

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

UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF 1

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES

MEMOIRE

En vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Option : Génie des polymères

Présenté par

Ammar Mouhoub walid

Thème

**AMELIORATION DES PROPRIETES THERMIQUES, MECANIQUES ET
PHYSIQUES D'UN COMPOSITE A BASE DE POLYPROPYLENE CHARGE PAR
DU DIOXYDE DE TITANE : ROLE DU TRAITEMENT THERMIQUE ET DE
L'EPAISSEUR**

Soutenu le : .. /.. /2014

Devant le jury :

Pr. M.T. BENANIBA	(UFA-Sétif)	Président
Pr. F. ROUABAH	(UFA-Sétif)	Rapporteur
Pr. M. GUESSOUM	(UFA-Sétif)	Examineur
Mr. F. CHEBIRA	(UFA-Sétif)	Invité

Remerciements

Le présent travail a été effectué au laboratoire de Physico-Chimie des hauts polymères (LPCHP) ; Département de génie des procédés ; Faculté de technologie ; Université Ferhat ABBAS de Sétif, sous la direction du Pr. N. Haddaoui.

J'exprime mes sincères remerciements, tout d'abord, au Pr. F. Rouabah encadreur de mon mémoire pour son aide, sa gentillesse, sa disponibilité et ses conseils au cours de ce travail.

Je tiens à remercier le Pr. M.T. BENANIBA pour l'honneur qu'il m'accorde en acceptant de présider le jury de ce mémoire et d'examiner ce modeste travail.

Mes remerciements s'adressent également au Pr. M. GUESSOUM et Mr.F.CHEBIRA d'avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Mr. A. Benmekidech et Mr. M. Khitas pour leur aide précieuse et leur disponibilité tout au long de ce travail, ainsi qu'à Melle. S. Merabet pour sa présence, son soutien et son aide précieuse.

Un grand merci à ma famille qui m'a toujours soutenu et cru en moi.

Sommaire

Remerciements	i
Liste des tableaux	ix
Liste des figures	x
Introduction générale	1

CHAPITRE I : Polypropylène

I-1 Historique	4
I- 2. Formule, structure du (PP)	4
I- 3-1. Le niveau primaire de la structure macromoléculaire:	
caractéristiques moléculaires	5
I- 3-2. Le niveau secondaire de la structure macromoléculaire:	
phases cristallines de iPP	6
I- 4. Les phases du polypropylène :	7
I- 4-1. La phase α	7
I-4-2. La phase β	8
I-4-3. La phase γ	8
I-5. Différents types de polypropylènes	10
<i>a-homopolymère</i>	10
<i>b-copolymère</i>	10
<i>c-copolymère séquencés ou a blocs</i>	10
I-6. Propriétés	10
<i>a-propriétés physiques</i>	11
<i>b-Propriétés mécaniques</i>	11
<i>c-Propriétés électriques</i>	11
<i>d-propriétés thermiques</i>	11

<i>e- Propriétés chimiques</i>	11
I-7. Avantage, inconvénient du polypropylène	13
I-8. Applications	13

CHAPITRE II : Structure semicristalline

II-1. Introduction	17
II-2. Les polymères semi cristallins	17
II-3. Cristallisation	19
II-3-1. Généralité	19
II-3-2. Réseau cristallin	19
II-3-2-1. Formation d'un réseau	19
II-3-2-2. Types de réseaux courants	19
II-3-2-3. L'anisotropie	21
II-3-3. les lamelles cristallines ou cristallites	22
II-3-4. Sphérolites	24
II-4. La cristallisation des polymères	25
II-4-1. La stabilité thermodynamique d'un cristal	25
II-4-2. La germination	26
II-4-3. La croissance : Théorie de Lauritzen-Hoffman	27
II-4-4. La cinétique globale de cristallisation : Modèle d'Avrami	28
II-5. Conditions de la cristallisation	29
II-6. Paramètres influençant la cristallinité	29
II-6-1. Influence des paramètres moléculaires sur la cristallisation	29
II-6-2. Eléments extérieurs	30

II-6-3. Vitesse de refroidissement	31
II-6-4. Contraintes mécaniques	31

CHAPITRE III : Le dioxyde de titane

III- 1. Introduction	35
III- 2. Propriétés structurales	36
III- 3. Propriétés du TiO₂	37
III- 4. Méthodes de synthèse	38
III-4-1. <i>Mecanosynthèse et synthèse mécano-chimique</i>	38
III-4-2. <i>Méthode sol-gel</i>	38
III-4-3. <i>Méthodes hydrothermales et solvothermales</i>	38
III-4- 4. <i>La Chemical Vapor Deposition (CVD)</i>	39
III-4- 5. <i>Electrodéposition et oxydation directe du titane</i>	39
III-4- 6. <i>La Physical Vapor Deposition (PVD)</i>	39
III-4- 7. <i>La combustion</i>	39
III-4- 8. <i>La pyrolyse laser</i>	40
III- 5. Utilisation du dioxyde de titane dans les polymères	40
III- 6. Applications	41

CHAPITRE IV : Contraintes résiduelles

IV-1. Introduction	46
IV-2. Définition	46
IV-3. Types des contraintes résiduelles	46
IV-3-1. Selon l'échelle	46

IV-3-1-1.Type I : contraintes résiduelles macroscopiques	46
IV-3-1-2. Type II et III : contraintes résiduelles microscopiques	47
IV-3-2. Selon la cause	47
IV-3-2-1.Contraintes résiduelles thermiques.....	47
IV-3-2-1-1.Formation des contraintes résiduelles thermiques	49
IV-3-2-2.Contraintes résiduelles d'écoulement	50
IV-3-2-3. Contraintes internes d'origine structurale	51
IV-4. Méthodes génératrices des contraintes résiduelles	51
IV-5. Influence des traitements thermiques	52
IV-5 - 1. La trempe:"Quenching" et son effet	52
IV-5 - 2. Le recuit"Annealing"et son effet	52
IV-6. Méthodes de mesure des contraintes résiduelles	53
IV-6-1. Les méthodes destructives	53
IV-6-1-1. Technique d'enlèvement de couche ou méthode ou de la flèche:	53
IV-6-1-2. <i>La méthode du Laser à excimères</i>	54
IV-6-1-3. La technique de perçage d'un trou "Hole Drilling Method"	54
IV-6-1-4. La méthode de relaxation de contrainte	55
IV-6-2. Méthodes non destructives	56
IV-6-2-1. Méthodes de diffraction des rayons X	56
IV-6-2-2. Refroidissement dissymétrique	56
IV-6-2-3. La photoélasticimétrie	56
IV-6-2-3-1. La biréfringence.....	56
IV-6-2-3-2. Technique de déplacement de frange photoélastique	57
IV-6.3 Avantages et les inconvénients des méthodes de mesure des contraintes résiduelles.....	57
IV-7. avantages et inconvénients des contraintes résiduelles:	58
IV-7-1. Avantages	58
IV-7-2. Inconvénients	59

CHAPITRE V : Travaux de recherche

V-1. Introduction	62
V-2.Mélange PP/TiO₂	62
V-2-1. Effet de la teneur	62
V-2-2.Effet de la taille	63
V-2-3.Effet de l'agent de compatibilisation	63
V-2-4.Effet du procédé de malaxage	64
V-2-5.Traitement de surface	65
V-3.Effet du traitement thermique	66
V-3-1.Effet de la trempe	66
V-3-2.Effet du recuit	67

CHAPITRE VI : Partie expérimentale

VI-1. Méthodologie expérimentale

VI-1-1. Organigramme de la partie expérimentale	72
VI-1-2. Caractéristiques des matériaux utilisés	73
VI-1-2-1. Matières premières	73
a. Le Polypropylène	73
b. Le dioxyde de titane	73
VI-1-3. Préparation des échantillons	73
VI-1-4. Traitements thermiques des échantillons	74
VI-1-4-1. Mode opératoire de la trempe	74

VI-1-4-2. Le recuit	75
VI-1-5. Essais mécaniques	75
VI-1-5-1. Essai de choc Charpy	75
VI-1-5-2. Essai de traction	76
VI-1-6. Essais thermiques	76
VI-1-6-1. Analyse thermogravimétrie (ATG)	76
VI-1-6-2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	77
VI-1-7. Analyses spectroscopiques	77
VI-1-7-1. Caractérisation par IRTF	77
VI-1-7-2. La diffraction des rayons X	78
VI-1-9. Spectroscopie dynamiques	79
VI.1.9.1 Analyse mécanique dynamique (ADM)	79

VI-2. Résultats et discussions

VI-2-1- Résultats	80
VI-2-1-1- Essai de traction	80
VI-2-1-2 Test de choc	82
VI-2-1-3. Caractérisation par diffraction des rayons X.....	82
VI-2-1-4. Caractérisation Infrarouge	85
VI-2-1-5. Analyses thermogravimétriques (ATG, DTG)	87
VI-2-1-6. Analyse enthalpique différentielle (DSC)	89
VI-2-1-7. Analyse mécanique dynamique (DMA)	89
VI-2-2. Discussions	92
VI-2-2-1. Trempe et mécanisme de formation des contraintes résiduelles	92
VI-2-2-2. Effet du traitement thermique sur les propriétés mécaniques	94
VI-2-2-2-1. Essai de traction	94
1-Module d'élasticité	94

2-Contrainte maximale à la rupture	94
3-Allongement à la rupture	95
VI-2-2-2.Effet de la température de trempe sur la résistance au choc Charpy	96
VI-2-2-3.Effet du traitement thermique sur la morphologie interne	97
1- Diffraction des rayons X	97
2- Infrarouge à transformée de Fourier	99
VI-2-2-4.Effet du traitement thermique sur les propriétés thermiques	100
1- Analyse thermogravimétrique (ATG, DTG)	100
2-Analyse enthalpique différentielle (DSC)	102
VI-2-2-4.Analyse mécanique dynamique (DMA)	103
1-Le module de conservation	103
2-Le module de perte	103
3-Le facteur de perte $\text{Tan}\delta$	104
Conclusion et perspectives	107
Annexes	110

Liste des tableaux

Tableau I .1 : propriétés du polypropylène	12
Tableau I-2 : Avantages et inconvénients du polypropylène.....	13
Tableau II.1 : structure cristalline de quelques polymères courants.....	20
Tableau II.2 : Valeurs de l'exposant d'Avrami « n » pour différents types de nucléation et des géométries de croissance	29
Tableau III.1 : Caractéristiques cristallographiques de 5 formes du dioxyde de Titane	36
Tableau III.2 : quelques propriétés du TiO ₂	38
Tableau IV.1 : Caractéristiques des différentes méthodes de mesures.....	58
Tableau VI.2.1 : Principales bandes d'absorption infrarouge du polypropylène	99
Tableau VI.2.2 : Valeurs de la température initiale, maximale et finale de dégradation du PP/TiO ₂ obtenues par DTG.....	102
Tableau A.1 : TiO ₂ Valeurs du module d'élasticité E, de la contrainte à la rupture σ_r et de l'allongement à la rupture ε_r des échantillons recuits, trempés à l'air et à différentes températures du mélange PP/TiO ₂	110
Tableau A.2 : Valeurs de la résistance au choc Charpy a_k (kJ/m ²) des échantillons recuits, trempés à l'air et à différentes températures du composite PP/TiO ₂ Valeurs du module d'élasticité E, de la contrainte à la rupture σ_r et de l'allongement à la rupture ε_r des échantillons recuits, trempés à l'air et à différentes températures du mélange PP/TiO ₂	111
Tableau A.3 : Valeurs de la température de fusion et ΔH des échantillons recuits, trempés à l'air et à différentes températures du composite PP/TiO ₂	112
Tableau A.4 : Valeurs du taux de cristallinité et des tailles des cristaux pour les échantillons recuits, trempés à l'air et à différentes températures du composite PP/TiO ₂	112

Liste des figures

Figure.I.1 : Polymérisation de polypropylène	4
Figure I.2 : Structure du polypropylène	5
Figure I.3 : Structure représentative d'une chaîne du polypropylène atactique	5
Figure: I.4 : Structure représentative d'une chaîne du polypropylène isotactique	5
Figure I.5 : Structure représentative d'une chaîne du polypropylène syndiotactique	6
Figure:I.6 : la structure hélicoïdale de polypropylène isotactique	6
Figure:I.7 : Deux formes de limitation de la phase α	7
Figure I.8 : Représentation schématique de la disposition des hélices IPP dans la phase β	8
Figure I.9 : Représentation schématique de la disposition des hélices IPP- γ dans la phase	9
Figure:I.10 : Diagrammes de diffraction des rayons X aux grands angles des différentes formes cristallines du polypropylène isotactique	9
Figure II.1 : Modèle de micelles frangées	17
Figure II.2 . Schéma représentant: (a) la structure d'une lamelle cristalline formée par repliements successifs de chaîne polymère, (b) empilement des lamelles cristallines, (c) vue globale du sphérolite	18
Figure II.3 . Structure en zig-zag du PE et en hélice du PP	21
Figure II.4 : Structure semi cristalline d'un polymère	22
Figure II.5 : Lamelles cristallines	23
Figure II.6 : Arrangement lamellaire dans un sphérolite et représentation schématique du pliage des chaines dans une structure cristalline	24
FigureII.7 : cristallisation d'un polymère semi cristallin	25
FigureII.8 : Vitesses de germination et de croissance cristalline en fonction de la température lors d'un refroidissement à partir de l'état fondu	26
FigureII.9 : Régimes de croissance cristalline	28
Figure III.1 : Utilisation du titane et de ses composés en 1936	35
Figure III.2 : Les principaux domaines d'application du TiO_2	35
Figure III.3 : Phases cristallographiques du TiO_2 (a) rutile, (b) anatase, (c)columbite, (d) baddeleyite et (e) brookite ; Les grandes sphères représentent les ions O et les petites sphères, les ions Ti.	37
Figure III. 4 : Absorption du dioxyde de titane dans le domaine des UV	41

Figure IV.1 : contraction lors du refroidissement	49
Figure IV.2 : Effets de la trempe et du recuit sur la cristallinité du PP atactique	52
Figure. VI.1.1 : Dispositions des éprouvettes dans les différents moules (norme ASTM)	74
Figure. VI.1.2 : Schéma de la trempe libre	75
Figure VI.1.3 : Représentation d'une éprouvette de traction selon la norme ASTM	76
Figure VI. 2.1 : Variation du module d'élasticité pour le mélange PP/TiO ₂ en fonction de l'histoire thermique et pour les différentes épaisseurs.....	80
Figure VI.2.2 : Variation de la contrainte à la rupture pour le mélange PP/TiO ₂ en fonction de l'histoire thermique et pour les différentes épaisseurs.....	81
Figure VI.2.3 : Variation de l'allongement à la rupture pour le mélange PP/TiO ₂ en fonction de l'histoire thermique et pour les différentes épaisseurs	81
Figure VI.2.4 : Variation de la résistance au choc pour le mélange PP/TiO ₂ en fonction de l'histoire thermique et pour les différentes épaisseurs	82
Figure VI.2.5 : Spectres DRX des films du mélange PP/TiO ₂ , recuit, et trempés dans l'air et à différentes températures.....	83
Figure VI.2.6 : Spectres DRX des films du mélange PP/TiO ₂ recuits, et trempés à -20°C	83
Figure VI.2.7 : Spectres DRX des films du mélange PP/TiO ₂ trempés à 0 et à 10°	84
Figure VI.2.8 : Spectres DRX des films du mélange PP/TiO ₂ trempés à l'air et à 20°C.....	84
Figure VI.2.9 : Comparaison entre le taux de cristallinité et la taille des cristallites pour le composite PP/TiO ₂ , recuit, trempés dans l'air et à différentes températures	85
Figure VI.2.10 : Spectre IR des films du mélange PP/TiO ₂ , recuits, et dans l'air et à différentes températures	86
Figure VI.2.11 : Figure VI.2.11 : Spectre IR des films du mélange PP/TiO ₂ , recuits, trempés à l'air et à différentes températures	86
Figure VI.2.12 : Spectre IR pour le PP vierge	87
Figure VI.2.13 : Courbe ATG du mélange PP/TiO ₂ , recuit, trempés dans l'air et à différentes températures	88
Figure VI.2.14 : Courbe DTG du mélange PP/TiO ₂ , recuit, et trempé dans l'air et à différentes températures	88
Figure VI.2.15 : Thermogramme DSC du mélange PP/TiO ₂ trempé à différentes températures	89
Figure V.2.16 : Variation du module de conservation pour le mélange PP/TiO ₂ en fonction de la température	90
Figure VI.2.17 : Variation du module de perte pour le mélange PP/TiO ₂	

en fonction de la température	90
Figure VI.2.18 : Variation de $\text{Tan}\delta$ pour le mélange PP/TiO ₂ en fonction de la température.	91
Figure VI.2.19 : Variation de la température de transition vitreuse Tg pour le mélange PP/TiO ₂ en fonction de la température de trempe.....	91
Figure. VI.2.20 : 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	93
Figure VI.2.21 : Evolution du module d'élasticité et de l'allongement à la rupture en fonction du temps d'étirage	96

Introduction générale

Introduction générale

Les polymères sont des matériaux connus depuis longtemps, tels que le caoutchouc à partir de la sève de l'hévéa. Cependant, c'est avec le développement des polymères de synthèse que la science des matériaux macromoléculaires a pris son essor ; de nouveaux matériaux ont émergés, propulsant l'industrie ces dernières décennies.

