêmes techniques de mesure utilisées dans la deuxième partie. La quatrième partie du chapitre V, est consacrée à la discussion de l'effet de la température de 2<sup>ème</sup> trempe sur le PC, PS, PMMA et PC/TiO<sub>2</sub> à une teneur optimale déterminée. Une étude plus approfondie du PC a été effectuée par analyse mécanique dynamique (AMD), par spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et par analyse enthalpique différentielle (AED) en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempe. Le choix s'est limité seulement au PC, car c'est le matériau le plus affecté par le processus de la 2<sup>ème</sup> trempe. Dans ce cas, l'évaluation de l'indice de réfraction et de la contrainte initiale de compression ont été également expliqués

## V.1 Evaluation des contraintes thermiques dans le cas du PMMA

### *V.1.1 Profils de contraintes thermiques et de la température de refroidissement à travers l'épaisseur de l'échantillon*

La biréfringence des polymères vitreux tels que le PMMA résulte de l'anisotropie de la polarisabilité des groupements d'atomes qui se répètent dans les chaînes principales. Cette anisotropie résulte de la déformation de la structure, des changements des angles de valence, et des changements des distances entre les atomes [1]. Puisque la biréfringence du PMMA est sensible à l'état de contrainte dans le matériau, la bande qui sépare les deux zones étirées, qui correspond à l'ordre de frange zéro, paraît en noir quand l'échantillon est examiné. L'anisotropie moléculaire observée dans un échantillon trempé peut être expliquée en terme de "figeage des contraintes thermiques dites d'entropie" [2]. Ces contraintes sont attribuées à l'arrêt soudain du mouvement micro-brownien des chaînes macromoléculaires lorsque l'échantillon est refroidi rapidement en dessous de sa température de transition vitreuse  $T_g$ .

Dans le cas d'une trempe libre symétrique, à cause de la non uniformité du refroidissement des couches externes et centrales, des contraintes compressives et de traction se forment dans le matériau avec deux lignes neutres qui séparent les zones des contraintes situées d'une manière symétrique à quelque pour cent de l'épaisseur de l'échantillon (Fig.V.1). Avec un matériau photoélastique simple tel que le PMMA la distribution des contraintes est de forme parabolique avec une contrainte de traction au centre de l'échantillon et une contrainte compressive maximale à la surface avec une valeur exactement double de la contrainte de traction [3]. Ces contraintes sont figées, et le matériau conserve certaines contraintes internes, révélées en lumière polarisée sous forme de couleurs. En utilisant un polariscope standard, la séquence des couleurs photoélastiques observée avec l'accroissement des contraintes à partir de la ligne neutre est : noir (zéro), ensuite gris, jaune, rouge, bleu-vert, bleu, rouge, vert, jaune, rouge, vert, etc... La ligne de transition entre le rouge et le vert est définie comme étant une "frange" (à partir du phénomène de la biréfringence).



**Figure V.1.** Distribution des contraintes thermiques et de la température à travers l'épaisseur d'un échantillon (cas d'une trempe libre symétrique).

L'avantage important de la méthode de photoélasticité appliquée avec une caméra C.C.D est son habilité à quantifier le champ des contraintes de traction. Lorsqu'un matériau photoélastique est soumis à des contraintes thermiques et observé avec une lumière polarisée en utilisant la caméra CCD, des modèles colorés de certaines régions sont observés. Ils sont directement proportionnels au niveau des contraintes et des déformations dans le matériau. Dans ce cas, l'apparence d'une couleur constante représente une région de certain niveau de contraintes.

Les figures (FigureV.2) (a-d)) [4], en dépit du fait que les échantillons dans ce cas sont moulés par injection, basées sur une distribution de la température supposée parabolique, peuvent être utilisées pour illustrer comment les contraintes résiduelles se développent dans les échantillons trempés librement durant le processus de refroidissement. Pendant l'étape de refroidissement, le polymère se refroidit à différentes vitesses à partir de la surface jusqu'au centre.

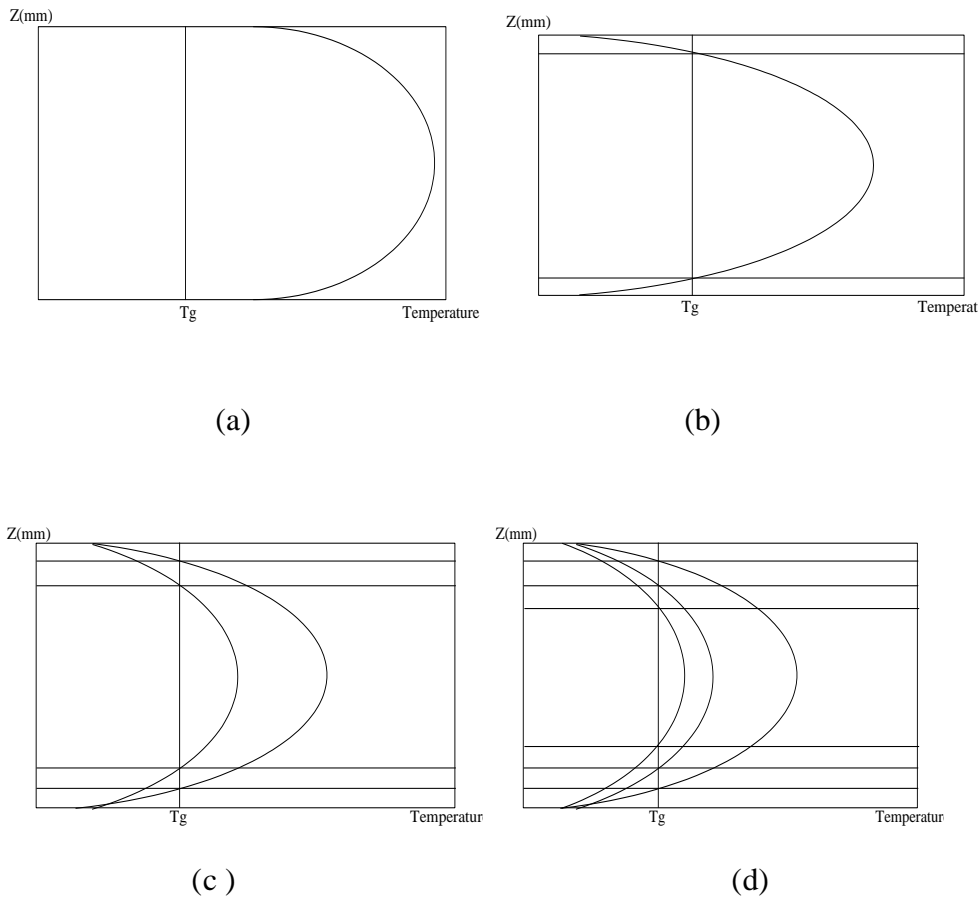
Au temps  $t_0$ , le refroidissement commence, la température du matériau à l'état visqueux (caoutchoutique) est au-dessus de la température de transition vitreuse  $T_g$ .

Au temps  $t_1$ , la couche externe commence à se solidifier sans aucune résistance du cœur chaud lorsque sa température diminue jusqu'à la température  $T_g$ .

Au temps  $t_2$ , la deuxième couche commence à se solidifier lorsque sa température diminue jusqu'à  $T_g$ . Puisque la couche externe est déjà solidifiée, le rétrécissement de la couche interne est empêché par la couche externe déjà solidifiée, ceci mène à des

contraintes de traction dans la couche interne et des contraintes de compression dans la couche externe

Au temps  $t_3$ , la troisième couche commence à se solidifier lorsque sa température diminue jusqu'à  $T_g$ . Là encore, le rétrécissement de la couche interne est empêché par les couches externes déjà solidifiées, parce que sa température diminue plus vite que la couche externe, et son rétrécissement est moins important que les autres couches. On aura de ce fait des contraintes de traction au cœur et des contraintes de compression à la surface [4].



**Figure.V.2** Profil de température à travers l'épaisseur d'un matériau  
 (a) Au temps  $t_0$ , (b) Au temps  $t_1$ , (c) Au temps  $t_2$ , (d) Au temps  $t_3$  [4].

### V.1.2 Formation des contraintes résiduelles:

La technique du traitement thermique utilisée dans cette étude consiste à exposer le polymère à au moins deux 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 deux heures doit avoir permis d'effacer plus ou moins les contraintes résiduelles dues aux opérations de rodage et d'usinage.

La formation des champs de contraintes le long de l'épaisseur de l'échantillon peut être expliquée comme suit[5]:

Durant la trempe 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 trempe. 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 les couches centrales sous tension [9].

### ***V.1.3 Evaluation des champs de contraintes de traction par caméra CCD***

A partir du montage expérimental décrit dans le chapitre III, nous présentons l'étude concernant la visualisation du champ de contraintes thermiques au sein du PMMA en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempe, de l'épaisseur de l'échantillon et du milieu de trempe.

Dans cette partie nous présentons les différents modèles de franges isochromatiques à différentes températures, épaisseurs et milieux afin de mieux vérifier la sensibilité de la caméra CCD à la visualisation du champ des contraintes thermiques.

### ***V.1.4 Effet de la 2<sup>ème</sup> trempe***

Deux échantillons de PMMA ont été observés. Les modèles de franges isochromatiques du PMMA teinté et transparent sont représentés dans les figures IV.1 et IV.2 respectivement. Pour les deux échantillons, Il est observé que l'aire de la zone centrale des contraintes de traction augmente légèrement avec l'accroissement de la température de trempe (température du bain), atteint un maximum puis diminue. A la température de 2<sup>ème</sup> trempe de 20°C, à côté des bords de l'échantillon, les franges

isochromatiques sont étendues et de forme irrégulière, comme il a été observé dans la figure IV.3 (b). Pour les autres températures de trempe, la forme des franges isochromatiques est plus au moins régulière.

Les champs de contraintes thermiques sont assez larges, et sont arrêtés par les champs de contraintes thermiques des bords. C'est probablement dû à une relaxation moléculaire qui accélère le processus de transfert de chaleur, ce qui augmente le temps de refroidissement et par conséquent la vitesse de refroidissement. Cependant, la raison de ce comportement n'est pas claire, bien qu'il puisse être lié à l'existence d'une relaxation moléculaire localisée à « 15 -20°C » observés dans des travaux anciens par MILLER [6] dans le PMMA. Il a attribuée cette valeur à la température de transition vitreuse (par contraste avec sa valeur normale situé vers 120°C); il nous paraît comme une manifestation mécanique du processus de la relaxation  $\beta$ . Ces observations sont en désaccord avec les travaux de Mittal [7], qui a étudié le PMMA et a noté que les contraintes compressives et de traction augmentent lorsque la température de trempe diminue et la température de recuit est gardée constante.

Dans le PMMA teinté, les formes des modèles de frange sont régulières; ceci peut être attribué à la présence du pigment qui augmente la conductivité thermique du matériau et rend le transfert de chaleur à travers l'épaisseur de l'échantillon plus uniforme.

#### ***V.1.5 Effet de l'épaisseur et du milieu***

Dans les figures IV.3, IV.4, nous avons présenté les modèles de franges isochromatiques pour différents milieux et pour différentes épaisseurs. On note qu'à 0°C, la concentration des champs de contraintes est importante au centre, parce que les couches périphériques sont refroidies rapidement, pendant que le cœur est encore chaud. Dans l'air (température ambiante), les champs de contraintes ont tendance à se standardiser le long de l'épaisseur. Dans ce cas, un refroidissement graduel a lieu entre les couches périphériques et centrales. La densité des champs de contraintes disparaît à 110°C. A partir de la figure IV.4, on note une évolution des champs de contraintes de traction vers les couches de surface avec l'augmentation de l'épaisseur. Il est connu qu'avec l'augmentation de l'épaisseur du matériau (au-dessus de 1/8 pouce) une chute brusque de la résistance au choc peut se produire, ceci résultant de l'inefficacité du système de refroidissement d'où le développement des contraintes résiduelles compressives négatives [8]. Cela pourrait être

expliqué par le fait qu'en augmentant l'épaisseur, on peut favoriser le développement de deux régions de contraintes de traction près de la surface qui résulteraient du processus de refroidissement. Par conséquent, il est fort probable que la formation de ces contraintes soit responsable de la diminution de la résistance au choc.

#### ***V.1.6 Evaluation par le test de choc Izod et Charpy***

Les tableaux IV.1 et IV.2 représentent les valeurs de la résistance au choc Izod et Charpy en fonction de la température de trempe et pour différents rayons d'entaille. On observe une légère augmentation de la résistance au choc Izod pour un rayon d'entaille de 0.13 mm, ce qui veut dire que l'entaille influence le comportement de l'absorption de l'énergie de choc. Avec une entaille standard, cette variation ne peut pas être observée. Par contre, les valeurs de la résistance au choc Charpy ne changent pas en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempe. La légère 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 trempe à 20°C.

#### ***V.1.7 Evaluation par les tests de la dureté et de la TFC***

Les valeurs mesurées de la dureté Shore D, de la dureté Rockwell R et de la TFC sont résumées dans le Tableau IV.3. Il est intéressant de noter qu'un minimum dans les deux types de dureté se produit à la même température de trempe de 20°C et correspond à une diminution semblable de la TFC. Durant la mesure de la TFC, il y a lieu de noter que la vitesse d'échauffement affecte probablement les contraintes résiduelles de surface. Ces contraintes résiduelles compressives sont habilitées à se relaxer, alors que les contraintes dans les couches internes ne le sont pas [9]. D'après les résultats obtenus, il y a lieu de signaler que le processus de la trempe influe aussi légèrement sur la T.F.C. Des valeurs minimales sont obtenues dans le cas de la trempe à 20°C. Donc, cette condition favorise la génération de contraintes de traction peu importantes, qui à leur tour réduisent la T.F.C.

À cette température, les chaînes sont allongées résultant une structure libre, et ceci implique une résistance relativement faible à l'indentation pendant la mesure de la dureté. Cela explique la valeur minimale de la dureté dans le tableau IV.3. Ces résultats signalent

qu'en dépassant la température de 2<sup>ème</sup> trempé de 20°C, la dureté évolue inversement et approche la valeur de l'échantillon non traité.

La diminution maximale de la TFC et de la dureté, et l'augmentation légère de la résistance au choc Izod ont lieu à 20°C. Cette température de 2<sup>ème</sup> trempé correspond à une augmentation légère des champs de contraintes de traction (tableau IV.3). Cependant, les valeurs de la TFC des échantillons trempés sont aussi considérablement inférieures à celles de l'échantillon non traité.

Le processus de recuit utilisé dans cette étude paraît avoir produit une petite contrainte résiduelle de traction au bout de l'entaille qui résulte en une légère diminution de la résistance apparente du matériau. Ces contraintes peuvent résulter de la relaxation incomplète des contraintes d'usinage qui se développent durant le processus d'usinage.

En un point proche du centre, la différence des contraintes principales diminue avec l'accroissement de la température de 2<sup>ème</sup> trempé (tableau IV.4).

Ces mesures restent néanmoins très délicates à obtenir, et notre objectif n'est pas d'acquérir des valeurs précises des contraintes résiduelles. Nous voulons simplement montrer que, dans le cas d'utilisation de la caméra CCD, ces investigations constituent, à notre avis, un sujet de recherche ouvert.

### **V.1.8 Conclusions**

*Une technique nouvelle, basée sur la photoélasticimétrie, a été développée pour étudier les contraintes thermiques dans les polymères transparents. La trempé dans l'eau à température modérée (~ 20°C) donne une densité importante de contrainte de traction qui disparaît à 110°C. Les contraintes de traction peuvent être quantifiées en utilisant une caméra CCD. Les résultats quantitatifs obtenus par cette méthode sont très encourageants; néanmoins, quelques améliorations ont besoin d'être faites, surtout dans l'acquisition de données et "la lecture" des couleurs. Un polymère de sensibilité optique élevée comme le polycarbonate donnerait probablement de meilleurs résultats. Cependant, cette méthode peut être très utile pour une première approximation de la région des contraintes de traction. A cause de sa nature non-destructive, cette méthode peut être utilisée efficacement comme méthode de contrôle de la qualité dans la transformation industrielle des polymères transparents. Nous espérons par la suite approfondir cette technique en utilisant divers matériaux de haute sensibilité optique afin de perfectionner cette*

technique. En accord avec Akay et col. [10], le test de choc Izod et la TFC semblent être sensibles pour évaluer les contraintes résiduelles.

## **V.2 Effet de la 1<sup>ère</sup> trempe sur le PC**

### **V.2.1 Résistance au choc et allongement à la rupture**

La figure IV-5, représente les variations de la résistance au choc avec entaille usinée et moulée en fonction de la température de moulage pour les différentes températures de 1<sup>ère</sup> trempe.

Dans tous les cas, les valeurs de la résistance au choc Izod atteignent un maximum pour la température de moulage de 230°C. En revanche, nous remarquons que la résistance au choc Izod ( $a_k$ ) diminue lorsque la température de 1<sup>ère</sup> trempe augmente. Broutman et Krishnakumar ont expliqué que l'augmentation de la résistance au choc du PC est due à la suppression de fissures grâce à la formation de contraintes compressives de surface [11]. Ceci est en accord avec les travaux de Hornberger et Devries qui ont expliqué que le phénomène de la résistance au choc du PC dépend du champ des contraintes triaxiale au bout de l'entaille [12]. 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.

La réduction de la résistance au choc à 220°C peut être expliquée par la fusion incomplète des granulés qui favorise la propagation de fissures; Cela a été observé en utilisant un polariscope et en dilatométrie. La réduction de la résistance au choc lorsque la température de moulage augmente est expliquée par la réduction des contraintes compressives. La réduction des contraintes compressives vient de l'inertie thermique du cœur de l'échantillon qui est d'autant plus grande que la température de moulage est grande. Ce phénomène est appelé « auto recuit » [13].

La variation de l'allongement à la rupture en fonction de la température de moulage, à différentes températures de 1<sup>ère</sup> trempe est présentée dans la Figure IV-6. Les résultats montrent une diminution dramatique des valeurs de l'allongement à la rupture lorsque la température de 1<sup>ère</sup> trempe augmente. Le plus grand allongement à la rupture est obtenu à la température de moulage de 230°C qui est encore reliée à la bonne fusion des granulés du polymère. A partir de la figure IV.6, la comparaison entre les valeurs de l'allongement à la rupture pour les échantillons qui ont subi une 1<sup>ère</sup> trempe à l'air ( $T=23^\circ\text{C}$ ) et pour les

échantillons qui ont subi une 1<sup>ère</sup> trempée à l'eau à température ambiante ( $T=20^{\circ}\text{C}$ ) montre un écart important entre les valeurs de l'allongement à la rupture et de la résistance au choc Izod. Ceci nous montre que le milieu de la trempée a un effet très important sur les contraintes résiduelles. On peut attribuer cet écart à la différence de l'effusivité thermique de l'air et de l'eau.

Pour une température de moulage donnée, l'augmentation du gradient de température ( $T_{\text{moulage}} - T_{\text{trempée}}$ ) induit une augmentation du volume libre car les macromolécules ont moins de temps pour se réorganiser. Donc, nous voyons ici une corrélation entre l'allongement à la rupture et le volume libre. L'augmentation du volume libre a été vérifiée en effectuant des mesures de densité. Ces résultats seront présentés dans la partie suivante. Comme la résistance au choc peut être reliée à la capacité des segments de chaînes à exécuter un mouvement et donc à dissiper l'énergie associée à la propagation de la fissure, une augmentation de volume libre peut aussi être responsable de l'augmentation de la résistance au choc.

La figure IV-7, représente la variation de la résistance au choc Izod avec entaille moulée, et de l'allongement à la rupture pour les différentes histoires thermiques. Les valeurs de la résistance au choc avec entaille moulée pour les différentes histoires thermiques sont : 45, 119, 144, et 147  $\text{kJ.m}^{-2}$ . A partir de la même figure, les valeurs de l'allongement à la rupture pour les mêmes histoires thermiques sont : 6%, 8%, 45,5% et 52%.

En effet, le recuit élimine les contraintes résiduelles et diminue le volume libre, ce qui se traduit par la diminution de l'allongement à la rupture et de la résistance au choc Izod.

Par contre, la 1<sup>ère</sup> trempée à  $0^{\circ}\text{C}$  donne naissance à des contraintes résiduelles et augmente le volume libre ; ceci augmente la ductilité de polymère et par conséquent l'allongement à la rupture et la résistance au choc Izod.

### ***V.2.2 Densité, module d'élasticité et de la dureté Shore D.***

Les variations de la densité, du module d'élasticité et de la dureté Shore D en fonction de la température de 1<sup>ère</sup> trempée sont présentés dans les Figues.IV.8, IV.9 et IV.10 respectivement. Dans le cas du PS et du PC plusieurs études ont montré que le traitement thermique peut affecter la densité du matériau [14,15]. Comme il est observé, la densité augmente avec l'accroissement de la température de 1<sup>ère</sup> trempée. Dans le cas du refroidissement le plus rapide, qui correspond à une température de 1<sup>ère</sup> trempée de  $0^{\circ}\text{C}$ , les

macromolécules ont moins de temps pour se réorganiser. Cela induit une augmentation du volume libre et par conséquent une faible densité. Si on suppose une valeur de 16% de volume libre efficace à  $T_g$  dans le PC [16] alors une diminution de 2.25% de la densité, comme observée ici entre l'échantillon recuit ( $\rho = 1.2 \text{ g.cm}^{-3}$ ) et l'échantillon trempé à  $0^\circ\text{C}$ , correspond à une augmentation de 36% du volume libre. Il a aussi été rapporté que le volume libre est gouverné par deux effets : la vitesse de refroidissement et les contraintes thermiques [17]. D'après Van Krevelen la densité ( $\rho$ ) est reliée au module d'élasticité ( $E$ ):  $E \propto \rho^7$ . Cela veut dire que les échantillons qui ont une densité inférieure ont aussi un module d'élasticité inférieur, comme on peut le voir sur la figure IV.9 [18].

Les changements structuraux des échantillons du PC en fonction de la température de 1<sup>ère</sup> trempé ont été également mis en évidence par l'essai de dureté Shore D. A partir de la figure IV.10, nous pouvons voir que la valeur de la dureté augmente de façon non monotone avec l'accroissement de la température de 1<sup>ère</sup> trempé et pour les différentes températures de moulage.

L'effet du milieu de la trempé est bien observé. On peut dire, que les valeurs les plus petites de la dureté sont obtenues à la température de 1<sup>ère</sup> trempé de  $0^\circ\text{C}$ , et les valeurs les plus grandes sont obtenues pour la 1<sup>ère</sup> trempé à l'air libre. L'effet de la température de 1<sup>ère</sup> trempé est aussi bien marqué. En effet la plus petite valeur (71) est obtenue à la température de la 1<sup>ère</sup> trempé de  $0^\circ\text{C}$  et la plus grande valeur est obtenue à la température de 1<sup>ère</sup> trempé de  $80^\circ\text{C}$ . Nous pouvons remarquer que la température de 1<sup>ère</sup> trempé a un effet plus prononcé sur la valeur de la dureté. Comme 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 [18].

### ***V.2.3 Contrainte au seuil d'écoulement et TFC***

La contrainte au seuil d'écoulement est sensible aux contraintes de traction : elle diminue lorsque la contrainte de traction augmente. Elle est également sensible au volume libre qui favorise le glissement physique des segments de chaînes. La variation de la contrainte au seuil d'écoulement en fonction de la température de 1<sup>ère</sup> trempé pour les différentes températures du moulage est présentée dans la FigIV.11. Il a été remarqué que les basses températures de 1<sup>ère</sup> trempé diminuent la contrainte au seuil d'écoulement. Ceci

est probablement dû aux plus grandes valeurs des contraintes de traction et de volume libre.