Néanmoins, des facteurs cruciaux tels que le coût de revient représentent un vrai challenge : les pièces fabriquées doivent remplir des critères très élevés en terme de propriétés mécaniques et de durabilité [1].

Plusieurs travaux ont été menés afin de pouvoir remédier à cet handicap. L'une de ces méthodes consistait à faire subir au polymère un recuit. En effet, les travaux de Varin et Djokovic [2] publiés en 1988 ont révélé que les propriétés mécaniques du polypropylène ont augmentés de 20% avec un changement dans le taux de cristallinité.

Le recuit a pour effet d'effacer les contraintes résiduelles induites lors des processus de mise en forme, en donnant aux chaînes assez de temps et d'énergie pour s'en débarrasser.

Le processus de formation des contraintes résiduelles dans les polymères semi cristallins est très complexe à cause de l'existence de deux phases, peu de travaux ont été publiés à ce sujet, et encore moins dans les cas des composites/mélanges incluant des charges inertes tels que le dioxyde de titane.

L'objectif de ce travail est donc d'étudier l'effet du traitement thermique (recuit et trempe) sur les propriétés mécaniques, physiques, et thermiques d'un composite à base de polypropylène chargé avec du dioxyde de titane moulé par compression, et d'arriver à mettre en évidence le traitement thermique qui procure les meilleures propriétés.

Ce mémoire comporte six chapitres :

Le premier chapitre est tout d'abord consacré à l'étude du polypropylène selon le niveau de la structure (primaire et secondaire), les phases constituantes (α , β et γ), le type, les différentes propriétés et finalement les applications.

Le deuxième chapitre expose quelques rappels bibliographiques concernant la structure semicristalline, et des processus qui y conduisent et qui y contribuent. Une

étude sur le phénomène de la cristallisation, formation et types de réseaux cristallins courants, ainsi qu'une étude sur le constituant primaire de cette structure qui est la lamelle cristallite. Ce chapitre se poursuit par une description du processus de cristallisation ainsi que les paramètres qui le gouverne.

Le troisième chapitre est consacré à une étude bibliographique sur le dioxyde de titane, du point de vue des propriétés structurales et générales. Outre, les méthodes de synthèse, l'application dans le domaine des polymères et les applications dans les autres secteurs sont cités.

Le quatrième chapitre, quand à lui 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 en passant par les différentes méthodes de mesure des contraintes résiduelles.

Le cinquième chapitre est une recherche bibliographique regroupant certains travaux publiés dans les mêmes axes que ceux étudiés dans ce mémoire, à savoir, les travaux sur les mélanges/composites à base de Polypropylène et de dioxyde de titane, et les effets qu'engendrent les traitements thermiques sur les composites/mélanges.

Le sixième chapitre est présenté en deux parties : **la première**, dédiée à la méthodologie expérimentale, en donnant des informations sur le type des matériaux utilisés, ainsi que les différentes méthodes utilisé pendant ce travail pour caractériser le mélange étudié. Quand à **la seconde**, elle comporte les résultats obtenus accompagnés de leurs discussions et explications.

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 développées. L'ensemble des références est donné en fin de chaque chapitre.

Références bibliographiques

- [1] : S. Etienne , L. David. « *Introduction A La Physique Des Polymères* », Dunod, Paris, 2012.
- [2] : R. A. Varin , D. Djokovic. « *The Effect Of Annealing At 135° On The Mechanical Properties Of Injection Molded High Density Polyethylene-Polypropylene Blends* », Polymer Engineering & Science, Vol.28, p 1477–1483, 1988.

Chapitre I :

Le polypropylène

I- 1. Historique

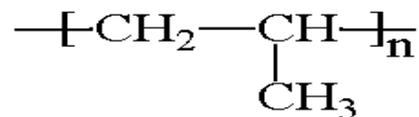
La découverte du polypropylène a eu lieu aux débuts des années 1950. Plusieurs sociétés sont à l'origine de cette découverte Montecatini devenue Montedison (contribution du professeur Giulio Natta qui a obtenue en 1963 un prix Nobel partagé avec Ziegler), le groupe Ziegler, et Philips Petroleum.

Le polypropylène est obtenu par polymérisation à partir d'un catalyseur (dit de Ziegler/Natta) constitué d'un mélange d'un sel de métal de transition (généralement Ti) et d'un alkyl aluminium.

Le polypropylène a été commercialisé pour la première fois en 1957 par Montecatini en Italie. Très rapidement, d'autres installations de production ont démarré en Europe, aux Etats-Unis et au Japon. [1]

I- 2. Formule, structure du (PP) :

La formule chimique du polypropylène:



Le polypropylène noté PP est un thermoplastique de la famille des polyoléfines. Il provient de la polymérisation du monomère propylène. Le mode de synthèse le plus répandu actuellement est le procédé de catalyse hétérogène Ziegler Natta à une pression modérée de 1 à 5MPa et à une température de 50 à 110 °C et qui conduit à l'obtention de conformation atactique ou syndiotactique, mais la forme isotactique est la plus répandue. [2, 3,4]

Le polypropylène peut être représenté par la formule générale suivante :

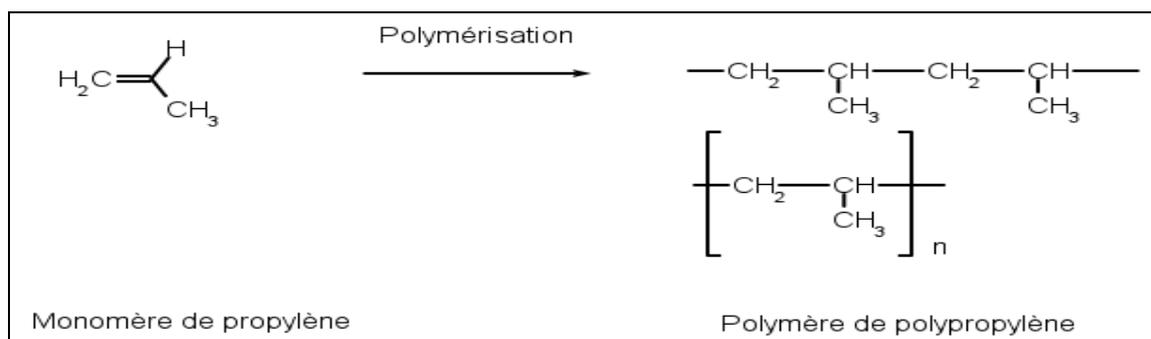


Figure I.1 : Polymérisation de polypropylène [4].

Avec n compris entre 5000 et 10000. [5, 6, 7,8]

La structure du polypropylène est représentée dans la figure I.2.

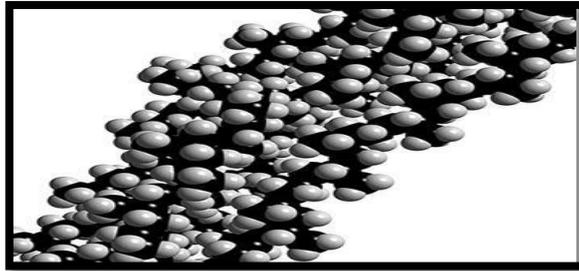


Figure I.2 : Structure du polypropylène [7].

I- 3-1. Le niveau primaire de la structure macromoléculaire: caractéristiques moléculaires

Selon la répartition des groupements méthyles (CH_3) et des atomes d'hydrogène par rapport à l'axe de la chaîne carbonée. Un PP est atactique (figure I.3) s'il n'a pas de tacticité, c'est –à-dire par l'ordre stérique : les monomères étant disposés statistiquement dans l'espace les uns par rapport aux autres .Un PP est dit isotactique (figure I.4) si les radicaux méthyles sont situés du même côté du plan. Un PP est dit syndiotactique (figure I.5) si les radicaux méthyles sont répartis alternativement de part et d'autre du plan du squelette .Seules les chaînes isostatiques et syndiotactiques ont la possibilité de s'ordonner les unes par rapport aux autres pour former un cristal. [9, 10,11]

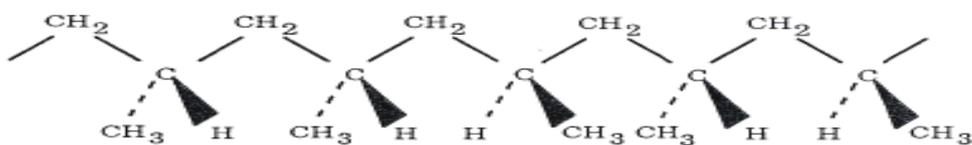


Figure I.3 : Structure représentative d'une chaîne de polypropylène atactique [9].

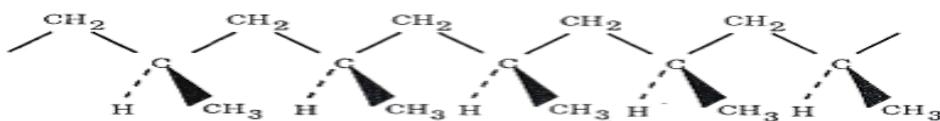


Figure I.4: Structure représentative d'une chaîne de polypropylène isotactique [9].

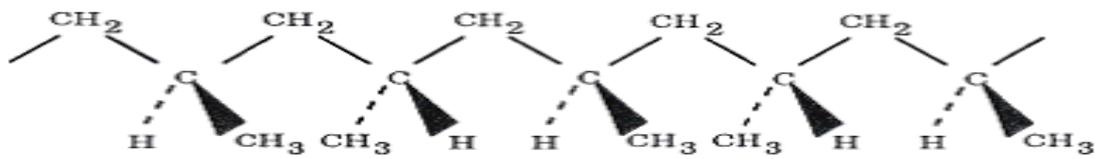


Figure I.5 : Structure représentative d'une chaîne de polypropylène syndiotactique [9].

I- 3-2. Le niveau secondaire de la structure macromoléculaire: phases cristallines de Polypropylène :

Le polypropylène isotactique est un polymère avec un certain nombre de modifications cristallines [12]. Dans toutes les structures cristallines, la chaîne est emballée dans la lattice comme une hélice de conformation gauche ou droite (ou les deux) - soit avec un «haut» ou la position «bas» des groupes méthyle (voir la figure I.6 pour une hélice avec la position «bas» des groupes méthyle). La figure I.6 montre les contours de l'hélice comme une barre triangulaire. Cette représentation est utilisée dans la description des phases cristallines de polypropylène.

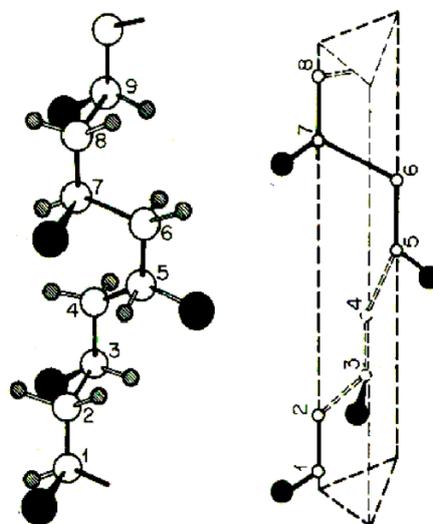


Figure I.6 : A gauche: la structure hélicoïdale de polypropylène isotactique avec des positions «descente» des groupes méthyle (sphères noires). A droite: la représentation de la même hélice dans une barre triangulaire d'après Cowie [13].

I- 4. Les phases du polypropylène :

I- 4-1. La phase α

La phase α du PP isotactique est décrite par une alternance, dans le sens de l'axe B, de couches parallèles au plan ac et composée seulement d'hélices gauches (L) ou droites (R), indiquées sur la **Figure I.7** par des triangles blancs et gris, respectivement. La position des groupes méthyle dans l'hélice gauche ou droite peut être positionnée «haut» ou «bas» (up ou dw) (voir la figure I.7 pour une hélice avec la position «dw» des groupes méthyle). En raison de la possibilité des chaînes à se situer «haut» ou «bas», deux phases α limites peuvent être reconnues (α_1 : désordonnée, α_2 : ordonnée) (voir Figure I.7). La phase α_2 ordonnée (figure à droite) peut être obtenue par re-cristallisation ou recuit [14]. La maille élémentaire monoclinique présente les paramètres suivants $a = 6.65\text{\AA}$, $b = 20.96\text{\AA}$, $c = 6.5a$ [15,16], et $\beta = 99.62^\circ$. La densité est de 0,946 [16].

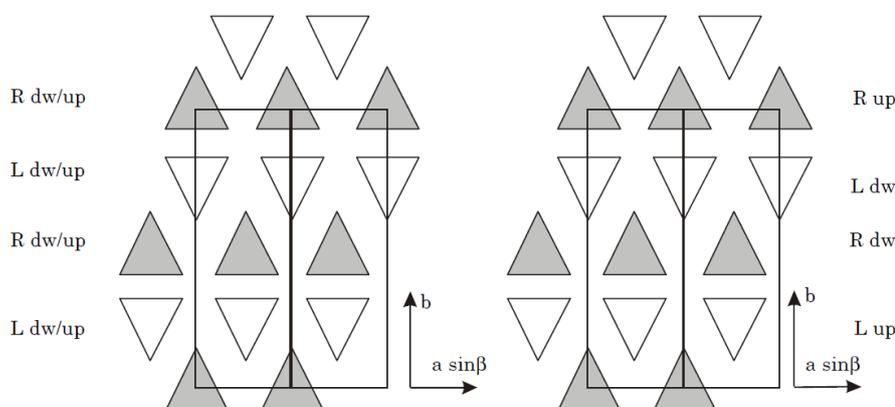


Figure I.7: Deux formes de limitation de la phase α . Gauche: α_1 ; Droite: α_2 . Les flèches horizontales indiquent la projection de l'axe A, la flèche verticale indique l'axe b. L'axe c est perpendiculaire au plan de vue [17].

La valeur du point de fusion d'équilibre thermodynamique, T_m° , de la phase α a été étudiée par de nombreux auteurs [12]. Cependant, des essais ont entraîné une concordance à des valeurs différentes, qui peuvent être regroupées en des valeurs d'environ 186°C et des valeurs environ 220°C . T_m° peut être déterminée par diverses méthodes d'extrapolation, comme les méthodes Hoffman-Weeks et Gibbs-Thomson [18,19]. Les valeurs déterminées par Hoffman-Weeks sont généralement dans une plage de température plus élevée, tandis que celles de Gibbs-Parcelles Thomson donnent des valeurs inférieures [12]. Les valeurs de la chaleur de fusion (ΔH_f°) sont également dispersées. Les données obtenues par calorimétrie

présentent des valeurs autour de $\Delta H_f^\circ = 8,7 \pm 0,8 \text{ kJ / mol}$ [12], tandis que la valeur déterminée par la méthode de la dépression par le point de fusion des diluants est $\Delta H_f^\circ = 9,1 \pm 1,6 \text{ kJ / mol}$ [12].

I-4-2. La phase β

Des échantillons de polypropylène à haute teneur de la phase β peuvent être obtenus dans des conditions de cristallisation appropriées (de cisaillement, d'importants gradients de température, ou l'utilisation d'agents de nucléation β comme la quinacridone [20], le sel de calcium anhydre de l'acide subérique, et d'autres agents), [20, 21]. La phase β peut être obtenue dans des échantillons qui ont été soumis à un fort cisaillement à l'état fondu [20].

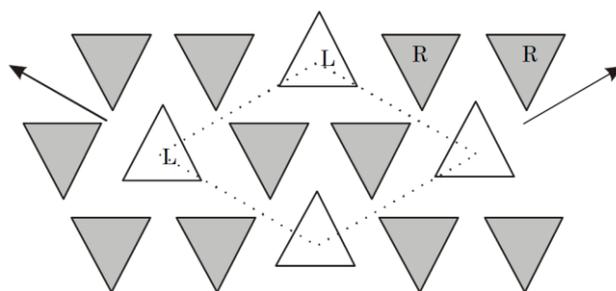


Figure I.8 : Représentation schématique de la disposition des hélices iPP dans la phase β .

Les flèches indiquent les axes b , l'axe c est perpendiculaire au plan de vue [17].

La phase β a une unité de cellule rhomboédrique (trigonale) avec les paramètres de maille $a = b = 11,0 \text{ \AA}$, $c = 6,5 \text{ \AA}$, $\beta = 120^\circ$. La phase β est métastable par rapport à la phase α . Les valeurs publiées dans la littérature pour T_m° de la phase β du polypropylène isotactique sont dispersées, pour les mêmes raisons que celles mentionnées pour la phase α [12]. Les valeurs de ΔH_f° varient de $4,2 \text{ kJ / mol}$, $4,7 \text{ kJ / mol}$, à $8,1 \text{ kJ / mol}$ [12]. Les valeurs de T_m° et ΔH_f° se trouvent toujours être plus faibles que les valeurs correspondantes pour la phase α .