Comme observé pour le module d'élasticité, la contrainte au seuil d'écoulement et la densité, la température de fléchissement sous charge (TFC) diminue lorsque la température de 1<sup>ère</sup> trempe diminue (cf. Figure IV.12). La TFC diminue lorsque les contraintes de traction existent dans l'échantillon parce qu'elle augmente la contrainte de traction totale appliquée à l'échantillon. Donc, la TFC évolue comme la contrainte au seuil d'écoulement. Néanmoins, la température de moulage n'affecte pas la TFC. Donc, nous présentons sur la Fig.IV.12 seulement les données pour la température de moulage de 230°C. Cela peut être lié au fait que pendant les mesures de la TFC l'échantillon est chauffé et les contraintes compressives se relaxent près de la surface de l'échantillon pendant le chauffage, alors que les contraintes de traction dans les couches internes sont conservées. Siegmann et al., sans calculer le changement de volume libre, ont spéculé que l'augmentation de la TFC était en rapport avec la diminution du volume libre [9]. Comme la TFC et la densité varient de la même façon, l'évolution de la TFC peut être aussi partiellement due à l'évolution de volume libre avec les différents traitements thermiques.

#### ***V.2.4 Résumé de l'effet de la 1<sup>ère</sup> trempe***

*Pour résumer, nous pouvons conclure que les propriétés du PC dépendent fortement des conditions de la 1<sup>ère</sup> trempe. Un refroidissement plus rapide, correspondant aux basses températures de la 1<sup>ère</sup> trempe, produit probablement plus de contraintes résiduelles et de volume libre; cela augmente la résistance au choc Izod et diminue le module d'élasticité, la dureté Shore D, la densité, la contrainte au seuil d'écoulement et la TFC. On pourrait penser que la même évolution devrait apparaître après une 2<sup>ème</sup> trempe. Les résultats du paragraphe V.4 montrent que ce n'est étonnamment pas le cas.*

### **V.3 Influence de la teneur en pigment**

Dans cette partie nous nous sommes intéressés aux mêmes propriétés que celles étudiées dans la partie précédente pour différentes teneurs en pigment dans le PC.



### ***V.3.1 Résistance au choc et allongement à la rupture***

La figure IV.13 montre la variation de la résistance au choc avec entaille et sans entaille en fonction de la teneur en  $\text{TiO}_2$ , des échantillons qui ont subi une 1<sup>ère</sup> trempé à  $0^\circ\text{C}$  et à l'air libre. La résistance au choc des échantillons non entaillés atteint des valeurs plus élevées que celle des échantillons entaillés. Ceci est relié à la dissipation d'énergie dans la région de propagation de la fissure. On remarque également qu'une chute dramatique de la résistance au choc est observée pour les échantillons contenant une teneur en  $\text{TiO}_2$  supérieure à 3%. Dans le cas des échantillons entaillés, l'augmentation de la teneur en  $\text{TiO}_2$  induit une diminution presque linéaire de la résistance au choc Izod parce que les fissures se propagent facilement entre les particules de la charge. Par ailleurs, la pigmentation du PC peut causer l'absorption des molécules des polymères sur la surface des particules et peut induire une densification, qui peut réduire le volume libre, les mouvements des segments et par conséquent la résistance au choc et l'allongement à la rupture .

L'allongement à la rupture en fonction de la teneur en  $\text{TiO}_2$  est présenté dans la Figure IV.14. Les résultats montrent une diminution dramatique de l'allongement à la rupture avec l'augmentation de la teneur en  $\text{TiO}_2$  spécialement pour les échantillons qui ont subi une 1<sup>ère</sup> trempé à  $0^\circ\text{C}$ . En effet, les contraintes générées par la trempé, empêchent l'échantillon de se rompre tant que la teneur en  $\text{TiO}_2$  reste faible.

### ***V.3.2 Densité, module d'élasticité, contrainte au seuil d'écoulement et TFC***

Les variations du module d'élasticité et de la densité en fonction de la teneur de  $\text{TiO}_2$  sont présentées respectivement dans les Figures IV.15 et IV.16. Il est clairement montré que les valeurs de ces deux propriétés augmentent avec l'accroissement de la teneur du  $\text{TiO}_2$ . Ces observations ont été également reportés par d'autres auteurs [19]. Ces résultats sont prévisibles parce que les valeurs du module d'élasticité et de la densité de  $\text{TiO}_2$  sont supérieures à celles du PC pur. L'augmentation de la densité est également due à la réduction du volume libre qui correspond à la densification des molécules de polymère autour de la surface des particules. Ceci est confirmé par des calculs théoriques utilisant la loi des mélanges. La différence de densité observée entre les échantillons qui ont subi une 1<sup>ère</sup> trempé à  $0^\circ\text{C}$  dans l'eau et les échantillons refroidis à l'air libre vient du fait que les échantillons trempés dans l'eau ont été refroidis plus rapidement. Cette variation peut aussi

être associée à la différence d'effusivité thermique de l'air et de l'eau et au gradient de température élevée lorsque les échantillons sont trempés dans l'eau à 0°C. Dans le cas du refroidissement le plus rapide, les chaînes macromoléculaires ont moins de temps pour se réorganiser, ce qui induit une augmentation de volume libre et par conséquent l'observation d'une densité inférieure. Cette dernière interprétation est supportée par l'observation d'un module d'élasticité élevé pour les échantillons refroidis lentement à une teneur de TiO<sub>2</sub> donnée. Dans ce cas aussi, on peut noter que la densité ( $\rho$ ) est corrélée au module d'élasticité par la relation citée précédemment. Cela veut dire que les échantillons qui correspondent au module d'élasticité le plus petit ont aussi une densité inférieure. Il faut remarquer que certains auteurs ont rapporté que le module d'élasticité et la densité des polymères amorphes trempé comme le poly (phénylène oxyde) et les copolymère tels que l'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) varient à travers l'épaisseur du spécimen, surtout dans la couche de surface [20]. Il doit être mentionné ici que les présentes mesures correspondent à l'épaisseur entière.

Les variations de la contrainte au seuil d'écoulement et de la TFC (Figures IV.17 et IV.18) en fonction de la teneur en TiO<sub>2</sub>, présentent un maximum qui correspond à une addition de 3% de TiO<sub>2</sub>. La TFC et la contrainte au seuil d'écoulement paraissent plus sensibles à la teneur en TiO<sub>2</sub> que le module d'élasticité et la résistance au choc Izod. Le maximum de la TFC et de la contrainte au seuil d'écoulement existe pour les deux histoires thermiques et il est probablement dû aux meilleures interactions qui se produisent entre les constituants.

Comme pour le module d'élasticité et la densité, les valeurs de la contrainte au seuil d'écoulement et la TFC sont inférieures après une trempe dans l'eau à 0°C qu'après un refroidissement lent dans l'air à température ambiante. Pour les propriétés associées à la rupture (résistance au choc Izod et allongement à la rupture) on observe l'inverse, les meilleurs résultats sont obtenus pour les échantillons trempés dans l'eau à 0°C. Ceci peut être expliqué par la présence de contraintes résiduelles dans ces échantillons et par la présence de plus de volume libre.

## V.4 Effet de la température de 2<sup>ème</sup> trempe sur le PC , PS et PC/TiO<sub>2</sub>

### V.4.1 Résistance au choc Izod et allongement à la rupture

Dans la Fig.IV.19, l'évolution de la résistance au choc avec entaille moulée et usinée du PC est présentée en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempe. Dans les deux cas, il y a un maximum pour une température de 2<sup>ème</sup> trempe de 40°C.

Les mêmes différences que celles observées auparavant apparaissent entre les échantillons qui ont subi une 1<sup>ère</sup> trempe dans l'eau à 0°C, 20°C, 80°C et dans l'air à température ambiante. Cela veut dire que le deuxième traitement thermique, y compris un recuit de 3 heures à 160°C (*i.e* à T<sub>g</sub> + 15°C) n'a pas effacé totalement le premier traitement thermique. L'influence de la 1<sup>ère</sup> trempe apparaîtra sur toutes les propriétés étudiées. Les propriétés des échantillons obtenues après une 1<sup>ère</sup> trempe à 0 et 20°C sont proches, elles correspondent à une 1<sup>ère</sup> trempe rapide. Les propriétés qui correspondent à une 1<sup>ère</sup> trempe à 80 °C et à l'air sont également proches, elles correspondent à une 1<sup>ère</sup> trempe lente.

Dans le cas de l'entaille usinée, les valeurs de la résistance au choc sont moins importantes que dans le cas de l'entaille moulée. Ceci est dû à la fragilisation du matériau lors de l'usinage de l'entaille. Dans le cas du PS, les variations de la résistance au choc Izod avec entaille et sans entaille sont présentées sur la figure IV.20. Dans ce cas, comme le matériau est fragile, les échantillons sans entaille se rompent, ce qui n'est pas le cas du PC qui est ductile et pour lequel les échantillons sans entaille ne se rompent pas. L'amélioration de la résistance au choc en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempe n'est observée que sur les échantillons sans entaille. En effet, le champ de contraintes compressives qui se développent sous ces conditions est faible, car même avec une entaille de 0.5 mm, la valeur de la résistance au choc ne manifeste aucune amélioration : elle reste presque constante et ne dépasse pas la valeur de l'échantillon non traité. Pour bien éclaircir le phénomène, la présentation de la dispersion des valeurs de la résistance au choc en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempe semble être très utile ; celle-ci présentée dans la figure IV.21. A partir de cette figure, l'effet de la température de 2<sup>ème</sup> trempe est confirmé. Cependant, les valeurs faibles de la résistance au choc à cette température peuvent être attribuées plus probablement à l'effet combiné de la nature des relaxations qui impliquent un mouvement de type Vilebrequin et produisent probablement moins de volume libre, et d'autres part par la conductivité thermique faible du PS par rapport au PC (Voir figure VI.40). Cette dernière diminue la vitesse de refroidissement et génère moins de contraintes

résiduelles. Cependant, il est plus difficile d'expliquer quel est le paramètre dominant sur cet effet. Par contre, la présence de l'entaille altère le champ des contraintes de compression qui est déjà faible, ce qui peut expliquer la valeur presque constante en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempé.

La Figure IV.22, présente l'évolution de la résistance au choc avec entaille et sans entaille du PC pigmenté en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempé. Les formes des courbes de la résistance au choc Izod sont semblables, mais avec de plus petites valeurs dans le cas des échantillons entaillés, l'entaille amorçant la rupture. Dans les deux cas, il y a un maximum pour la 2<sup>ème</sup> température de trempé de 40°C.

La rupture des échantillons de PC vierge et pigmenté durant le test de choc présente deux modes de fracture différents.

Le matériau qui possède une résistance au choc élevée, qui correspond à une 2<sup>ème</sup> trempé à 40°C, se rompt par un mécanisme ductile (figure.IV.23a et figure.III.24.a) indiquant une déformation plastique dans la région de l'entaille. Généralement, ce sont les mouvements des chaînes dus à la présence de volume libre qui causent cette déformation plastique. Les deux bords de l'échantillon après la rupture restent attachés (figureIV.23.a) et la surface de fracture est typiquement rugueuse (figureIV.24.a). Par contre, le matériau qui possède une résistance au choc faible tend à se rompre en mode fragile (figure.IV.23.c et figure.IV.24.b). La face de rupture lisse pour le PC est présentée dans la figure (figure IV.24.b).

La même constatation peut également être faite dans le cas du PC/TiO<sub>2</sub> (figure.IV.23.d et figure.IV.25.b).

L'allongement à la rupture du PC, PS et PC/TiO<sub>2</sub> est présenté sur les figures (IV.26 et IV.27). Logiquement, l'allongement à la rupture et la résistance au choc Izod doivent diminuer lorsque la température de trempé augmente. Cette diminution a été observée après la 1<sup>ère</sup> trempé (figure IV.8). Néanmoins, il est bien clair qu'un maximum de propriétés à la rupture est observé pour une 2<sup>ème</sup> température de trempé de 40°C, pour les trois types de matériaux. Ce comportement pourrait être liés à l'existence d'une relaxation moléculaire localisée autour de 35°C dans le cas du PC [21] et 40°C dans le cas du PS [22]. Une étude par DMA des échantillons en PC pur soumis à certains traitements thermiques a révélé l'existence d'une telle relaxation moléculaire. Ces résultats seront présentés dans la partie suivante.

Plusieurs auteurs ont montré que les relaxations moléculaires des polymères contribuent fortement à améliorer les propriétés mécaniques des polymères amorphes, telles que la résistance au choc ou la ductilité de polymères amorphes vitreux [23-25]. Boyer [24] a montré que la variation de la contrainte au seuil d'écoulement et de la résistance au choc en fonction de température sont liées aux transitions et relaxations qui se produisent dans le PC. De plus, Vincent [23] a montré que le PTFE possède trois pics de perte mécaniques coïncidant exactement avec des pics similaires de la résistance au choc Izod avec entaille.

#### ***V.4.2 Densité, module d'élasticité, contrainte au seuil d'écoulement et TFC***

L'évolution de la densité, du module d'élasticité, de la contrainte au seuil d'écoulement pour le PC, de la contrainte à la rupture pour le PS et de la TFC en fonction de la température du 2<sup>ème</sup> trempé est présentée respectivement sur les figures IV.28 à IV.30. Ces propriétés atteignent un minimum pour une 2<sup>ème</sup> température de trempé de 40°C. 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, la contrainte au seuil et la TFC d'autre part.

Le minimum de densité observé pour une 2<sup>ème</sup> température de trempé de 40°C peut être associé à une augmentation du volume libre. Par exemple, dans le cas du PC, une diminution de 4% de la densité est obtenue entre l'échantillon recuit et l'échantillon qui a subi une 2<sup>ème</sup> trempé à 40°C. Cette diminution est deux fois plus importante que celle de l'échantillon qui a subi une 1<sup>ère</sup> trempé à 0°C; elle correspond à une augmentation de 64% du volume libre. Comme mentionné auparavant, l'augmentation du volume libre mène à une plus haute mobilité moléculaire; ceci explique l'augmentation de la résistance au choc Izod et de l'allongement à la rupture précédemment observées. De plus, le fait que la résistance au choc soit plus grande après une 2<sup>ème</sup> trempé à 40°C qu'après une 1<sup>ère</sup> trempé à 0°C peut être très raisonnablement lié directement à l'augmentation de volume libre induite par la 2<sup>ème</sup> trempé.

Comme il a été mentionné précédemment, en accord avec, Van Krevelen la densité ( $\rho$ ) est relié au module d'élasticité (E):  $E \propto \rho^7$ . Cela veut dire que les échantillons qui ont une densité inférieure ont aussi un module d'élasticité inférieur [18].

Comme la contrainte au seuil d'écoulement implique le glissement physique entre les segments moléculaires, l'augmentation de volume libre rend le glissement plus facile et diminue la contrainte au seuil d'écoulement.

Finalement, l'abaissement de la TFC à 40°C peut aussi être lié à l'augmentation de volume libre pour cette température de 2<sup>ème</sup> trempe (Figures IV.38,IV.39).

Donc, ici encore, les propriétés sont gouvernées, par la présence des contraintes résiduelles et le volume libre. Cependant, l'influence relative de chaque phénomène sur les propriétés mécaniques paraît être plus complexe que dans le cas de la 1<sup>ère</sup> trempe.

Le tableau IV.6 montre l'effet de la 2<sup>ème</sup> trempe sur les propriétés mécaniques du PC pigmenté. Il est bien remarqué que la perte des propriétés associée à l'ajout de pigment peut être compensée par un traitement thermique adapté (2<sup>ème</sup> trempe à 40°C).

#### ***V.4.3 Effet de la 2<sup>ème</sup> température de trempe sur la contrainte initiale de compression et l'indice de réfraction du PC***

A partir du tableau (IV.7), on constate que la distance Y passe par un minimum à la température de 2<sup>ème</sup> trempe 40°C car le champ de contrainte de traction est important.

Comme un équilibre doit s'établir dans l'échantillon, les contraintes de compression sont également maximales à la même température de 2<sup>ème</sup> trempe (40°C). A cette température l'indice de réfraction est aussi amélioré. Cela signifie qu'à cette température l'échantillon réfracte beaucoup plus la lumière et les propriétés optiques sont meilleures.

Dans ces conditions, la technique de la trempe thermique semble être très efficace car elle permet d'assurer une couche anti-rayure plus épaisse, donc plus résistante

#### ***V.4.4 Effet de la 2<sup>ème</sup> température de trempe sur le spectre (IRTF) du PC***

Les spectres FTIR des films traités à différentes températures de la 2<sup>ème</sup> trempe sont présentés sur la figure (IV.40). Cependant aucun changement de conformation n'a été signalé en fonction de la température de la 2<sup>ème</sup> trempe). Il est intéressant de souligner qu'il est nécessaire, pour l'étude de l'effet de la température de la 2<sup>ème</sup> trempe, sur les changements de conformation, de prendre des sections très fines (des coupes microtomiques fines) à partir des échantillons de 3 mm d'épaisseur. En effet durant le refroidissement des échantillons de 100 µm d'épaisseur ne mènent pas aux mêmes changements conformationnels que les échantillons de 3 mm d'épaisseur.

#### ***V.4.5 Effet de la température de 2<sup>ème</sup> trempe sur la conductivité et la diffusivité thermique du PC***

La figure IV.42 représente la variation de la conductivité thermique des deux matériaux étudiés (PC, PS) en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempe. Dans les deux cas, on observe une légère fluctuation de la valeur de la conductivité thermique, qui ne change pas beaucoup par rapport à celle de l'échantillon recuit. Par contre ces variations atteignent deux maxima aux températures de 2<sup>ème</sup> trempe de 20°C et 40°C.

L'évolution de la conductivité thermique peut provenir de la variation du volume libre d'une part et de l'évolution de l'orientation moléculaire d'autre part.

L'orientation moléculaire est induite par les contraintes résiduelles. Les effets induits par l'orientation moléculaire et le volume libre sur la conductivité thermique sont contraires:

L'orientation moléculaire augmente la conductivité si on la mesure dans le sens de l'orientation moléculaire alors que le volume libre est décrit comme faisant diminuer la conductivité.

Nous savons, grâce à des mesures de densité du PC, que le volume libre est plus important lors de la 2<sup>ème</sup> trempe à 40°C que lors de la 2<sup>ème</sup> trempe à 0°C. Cette évolution inhabituelle du volume libre avec la température de 2<sup>ème</sup> trempe a été expliquée grâce à une étude en AMD qui a mis en évidence l'existence d'un mode de relaxation à cette température.

L'augmentation de volume libre vers 40°C explique donc que la conductivité thermique diminue dans cette zone de température.

Dans le cas du PS et du PMMA, on trouve dans la littérature l'existence de deux modes de relaxation à 20 et 40°C. On peut donc en conclure de la même manière que le volume libre va induire une diminution de la conductivité thermique pour ces deux températures de trempe. Il reste cependant difficile d'interpréter l'évolution de la conductivité thermique du profil des contraintes et donc de l'orientation moléculaire dans l'épaisseur des échantillons n'a pas été caractérisée de manière assez précise.

Cependant, pour les deux matériaux, les valeurs maximales de la conductivité thermique restent au voisinage de l'échantillon recuit, car, durant la mesure, la propagation du flux de chaleur s'effectue dans le sens perpendiculaire au sens de l'orientation moléculaire des chaînes. Des mesures dans le sens de l'orientation des chaînes pourraient mieux éclaircir l'effet de la 2<sup>ème</sup> température de trempe sur la conductivité thermique.

#### ***V.4.6 Analyse enthalpique différentielle du PC : Etude de la transition vitreuse***

Des échantillons de PC ayant subi une 2<sup>ème</sup> trempe à 0, 20, 30, 60, et 80°C après un isotherme de 2 heures à 160°C, ainsi qu'un échantillon refroidi lentement dit recuit ont été étudiées en AED, les résultats sont présentés sur la figure IV.43. Le saut de capacité calorifique ( $C_p$ ) correspond au passage de la transition vitreuse du polymère. La détermination précise de la température de transition vitreuse est impossible dans le cas présent puisque le pic superposé au saut de  $C_p$  empêche de connaître la température au point d'inflexion. On constate cependant que la  $T_g$  est située approximativement à 143°C.

Aucun autre événement n'est visible lors de l'étude du PC entre -20°C et 360°C (courbe non présentée) ; ceci montre bien que le PC est amorphe.

L'intensité du pic superposé au saut de capacité calorifique (situé vers 146°C) est d'autant plus grande que la température de 2<sup>ème</sup> trempe est importante, c'est à dire que la vitesse de refroidissement est faible. On observe d'ailleurs que la plus grande intensité du pic est observée pour l'échantillon dit recuit donc refroidi encore plus lentement que l'échantillon trempé à 80°C. Le pic superposé au saut de  $C_p$  est associé au vieillissement physique que l'on appelle également relaxation structurale [cf Chapitre I, (II.6.2)]. Ce phénomène a été découvert par Kovacs [26] et popularisé par Struik [27] à la fin des années 1970. L'aire du pic est souvent utilisée comme une mesure du vieillissement. Il a été montré que l'aire du pic et sa température sont des fonctions linéaires croissantes du logarithme du temps de vieillissement à une température de vieillissement constante [28, 29].

Pour des recuits à différentes températures pendant le même temps l'aire du pic est d'autant plus importante que la mobilité moléculaire est grande soit que la température est proche de la  $T_g$ . Il faut en effet moins de temps aux chaînes pour se réorganiser dans un état thermodynamiquement plus stable, le refroidissement ayant laissé le polymère dans un état instable avec un excès de volume, d'enthalpie et d'entropie.

#### ***V.4.7 Modes de relaxations secondaires du PC***

##### ***V.4.7.1 Effet de la 2<sup>ème</sup> température de trempe sur le spectre de relaxation du PC***

Nous vous rappelons que la notation adoptée dans ce travail consiste à attribuer l'étiquette  $\beta$  au processus sous-vitreux basse température juste au dessous de  $T_g$ , l'étiquette  $\beta_1$  au processus sous vitreux au voisinage de la température ambiante, l'étiquette  $\gamma$  au processus



sous vitreux basse température et enfin l'étiquette  $\alpha$  à la relaxation principale correspondent à la transition vitreuse. C'est cette dernière notation qui est la plus utilisée dans les travaux récents effectués sur le PC [21,31-34]. Ce choix est justifié surtout par la similitude des modes sous vitreux basse température dans le cas de l'échantillon recuit avec les modes observés sur le PC par Lee-sullivan *et al.*[21] .

Les spectres de relaxation mécaniques du PC ayant subi une 2<sup>ème</sup> trempé à différentes températures sont présentés sur les figures IV.48 à IV.51.

Un résultat intéressant est observé: en effet une diminution légère de Tg d'approximativement 2°C est notée pour une 2<sup>ème</sup> température de trempé autour de 40°C.

Une diminution de 1°C de la Tg du polystyrène trempé dans l'eau glacée (Tg = 100°C) ou dans azote liquide (Tg = 99°C) a été observée précédemment par Devries et al. [30].

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 Tg correspond au volume libre le plus élevée. Par conséquent, nous pouvons encore conclure en utilisant les résultats de l'AMD qu'il y a plus de volume libre dans les échantillons qui ont subi une 2<sup>ème</sup> trempé à 40°C.