I-4-3. La phase γ

La phase γ est généralement associée à la phase α , bien que des monocristaux individuels de la phase γ ont également été observés. La modification γ peut être formée dans du polypropylène isotactique dégradé, de faible poids moléculaire, et dans des échantillons cristallisés sous des pressions élevées [22,23]. En outre, des quantités considérables de la

modification γ ont été obtenus sous pression atmosphérique, à la fois dans les systèmes à faible tacticité ou obtenues par des catalyseurs métallocènes homogènes [21,24]. La valeur du point de fusion d'équilibre thermodynamique, T_m^0 , de la phase γ est de $187,2^\circ\text{C}$. La valeur de l'enthalpie de fusion (ΔH_f^0) a été déterminée comme $\Delta H_f^0 = 6,1\text{ kJ/mol}$ [24].

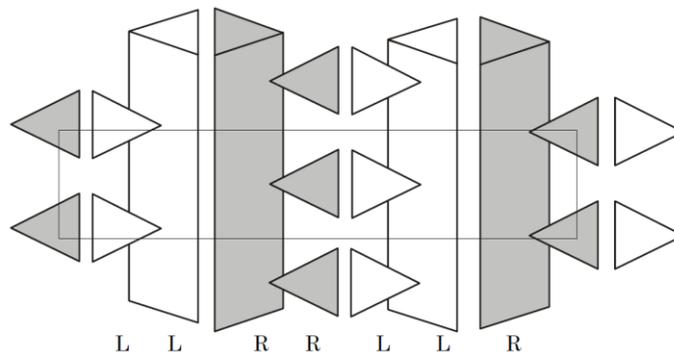


Figure I.9 : Représentation schématique de la disposition des hélices iPP- γ dans la phase [23, 24].

La structure cristalline de la modification γ a été notée comme triclinique [21,22]. Cependant, il a été montré que la structure orthorhombique avec les paramètres $a = 8.54\text{\AA}$, $b = 9.93\text{\AA}$ et $c = 42.41\text{\AA}$ [23], avec ladite cellule triclinique tant que sous-cellule [25]. La structure est composée des lamelles de chaînes parallèles, dans laquelle l'orientation moléculaire dans les lamelles adjacentes est inclinée de 80° [26]. Dans cette cellule unitaire l'axe c n'est pas parallèle à la direction de l'axe de la chaîne.

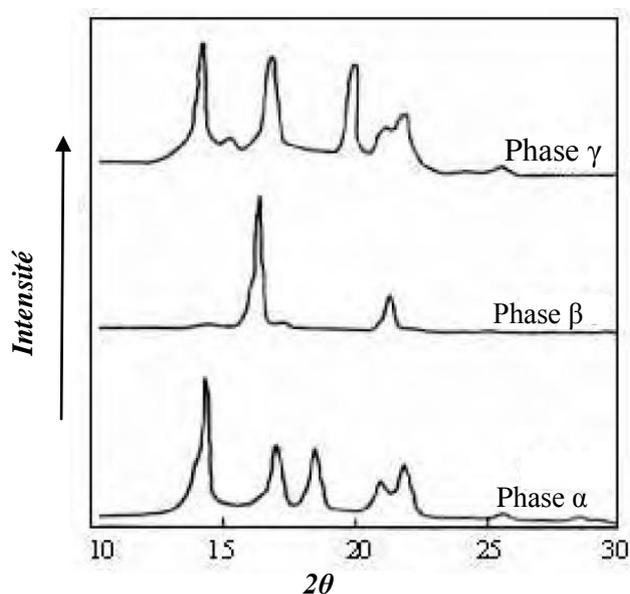


Figure I.10 : Diagrammes de diffraction des rayons X aux grands angles des différentes formes cristallines du polypropylène isotactique [27].

I.1.4.4 D'autres phases de polypropylène (phase smectique)

Le refroidissement rapide de polypropylène isotactique en fusion échoue pour produire un polymère totalement amorphe, mais peut conduire aussi à un ordre cristallin intermédiaire. L'interprétation de la structure formée est encore contestée dans la littérature [21]. Certaines tentatives ont été effectuées pour élucider la structure. Par exemple, Caldas et Col. [28] ont mesuré, en plus de la matrice amorphe pure, les régions cristallines de l'ordre de 10 à 20 nm de diamètre, qui possédait la phase cristalline α . En outre, les régions de l'ordre cristallin inférieur contenant la phase α ont pu être trouvées, mais avec de beaucoup plus grandes dimensions de la cellule unitaire du cristal.

I-5. Différents types de polypropylènes

Les catalyseurs et les procédés actuels permettent la fabrication de trois types de polypropylène essentiels :

a-homopolymères:

Ils sont obtenus par polymérisation d'un seul monomère, le propylène. Les homopolymères ont une grande rigidité et une faible tenue au choc à froid. Les grades à haut niveau de cristallinité sont aussi plus chers ; parfois un niveau d'isotacticité normal de 96% est suffisant, la rigidité pouvant être acquise par l'ajout d'agents nucléants. Certains de ceux-ci, typiquement à base de diméthyle sorbitol, améliorent aussi sensiblement les caractéristiques optiques, telle la transparence.

b-copolymères :

Ils sont obtenus par copolymérisation du propylène et, principalement, de l'éthylène mais aussi du butène ou du l'hexène. L'ordre de succession des unités monomères dans la chaîne obéit aux lois du hasard. Ces copolymères plus souples, sont caractérisés par de bonnes propriétés optiques en film et une tenue au choc moyenne sous forme de pièce injectées.

c-copolymères séquencés ou à blocs:

Obtenus par la polymérisation successive du propylène puis de l'éthylène, ces copolymères hétérophasiques sont constitués d'une matrice essentiellement isotactique, avec un minimum de 97% d'isotacticité, et d'une dispersion fine de caoutchouc du type EPR

(éthylène propylène rubber) avec une troisième phase constituée de polyéthylène présent en tant que sous-inclusion dans l'EPR ou sous forme co-continue avec l'EPR. [29]

I-6. Propriétés:

a-propriétés physiques :

- Masse volumique : le PP est le plus léger des thermoplastiques courant, avec une masse volumique de 0,905 g/cm³.
- Perméabilité : le PP est perméable aux gaz, sauf à la vapeur d'eau. La perméabilité décroît lorsque le taux de cristallinité augmente. [30, 9]

b-Propriétés mécaniques :

- caractéristique en traction : La cristallinité élevée du PP lui confère de bonnes propriétés lorsqu'il est soumis à des efforts de tractions, le comportement du PP à la traction est fortement influencé par la vitesse d'étirage.
- La rigidité : La rigidité élevée du PP permet son emploi pour des pièces destinées à supporter des hautes températures.
- Résistance au choc : Les résistances au choc du PP augmente avec sa masse moléculaire et varie dans le même sens que la température [30, 31,11]

c-Propriétés électriques :

Le PP est un polymère non polaire donc c'est un très bon isolant électrique.

Les propriétés électriques du PP ne dépendent ni de la cristallinité ni de la masse moléculaire. [32, 33]

d-propriétés thermiques :

- Température de fusion : la température de fusion théorique d'un polymère 1000/0 isotactique est de 176°C. La présence pratiquement inévitable de fraction atactique et syndiotactique ramène la température de fusion du PP entre (165°C et 170°C).
- Température de ramollissement : Le point de ramollissement est fonction de la cristallinité du polymère considéré, elle est entre (145°C et 155°C). [10]

e- Propriétés chimiques :

- le PP est très résistant au stress-cracking
- l'absorption de l'eau par le PP est très faible
- Bonne inertie chimique.

•Très sensible aux rayons ultraviolets en présence d'oxygène. [8, 9,10]

Tableau I .1 : propriétés du polypropylène. [34]

Mise en forme	Excellent
Densité	0,902 – 0,906
Résistance à la traction (MPa)	31 – 38
Résistance à la compression (MPa)	38 – 55
Résistance au choc, Izod (J/mm)	0,025 – 0,1
Dureté (Rockwell)	R85 – R110
Dilatation thermique ($10^{-4}/^{\circ}\text{C}$)	14,7 – 25,9
Resistance à la chaleur ($^{\circ}\text{C}$)	110 – 150
Résistance diélectrique (V/mm)	20.000 – 26.000
Constante diélectrique (à 60 Hz)	2,2 – 2,6
Facteur de dissipation (à 60 Hz)	0,0005
Résistance à l'arc (s)	138 – 185
Absorption de l'eau après 24h (%)	0,01
Vitesse de combustion	Lent
Effet de l'UV	Doit être stabilisé
Effets des acides	acides oxydants
Effets des alcalins	Résistant
Effets des solvants	Résistant en dessous de 80°C
Qualités d'usinage	Bonnes
Qualités optiques	Transparent à opaque

I-7. Avantages et inconvénients du polypropylène:

Les différents avantages et inconvénients du polypropylène sont rassemblés dans le tableau suivant : [36].

Tableau I-2 : Avantages et inconvénients du polypropylène [36] :

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Bonne tenue en fonction de la température ; ➤ Excellentes propriétés en fatigue de flexion ; ➤ Non fissuration sous charge ; ➤ Qualité alimentaire ; ➤ Bonne inertie chimique ; ➤ Recyclable. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Sensible aux UV ; ➤ Collage difficile ; ➤ Soudage par haute fréquence ; ➤ Fissuration et fragilisation à basse température ; ➤ Perméabilité aux gaz et à la vapeur d'eau ; ➤ Non biodégradable.

I-8. Applications :

Le PP, trouve une large utilisation dans différents secteurs grâce à ses nombreuses qualités, et sa facilité de mise en forme tels que :

- Les pièces industrielles
- L'automobile : bonne résistance à la température et aux produits chimiques (bacs de batteries, Pare chocs, Carrosseries moulées)
- Les corps creux, tuyaux eau chaude, câbles.
- Les emballages alimentaires (Bac, pot, couvercle, seau, ...)
- Les articles ménagers ;
- Les jouets [15 ,22 ,19]

Références bibliographiques

- [1] :G.Natta. « *Stereospezifische Katalysen Und Isotaktische Polymer* », Angewandte Chemie-International Edition, Vol.68, p 393-403, 1956.
- [2] : F.W.Billmeyer. « *Text Book Of Polymer Science, 2nd Edition* », John Willey and Sons, New York , 1971.
- [3] : G. O. Shonaiké, S. G. Advani. « *Advanced Polymeric Materials: Structure Property Relationships* », CRC press, Florida, 2003.
- [4] : S.Fuzessery. « *Polypropylène* », Techniques de l'ingénieur, Paris, 1991, N° : A3 320.
- [5] : M. Avella, R. dell'Erba, E. Martuscelli, G. Ragosta. « *Influence Of Molecular Mass, Thermal Treatment And Nucleating Agent On Structure And Fracture Toughness Of Isotactic Polypropylene* », Polymer, vol. 34, p 2951- 2960, 1993.
- [6] : H.H.Kausch, N.Hemans, C.J.Plummer, P.Decroly. « *Matériaux Polymères : Propriétés Mécaniques Et physiques* », Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 2001.
- [7] : J. Renard. « *Elaboration, Microstructure Et Comportement Des Matériaux Composites A Matrice Polymère* », Lavoisier, Paris, 2005.
- [8] : J. Bost. « *Matières Plastiques, 1, Chimie Applications, 2ém Edition* », **In** : Technique et documentation, Lavoisier, paris, 1985.
- [9] : M.Carrega. « *Matériaux industriels, matériaux polymères* », Dunod , Paris, 2000.
- [10] : D.R.Norton, A.Keller. « *The Spherulitic And Lamellar Morphology Of Melt-Crystallized Isotactic Polypropylene* », Polymer, Vol.26, p 704-716, 1985.
- [11] : L. David, S. Etienne. « *Introduction à la physique des polymères* », Dunod, Paris, 2002.
- [12] : J.Karger-Kocsis. « *Skin-Core Morphology And Failure Of Injection-Molded Specimen Of Impact Modified Polypropylene Blends* », Polymer Engineering & Science, Vol.27, p 241-253, 1987.
- [13] : R. B. Lieberman, P. C. Barbe. « *Propylene Polymers* », **In**: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Wiley & Sons, New York, 1986.

- [14] : J. Scheirs, W. Kaminsky. « *Metallocene-Based Polyolefins* », Wiley & Sons, New York, 2000.
- [15] : J. L. Way, J. R. Atkinson, J. Nutting. « *The Effect Of Spherulite Size On The Fracture Morphology Of Polypropylene* », Journal of Materials Science, Vol.9, p 293-299, 1974.
- [16] : K. Friedrich. « *Strength And Fracture Of Crystalline Isotactic Polypropylene And The Effect Of Molecular And Morphological Parameters* », Colloid & Polymer Science, Vol.66, p 299-309, 1979.
- [17] : Karger-Kocsis, J. « *Microstructural Effects Of Fracture In Polypropylene And Its Filled, Chopped Fiber And Fiber Mat Reinforced Composites* », In Polypropylene: Structure, Blends and Composites, Chapman and Hall, London, Vol. 3, p142-201, 1995.
- [18] : S. N. Maiti, P. K. Mahapatro . « *Crystallization Of PP In PP/Ni Composites And Its Correlation With Tensile Properties* », Journal of Applied Polymer Science, Vol.37, p1889-1899, 1989.
- [19] : T. J. Hutley, M. W. Darlington. « *Impact Strength-D.S.C. Correlation In Mineral Filled Polypropylene* », Polymer Communications, Vol.25, p226-228, 1984.
- [20] : B. Pukánszky, I. Mudra, P. J. Staniek. « *Relation Of Crystalline Structure And Mechanical Properties Of Nucleated Polypropylenes* », Vinyl & Additive Technology, Vol.3, p53-57, 1997.
- [21] : Á. Bezerédi, G. Vörös, B. J. Pukánszky. « *Mechanical Damping In Instrumented Impact Testing* », Journal of Materials Science, Vol.32, p 6601-6608, 1997.
- [22] : M. Kakudo, N. Kasai. « *X-Ray Diffraction By Polymers* », Elsevier Publishing Company: Amsterdam, 1972.
- [23] : R. W. Hertzberg, J. A. Manson. « *Fracture And Fatigue. In Encyclopedia Of Polymer Science And Engineering* », Wiley & Sons, New York, 1986.
- [24] : A. J. Kinloch, R. J. Young. « *Fracture Behavior of Polymers* », Elsevier Applied Science Publishers, New York, 1983.
- [25] : E. Plati, J. G. Williams. « *Determination Of The Fracture Parameters In Impact* », Polymer Engineering & Science, Vol.15, p470-477, 1975.

- [26] : ASTM STP, « *Plasticity Aspects Of Fracture Mechanics* », ASTM STP381, Philadelphia 1965.
- [27] : S.Z.D. Cheng, J.J. Janimak, J. Rodriguez. « *Crystalline Structures Of Polypropylene Homo- And Copolymers* » , **In** : Polypropylene : Structure and morphology, 1ère édition, Chapman & Hall, London, 1995.
- [28] : R. J. Young. « *A Dislocation Model For Yield In Polyethylene* », Philosophical Magazine, Vol.30, p85-94, 1974.
- [29] : H.H.Kausch, N.Heymans, C.J.Plummer, P.Decroly. « *Traité Des Matériaux, Vol. 14. Matériaux Polymeres : Propriétés Mécaniques Et Physiques* », Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne , 2001.
- [30] : A. J. Peacock. « *Handbook Of Polyethylene: Structures, Properties And Applications* », Marcel. Dekker, New York, 2001.
- [31] : J.Reault. « *Les Polymères Solides* », Cépadués, Paris, 2002.
- [32] : J.P.Trotignon, J.Verdu, A.Dobraczynski, M. Piperaud. « *Précis De Matières Plastiques : Structure, Propriétés, Mise En Œuvre, Et Normalisation* », Nathan, Paris ,1996.
- [33] : G.W.Ehrentein, F.Montagne. « *Matériaux Polymères. Structure, Propriétés Et Applications* », Hermes, Paris, 2000.
- [34] : E. Lokensgard. « *Industrial Plastics: Theory And Applications* », Delmar, New York, 2010.
- [35] : G. Chrehien . « *Initiation Aux Plastiques Et Aux Composites* », Lavoisier, Paris, 1990.
- [36] : J. G. Speight, N. A. Lange. « *Lange's Handbook Of Chemistry* », McGraw-Hill, London 2005.