Le mode de relaxation  $\beta$  localisé entre les modes  $\alpha$  et  $\gamma$  est aussi sensible aux traitements thermiques. Il a été attribué dans la littérature à la relaxation des contraintes résiduelles dues à la trempé ou à la fabrication [31] et est souvent considéré comme étant une relaxation hors d'équilibre ou un précurseur de la relaxation  $\alpha$  [32]. En accord avec Varadarajam et Boyer [33], il est dû aux mouvements coopératifs de 2 ou 3 unités de répétition. L'intensité du mode de relaxation reste approximativement la même pour les échantillons qui ont subi une 2<sup>ème</sup> trempé à 0, 20, 30, 40°C ; ceci a tendance à indiquer que les contraintes résiduelles sont similaires pour ces échantillons. Dans ce cas, l'intensité du mode de relaxation diminue pour les échantillons qui ont subi une 2<sup>ème</sup> à 60°C et 80°C indiquant que les contraintes résiduelles diminuent.

Le cas de l'échantillon recuit est intéressant, parce qu'un petit pic nommé  $\beta_1$  apparaît à approximativement 35°C. Comme l'échantillon a été refroidi très lentement, il n'y a pas de contraintes résiduelles à l'intérieur de cet échantillon. La plupart du temps, ce pic n'est pas observé dans les études en AMD du PC [21].

De plus, Sacher [34] 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 al.* ont observé ce pic et ont conclu qu'il était insensible à l'histoire thermique, insaisissable et non affecté par le vieillissement thermique [21,35,36]. 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.-à-d. entre les mouvements des chaînes longues qui se produisent à la transition vitreuse et les mouvements des chaînes courtes responsables de la relaxation  $\gamma$  [21].

Matsuoka [37] a décrit la relaxation  $\alpha$  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. Il a aussi décrit l'unité responsable de la relaxation  $\gamma$  à  $-100^\circ\text{C}$  comme étant approximativement de la même taille que l'unité de répétition du PC qui consiste en trois segments flexibles distincts ou conformères, chacun étant capable d'effectuer une rotation indépendante. D'après Varadarajan *et al.* [33], le pic  $\gamma$  est composé d'un recouvrement de trois pics,  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ , et  $\gamma_3$ , dans l'ordre décroissant de la température avec  $\gamma_1$  qui implique le mouvement de phényle,  $\gamma_2$  la combinaison du mouvement du carbonate et du phényle et  $\gamma_3$  qui résulte du mouvement du groupement carbonate.

Sacher [34] a conclu son étude des relaxations comme suit: le grand nombre de degrés de liberté disponibles dans les trois modes de relaxation peut être responsable de la résistance au choc du PC. Dans notre cas, le mode de relaxation  $\beta_1$  qui se manifeste à approximativement  $35^\circ\text{C}$  pour l'échantillon recuit est caché par le mode  $\beta$  localisé à approximativement  $65^\circ\text{C}$  pour les échantillons qui ont subi une 2<sup>ème</sup> trempe. L'existence, du mode de relaxation  $\beta_1$  pour les échantillons qui ont subi une 2<sup>ème</sup> trempe pourrait être mis en évidence dans le futur grâce à des études complémentaires diélectriques à faible fréquence. Lee-Sullivan a déjà observé en même temps les modes  $\beta_1$  et  $\beta$  pendant une étude DMA du PC. Cela a tendance à prouver que le mode  $\beta_1$  existe indépendamment du traitement thermique [32]. L'existence de ce mode de relaxation à approximativement  $35^\circ\text{C}$  devrait être l'origine du comportement des échantillons de PC qui ont subi une 2<sup>ème</sup> trempe; la différence entre la 1<sup>ère</sup> et la 2<sup>ème</sup> trempe est probablement liée au temps de relaxation des segments des chaînes moléculaires qui bougent à  $40^\circ\text{C}$ .

La différence entre la 1<sup>ère</sup> et la 2<sup>ème</sup> trempe peut aussi être liée à la température du début de la trempe: 230°C ou 160°C. Dans le premier cas, le gradient de température est plus élevé et, pendant le refroidissement, l'action du mode de relaxation est inhibée. En effet, la signature de la relaxation est légèrement visible sur quelques résultats de la 1<sup>ère</sup> trempe.

Les résultats du module de conservation  $G'$  présentés dans la figure IV.49 révèlent que le module entre 20°C et 140°C est plus grand dans le cas de l'échantillon recuit que dans le cas de l'échantillon trempé. Par exemple les valeurs de  $G'$  à approximativement 30 °C sont environ de 937 MPa pour les échantillons qui ont subi une 2<sup>ème</sup> trempe à 0°C alors qu'une valeur de 951MPa est atteinte pour l'échantillon recuit. Cette différence est probablement liée à la relaxation des contraintes résiduelles et à la présence de volume libre dans le cas d'un échantillon trempé.

Le tableau IV.10 regroupe les paramètres caractéristiques de la transition principale  $\alpha$ . Le coefficient de perte caractérisé par  $\tan \delta$  présente un pic correspondant à la température de relaxation  $\alpha$ , qui coïncide avec la température de transition vitreuse. Son amplitude maximale est de l'ordre de 2. Ceci montre la plus grande capacité d'amortissement du PC, qui ne change approximativement pas en fonction de la température de la 2<sup>ème</sup> trempe. Il a été également reporté que la hauteur de ce pic est liée à la quantité de phase amorphe présente dans le polymère qui n'est pas aussi affectée par la température de la 2<sup>ème</sup> trempe [25]. Par contre certains auteurs [13,23] ont constaté que les contraintes résiduelles et l'orientation moléculaire augmentent la hauteur du pic de  $\tan \delta$  dans le cas des polymères amorphes. Dans notre étude, la hauteur du pic est approximativement la même. Ceci peut être raisonnablement expliqué par la relaxation des contraintes résiduelles qui a lieu entre la température ambiante et la température de la transition vitreuse.

#### **V.4.8. Résumé de l'effet de la 2<sup>ème</sup> trempe**

*Pour résumer, nous pouvons conclure que les propriétés du PC dépendent également des conditions de la 2<sup>ème</sup> trempe. Un refroidissement plus rapide, correspondant aux températures modérées de la 2<sup>ème</sup> trempe (40°C) produit probablement plus de contraintes résiduelles et de volume libre; cela augmente la résistance au choc Izod et diminue le module d'élasticité, la dureté Shore D, la densité, la contrainte au seuil d'écoulement et la TFC. L'effet très clair du traitement thermique par le procédé de la 2<sup>ème</sup>*

*trempe sur les propriétés du PC , PS, PMMA, et PC/TiO<sub>2</sub> est assez impressionnant. L'étude de l'effet de la trempe sur le PC nous mène à dire que l'effet des CR générées par le procédé de trempe dans le cas des polymères amorphes est analogue à l'effet de la trempe thermique dans les verres inorganiques. En effet, un tel traitement dans les verres inorganiques est connu pour réduire la sensibilité aux défauts de surface et aux rayures. Donc on peut attribuer au moins une partie de nos observations sur l'augmentation de la résistance au choc et de l'allongement à la rupture à cet effet. Comme il est mentionné dans la partie bibliographique, la persistance considérable de ces contraintes dans les matériaux amorphes en fonction du temps les rend aussi importants.*

*On peut supposer que le changement de volume libre associé à la variation de la densité peut avoir un effet plus important sur les propriétés physiques de type « destructives » telles que la résistance au choc et l'allongement à la rupture et « non destructives » telles que la densité et la capacité calorifique que les changements dans les gradients de températures.*

*On peut noter également qu'après la 2<sup>ème</sup> trempe, il n'y a aucun changement de conformation et que la valeur de la conductivité thermique reste au voisinage de l'échantillon recuit. Par contre, l'indice de réfraction et la contrainte initiale de compression atteignent des maxima.*

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Wolna M. , Optical Engineering ., 34, 3427 (1995)
- [2] Struik L. C., Polymer Engineering and Science, 18, 799 (1978)
- [3] Kwok C. S. , Tong Li and White J. R. , Polymer Engineering and Science, 36, 651 (1996)
- [4] [http://www.me.umn.edu/~kstelson/research\\_sbp/sbp/zhang.html](http://www.me.umn.edu/~kstelson/research_sbp/sbp/zhang.html) (visited on March 2004)
- [5] Wust C. J. and Bogue D. C. , Journal of Applied Polymer Science, 28, 1931 (1983).
- [6] Miller G. W., Polymer Preprints, 8, 1072 (1967)
- [7] Mittal R. K. and Khan I. A., Internatioanl Polymer Processing , V, 142 (1990)
- [8] Ram A., Zilber O. and Kenig S., Polymer Engineering and Science, 25, 578 (1985)
- [9] Siegmann A, Narkis M and Rozenzweig N., Polymer Engineering and Science, 19(3), 223 (1979)
- [10] Akay M, and Ozden S., Plastics Rubber and Composites Processing and Applications,25 (3), 138.(1996)
- [11] Broutman LJ and Krishnakumar M., Polymer Engineering and Science, , 16, 74. (1976)
- [12] Hornberger LE, Fan G and DeVries KL., Journal of Applied Physics , , 60(8), 2678 (1986)
- [13] Fett T. Plastverarb, 24, 665 (1973).
- [14] Struik LCE. Rheologica Acta, 5, 303 (1966)
- [15] Brady TE and Yeh G.S.Y., Journal of Applied Physics, , 42, 4622 (1971)
- [16] Boyer RF., Polymer Engineering and Science, , 8(3), 161 (1968)
- [17] Shan Y, Boehm RF and DeVries KL., Polymer 31(5), 935 (1990).
- [18] Van Krevelen DW. Properties of Polymers: Amesterdam, Elsevier (1972).
- [19] Hamamoto A and Tanaka T. Journal of Vinyl & Additive Technology, 6(1), 20 (2000).
- [20] Akay A.and Ozden S., Journal of Materials Science 30, 3358 (1995).
- [21] Lee-Sullivan P, Dykeman D and Shao Q., Polymer Engineering and Science 43(2), 369 (2003)

- [22] Boyer R.F., Journal of Polymer Science., C-14 (1966).
- [23] Vincent P I. Polymer, 15(2), 111 (1974)
- [24] Kisbenyi M, Birch MW, Hodgkinson JM and Williams JG., Polymer, 20(10), 1289 (1979)
- [25] Boyer R.F., Polymer Engineering and Science, , 8(3), 161 (1968)
- [26] Kovacs A. J., Fortschr. Hochpolym. Forsch 3, p.394 (1964).
- [27] Struik L. C. E., “Physical ageing in amorphous polymers and other materials”. Elsevier Amsterdam (1978).
- [28] Petrie S. E. B., Journal of Polymer Science – Part A2, 10, 1255 (1972)
- [29] Hodge I. M., Journal of Non-Crystalline Solids 169, 211 (1994)
- [30] DeVries KL and Hornberger L.E., Polymer Degradation and Stability, 24, 213 (1989)
- [31] Varadarajan Kand Boyer RF, Am. Chem. Soc. Org. Coating Plastics. Chemistry, , 42, 689 (1980)
- [32] Shelby MD, Hill AJ, Burgan MI, and Wilkes GL. Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics,39, 32 (2001).
- [33] Varadarajan K, Boyer RF., Journal Polymer Science Part B Polymer Physics, , 20, 141 (1982)
- [34] Saher E, Journal of Macromolecular Science Physics, , B9(1), 163 (1974)
- [35] Bauwens-Crowet C. Bauwens JC., Polymer, 31(1), 646 (1990)
- [36] Chung JYJ. Winfried GP. Annual Technical Conference: Society of Plastics Engineers ANTEC 2002 (2002)
- [37] Matsuoka S., Relaxation phenomena in polymers: Hanser, New York (1992).
- [38] Daane J. H., and Matsuoka S., Polymer Engineering and Science, **8**, 246 (1968)
- [39] Rohn C.and Herh P., SPE ANTEC, Tech Papers 34, 1135 (1988).