Chapitre II :
Structure semicristalline

II-1. Introduction :

Les Polymères thermoplastiques forment une classe importante de matériaux qui a connu un essor spectaculaire au cours du dernier demi-siècle. Les thermoplastiques comprennent des polymères amorphes qui sont incapables de se cristalliser et des polymères qui sont cristallisables. Etant donné que les températures de fusion des polymères cristallisables ont tendance à être supérieures à leurs températures de transition vitreuse, les polymères qui cristallisent généralement ont une utilisation, dans une plage de température plus large. La cristallisation dans les polymères est un phénomène complexe qui diffère de façon significative de la cristallisation de substances de faible poids moléculaire.[1]

II-2. Les polymères semi cristallins :

La morphologie semi-cristalline des polymères est unique dans la nature de par la coexistence de deux phases : la phase cristalline et la phase amorphe. Cette structure a d'abord été interprétée par le modèle des micelles à franges « fringed micelles »[2], dans lequel les zones cristallines sont représentées par des séquences ordonnées où les chaînes sont alignées parallèlement les unes aux autres (figure II.1). Dans ce modèle, la taille des zones cristallines, ou celle des micelles, est estimée à 5-50 nm. Comme la longueur d'une chaîne est typiquement plus grande, une macromolécule peut faire partie de plusieurs cristallites, orientées au hasard et également traverser des zones moins ordonnées.

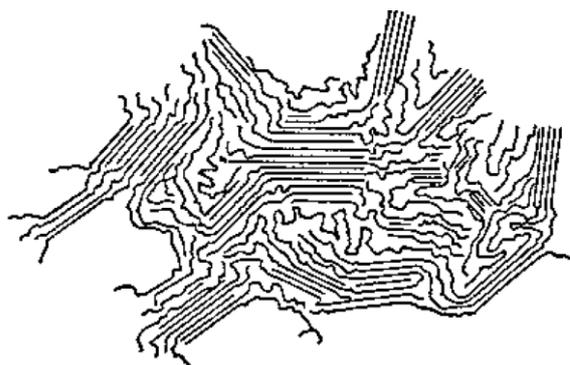


Figure II.1 : Modèle de micelles frangées [2].

Bien que longtemps accepté, le modèle des micelles frangées ne permettait pas de rendre compte des structures cristallines observées par microscopie optique sur des échantillons de polymères cristallisés à partir de l'état fondu. Ces structures, appelées « sphérolites », étaient déjà observées en minéralogie et dans des études de cristallisation de nombreuses substances simples. Les sphérolites représentent des entités symétriques

essentiellement de forme sphérique ayant des propriétés de biréfringence. Les caractéristiques morphologiques de ces structures comme, par exemple, l'orientation tangentielle des chaînes, ne pouvaient pas être expliquées dans leur ensemble par le modèle des micelles frangées.

Un autre modèle de la structure des polymères est apparu dans les années 1957-1960, à la suite de l'étude des monocristaux formés en solution diluée. Ces études ont confirmé la notion de repliement de chaînes (figure II.2.a) introduite auparavant par Storks[3], qui a écrit : *“the macromolecules are folded back and forth upon themselves in such a way that adjacent sections remain parallel”*. On peut distinguer deux modèles extrêmes de repliements des chaînes macromoléculaires. D'une part, il y a un modèle de repliements serrés « adjacent reentry » dans lequel la chaîne se replie à la surface de la lamelle pour former une boucle en occupant le site voisin. D'autre part, il y a un modèle de repliements désordonnés « random switchboard » dans lequel une chaîne peut se replier à la surface de la lamelle en formant une boucle moins serrée et rentrer en un point plus éloigné. [4]

Les lamelles cristallines, ayant typiquement une épaisseur d'environ 10 nanomètres, ont généralement tendance à s'empiler lors de la cristallisation pour former des paquets lamellaires, ou fibrilles (figure.II.2.b). Ainsi, une chaîne de polymère peut participer à plusieurs lamelles. Les sphérolites sont décrits dans le cadre de ce modèle par un arrangement radial des fibrilles formées à partir d'un centre de nucléation (figure II.2.c). Dans ce modèle, les zones amorphes vont se retrouver entre les sphérolites de même que dans les régions interlamellaires et interfibrillaires.

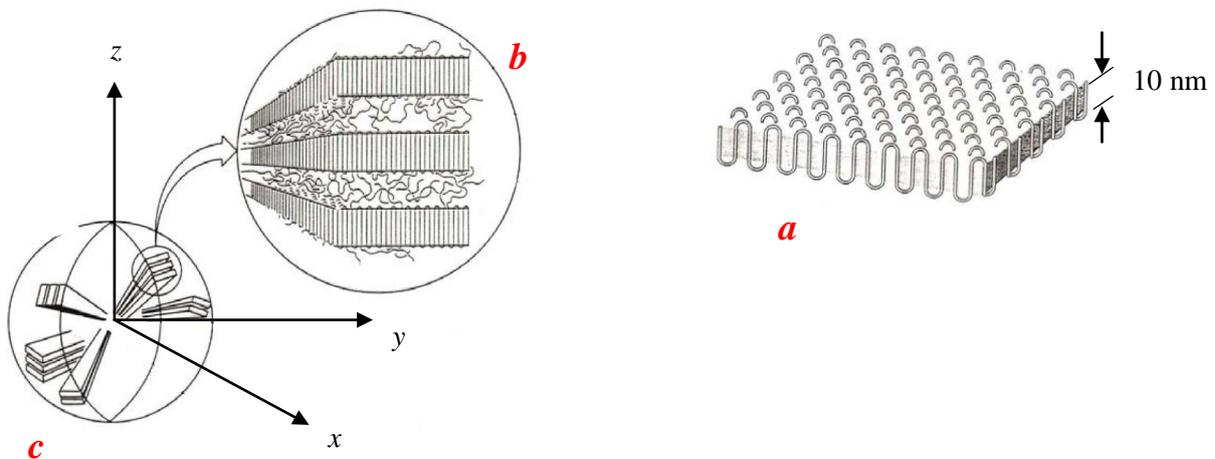


Figure II.2 : Schéma représentant: (a) la structure d'une lamelle cristalline formée par repliements successifs de chaîne polymère, (b) empilement des lamelles cristallines, (c) vue globale du sphérolite [3,4].

II-3. Cristallisation

II-3-1. Généralité

Un polymère refroidi depuis l'état fondu(ou en solution diluée) peut avoir ses molécules initialement désordonnées en forme de pelotes, elles peuvent s'aligner pour former un réseau cristallin ordonné. Cette transformation du désordre à l'ordre moléculaire s'appelle la cristallisation. [5, 6]

II-3-2. Réseau cristallin

II-3-2-1. Formation d'un réseau :

Soit un polymère initialement à l'état fondu dont la température est abaissée lentement pour le transformer en un solide. A l'état liquide, ce polymère est constitué de molécules désordonnées en forme de pelotes. A une certaine température appelée température de cristallisation, les chaînes moléculaires peuvent se rapprocher les unes des autres en se mettant parallèles, sous l'action des forces d'attraction entre chaînes, et ceci jusqu'au point où les forces répulsives entre les atomes commencent à intervenir. On atteint un état d'équilibre conduisant à un arrangement régulier des molécules formant une zone ordonnée ou structure cristalline définie par un réseau (voir tableau II.1)

II-3-2-2. Types de réseaux courants :

Les réseaux cristallins les plus favorables énergétiquement sont les plus stables, c'est-à-dire ceux dont la structure moléculaire est compacte :

- Sous l'action des forces de liaisons (Van der Waals, hydrogène.....) les chaînes se rapprochent donc le plus possible, sans recouvrement des couches électroniques atomiques, la cohésion entre chaînes étant assurée par ces liaisons.
- Les chaînes ont des conformations telles que l'énergie libre G du matériau soit minimale.
- Les éléments de symétrie de la chaîne seule sont conservés dans la structure cristalline.

Dans les polymères, on ne rencontre que quelques réseaux parmi les 12 réseaux de Bravais. Les structures cristallines les plus courantes sont : triclinique, monoclinique, orthorhombique, quadratique (tétraogonale) et rhomboédrique (trigonale) (voir tableau II.1) ; il est utile de remarquer qu'à la différence des métaux ou des céramiques par

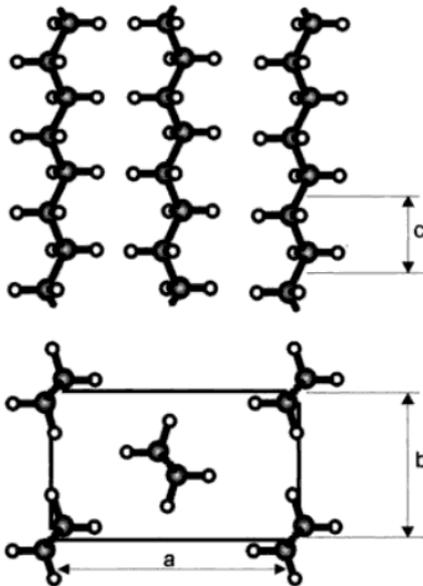
exemple, la cristallinité d'un polymère résulte de l'empilement régulier des chaînes macromoléculaires et non d'empilement d'atomes.

Dans le polyéthylène PE (figure II.3), l'organisation des chaînes forme un réseau orthorhombique avec deux chaînes par maille conventionnelle ; pour le PE ou des polymères de même type avec des substituants latéraux de petit volume, on peut assimiler la chaîne linéaire à un cylindre de rayon constant. Dans ce cas, l'assemblage des chaînes est dense avec une symétrie proche de la symétrie hexagonale.

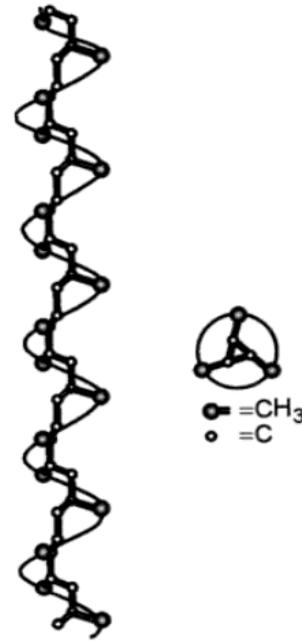
D'autres polymères comme le polytétrafluoroéthylène PTFE ou le PP (voir tableau II.1 et figure II.3) ont des chaînes hélicoïdales, l'aspect externe de ces chaînes est proche d'un cylindre. Les axes des hélices forment un réseau hexagonal. Dans ces polymères lorsque les groupes latéraux sont très encombrants, l'arrangement des chaînes s'écarte de l'arrangement compact hexagonal. La densité de remplissage atomique est diminuée.

Tableau II.1: structure cristalline de quelques polymères courants [7].

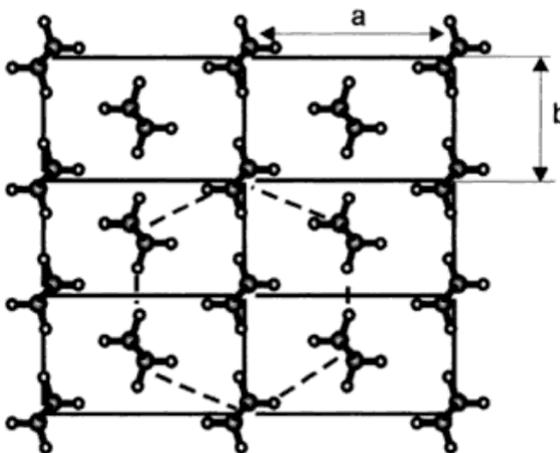
Nom du polymère	Réseau cristallin	Axes de la maille conventionnelle (Å)	Angles de la maille conventionnelle (α, β, γ)	Masse volumique (g. cm ⁻³)
Polyéthylène (PE)	Orthorhombique	7,418 4,946 2,546	90° 90° 90°	0,9972
Poly-tétrafluoro-éthylène (PTFE)	Trigonal	5,66 5,66 19,5	90° 90° 120°	2,302
Polypropylène (PP) (isotactique)	Monocyclique	6,66 20,78 6,495	90° 99,62° 90°	0,946
Polychlorure de vinyle (PVC) (syndiotactique)	Orthorhombique	10,4 5,3 5,1	90° 90° 90°	1,477
Polystyrène (PS) (isotactique)	Trigonal	21,9 21,9 6,65	90° 90° 120°	1,127



Conformation en zig-zag des chaînes de PE



Conformation en hélice des chaînes de PP



Projection des axes \vec{c} des chaînes du PE sur le plan horizontal (\vec{a}, \vec{b}) perpendiculaire à l'axe \vec{c} des chaînes. On voit que l'on obtient une structure dense proche de la structure hexagonale (trait en pointillé) ; a, b, et c représentent les paramètres de la maille élémentaire.

Figure II.3 : Structure en zig-zag du PE et en hélice du PP [7, 8]

II-3-2-3. L'anisotropie

Un cristal de polymère est fortement anisotrope au point de vue mécanique ; en effet, par exemple pour le PE, la direction \vec{c} est résistante puisque c'est celle des chaînes dont la continuité est assurée par des liaisons covalentes, donc fortes. Par contre, dans les directions orthogonales (\vec{a} ou \vec{b} par exemple), la cohésion est faible ; elle est due aux liaisons secondaires. En conséquence, le module de Young mesuré parallèlement à l'axe \vec{c} des chaînes est élevé : 240 GPa ; il est 100 fois plus faible dans les directions transversales à cet axe.

Par contre, un polymère semi cristallin est globalement isotrope au point de vue mécanique car il contient des cristaux orientés dans toutes les directions. [7]

II-3-3. les lamelles cristallines ou cristallites :

Après de nombreuses études par microscopie électronique réalisées sur du polyéthylène obtenu par cristallisation lente de solutions diluées ou par solidification à partir de l'état fondu, on a mis en évidence la formation de cristaux constitués de lamelles à chaînes repliées (figure II.5). On les appelle lamelles cristallisées. Ces lamelles ont en général 10 à 20nm d'épaisseur et d'environ 10 à 20nm de largeur (ou longueur). La diffraction électronique montre que les chaînes sont normales à la surface des lamelles.

D'autre part, ces chaînes ayant une longueur voisine de 1000nm, on peut en déduire qu'elles sont pliées dans un sens et dans l'autre, à l'intérieur du cristal. Des monocristaux constitués de ces lamelles ont été isolés à partir de solutions très diluées de polyéthylène dans les années 1950. Plus récemment des monocristaux ont été fabriqués à partir de polymères fondus.

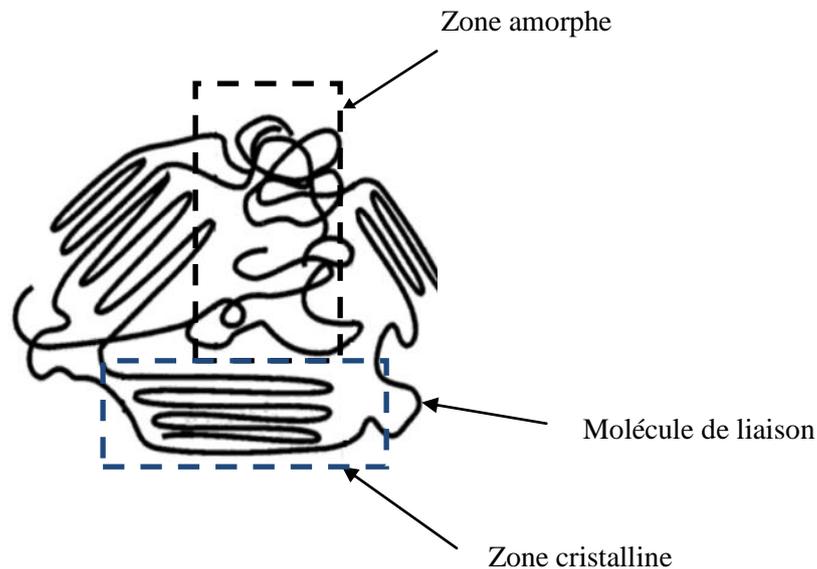
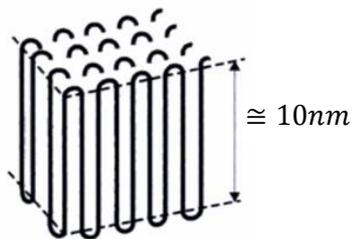


Figure II.4 : Structure semi cristalline d'un polymère [7].

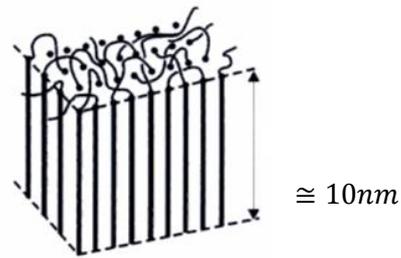
Les zones où les chaînes sont pliées ne font pas partie du cristal proprement dit ; il existe comme le montre la figure II.4 une proportion non négligeable de matière amorphe associée à chaque lamelle repliée. On remarquera aussi qu'une même chaîne macromoléculaire peut appartenir à la fois à des zones amorphes et à des zones cristallines ; ce sont les molécules de liaison qui assurent la liaison entre les zones cristallines.

Un polymère semi cristallin est donc formé de zones cristallisées contenant des ensembles de lamelles à chaînes repliées entourées de zones amorphes désordonnées comme l'indique la figure II.4 la cohésion de l'ensemble est assurée par des liaisons faibles (Van der Waals) entre les chaînes macromoléculaires. On voit donc que même dans le cas d'une lamelle isolée (et a fortiori pour un ensemble de lamelles), un polymère est dans un état semi cristallin avec des zones d'ordre et de désordre dans l'organisation des molécules.

En plus des régions amorphes associées au repli des chaînes, la partie cristalline des lamelles peut présenter des imperfections ou défauts cristallins comme des dislocations vis, qui se révèlent par des spirales de croissance dans les monocristaux de polyéthylène par exemple.
[7]



Aspect théorique des chaînes pliées



Les molécules de liaison entre les lamelles appartiennent à la fois aux zones cristallines et aux zones amorphes

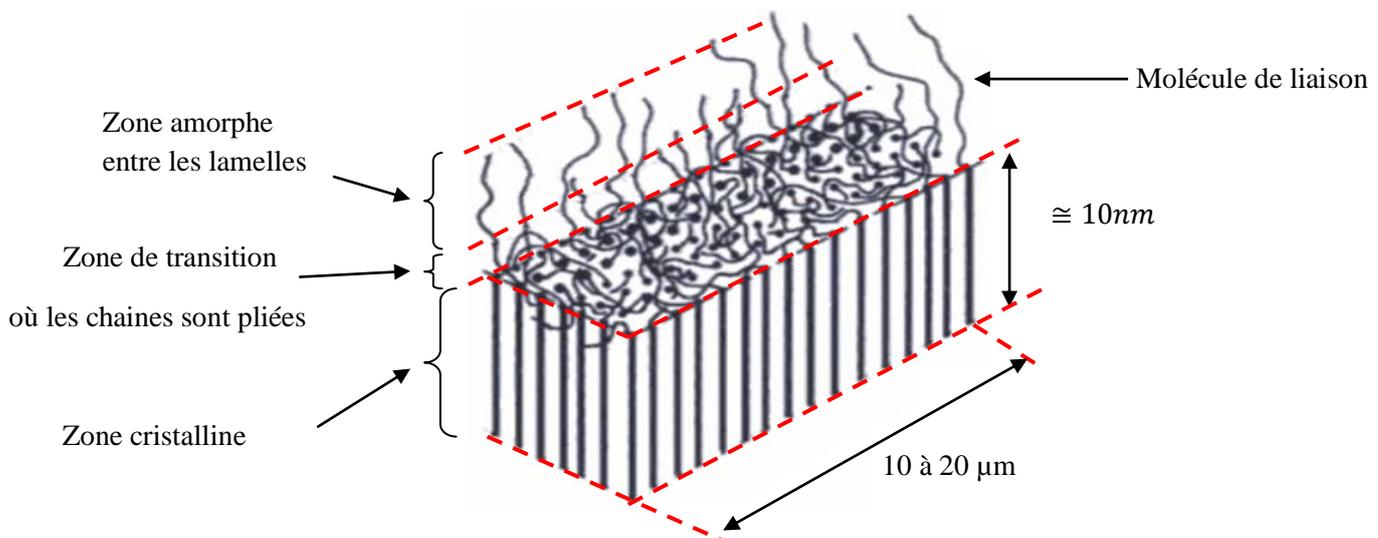


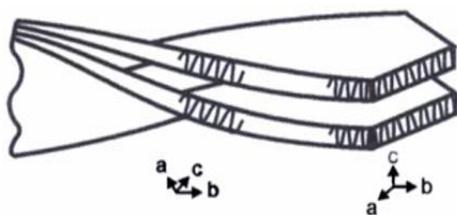
Figure II.5 : lamelles cristallines [7].

II-3-4. Sphérolites :

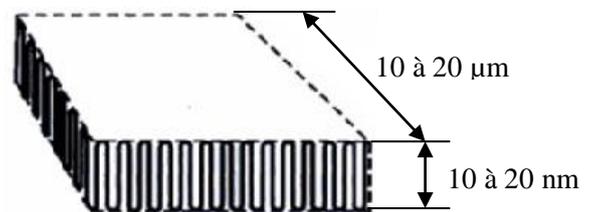
Lorsque l'on augmente la concentration en polymère d'une solution ou que l'on fait cristalliser un polymère fondu en le refroidissant, on peut obtenir un polymère solide de grande taille ; les lamelles s'agglomèrent et grandissent en présentant un angle de rotation selon la direction de croissance comme le montre la figure II.6 : elles croissent sous forme de spirale. De plus, les lamelles s'organisent en sphérolites qui sont des amas de lamelles, sous forme de disques ou de sphères de taille de l'ordre d'un micron à un millimètre. Ces sphérolites continuent à croître radialement au cours de la cristallisation jusqu'à ce qu'elles empiètent sur leurs voisines, ce qui forme une structure en grain ; la morphologie globale du polymère est décrite par un ensemble de sphérolites dispersés dans une phase amorphe. La taille de la dispersion des sphérolites dépendent des conditions de cristallisation. A l'état final, on obtient donc un corps biphasé semi cristallin formé de sphérolites en partie cristallins et entourés de régions amorphes (figure II.7).

La structure d'un sphérolite est schématisée sur la figure II.7. Les lamelles sont rangées parallèlement aux rayons des sphérolites, avec l'axe des chaînes orientées dans les directions tangentiels à la sphère. La structure bidimensionnelle des sphérolites caractérisée par la formation d'un disque est visible sur la figure II.7.

Au premier abord, un sphérolite semble similaire au grain métallurgique des métaux. Cependant, dans ceux-ci, le grain est un monocristal, tandis qu'un sphérolite contient un nombre important de lamelles cristallines ou petits cristaux, partant radialement à partir du centre du sphérolite. [7]



Arrangement lamellaire dans un sphérolite



Représentation schématique du pliage des chaînes dans une structure cristalline

Figure II.6 : Arrangement lamellaire dans un sphérolite et représentation schématique du pliage des chaînes dans une structure cristalline [7].

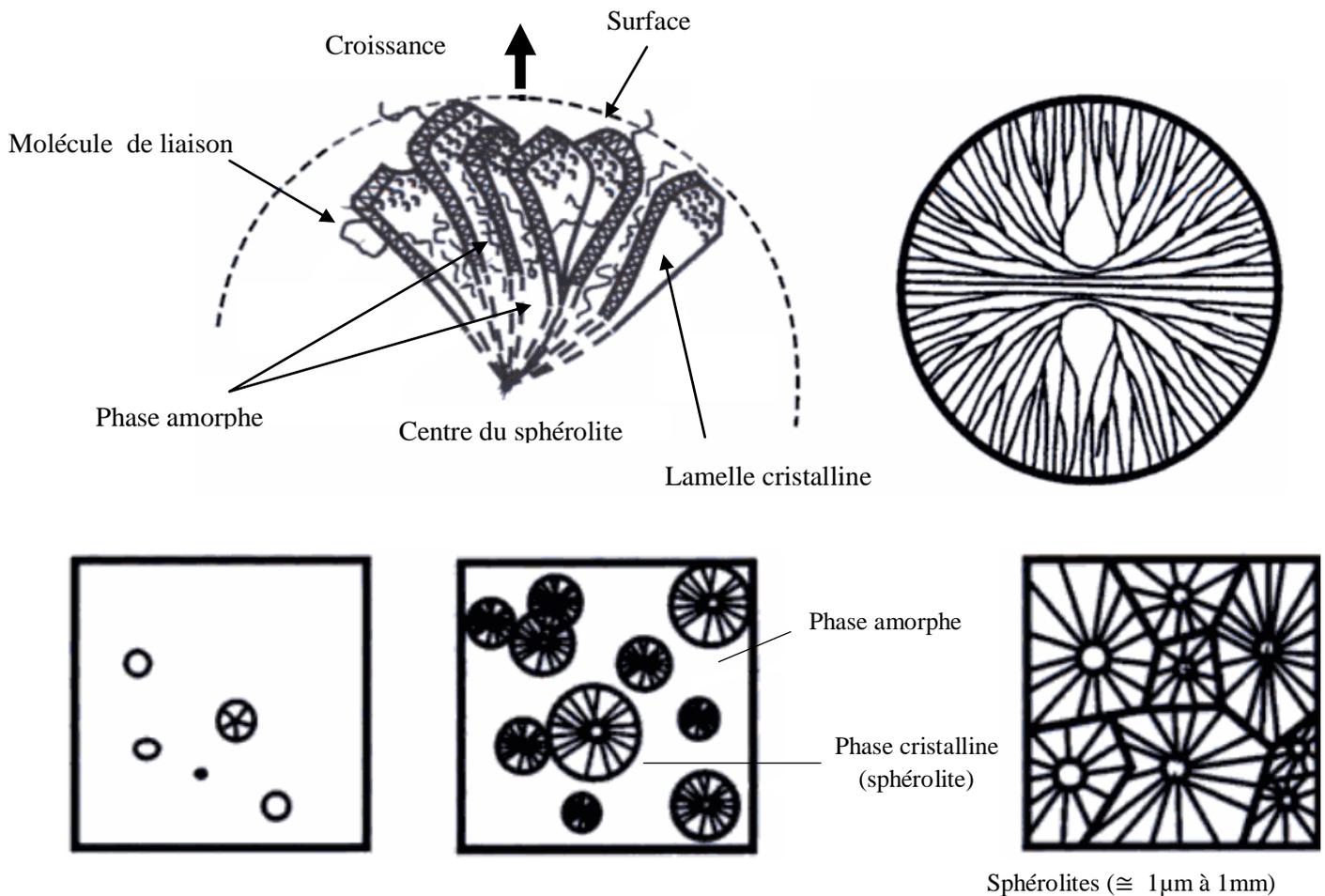


Figure II.7: cristallisation d'un polymère semi cristallin [7].

II-4. La cristallisation des polymères

II-4-1. La stabilité thermodynamique d'un cristal.

La morphologie semi-cristalline et ses paramètres structuraux servent de base pour développer un modèle thermodynamique. La condition de stabilité thermodynamique d'un cristal lamellaire définit son épaisseur minimale, l_{min} , en fonction de l'énergie libre de surface σ_e , de l'enthalpie de fusion par unité de volume, ΔH , et de la température de fusion d'une lamelle infiniment épaisse, $T_m^{0,25}$:

$$l_{min} = \frac{2\sigma_e T_m^0}{\Delta H \Delta T} \quad (\text{Equation II.1})$$

Dans l'équation (II.1) ΔT signifie la différence entre T_m^0 et la température d'observation T .

L'équation (II.1) montre que l'épaisseur minimale d'un cristal est proportionnelle à l'énergie de surface et inversement proportionnelle à ΔT .

Notons que le processus de cristallisation des polymères se décompose en deux étapes : la germination (ou nucléation) et la croissance, ce qui est similaire au cas des matériaux cristallins inorganiques [9].

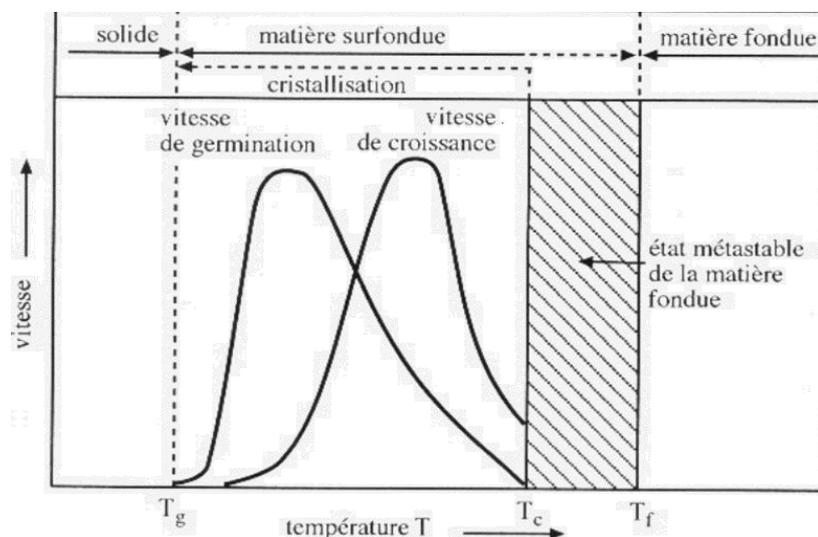
II-4-2. La germination.

La formation d'un germe primaire dans l'état fondu métastable des polymères peut être obtenue par plusieurs mécanismes [10]. Néanmoins dans la pratique de la physique des polymères on rencontre principalement une germination dite hétérogène c'est-à-dire le cas où le germe croît à partir de la surface d'un corps étranger. En effet, cela permet de réduire l'énergie libre de la surface du germe, et donc sa taille critique. Les germes sont alors formés par l'accolement de segments de chaînes sur le substrat. [11]

La nucléation est soit homogène soit hétérogène ; la première est intrinsèque aux polymères purs, elle est due à des fluctuations thermiques lors du refroidissement du polymère fondu ou lors de la saturation du polymère en solution ; la seconde, la plus courante, naît à partir de corps étrangers aux polymères comme les impuretés ou les bords du récipient contenant le polymère liquide. [12]

La taille des germes varie entre 2 et 10 nm. La densité en germes se situe dans la gamme : $1 - 10^{12}$ germes par cm^3 .

Lorsque la température décroît, la cristallisation devient thermodynamiquement de plus en plus favorable. La viscosité de la matière fondue augmente et la mobilité des chaînes diminue (facteur cinétique). Ces effets opposés, se produisant lors d'un abaissement de la température, sont à l'origine d'un maximum non seulement pour la vitesse de formation, mais aussi pour la vitesse de croissance des germes. Ces maxima se situent entre la température de fusion et la température de transition vitreuse.



Figur II.8: Vitesses de germination et de croissance cristalline en fonction de la température lors d'un refroidissement à partir de l'état fondu [12].

II-4-3. La croissance : Théorie de Lauritzen-Hoffman.

Une fois le germe primaire formé, la croissance s'effectue par dépôt successif de chaînes (représentées sur la figure II.8 sous forme de blocs parallélépipédiques) sur les surfaces latérales du germe initial qui constituent les surfaces de croissance du cristal [13]. Il en résulte que l'épaisseur initiale du germe est sensiblement conservée en régime de cristallisation isotherme et définit l'épaisseur cristalline [14].

Si on note i et g comme étant respectivement la vitesse de dépôt des germes secondaires et la vitesse de déposition des germes tertiaires (remplissage d'une couche), la vitesse de croissance des lamelles cristallines G peut s'exprimer à partir de ces deux paramètres, en fonction du régime de croissance. On distingue trois régimes de croissance en fonction de la domination de l'une de ces deux vitesses [15,16] (voir figure II.8).

Pour de faibles surfusions, la germination est difficile. Il s'agit du **Régime I** dit de mononucléation. Dans ce cas, le remplissage est beaucoup plus rapide que la création d'un germe secondaire. Ainsi, la vitesse de croissance G est limitée par la vitesse de dépôt des germes secondaires : $G \propto i$.

- Pour des températures intermédiaires, **Régime II**, les deux vitesses sont voisines. Le remplissage d'une couche a lieu en même temps que la création des couches. La vitesse de croissance s'écrit donc :

$$G \propto (ig)^{1/2}. \quad (\text{Equation II.2})$$

- Pour de fortes surfusions, **Régime III**, la vitesse de dépôt des germes secondaires est très élevée et le remplissage d'une couche devient lent. Dans ce cas, la vitesse de croissance cristalline s'écrit à nouveau comme $G \propto i$.

Il faut noter que la vitesse de croissance cristalline peut aussi être gouvernée par la diffusion des chaînes macromoléculaires jusqu'au front cristallin. La vitesse de cristallisation globale dans la théorie de Lauritzen-Hoffman tient compte de ces deux facteurs indépendants et est exprimée comme le produit de la vitesse de diffusion des chaînes (faible au voisinage de la température de transition vitreuse) et de la vitesse de croissance G (faible à hautes températures s'approchant à la température de fusion).

La figure II.8 montre l'organisation en surface des lamelles cristallines telle qu'envisagée par la théorie en question. L'organisation des chaînes macromoléculaires se fait par repliements plus ou moins réguliers lors du dépôt de chaque « stem » cristallin. On peut alors noter que le repliement de chaînes à la surface des lamelles cristallines est dépendant du régime de cristallisation, et que dans le cas du **régime III**, ce repliement se fait de manière

largement aléatoire. Une tentative de vérification de l'hypothèse de la nucléation secondaire qui est à la base de la théorie de Lauritzen-Hoffman a été entreprise récemment par Bernard Lotz en utilisant l'imagerie des monocristaux de polymères par microscopie électronique en champ sombre [17].