## **CONCLUSION et PERSPECTIVES**

# CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

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

## I. Evaluation du champ de contraintes résiduelles

Une technique basée sur la photoélasticimétrie a été développée pour étudier les contraintes thermiques dans les polymères transparents. La quantification des champs de contraintes de traction a été possible par cette méthode en utilisant une caméra CCD. Les résultats quantitatifs obtenus par cette méthode sont très encourageants; néanmoins, quelques améliorations ont besoin d'être faites, surtout au niveau de l'acquisition des données et de "la lecture" des couleurs.

Les tests de choc Izod et de la T.F.C s'avèrent être sensibles pour évaluer les contraintes résiduelles. Ces propriétés dépendent des contraintes maximales de traction ou de compression. Elles sont en bonne corrélation avec le champ de contraintes de traction visualisé.

## II. Effet du traitement thermique

Le procédé de trempes thermique est un moyen simple et efficace pour améliorer les propriétés mécaniques des polymères amorphes. En effet, des changements importants des propriétés sont obtenus lors des processus de 1<sup>ère</sup> trempes (dans le cas du PC) et de 2<sup>ème</sup> trempes (PC, PS et PC pigmenté), dont les conséquences sur le comportement à court terme doivent être sérieusement prises en considération durant leurs applications. Pour les trois matériaux, les tests de la résistance au choc Izod et de la T.F.C ont confirmé la sensibilité aux contraintes résiduelles. Les contraintes compressives produites dans les couches superficielles du matériau induisent un accroissement de la résistance au choc Izod. Par contre, les contraintes de traction produites au centre du matériau sont responsables d'une diminution de la T.F.C et de la contrainte au seuil d'écoulement. Les conséquences de ces changements de propriétés sont également reliées aux variations du



volume libre confirmées par les mesures de densité et le suivi de l'évolution de la transition vitreuse.

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

### **II.1 Effet du recuit**

Le recuit du PC 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.

### **II.2 Effet de la 1<sup>ère</sup> trempe**

Dans le cas du PC, il a été montré qu'une plus large ductilité peut être obtenue en trempant les échantillons à basse température (0°C) à partir de l'état fondu. Ce processus de trempe génère probablement des contraintes résiduelles et du volume libre qui d'une part augmentent la résistance au choc Izod et l'allongement à la rupture, et d'autre part diminuent le module d'élasticité, la densité, la contrainte au seuil d'écoulement et la TFC.

Dans le cas du PC/TiO<sub>2</sub>, l'étude de l'effet de la température de la 1<sup>ère</sup> trempe et de la teneur en pigment sur les propriétés mécaniques et thermiques du mélange (PC/TiO<sub>2</sub>), mène aux conclusions suivantes. Deux facteurs clés affectent les propriétés finales du mélange :

- L'augmentation de la teneur en TiO<sub>2</sub> diminue la résistance au choc avec entaille et sans entaille ainsi que l'allongement à la rupture. Le module d'élasticité et la dureté Shore D augmentent avec lorsque la teneur en pigment augmente. Cependant, la contrainte au seuil d'écoulement et la T.F.C passent par un maximum pour une teneur de pigment optimale de 3 %.
- Les pigments agissent comme un défaut dans le matériau, en initiant la rupture du matériau pendant les tests mécaniques. Le fait que la TFC et la contrainte au seuil d'écoulement présentent un maximum à 3% de TiO<sub>2</sub> nous a poussé à étudier plus profondément ce mélange particulier.

### II.3 Effet de la 2<sup>ème</sup> trempe

Pour les deux matériaux purs, PC et PS, le maximum de ductilité est atteint pour une deuxième trempe à partir de  $(T_g + 15)$  jusqu'à  $40^\circ\text{C}$ . Ce comportement exceptionnel a été lié à l'existence d'une relaxation moléculaire  $\beta_1$  autour de  $35^\circ\text{C}$  pour le PC et à l'existence de deux modes de relaxations à  $20$  et  $40^\circ\text{C}$  dans le PS. Pour vérifier cette hypothèse, une étude de la relaxation moléculaire a été réalisée en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempe pour le PC. Une relaxation moléculaire  $\beta_1$  a été observée à approximativement  $35^\circ\text{C}$  sur l'échantillon recuit; cependant, un pic plus intense ( $\beta$ ), résultant de la relaxation des contraintes résiduelles, cache la relaxation  $\beta_1$  dans les échantillons trempés. Ceci explique pourquoi le mode de relaxation  $\beta_1$  n'est pas souvent rapporté dans la littérature.

Le minimum de densité atteint après une 2<sup>ème</sup> trempe entre  $160^\circ\text{C}$  et  $40^\circ\text{C}$  dans le cas du PC et  $110^\circ\text{C}$  et  $40^\circ\text{C}$  dans le cas du PS 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, de la TFC 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). La différence entre la 1<sup>ère</sup> et la 2<sup>ème</sup> trempe peut être liée aux temps de relaxation des segments de chaînes macromoléculaires à  $40^\circ\text{C}$ .

La 2<sup>ème</sup> trempe exerce également un effet important sur les propriétés mécaniques, physiques et thermiques du polycarbonate pigmenté (PC/TiO<sub>2</sub>). Pour une concentration de 3% en dioxyde de titane, permettant d'améliorer les propriétés du PC pigmenté, l'effet de la 2<sup>ème</sup> trempe a été étudié. Normalement, la résistance au choc Izod et l'allongement à la rupture devraient diminuer lorsque la température de trempe augmente parce que les contraintes thermiques générées sont faibles. Le fait qu'un maximum de ces propriétés soit atteint pour une température de 2<sup>ème</sup> trempe de  $40^\circ\text{C}$  a été lié, comme dans le cas du PC pur à l'existence d'une relaxation moléculaire qui augmente le volume libre. L'augmentation de volume libre est là encore visible sur les courbes de densité. Il correspond aussi à une diminution du module d'élasticité, de la contrainte au seuil d'écoulement et de la TFC et à l'amélioration de la résistance au choc Izod et de

l'allongement à la rupture. 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.

Pour le PC, les mélanges PC/TiO<sub>2</sub> et le PS, l'évolution des propriétés correspond à l'existence de modes de relaxation. En effet, les variations des différentes propriétés en fonction de la 2<sup>ème</sup> trempe, se situent à 40°C, ce qui correspond à une température proche du mode de relaxation du PC, ou à 20°C et 40°C qui correspondent également aux deux modes de relaxation du PS.

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

- Approfondir la caractérisation du matériau par d'autres des 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).

- Il serait également intéressant d'appliquer l'étude de caractérisation par AMD au PS, pour confirmer l'existence de ces deux modes de relaxation et étudier la variation de l'intensité du pic  $\beta$  en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempe.

Ceci permettra d'améliorer les conclusions sur ce sujet et d'appuyer le choix optimal des conditions de 2<sup>ème</sup> trempe pour induire des contraintes résiduelles et du volume libre qui permettront d'améliorer certaines propriétés mécaniques des polymères amorphes.

- Bien que nous nous soyons restreints aux cas des thermoplastiques amorphes, des résultats, qui ne seront pas présentés dans ce manuscrit montrent un effet tout à fait contraire du traitement thermique sur les propriétés thermiques et mécaniques des polymères semi-cristallins. Il sera intéressant d'élargir l'effet de la 2<sup>ème</sup> trempe avec plus de détails avec les polymères semi-cristallins.

**ANNEXE**

**Tableau A.1:** Valeurs de la résistance au choc Izod  $a_k$ (kJ/m<sup>2</sup>) du PC en fonction de la température de 1<sup>ère</sup> trempe (entaille moulée).

T°. de 1 <sup>ère</sup> trempe \ T°. de moulage	$a_k$ (kJ/m <sup>2</sup> )				
	220°C	230°C	240°C	250°C	260°C
0°C	145 ± 0,5	147 ± 1	142 ± 1	140 ± 0,5	138 ± 1,5
20°C	140 ± 0,75	144 ± 1,25	135 ± 0,5	127 ± 1	115 ± 0,5
30°C	139 ± 1	141 ± 1	131 ± 1	121 ± 1,5	114 ± 0,5
40°C	137 ± 0,2	138 ± 0,5	127 ± 0,75	114 ± 1	113 ± 0,5
60°C	1255 ± 1	128 ± 1,5	126 ± 0,5	112 ± 1	111 ± 0,5
80°C	121 ± 1,5	125 ± 0,75	116 ± 1,5	111 ± 0,5	109 ± ,75
Air libre	109 ± 1	119 ± 2	113 ± 1	108 ± 0,5	107 ± 0,75

Echantillon recuit:  $a_k = 45$  kJ/m<sup>2</sup>

**Tableau A.2:** Valeurs de la résistance au choc Izod  $a_k$ (kJ/m<sup>2</sup>) du PC en fonction de la température de 1<sup>ère</sup> trempe (entaille usinée).

T°. de 1 <sup>ère</sup> trempe \ T°. de moulage	$a_k$ (kJ/m <sup>2</sup> )				
	220°C	230°C	240°C	250°C	260°C
0°C	114 ± 1	117 ± 2	113 ± 0,3	109 ± 0,5	108 ± 0,5
20°C	112 ± 0,5	113 ± 1	111 ± 0,7	108 ± 0,6	107 ± 0,75
30°C	110 ± 0,75	111 ± 0,5	108 ± 0,5	106 ± 0,3	105 ± 0,85
40°C	109 ± 0,75	110 ± 0,12	107 ± 1	105 ± 0,75	104 ± 0,9
60°C	107 ± 0,75	108 ± 0,75	102 ± 1	100 ± 0,12	98 ± 0,12
80°C	106 ± 0,5	107 ± 0,5	98 ± 0,8	97 ± 0,35	97 ± 0,45
Air libre	90 ± 1,75	92 ± 1,5	87 ± 0,75	82 ± 0,75	82 ± 1,5

Echantillon recuit:  $a_k = 25$  kJ/m<sup>2</sup>

**Tableau A.3:** Valeurs de la résistance au choc Izod du PC en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempé (échantillons avec entaille moulée).

		$a_k(\text{kJ/m}^2)$			
$T^\circ$ . de 1 <sup>ère</sup> trempé		0°C	20°C	Air libre	80°C
$T^\circ$ . de 2 <sup>ème</sup> trempé					
0°C		138 ± 0,5	140 ± 1	122 ± 0,45	107 ± 1,5
20°C		140 ± 0,75	142 ± 0,85	114 ± 0,5	115 ± 0,75
30°C		144 ± 0,45	145 ± 0,6	120 ± 0,125	123 ± 0,25
35°C		148 ± 0,55	147 ± 0,35	124 ± 0,35	128 ± 0,85
40°C		154 ± 0,65	154 ± 0,78	128 ± 0,75	133 5± 0,55
45°C		150 ± 0,71	149 ± 0,75	123 ± 1	120 ± 1
60°C		137 ± 0,25	138 ± 0,95	116 ± 0,85	118 ± 0,85
Echantillons non traités		147 ± 0,5	145 ± 0,35	119 ± 0,65	125 ± 0,61

Echantillon recuit:  $a_k=45\text{kJ/m}^2$

**Tableau A.4:** Valeurs de la résistance au choc Izod du PC en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempé (échantillons avec entaille usinée).

		$a_k(\text{kJ/m}^2)$			
$T^\circ$ . de 1 <sup>ère</sup> trempé		0°C	20°C	Air libre	80°C
$T^\circ$ . de 2 <sup>ème</sup> trempé					
0°C		108 ± 1,5	110 ± 0,75	95 ± 0,65	80 ± 0,5
20°C		110 ± 0,75	112 ± 1	87 ± 1,5	88 ± 1,5
30°C		114 ± 2	117 ± 1,5	89 ± 0,61	96 ± 1,5
35°C		120 ± 0,5	121 ± 0,75	95 ± 0,35	100 ± 0,85
40°C		124 ± 1	125 ± 0,85	102 ± 1,75	106 ± 1
45°C		115 ± 1,75	112 ± 0,35	90 ± 0,85	95 ± 0,75
60°C		107 ± 0,35	108 ± 0,85	88 ± 1	91± 1,5
Echantillons non traités		117 ± 1	115 ± 0,13	92 ± 0,75	98 ± 1

Echantillon recuit:  $a_k=25\text{ kJ/m}^2$

**Tableau A.5:** Valeurs de la résistance au choc Izod en fonction de la teneur en pigment  $TiO_2$  pour les échantillons du PC pigmentés.(échantillons sans entaille).