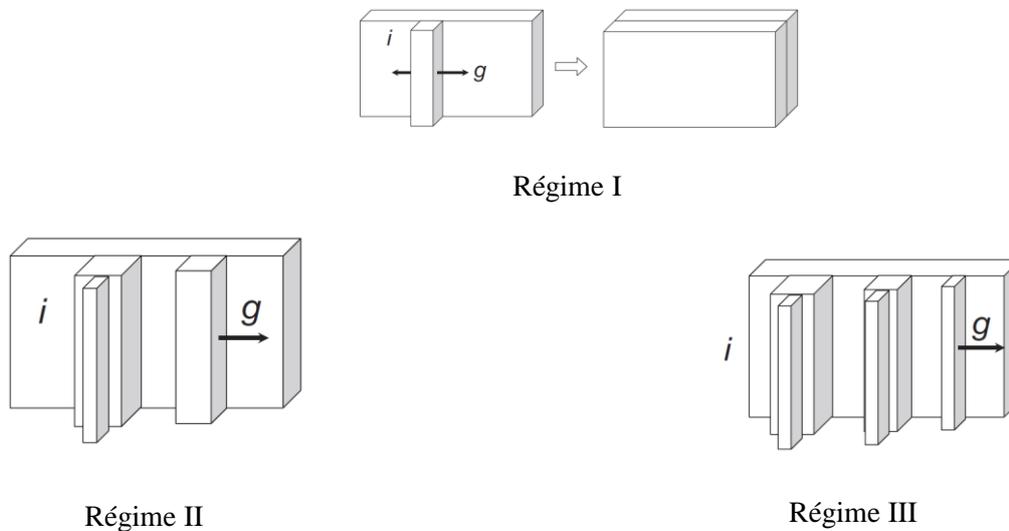


Figure II.9 : Régimes de croissance cristalline [17].

II-4-4. La cinétique globale de cristallisation : Modèle d'Avrami.

Le développement macroscopique de la cristallinité dans les polymères peut être établi quantitativement par le modèle d'Avrami (voir équation II.3), souvent utilisé pour décrire les cinétiques de transformation de phase dans des liquides simples [18, 19]. L'équation d'Avrami est donnée par:

$$X_C = 1 - \exp(-kt^n) \quad (\text{Equation II.3})$$

où X_C est le taux de cristallinité, t -le temps et k -une constante qui dépend de la géométrie de croissance, de la vitesse de croissance et du nombre de germes par unité de volume. La valeur de l'exposant d'Avrami, n , décrit la dimensionnalité de croissance cristalline (voir tableau II.2). Dans le cas des polymères, caractérisés par une germination hétérogène, la croissance est dite à trois dimensions si ($3 \leq n \leq 4$), à deux dimensions si ($2 \leq n \leq 3$) et à une dimension si ($1 \leq n \leq 2$).

Cependant, ce modèle ne permet pas de donner des informations spécifiques sur les mécanismes ou les régimes de la cristallisation des polymères.

Tableau II.2: Valeurs de l'exposant d'Avrami « n » pour différents types de nucléation et des géométries de croissance [18, 19].

Dimensionnalité de la croissance	Nucléation hétérogène	Nucléation homogène
3 dimensions	$3 \leq n \leq 4$	$n = 4$
2 dimensions	$2 \leq n \leq 3$	$n = 3$
1 dimension	$1 \leq n \leq 2$	$n = 2$

II-5. Conditions de la cristallisation

La cristallisation n'a lieu que si :

- Le polymère a des chaînes caractérisées par une structure conformationnelle régulière, les chaînes macromoléculaires s'assemblent dans des parties cristallines selon le principe de l'encombrement minimal et de l'état énergétiquement le plus stable.
- La thermodynamique le permet, c'est-à-dire si le matériau en cristallisant (en s'organisant) abaisse son énergie libre de Gibbs G .
- La vitesse de refroidissement n'est pas trop rapide, ce qui fait intervenir l'aspect cinétique de la cristallisation. Ceci pour laisser aux molécules initialement sous forme de pelote à l'état liquide, le temps de se déplacer à travers le liquide, de se déplier et de s'organiser en réseau. Ce temps est régi par la mobilité des molécules; elle détermine la vitesse de cristallisation du polymère [20, 21].

II-6. Paramètres influençant la cristallinité

II-6-1. Influence des paramètres moléculaires sur la cristallisation.

Mis à part les conditions thermiques, la cristallisation dépend également de l'architecture moléculaire du polymère. L'augmentation de la masse molaire est un facteur de ralentissement de la diffusion des macromolécules dans l'état fondu dû à l'augmentation de la viscosité [22]. La masse molaire peut aussi jouer sur les régimes de cristallisation étant donné que la vitesse g est beaucoup plus dépendante de la dynamique de reptation [23] que la vitesse de germination secondaire i . Les chaînes longues auront donc tendance à favoriser la germination du fait de leur mobilité réduite [24].

La présence de branchements longs modifie la cinétique globale de cristallisation pour les mêmes raisons que pour la masse molaire. Les branchements longs constituent des points de friction pour le glissement des chaînes qui favorisent alors la germination [25]. La présence de

ce type de défauts structuraux ou encore la présence de co-monomères va changer le mécanisme de repliement de la chaîne en favorisant des repliements de type aléatoire et/ou en empêchant la formation de repliements serrés [26].

Le type de repliements de la chaîne polymère dépend également de sa flexibilité. On distingue ainsi la famille des *polymères à chaînes semi-rigides*, caractérisés par la présence dans leur structure chimique de blocs rigides qui nécessitent des dépenses énergétiques importantes pour former des repliements serrés.

Notons que de nombreuses études de la cinétique de cristallisation des polymères à chaînes semi-rigides, en utilisant le modèle d'Avrami, mettent en évidence une déviation entre le modèle et l'expérience aux temps longs de cristallisation. Ces observations sont généralement attribuées aux limitations de ce modèle, par exemple l'invariance de la forme des entités croissantes, l'invariance de la vitesse de croissance radiale et l'absence de cristallisation secondaire qui se déroule derrière le front de propagation des cristaux [27,28]. Ce dernier point est plus souvent évoqué pour modéliser la cinétique de cristallisation des polymères au temps long. La cristallisation secondaire est décrite comme étant un processus lent qui se produit dans les régions intersphérolitiques [29] et/ou à l'intérieur des sphérolites [30].

Les hypothèses sur le mécanisme de cristallisation secondaire sont fortement controversées. En effet, ce processus est parfois attribué à la formation d'empilements lamellaires secondaires constitués de cristaux moins épais qui s'insèrent entre des piles de lamelles primaires constituées des cristaux plus épais [31]. Par ailleurs, la cristallisation secondaire est attribuée à l'insertion de lamelles de tailles régulières entre les lamelles primaires [32].

Il est important à noter que l'étude de la structure semi-cristalline ne se limite pas aux propriétés microscopiques et à l'organisation des cristaux à l'échelle du nanomètre.

Seules les molécules iso ou syndiotactiques peuvent s'aligner les unes par rapport aux autres, ce type de molécules favorise donc la cristallisation. Celle-ci est difficile pour les molécules atactiques. [33]

II-6-2. Eléments extérieurs :

Les plastifiants sont des solvants détruisant en partie les interactions entre chaînes. Ajoutés aux polymères, ils séparent donc les chaînes les unes des autres, ils diminuent la cristallinité. [33]

II-6-3. Vitesse de refroidissement

La vitesse de refroidissement imposée à un polymère fondu détermine son taux de cristallinité. Ce taux de cristallinité sera d'autant plus faible que si le refroidissement est rapide. Dans le cas d'une trempe (refroidissement très rapide dans l'azote liquide) on peut avoir un polymère complètement amorphe, alors qu'il serait semi- cristallin lors d'un refroidissement lent depuis son état fondu. [34, 35]

II-6-4. Contraintes mécaniques

Les contraintes mécaniques peuvent orienter les molécules et augmenter le taux de cristallinité. En effet, lorsqu'un polymère fondu ou une solution de polymère cristallise sous une contrainte mécanique, la structure finale est très différente de celle obtenue par cristallisation en l'absence de contrainte. Par exemple ; lors de la mise en forme d'un polymère fondu par un procédé d'extrusion ou d'injection en moule, les macromolécules peuvent s'aligner, en effet ces procédés de mise en forme impliquent des contraintes mécaniques dans le matériau pendant la cristallisation. De même l'étirage d'un polymère par traction en phase solide conduira à aligner les molécules dans le sens de la contrainte [36, 37].

Références bibliographiques

- [1] : E. Piorkowska, G. C. Rutledge . « *Handbook Of Polymer Crystallization* », Wiley & Sons, New Jersey, 2013.
- [2] : L. Mandelkern. « *Kinetics Of Crystallization In Polymers II : Polymer Diluent Mixtures* », Journal of Applied Physics, Vol.26, p443-451, 1955.
- [3] : K. H. Storcks . « *An Electron Diffraction Examination of Some Linear High Polymers* », Journal of The American Chemical Society, Vol.60, p1753–1761, 1938.
- [4] : F. C. Frank, M. Tosi . « *On the Theory of Polymer Crystallization* », Proceedings Of The Royal Society, 1961, Numéro A263.
- [5] : H.H.Kausch, N.Hemans, C.J.Plummer, P.Decroly. « *Matériaux Polymères : Propriétés Mécaniques Et physiques* », Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 2001.
- [6] : P.Avenas. « *Le Rôle De La Cristallinité Dans La Mise En Forme Des Polymères* », Journal de Physique Colloques, 1978, Volume 39, Numéro C2.
- [7] : P. Combette, I. Ernoult . « *Physique Des Polymères, Tome 1 - Structure, Fabrication, Emploi* », Hermann, Québec, 2005.
- [8] : L. Mandelkern . « *Crystallization of Polymers: Volume 1, Equilibrium Concepts* », Cambridge University Press, Cambridge, 2002.
- [9] : J.J. Janimak, G.C Stevens . « *Structure Correlated Properties Of Metallocene Catalysed Polyethylenes By Modulated Temperature Differential Scanning Calorimetry* », *Thermodynamica Acta*, Vol.332, p 125-142, 1999.
- [10] : J.I. Lauritzen, J.D. Hoffman . « *Theory Of Formation Of Polymer Crystals With Folded Chains In Dilute Solution* », Journal of research of the national bureau of standards : section A- Physics and Chemistry, Vol. 64, p 73- 102, 1960 .
- [11] : G. Reiter, G. R. Strobl . « *Progress in Understanding of Polymer Crystallization* », Springer, Berlin, 2007.
- [12] : S.Saaki ,G.T.Jaynes. « *Microscopic Lamellar Organization In High-Density Polyethylene Banded Spherulites Studied By Scanning Probe Microscopy* », Polymer, Vol.43, p 3441-3446, 2002.

- [13] : J.I. Lauritzen, J.D. Hoffman, G.T. Davis. « *The Rate Of Crystallization Of Linear Polymers With Chain Folding* », **In: *Treatise On Solid State Chemistry*** , N.B. Hannay, Plenum-Press, New-York, 1976 .
- [14] : L. David, S. Etienne. « *Introduction à la physique des polymères* », Dunod, Paris, 2002 .
- [15] : J.D. Hoffman, R.L. Miller. « *Kinetic Of Crystallization From The Melt And Chain Folding In Polyethylene Fractions Revisited: Theory And Experiment* », Polymer, Vol. 38, p 3151-3212, 1997.
- [16] : J.D. Hoffman. « *Regime III Crystallization In Melt-Crystallized Polymers: The Variable Cluster Model Of Chain Folding* », Polymer, Vol.24, p3-26, 1983.
- [17] : D. Alcazar, J. Ruan, A.Thierry, , A. Kawaguchi, B. Lotz. « *Polysynthetic Twinning In Poly(Vinylcyclohexane) Single Crystals And “Fractional” Secondary Nucleation In Polymer Crystal Growth* », Macromolecules, Vol. 39, p 1008–1019, 2006.
- [18] : M. Avrami. « *Kinetics Of Phase Change. I: General Theory* », Journal of Chemical Physics, Vol.7, p1103-1112, 1939.
- [19] : M. R. Kamal, E. Chu . « *Isothermal And Nonisothermal Crystallization Of Polyethylene* », Polymer Engineering & Science, Vol.23, p27-31, 1983.
- [20] : P. Combette, I. Ernoult. « *Physique Des Polymeres I. Structure, Fabrication Et Emploi* », Hermann, Paris , 2005.
- [21] : M.Carrega. « *Matériaux industriels, matériaux polymères* », Dunod , Paris, 2000.
- [22] : C.A. Avila-Orta , F.J. Medellin-Rodriguez, Z.G. Wang, B.S. Hsiao. « *On The Nature Of Multiple Melting In Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) And Its Copolymers With Cyclohexylene Dimethylene Terephthalate (PET/CT)* », Polymer, Vol.44, p1525-1535, 2003.
- [23] : J. Klein, R.C. Ball . « *Kinetic And Topological Limits On Melt Crystallisation In Polyethylene* », Faraday Discussions of the Chemical Society, Vol.68, 198-209, 1979.
- [24] : A. Prasad, R. Shroff, S. Rane, G. Beaucage . « *Morphological Study Of HDPE Blown Films By SAXS, SEM And TEM: A Relationship Between The Melt Elasticity Parameter And Lamellae Orientation* », Polymer, Vol.42, p3103–3113, 2001.
- [25] : J.D. Hoffman . « *Role Of Reptation In The Rate Of Crystallization Of Polyethylene Fractions From The Melt* », Polymer, Vol.23, p656-670, 1982.

- [26] : O. Darras, R. Séguéla . « *Surface Free Energy Of The Chain-Folding Crystal Faces Of Ethylene-Butene Random Copolymers* », Polymer, Vol.34, p2946–2950, 1993.
- [27] : S. P. Kim, S. C. Kim . « *Crystallization kinetics of poly(ethylene terephthalate). Part I: Kinetic equation with variable growth rate* », Polymer Engineering & Science, Vol. 31,p110-115, 1991.
- [28] : K. Ravindranath , J. P. Jog . « *Polymer Crystallization Kinetics: Poly(Ethylene Terephthalate) And Poly(Phenylene Sulfide)* », Journal of Applied Polymer Science, Vol.49, p1395–1403, 1993.
- [29] : G. Eder, H. Janeschitz- Kriegl, S. Liedauer. « *Crystallization Processes In Quiescent And Moving Polymer Melts Under Heat Transfer Conditions* », Progress in Polymer Science, Vol.15, p629–714, 1990.
- [30] : I. H. Hillier. « *Modified Avrami Equation For The Bulk Crystallization Kinetics Of Spherulitic Polymers* », Progress in Polymer Scienc Journal of Polymer Science Part A: General Papers, Vol.3, p 3067-3078, 1965.
- [31] : R. K. Verma, H. Marand, B. S. Hsiao. « *Morphological Changes During Secondary Crystallization And Subsequent Melting In Poly(Ether Ether Ketone) As Studied By Real Time Small Angle X-Ray Scattering* », Macromolecules, Vol.29, p7767–7775, 1996.
- [32] : A. M. Jonas, T. P. Russell, D. Y. Yoon . « *Time-Resolved SAXS Studies Of Morphological Changes In Cold Crystallized Poly(Ethylene Terephthalate) During Annealing And Heating* », Colloid & Polymer Science, Vol.272, p1344-1351, 1994.
- [33] : G. Champetier. « *Chimie Macromoléculaire I* », Hermann, Paris, 1972.
- [34] : J.Rault. « *Les Polymères Solides, amorphes, élastomères, semi-cristallins* », Cépaduès, Toulouse, 2002.
- [35] : A.J. Peacock. « *Handbook Of Polyethylene: Structure, Properties And Applications* », Marcel Dekker, New York, 2001.
- [36] : G. Champetier. « *Chimie Macromoléculaire II* », Hermann, Paris, 1973.
- [37] : Z. Bartczak, A. Galeski. « *On The Plastic Deformation Of The Amorphous Component In Semicrystalline Polymers* », Polymer, Vol.37, p 2113–2123, 1996.

Chapitre III :

Le dioxyde de titane

III- 1. Introduction :

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

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

TABLE 2
USES OF TITANIUM AND ITS COMPOUNDS

1. Titanium dioxide pigments
2. Titanium alloys
3. Ceramic industry
4. Dyeing industry
5. Leather industry
6. Analytical
7. Fertilizer
8. Smoke screens
9. Pyrotechnics
10. Therapeutics
11. Glass
12. Abrasives
13. Incandescent media
14. Titanate and tinted TiO₂ pigments

Figure III.1 : Utilisation du titane et de ses composés en 1936 [2].

Ses propriétés, sa non-toxicité pour l'environnement ainsi que son relatif bas coût, en font donc un matériau de choix dans de nombreuses applications allant de la peinture à la photocatalyse. La figure III.2 illustre les domaines d'applications du TiO₂ pour l'année 2013

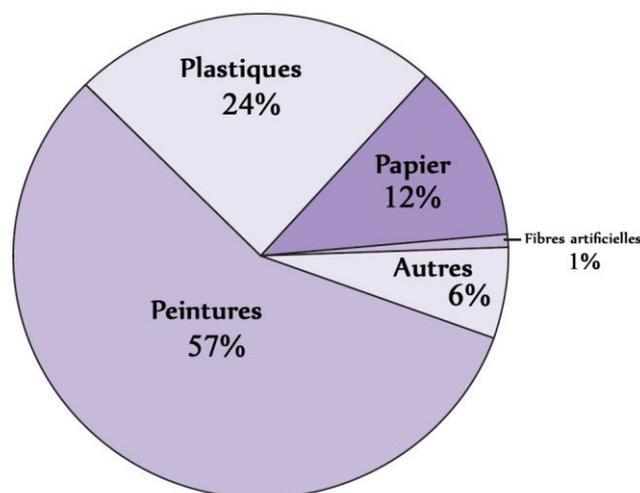


Figure III.2 : Les principaux domaines d'application du TiO₂ [6]

Ainsi en 2012, la production mondiale était d'environ 5,1 millions de tonnes [6].

III- 2. Propriétés structurales

Les principales caractéristiques cristallographiques des phases communes du dioxyde de titane sont réunies dans le tableau III.1 ; la figure III.3 illustre les structures cristallographiques de différentes formes du TiO₂ [7].

Le dioxyde de titane TiO₂ se trouve dans la nature sous trois différentes formes cristallographiques qui sont, dans l'ordre d'abondance, le rutile, l'anatase et la brookite. A des pressions élevées, le TiO₂ possède un diagramme de phase riche avec plusieurs séquences de transformations de phases, dont la dernière phase accessible à des pressions de 60 GPa est la *cotunnite*. Ce matériau serait en outre l'oxyde le plus dur découvert à ce jour [7, 8].

A haute pression, le rutile et l'anatase se transforment en structure *columbite* ou TiO₂-II (à des pressions de 4-8 GPa et environ 10 GPa respectivement). De plus la phase *columbite* se transforme en structure *baddeleyite* entre 12 et 17 GPa.

Tableau III.1 : Caractéristiques cristallographiques de 5 formes du dioxyde de titane [7, 9, 10].

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

Enfin, les valeurs de chaleurs de transformation et l'irréversibilité des transformations de l'anatase et de la brookite vers le rutile montrent que cette dernière phase est la phase d'équilibre, avec une transformation anatase /rutile qui se produit à 610 ± 10 °C. De la même manière, les transformations de l'anatase et de la brookite vers les phases hautes pressions columbite et baddeleyite se font de manière irréversible [9].

Chaque forme cristallographique est constituée d'un octaèdre de base TiO₆, ou chaque ion Ti⁴⁺ est entouré par un octaèdre de six ions O²⁻ et qui diffère par sa distorsion pour chaque polymorphe du TiO₂. Selon la structure, les distances Ti-O et O-O sont donc différentes et les

distances Ti-O apicales et équatoriales sont donc légèrement différentes. La maille élémentaire du rutile est quadratique et contient deux motifs TiO_2 . L'anatase, quadratique centrée, a une maille élémentaire qui contient quatre motifs TiO_2 . La brookite est orthorhombique. Sa maille élémentaire contient huit motifs TiO_2 . La columbite a une maille élémentaire orthorhombique et contient quatre motifs TiO_2 . La baddeleyite est quant à elle monoclinique et contient quatre motifs TiO_2 . Dans cette structure, la coordination des ions Ti est de 7 avec des couches d'ions O tri-coordinés et tétra-coordinés de manière alternée.

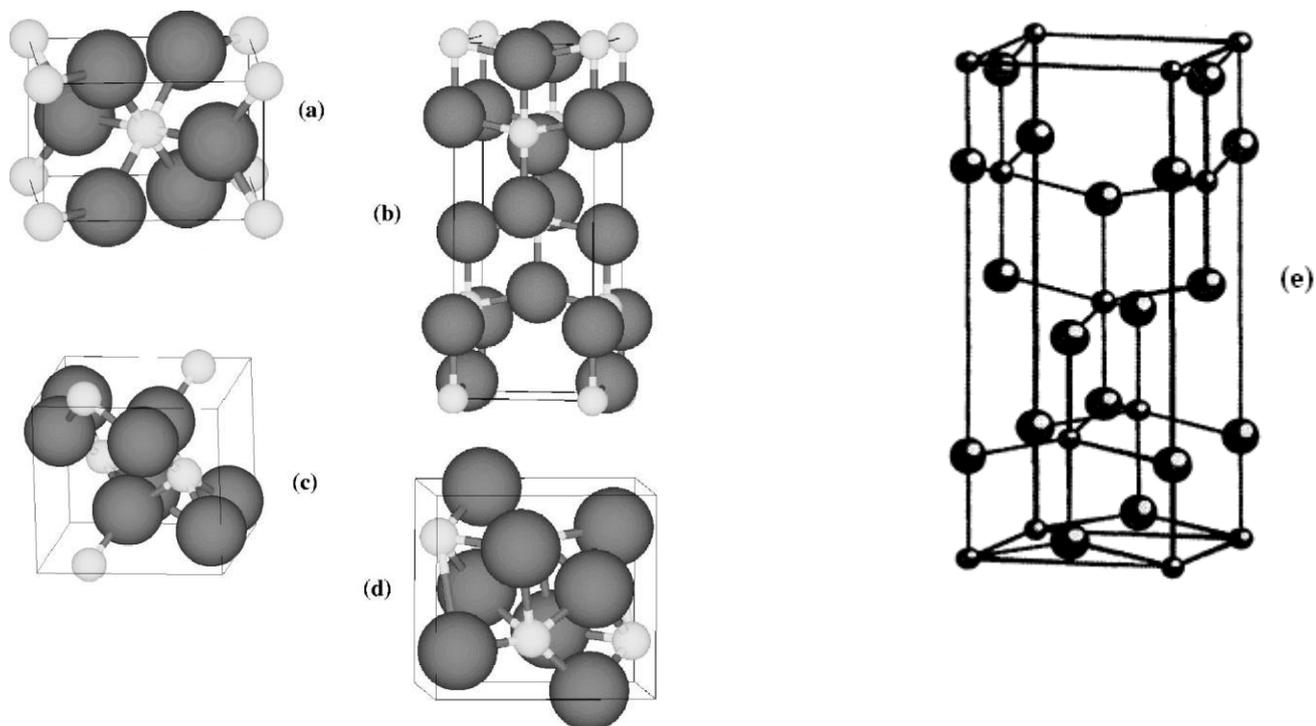


Figure III.3 : Phases cristallographiques du TiO_2 (a) rutile, (b) anatase, (c) columbite, (d) baddeleyite et (e) brookite ; Les grandes sphères représentent les ions O et les petites sphères, les ions Ti. [7, 11].

III- 3. Propriétés du TiO_2

Le TiO_2 est un matériau avec un indice de réfraction élevé (tableau III.2) et parmi les trois phases cristallines stables, c'est le rutile qui possède le plus grand indice. Ceci combiné à un coefficient de diffusion de la lumière visible élevé, font de la phase rutile un pigment blanc de choix pour l'industrie (peintures, colorant alimentaire ou pharmaceutique [12,13]...)

Tableau III.2 : quelques propriétés du TiO₂. [12,13]

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

III- 4. Méthodes de synthèse

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

III-4-1. *Mecanosynthèse et synthèse mécano-chimique*

Cette technique consiste au broyage de poudres micrométriques par l'action de billes de céramiques soumises à une forte agitation. La matière est alors raffinée jusqu'à l'obtention d'une poudre nanométrique. Citons également la synthèse mécano-chimique, où la nanopoudre est formée par une réaction chimique induite par un broyage mécanique [14].

III-4-2. *Méthode sol-gel*

C'est un procédé de synthèse de nombreuses céramiques. Dans le cas du TiO₂, elle consiste en une hydrolyse d'un précurseur de titane (généralement un alkoxyde de Ti(IV)) suivie d'une condensation. Une suspension colloïdale est alors formée (le sol) puis on observe une transition vers un gel solide après perte du solvant et polymérisation totale. En ajustant les conditions de réactions (pH, solvant, ajout d'amines), plusieurs nanostructures peuvent être formées : nanoparticules de taille et forme contrôlées [15, 16] ; nano-cubes [17], nanobâtonnets [18], nanofils [19]. Les avantages de cette méthode sont la pureté des produits, l'homogénéité, la flexibilité, la facilité de mise en œuvre, la possibilité d'introduire des dopants en forte concentration et son utilisation aisée pour faire des dépôts sur des surfaces larges et complexes.

III-4-3. *Méthodes hydrothermales et solvothermales.*

Ces méthodes mettent en jeu des réactions chimiques d'un précurseur de titane dans des solvants aqueux (méthode hydrothermale) ou organiques (méthode solvothermale), à des températures et des pressions contrôlées. La température peut presque atteindre la température d'ébullition de l'eau pour la méthode hydrothermale et donc la pression de vapeur saturante, ou peut être bien plus élevée pour la méthode solvothermale si un solvant à haut point

d'ébullition est employé. Ces techniques permettent d'obtenir de petites nanoparticules, de faible distribution en taille et de cristallinité contrôlée, en ajustant les conditions expérimentales [20]. Des nanofils, nanotubes ou nanobâtonnets peuvent également être synthétisés par ces méthodes [21]. Enfin, on peut noter que d'autres approches en voie liquide sont également employées telles que les méthodes en fluide supercritique [22].

III-4- 4. *La Chemical Vapor Deposition (CVD).*

Elle implique une réaction chimique lors de laquelle un matériau en phase vapeur est condensé pour former un matériau en phase solide. Ce procédé qui peut être utilisé en continu, est employé pour former des revêtements adhérents sur de nombreux substrats, des films et des fibres, ou bien pour élaborer des matériaux composites par infiltration [23]. Ainsi des films minces de TiO_2 avec une taille de grain contrôlée, des nanoparticules ou des nanobâtonnets ont été synthétisés [24].

III-4- 5. *Electrodéposition et oxydation directe du titane*

L'électrodéposition est une technique utilisée pour produire des revêtements de surface. Le substrat joue le rôle de cathode et est immergé dans une solution de sels du matériau qui doit être déposé. En ajustant les paramètres de l'électrolyte, le potentiel de travail, la densité de courant, la température ainsi que le pH, il est possible de contrôler la structure et la morphologie du dépôt. Des nanoparticules de TiO_2 ont ainsi pu être déposées sur des nanotubes de carbone [25].

Quant à l'oxydation directe du titane, elle consiste en l'oxydation chimique ou anodique du titane métallique, [26] pour la formation de nanobâtonnets ou nanotubes de TiO_2 .

III-4- 6. *La Physical Vapor Deposition (PVD).*

La PVD n'implique quant à elle pas de réaction chimique. Le matériau est premièrement évaporé par un creuset chauffant, un laser, ou un faisceau d'électrons puis condensé sur un substrat qui peut être chauffé ou non. Cette méthode comprend les techniques de dépôt thermique, l'implantation d'ions, la pulvérisation [27],...pour la synthèse de fils ou de films par exemple.

III-4- 7. *La combustion.*

En combustion, les précurseurs sont décomposés thermiquement dans une flamme résultant de la réaction de combustion d'un combustible et d'un carburant. Dans la plupart des cas, l'oxygène ou l'air sont utilisés comme combustible et le méthane (CH_4) est choisi comme carburant. Les deux précurseurs les plus utilisés sont le chlorure de titane et l'isopropoxyde de titane (TTIP). Un système de trempe peut être disposé dans le réacteur de synthèse afin de mieux contrôler la taille des particules synthétisées qui est comprise dans une gamme allant

de 6 à 21 nm [28]. La structure cristalline la plus généralement observée est l'anatase mais des taux allant jusqu'à 65 % de rutile ont été obtenus sous certaines conditions expérimentales. De plus, la taille et la cristallinité des particules dépendent essentiellement de la température et du temps de résidence dans la flamme.

III-4- 8. La pyrolyse laser.

Cette technique de synthèse de nanoparticules dans un milieu hors équilibre est employée depuis 1987 pour former des nanoparticules de dioxyde de titane [29]. La grande force de cette technique en flux est la possibilité de faire varier un grand nombre de paramètres de synthèse, ce qui offre la possibilité de former en une étape des nanoparticules dont la taille, la composition chimique et la cristallinité sont bien contrôlées. De plus, la distribution en taille des nanoparticules synthétisées par cette méthode est faible comparée à la technique de combustion. De ce fait, la pyrolyse laser était une technique de choix pour la synthèse d'oxydes de titane de différentes compositions chimiques et structures cristallographiques.

III- 5. Utilisation du dioxyde de titane dans les polymères :

En plus de sa capacité à disperser de manière efficace toutes les longueurs d'onde du rayonnement visible, le dioxyde de titane présente une forte absorption du rayonnement UV (figure III.4), pour le rutile 411 nm et l'anatase 384 nm [30]. L'absorption de ces longueurs d'ondes dans le rayonnement solaire, qui sont souvent les plus nocifs pour les polymères, peut être atténuée avec l'ajout du pigment ; ce dernier assure une protection du polymère contre la dégradation photochimique. Toutefois, le rayonnement UV absorbé libère des électrons dans les cristaux de dioxyde de titane, dont certains se diffusent vers la surface, ce qui entraîne la production de radicaux libres - hydroxy, peroxy, oxygène singulet, etc . Ceux-ci, à leur tour, peuvent attaquer le polymère en provoquant la photo-oxydation, conduisant ainsi à la dégradation photocatalytique. Ainsi, pour les peintures pigmentées et plastiques exposées aux intempéries, le dioxyde de titane joue un rôle important en aidant à déterminer le taux global de dégradation. [31]

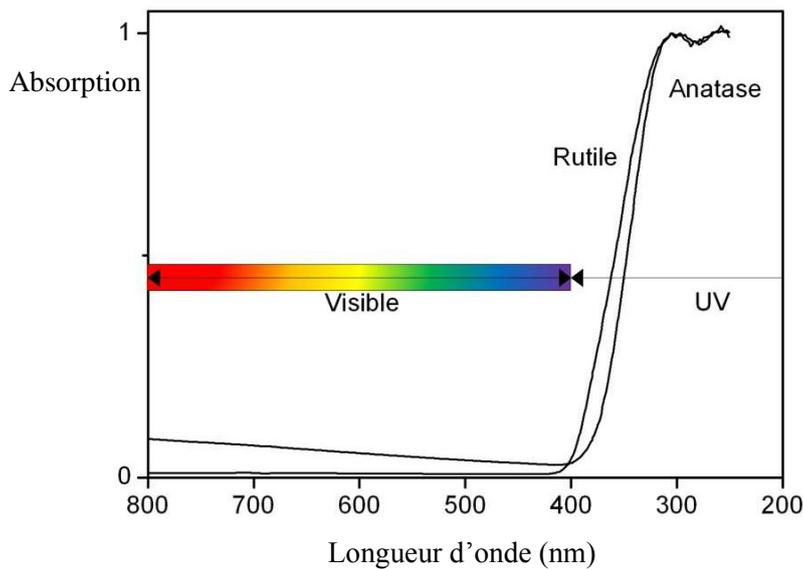


Figure III.4 : Absorption du dioxyde de titane dans le domaine des UV.[30, 31]

III- 6. Applications

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

- Premièrement, sa stabilité chimique et ses propriétés optiques, d'absorption des UV, lui permettent d'être adapté pour la protection solaire. On peut également noter qu'à ce jour aucune étude ne permet de confirmer ou d'infirmer définitivement une toxicité du TiO_2 pour l'environnement ou pour les êtres humains [3]. Cependant, un nombre croissant d'études sont en cours pour déterminer si la taille nanométrique ou la concentration du TiO_2 auraient un impact sur sa toxicité [32].

- Le TiO_2 peut être superhydrophile (angle de contact de l'eau inférieur à 5°) lui procurant ainsi des propriétés antibuée (pour les miroirs par exemple ou les rétroviseurs), autonettoyant pour différentes surfaces (miroirs, vitres,...) , ou antitâches . Grâce à un effet de rugosité de surface il peut également devenir superhydrophobe (angle de contact de l'eau supérieur à 130°) et être commuté de manière réversible en un matériau superhydrophile [33].

- Grâce à des propriétés électriques qui changent avec l'adsorption de composés à sa surface, le TiO_2 peut être employé comme détecteur de plusieurs gaz (CO , H_2) ou d'humidité [34].

- Une autre application découlant des propriétés photocatalytiques du TiO_2 est la décomposition photocatalytique de l'eau découverte par Fujishima et Honda en 1972 [35], qui conduit à la formation d'hydrogène (et d'oxygène).
- Un autre des domaines de recherche les plus importants concerne la production d'énergie « propre », via la production d'électricité dans des cellules solaires où le TiO_2 est sensibilisé par un colorant ou un semi-conducteur capable d'absorber les radiations du visible [36].