T° de 1 <sup>ère</sup> trempe $TiO_2$ [%]	$a_k(kJ/m^2)$	
	0°C	Air libre
0	Non rompu	Non rompu
0,5	Non rompu	Non rompu
1	Non rompu	Non rompu
2	$270 \pm 2,5$	$215,5 \pm 4,5$
3	$250 \pm 3,35$	$200 \pm 5,5$
4	$170 \pm 4,5$	$145 \pm 1,5$
6	$150 \pm 2,25$	$130 \pm 2,5$

Echantillon recuit:  $a_k=45kJ/m^2$

**Tableau A.6:** Valeurs de la résistance au choc Izod en fonction de la teneur en  $TiO_2$  pour les échantillons du PC pigmentés.(échantillon avec entaille moulée).

T° de 1 <sup>ère</sup> trempe $TiO_2$ [%]	$a_k(kJ/m^2)$	
	0°C	Air libre
0	$140 \pm 1,5$	$115 \pm 2$
0,5	$128 \pm 2$	$105 \pm 1,5$
1	$119 \pm 1$	$97 \pm 1,125$
2	$115 \pm 0,75$	$95 \pm 0,75$
3	$110 \pm 1$	$90 \pm 1$
4	$108 \pm 0,85$	$85 \pm 1,75$
6	$100 \pm 1,5$	$75 \pm 1,25$

Echantillon recuit:  $a_k=45kJ/m^2$



**Tableau A.7:** Valeurs de la résistance au choc  $a_k$  en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempé pour les échantillons de PC pigmentés (PC+3 %TiO<sub>2</sub>).(échantillons sans entaille).

T°.de 1 <sup>ère</sup> trempé T°. de 2 <sup>ème</sup> trempé	$a_k$ (kJ/m <sup>2</sup> )	
	0°C	Air libre
0°C	255 ± 1	210 ± 1,25
20°C	257 ± 1,5	213 ± 1
30°C	265 ± 0,75	217 ± 0,75
40°C	270 ± 1,5	220 ± 1,35
60°C	240 ± 2	195 ± 2,25
Non traités	250 ± 1,35	200 ± 1

Echantillon recuit:  $a_k=45\text{kJ/m}^2$

**Tableau A.8:** Valeurs de la résistance au choc  $a_k$  en fonction de la température de trempé pour les échantillons de PC pigmentés (PC+3% TiO<sub>2</sub>).(échantillons avec entaille moulée).

T°.de 1 <sup>ère</sup> trempé T°. de 2 <sup>ème</sup> trempé	$a_k$ (kJ/m <sup>2</sup> )	
	0°C	Air libre
0°C	103 ± 0,75	95 ± 1,75
20°C	97 ± 1,25	89 ± 1
30°C	106 ± 1,05	93 ± 1,125
40°C	118 ± 0,75	102 ± 0,85
60°C	101 ± 1,65	87 ± 0,45
Non traités	110 ± 1,5	90 ± 1,25

Echantillon recuit:  $a_k=45\text{kJ/m}^2$

**Tableau A.9 :** Valeurs de l'allongement à la rupture du PC en fonction de la température de 1<sup>ère</sup> trempe.

T°. de moulage T°. de 1 <sup>ère</sup> trempe		$\epsilon_r$ (%)				
		220°C	230°C	240°C	250°C	260°C
0°C		50,00 ± 1	52,00 ± 1,5	49 ± 1,75	45,00 ± 1	41,00 ± 3
20°C		42,50 ± 0,5	45,5 ± 0,75	42 ± 0,9	41,50 ± 1	35 ± 1,75
30°C		40,50 ± 1,5	42 ± 0,99	40,00 ± 0,5	38,00 ± 1,5	35,5 ± 1,35
40°C		32,00 ± 2	34,5 ± 1,75	31,50 ± 1,5	29,00 ± 2	26,5 ± 2
60°C		13,50 ± 3	15,50 ± 1,5	14,00 ± 2	12,50 ± 1,5	11,00 ± 1
80°C		10,50 ± 1	12,00 ± 2,5	11,25 ± 2,5	10,50 ± 2,5	9 ± 1,75
Air libre		7,50 ± 1,3	8,00 ± 3	7,25 ± 2,5	6,50 ± 2	6,5 ± 1

Echantillon recuit:  $\epsilon_r$  (%) = 6%

**Tableau A.10:** Valeurs de l'allongement à la rupture du PC en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempe.

T°. de 1 <sup>ère</sup> trempe T°. de 2 <sup>ème</sup> trempe		$\epsilon_{rup}$ (%)			
		0°C	20°C	Air libre	80°C
0°C		35 ± 0,5	30 ± 2	20 ± 0,75	25 ± 1,35
20°C		20 ± 1	18 ± 1,75	14 ± 1,5	15 ± 1,25
30°C		40 ± 1,5	35 ± 0,75	27 ± 2,35	30 ± 0,75
35°C		58 ± 2	55,5 ± 2	45 ± 1,10	46 ± 0,85
40°C		65 ± 1	60 ± 1,4	51 ± 1,75	48 ± 1,10
45°C		55 ± 0,75	50 ± 0,98	35 ± 1	35 ± 1,31
60°C		40 ± 0,78	40 ± 1,2	9 ± 2	12 ± 1,5
Echantillon non traité		52 ± 1	45,5 ± 0,85	8 ± 1,5	12 ± 1

Echantillon recuit:  $\epsilon_r$ (%)=6%

**Tableau A.11:** Valeurs de l'allongement à la rupture en fonction de la teneur en pigment  $TiO_2$ .

T.° de 1 <sup>ère</sup> trempe TiO <sub>2</sub> [%]	$\varepsilon_r(\%)$	
	0°C	Air libre
0	50 ± 0,5	8 ± 3
0,5	30 ± 1	6 ± 1,5
1	15 ± 1,5	5,5 ± 0,5
2	8,5 ± 1,75	4 ± 0,85
3	5,5 ± 0,5	3,5 ± 1,35
4	3,5 ± 0,75	1,5 ± 1
6	2,5 ± 1	0,75 ± 1

Echantillon recuit:  $\varepsilon(\%)=6\%$

**Tableau A.12:** Valeurs de l'allongement à la rupture en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempe (PC+3 %  $TiO_2$ ).

T.° de 1 <sup>ère</sup> trempe T.° de 2 <sup>ème</sup> trempe	$\varepsilon_r(\%)$	
	0°C	Air libre
0°C	20 ± 0,85	15 ± 1
20°C	15 ± 1,36	10 ± 1,5
30°C	22 ± 1,53	16 ± 0,75
40°C	30 ± 1,5	26 ± 1,5
60°C	10 ± 1	7 ± 2
Non traités	5,5 ± 2	3,5 ± 1,75

Echantillon recuit:  $\varepsilon(\%)=6\%$

**Tableau A.13:** Valeurs de la résistance au choc Izod  $a_n$ (kJ/m<sup>2</sup>) du PS en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempe.

T°. de 1 <sup>ère</sup> trempe T°. de 2 <sup>ème</sup> trempe		$a_n$ (kJ/m <sup>2</sup> )		
		0°C	20°C	Air libre
0°C		6 ± 0.26	7 ± 0.50	7 ± 0.30
20°C		6 ± 0.35	6 ± 0.9	6 ± 1.1
30°C		6 ± 0.21	7 ± 0.2	7 ± 0.59
40°C		8 ± 0.28	8 ± 1.2	7 ± 0.47
60°C		7 ± 0.8	6 ± 0.2	7 ± 0.14
Echantillon non traité		6 ± 1,19		

Eprouvette sans entaille

**Tableau A.14:** Valeurs de la résistance au choc Izod  $a_k$ (kJ/m<sup>2</sup>) du PS en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempe (éprouvette avec entaille).

T°. de 1 <sup>ère</sup> trempe T°. de 2 <sup>ème</sup> trempe		$a_k$ (kJ/m <sup>2</sup> )		
		0°C	20°C	Air libre
0°C		2 ± 0.31	3 ± 0.34	3 ± 0.31
20°C		2 ± 0.22	3 ± 0.51	3 ± 0.14
30°C		2 ± 0.54	3 ± 0.20	2 ± 0.52
40°C		3 ± 0.36	3 ± 0.29	3 ± 0.22
60°C		2 ± 0.22	1 ± 0.22	3 ± 0.27
Echantillon non traité		3 ± 1,13		

Eprouvette avec entaille

**Tableau A.15:** Valeurs de la résistance au choc Izod  $a_n$ (kJ/m<sup>2</sup>) du PMMA en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempe.

		$a_n$ (kJ/m <sup>2</sup> )		
		0°C	20°C	Air libre
T°. de 2 <sup>ème</sup> trempe	T°. de 1 <sup>ère</sup> trempe			
0		14 ± 0,28	14 ± 1,20	13 ± 0,46
20		13 ± 0,8	14 ± 0,37	13 ± 0,78
30		13 ± 1,2	14 ± 1,25	12 ± 0,56
35		13 ± 1,0	17 ± 0,54	15 ± 1,30
40		14 ± 0,2	18 ± 0,97	15 ± 0,68
60		12 ± 1,0	13 ± 0,92	14 ± 0,13
Echantillon non traité		14 ± 0.83		

Eprouvette sans entaille

**Tableau A.16:** Valeurs de la résistance au choc Izod  $a_k$ (kJ/m<sup>2</sup>) du PMMA en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempe

		$a_k$ (KJ/m <sup>2</sup> )		
		0°C	20°C	Air libre
T°. de 2 <sup>ème</sup> trempe	T°. de 1 <sup>ère</sup> trempe			
0		4 ± 0,36	4 ± 0,52	4 ± 0,20
20		4 ± 0,13	4 ± 0,92	4 ± 0,4
30		4 ± 0,12	4 ± 0,31	3 ± 0,6
35		4 ± 0,32	4 ± 1,18	5 ± 0,17
40		4 ± 0,38	4 ± 0,18	5 ± 0,17
60		4 ± 0,39	4 ± 0,59	5 ± 0,35
Echantillon non traité		4.607 ±0.573		

Eprouvette avec entaille

## Annexe du chapitre V

Cette annexe présente les figures des variations de la résistance au choc Izod, de la densité et de la TFC du PMMA en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempé.

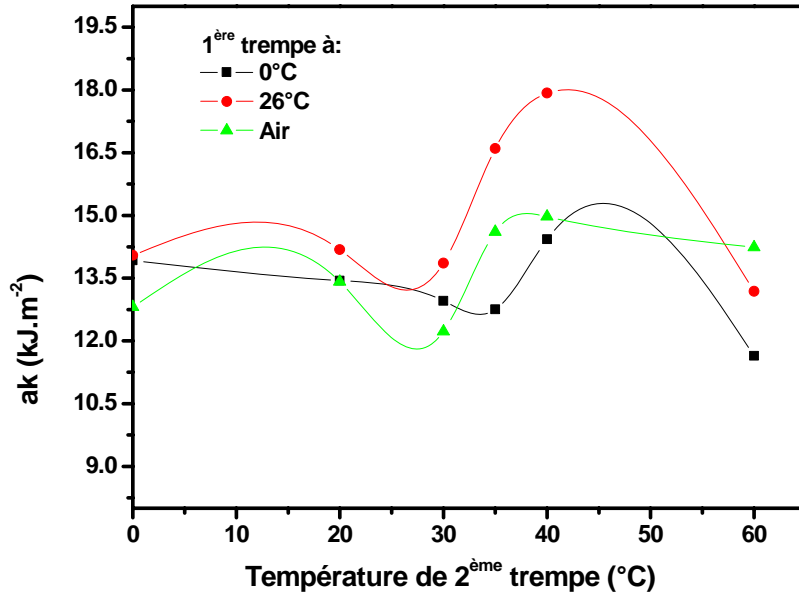


Figure .A.1 : Variation de la résistance au choc Izod du PMMA en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempé (sans entaille). Echantillon recuit  $a_k = 14.088 \text{ kJ/m}^2$ .

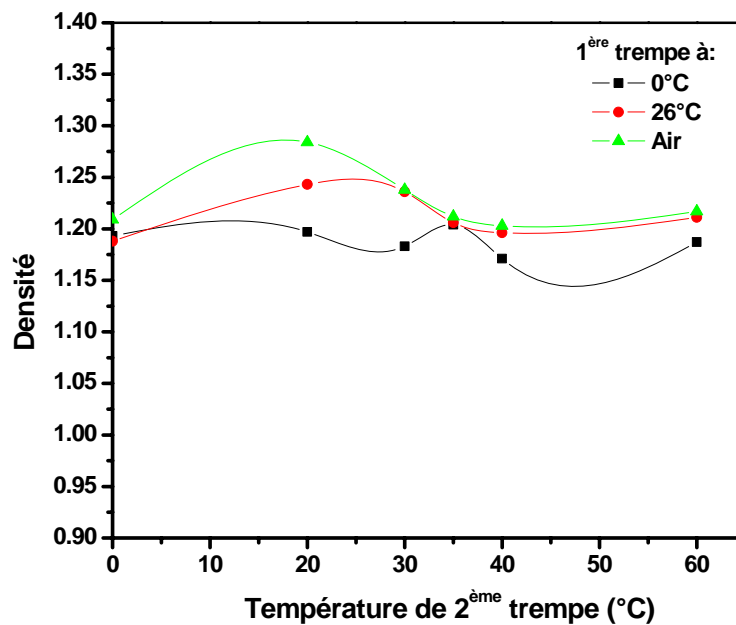
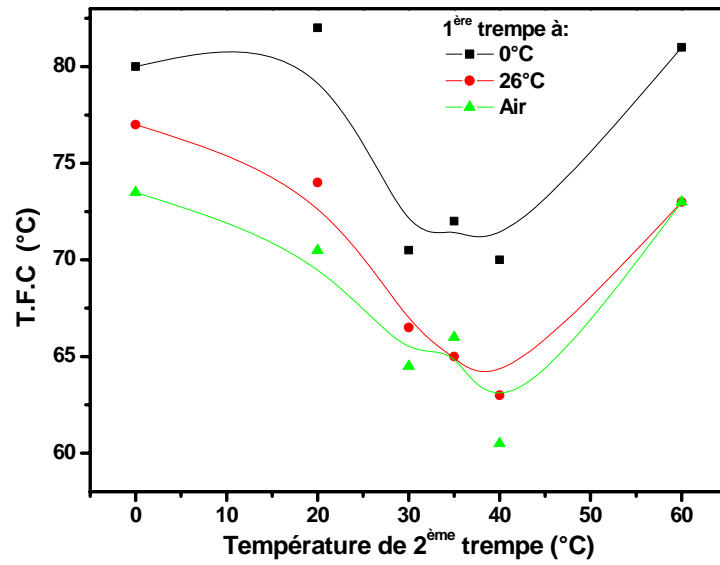


Figure A.2 : Variation de la densité du PMMA en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempé



**Figure. A.3 :** Variation de la TFC du PMMA en fonction de la température de 2<sup>ème</sup> trempe

**Tableau A.17 :** Valeurs de la conductivité, de la diffusivité thermique et leurs écarts types. du PMMA, recuit et trempé à différentes températures de 2<sup>ème</sup> trempe

Histoire thermique Du PMMA	$k_c$ ( $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ )	Ecart type $\pm 2\sigma_d$	$a_c$ ( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ )	Ecart type $\pm 2\sigma_d$
PMMA Recuit	0.11	0.001	$0.93 \cdot 10^{-7}$	$0.04 \cdot 10^{-7}$
1 <sup>ère</sup> trempe à 0°C	0.15	0.002	$0.93 \cdot 10^{-7}$	$0.08 \cdot 10^{-7}$
1 <sup>ère</sup> trempe à 20°C	0.16	0.002	$1.19 \cdot 10^{-7}$	$0.07 \cdot 10^{-7}$
1 <sup>ère</sup> trempe à 30°C	0.17	0.002	$1.29 \cdot 10^{-7}$	$0.07 \cdot 10^{-7}$
1 <sup>ère</sup> trempe à 40°C	0.15	0.002	$1.06 \cdot 10^{-7}$	$0.06 \cdot 10^{-7}$
1 <sup>ère</sup> trempe à 60°C	0.10	0.001	$0.73 \cdot 10^{-7}$	$0.03 \cdot 10^{-7}$

## 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
$\alpha_l$	$^{\circ}\text{C}^{-1}$	Coefficient d'expansion thermique linéaire
$\alpha_v$	$^{\circ}\text{C}^{-1}$	Coefficient d'expansion thermique volumique
$\alpha_c$	$^{\circ}\text{C}^{-1}$	Coefficient d'expansion thermique à l'état caoutchoutique
$\alpha_s$	$^{\circ}\text{C}^{-1}$	Coefficient d'expansion thermique à l'état solide
$T_g = T_{\alpha}$	$^{\circ}\text{C}^{-1}$	Température de transition vitreuse = Température de la relaxation $\alpha$
$T_{\beta}$	$^{\circ}\text{C}$	Température de la relaxation $\beta$
$T_{\gamma}$	$^{\circ}\text{C}$	Température de la relaxation $\gamma$
V		Volume totale
$V_0$	$\text{m}^3$	Volume occupé
$V_f$	$\text{m}^3$	Volume libre
$q_x$	$\text{W.m}^{-2}$	Densité de flux de chaleur
k	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	Conductivité thermique
a	$\text{M}^2.\text{s}^{-1}$	Diffusivité thermique
$\nu$		Coefficient de poisson
E	MPa	Module de Young
G'	MPa	Module de conservation
$\frac{dT}{dx}$	$\text{K.m}^{-1}$	Gradient de température dans la direction de x
$\Delta \varepsilon_x$	m	Déformation dans la direction x
$\sigma_1 - \sigma_2$	MPa	Différence des contraintes principales
$n_0$	Brewster	Indice de réfraction du matériau isotrope.
$n_2 - n_1$	Brewster	Différence de la biréfringence
C	$\text{m.s}^{-1}$	Constante photoélastique
c	$\text{m.s}^{-1}$	Célérité de la lumière
$v_1$	$\text{m.s}^{-1}$	Vitesse de la lumière dans le sens 1
$v_2$	$\text{m.s}^{-1}$	Vitesse de la lumière dans le sens 2
$\delta$		Retard optique
$\varphi$	nm	Déphasage angulaire
d	m	Épaisseur de l'échantillon
$M_{\max}$	N.m	Moment maximal de flexion
$Y_{\max}$	m	Distance entre la ligne neutre et la surface externe



### **Publications en relation avec cette thèse**

F. Rouabah, K. Ayadi and N. Haddaoui, « Effect of the Quenching Temperature on the Fields of Thermal Stresses and on the Mechanical and Thermal Properties of PMMA », *International Journal of Polymeric Materials*, 55 : 975-988, (2006).

F. Rouabah, M. Fois, L. Ibos, A. Boudenne, C. Picard, D. Dadache and N. Haddaoui, « Mechanical and thermal properties of polycarbonate Part I : Influence of free quenching » soumise au *Journal of Applied Polymer Science*

F. Rouabah, M. Fois, L. Ibos, A. Boudenne, C. Picard, D. Dadache and N. Haddaoui, « Mechanical and thermal properties of polycarbonate Part II : Influence of titanium dioxide content and free quenching on pigmented Polycarbonate » soumise au *Journal of Applied Polymer Science*

## Resumé

Dans un premier temps, la technique de la photoélasticimétrie a été utilisée pour étudier les facteurs qui affectent les contraintes résiduelles, en particulier les contraintes thermiques, dans le cas du polyméthylméthacrylate (PMMA). Il a été observé que la trempe dans l'eau à 20°C engendre une densité importante de contraintes de traction. Il a été montré que le profil de distribution des champs de contrainte de traction était beaucoup plus proche d'une forme parabolique.

Ensuite, les effets de la trempe libre sur les comportements mécanique et thermique de certains polymères amorphes ont été étudiés. Dans le cas du PC, les résultats ont montré qu'une amélioration de la résistance au choc et de l'allongement à la rupture peut être obtenue après une 1<sup>ère</sup> trempe à 0°C. Cependant, une 2<sup>ème</sup> trempe à 40°C donne de meilleurs résultats et une corrélation entre les propriétés mécaniques et thermiques est observée pour trois polymères amorphes. Dans ce cas, les résultats de l'analyse mécanique dynamique montrent que l'amélioration de la résistance au choc et de l'allongement à la rupture après la 2<sup>ème</sup> trempe lié à l'existence d'un mode de la relaxation localisé autour de 35°C.

**Mots clés :** photoélasticimétrie, polycarbonate, poly(méthylméthacrylate), trempe, contraintes résiduelles, résistance au choc, allongement à la rupture

## Abstract

At first time, the study explores the photoelasticimetry as a mean to investigate factors affecting the residual stresses, particularly the thermal stresses in polymethyl methacrylate (PMMA). It was observed that the quenching in water at 20°C gives rise to an important density of tensile stresses, and it was found that the distribution profile of the fields of tensile stresses was much closer to a parabolic form.

At second step, the effects of free quenching on mechanical and thermal behavior of some amorphous polymers was investigated. In the case of PC, the results have shown that an improvement of the impact strength and elongation at break can be obtained after a first quenching at 0°C. However, a second quenching at 40°C gives better results and a correlation between the mechanical and thermal properties is observed in three amorphous polymers.

In the case of PC, the results of dynamomechanical analysis showed that the improvement of impact strength and elongation at break after the second quench is linked to the existence of a relaxation mode located around 35°C.

**Keys words:** photoelasticimetry, polycarbonate, polyméthylméthacrylate, quenching, residual stresses, Impact strength, elongation at break

## ملخص

في مرحلة أولى و بإستعمال تقنية المرونة الضوئية ، تم دراسة العوامل المؤثرة على التوترات الكامنة ، خصوصا التوترات الحرارية ، في حالة متعدد الميثيل الميثاكريلات. قد وجد أن السقي في الماء تحت درجة حرارة 20 م° يعطي كثافة عالية للتوترات الحرارية في حالة الشد ، وقد لوحظ بأن منحنى و شكل حقول التوترات الشدية جد قريبة من شكل القطع الناقص . أما في المرحلة الثانية فتمت دراسة تأثيرات درجة حرارة السقي على الخواص الميكانيكية و الحرارية لبعض الملمرات الشفافة . في حالة متعدد الكربونات لقد بينت الناتج تحسن مقاومة الصدم و زيادة الإستطاعة عند القطع التي يمكن الحصول عليها بعد سقي أولى تحت درجة الحرارة 0 م° ( سقي إنطلاقا من الحالة المنصهرة ) ، بينما السقي الثاني تحت درجة الحرارة 40 م° (سقي إنطلاقا من حالة اللزوجة المرنة ) يعطي أيضا نتائج جيدة . وقد لوحظ هناك علاقة بين الخواص الميكانيكية و الحرارية للملمرات الثلاثة الشفافة . في حالة متعدد الكربونات نتائج الدراسة الديناميكية أظهرت تحسن في مقاومة الصدم بعد السقي الثاني المرتبطة بوجود نمط من الإسترخاء المركز بجوار 35 م°.

## الكلمات الدالة :

المرونة الضوئية، متعدد الكربونات، متعدد الميثيل الميثاكريلات، السقي، التوترات الحرارية ، المقاومة عند الصدم الإستطاعة عند القطع .