References bibliographiques

- [1] : A. Russell . « *The Mineralogical Magazine* » , The Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society, Vol. 30, p. 617-624, 1955.
- [2] : R. M. McKinney , W. H. Madson . « *Titanium And Its More Useful Compounds* », Journal of Chemical Education, Vol. 13, p155-159, 1936.
- [3] : F. Boelter, C. Simmons, P. Hewett . « *Exposure Data From Multi-Application, Multi Industry Maintenance Of Surfaces And Joints Sealed With Asbestos-Containing Gaskets And Packing* », Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol. 93, p194-209, 2010.
- [4] : X. Rocquefelte, F. Goubin, H. J. Koo, M. H. Whangbo, S. Jobic . « *Investigation Of The Origin Of The Empirical Relationship Between Refractive Index And Density On The Basis Of First Principles Calculations For The Refractive Indices Of Various TiO₂ Phases* », Inorganic chemistry, Vol. 43, p2246–2251, 2004.
- [5] : M. P. Casaletto, G. M. Ingo, S. Kaciulis, G. Mattogno, L. Pandol, G. Scavia . « *Surface Studies Of In Vitro Biocompatibility Of Titanium Oxide Coatings* », Applied Surface Science, Vol. 172, p167–177, 2001.
- [6] : The Essential Chemical Industry Online . « *Basic Chemicals : Titanium Dioxide* », The Essential Chemical Industry Online [en ligne]. Disponible sur < <http://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/titanium-dioxide.html> > (consulté le 27/03/2014)
- [7] : J. Muscat, V. Swamy, N. Harrison . « *First-Principles Calculations Of The Phase Stability Of TiO₂* », Physical Review B, Vol. 65, p1-15, 2002.
- [8] : A. R. Oganov , A. O. Lyakhov . « *Towards The Theory Of Hardness Of Materials* », Journal of Superhard Materials, Vol. 32, p 143-147, 2010.
- [9] : J. L. Murray , H. A. Wriedt . « *The O–Ti (Oxygen-Titanium) System* », Bulletin of Alloy Phase Diagrams, Vol. 8, p 148-165, 1987.
- [10] : V. Swamy, J. D. Gale, L. S. Dubrovinsky . « *Atomistic Simulation Of The Crystal Structures And Bulk Moduli Of TiO₂ Polymorphs* », Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 62, p 887–895, 2001.s
- [11] : S. D. Mo , W. Y. Ching . « *Electronic And Optical Properties Of Three Phases Of Titanium Dioxide. Rutile, Anatase, And Brookite* », Physical Review B, Vol. 51,p 13023-13032, 1995.

- [12] : L. G. Phillips , D. M. Barbano . « *The Influence Of Fat Substitutes Based On Protein And Titanium Dioxide On The Sensory Properties Of Lowfat Milks* », Journal of Dairy Science, Vol. 80, p 2726–2731, 1997.
- [13] : S. Yuan, W. Chen, S. Hu . « *Fabrication Of TiO Nanoparticles/Surfactant Polymer Complex Film On Glassy Carbon Electrode And Its Application To Sensing Trace Dopamine* », Materials Science and Engineering: C, Vol. 25, p 479–485, 2005.
- [14] : T. V. Anuradha , S. Ranganathan . « *Nanocrystalline TiO₂ By Three Different Synthetic Approaches: A Comparison* », Bulletin of Materials Science, Vol. 30, 263–269, 2007.
- [15] : T. Moritz, J. Reiss, K. Diesner, D. Su, A. Chemseddine . « *Nanostructured Crystalline TiO₂ Through Growth Control And Stabilization Of Intermediate Structural Building Units* », The Journal of Physical Chemistry B, Vol. 101, p8052–8053, 1997.
- [16] : T. Sugimoto . « *Synthesis Of Uniform Anatase TiO₂ Nanoparticles By Gel–Sol Method 3. Formation Process And Size Control* », Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 259, p 43–52, 2003.
- [17] : T. Sugimoto . « *Synthesis Of Uniform Anatase TiO₂ Nanoparticles By Gel–Sol Method 4. Shape Control* », Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 259, p 53–61, 2003.
- [18] : L. Miao, S. Tanemura, S. Toh, K. Kaneko, M. Tanemura . « *Fabrication, Characterization And Raman Study Of Anatase-TiO₂ Nanorods By A Heating-Sol–Gel Template Process* », Journal of Crystal Growth, Vol. 264, p 246–252, 2004.
- [19] : Y. Lin, G. S. Wu, X. Y. Yuan, T. Xie, L. D. Zhang . « *Fabrication And Optical Properties Of TiO₂ Nanowire Arrays Made By Sol Gel Electrophoresis Deposition Into Anodic Alumina Membranes* », Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 15, p2917–2922, 2003.
- [20] : S. Cassaignon, M. Koelsch, J.-P. Jolivet . « *Selective Synthesis Of Brookite, Anatase And Rutile Nanoparticles: Thermolysis Of TiCl₄ In Aqueous Nitric Acid* », Journal of Materials Science, Vol. 42, p 6689–6695, 2007.
- [21] : Y. Zhang, G. Li, Y. Jin, J. Zhang, L. Zhang . « *Hydrothermal Synthesis And Photoluminescence Of TiO₂ Nanowires* », Chemical Physics Letters, vol. 365, p 300–304, 2002
- [22] : E. Alonso, I. Montequi, M. J. Cocero . « *Effect Of Synthesis Conditions On Photocatalytic Activity Of TiO₂ Powders Synthesized In Supercritical CO₂* », The Journal of Supercritical Fluids, Vol. 49, p 233–238, 2009.

- [23] : A. El-Sheikh . « *Deposition Of Anatase On The Surface Of Activated Carbon* », Surface and Coatings Technology, Vol. 187, p 284–292, 2004.
- [24] : S. Pradhan . « *Growth Of TiO₂ Nanorods By Metalorganic Chemical Vapor Deposition* », Journal of Crystal Growth, Vol. 256, p 83–88, 2003.
- [25] : L.-C. Jiang , W.-D. Zhang . « *Electrodeposition Of TiO₂ Nanoparticles On Multiwalled Carbon Nanotube Arrays For Hydrogen Peroxide Sensing* », Electroanalysis, Vol. 21, p 988–993, 2009.
- [26] : K. Nagaveni, G. Sivalingam, M. S. Hegde, G. Madras . « *Photocatalytic Degradation Of Organic Compounds Over Combustion-Synthesized Nano-TiO₂* », Environmental science & technology, Vol. 38, p 1600–1604, 2004.
- [27] : P. Zeman and S. Takabayashi . « *Nano-Scaled Photocatalytic TiO₂ Thin Films Prepared By Magnetron Sputtering* », Thin Solid Films, Vol. 433, p 57–62, 2003.
- [28] : K. Wegner, W. J. Stark, S. E. Pratsinis . « *Flame-Nozzle Synthesis Of Nanoparticles With Closely Controlled Size, Morphology And Crystallinity* », Materials Letters, Vol. 55, p 318–321, 2002.
- [29] : J. D. Casey , J. S. Haggerty . « *Laser-Induced Vapour-Phase Synthesis Of Titanium Dioxide* », Journal of Materials Science, Vol. 22, p 4307-4312, 1987.
- [30] : G. L. Chiarello, D. Paola, E. Selli . « *Environmental Applications Effect Of Titanium Dioxide Crystalline Structure On The Photocatalytic Production Of Hydrogen* », Photochemical & Photobiological Sciences, Vol.10, p355-360, 2011.
- [31] : R. E. Day . « *The Role Of Titanium Dioxide Pigments In The Degradation And Stabilisation Of Polymers In The Plastics Industry* », Polymer Degradation and Stability, Vol. 29, p 73–92, 1990.
- [32] : A. Simon-Deckers . « *Effets Biologiques De Nanoparticules Manufacturées: Influence De Leur Caractéristiques* », thèse de doctorat, Paris : Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement, 2008.
- [33] : X. Feng, J. Zhai, L. Jiang . « *The Fabrication And Switchable Superhydrophobicity Of TiO₂ Nanorod Films* », Angewandte Chemie (International ed. in English), Vol. 44, p5115–5118, 2005.
- [34] : O. Varghese . « *Hydrogen Sensing Using Titania Nanotubes* », Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 93, p 338–344, 2003.
- [35] : A. Fujishima , K. Honda . « *Electrochemical Photolysis Of Water At A Semiconductor Electrode* », Nature, Vol. 238, p 37-38, 1972.
- [36] : U. Bach, P. Comte, J. E. Moser, F. Weiss, M. Grätzel . « *Solid-State Dye-Sensitized Mesoporous TiO₂ Solar Cells With High Photon-To-Electron Conversion Efficiencies* », Nature, Vol. 395, p 583-585, 1998.

Chapitre IV :

Les contraintes résiduelles

IV-1. Introduction

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

IV-2. Définition :

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

IV-3. Types des contraintes résiduelles :

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

IV-3-1.Selon l'échelle :

IV-3-1-1.Type I : contraintes résiduelles macroscopiques

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

IV-3-1-2. Type II et III : contraintes résiduelles microscopiques

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

IV-3-2. Selon la cause :

IV-3-2-1. Contraintes résiduelles thermiques

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

- Une distribution irrégulière de la température pendant le refroidissement de la matière fondue.
- Une variation de la température appliquée à la pièce finie.
- Un équilibre impossible entre dilatation et contraction.
- Une différence de coefficients de dilatation thermique dans le cas de la combinaison de matériaux [5].

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

Elles apparaissent si la dilatation ou la contraction thermique d'une pièce est gênée. Ces contraintes ont pour origine :

- une différence de coefficients de dilatation thermique dans le cas de la combinaison de matériaux.
- un équilibre impossible entre dilatations et contractions [6,7].
- une variation de température appliquée à la pièce finie.
- Une distribution irrégulière de la température pendant le refroidissement de la matière fondue.

Lors de la mise en forme des thermoplastiques, la pièce finie est refroidie d'une température très supérieure à la température de ramollissement jusqu'à température ambiante.

La zone de peau proche de la paroi du moule ou en contact avec l'air après le démoulage et qui refroidit par conséquent rapidement, est la première à atteindre la zone de vitrification, d'où une augmentation du module d'élasticité.

La zone de peau est donc plus rigide et sa relaxation est lente [8,9]

La contraction thermique de la zone de cœur dont le refroidissement est retardé, est alors ralentie. Ceci explique l'apparition de contraintes internes de tension (traction) dans la zone de cœur et de contraintes internes de compression dans la zone de peau.

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

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

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

IV-3-2-1-1. Formation des contraintes résiduelles thermiques :

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

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

Lorsque la température diminue, les différentes zones de l'objet se rétractent. Cette rétraction n'étant pas homogène, elle ne peut pas s'effectuer librement : des contraintes internes se forment. Afin de comprendre comment les contraintes résiduelles apparaissent, considérons un corps continu composé de petits éléments cubiques de tailles égales (figure IV.1).

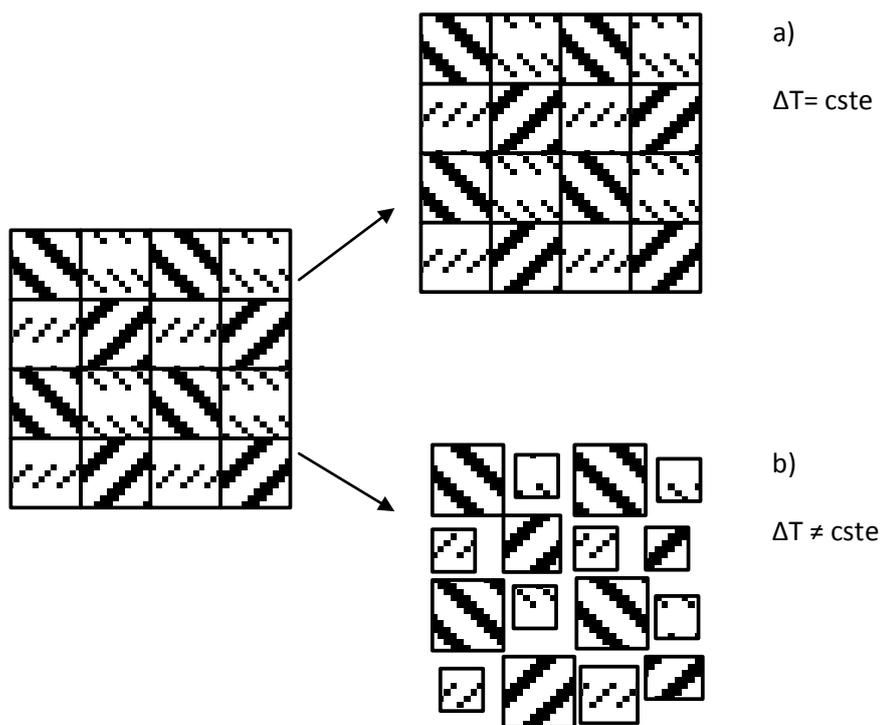


Figure IV.1 : contraction lors du refroidissement [12]

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

b)- Si au contraire la température diminue de façon non uniforme, chaque élément va se contracter proportionnellement à sa propre variation de température. Si l'ensemble des éléments pouvait ainsi se déformer librement, le corps résultant de cet empilement ne serait

plus continu. Afin de satisfaire à la condition de continuité, chaque élément doit restreindre la distorsion des éléments voisins ce qui provoque la formation de contraintes résiduelles.

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

- a) La première correspond à une contraction uniforme proportionnelle à la variation de température. Puisque la contraction est égale dans toutes les directions, les déformations sont normales et il n'y a pas de cisaillement.
- b) La seconde correspond aux déformations nécessaires pour maintenir la continuité du corps. Ces déformations sont liées aux contraintes par la loi de comportement du matériau.
- c) Puis les déformations permettant d'équilibrer les efforts extérieurs. Si la loi de comportement est thermo - dépendante, les différences de propriétés mécaniques dans la pièce entraîneront des concentrations de contraintes dans les parties déjà refroidies (plus rigides) [12].

IV-3-2.2. Contraintes résiduelles d'écoulement :

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

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

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

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

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

IV-3-2-3. Contraintes internes d'origine structurale :

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

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

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

IV-4. Méthodes génératrices des contraintes résiduelles:

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

IV-5. Influence des traitements thermiques :

IV-5 - 1. La trempe: "Quenching" et son effet :

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

La trempe d'un matériau initialement stable à température T_1 , provoque le figeage de sa structure dans un état métastable, à une température T_2 , largement plus basse donc un gradient thermique s'installe au sein du matériau du fait de la mauvaise conductibilité de celui-ci. Ce gradient de température va induire une morphologie différente au cœur et en surface. Ce qui engendre le développement de certaines contraintes résiduelles [10,9].

La trempe à des vitesses de refroidissements lentes augmente le taux de cristallinité, ce qui influence les propriétés mécaniques, physiques et thermiques des matériaux. [13, 11]

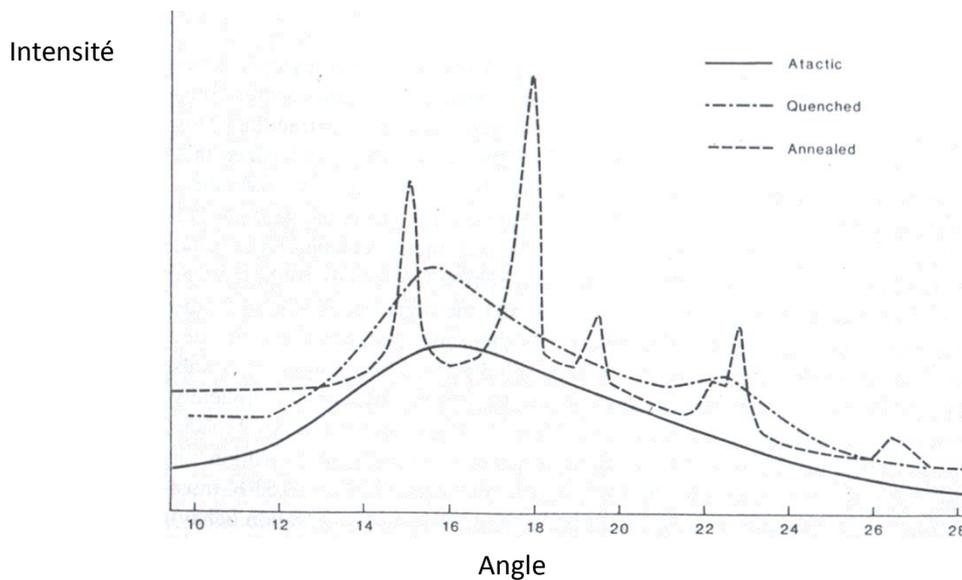


Figure IV.2: Effets de la trempe et du recuit sur la cristallinité du PP atactique

IV-5 - 2. Le recuit "Annealing" et son effet :

Le recuit est un traitement thermique employé pour relaxer les contraintes résiduelles engendrées durant le refroidissement. Il s'effectue par chauffage d'un matériau suivi par un

refroidissement graduel jusqu'à la température ambiante, ce qui permet au matériau de se relaxer et d'atteindre un état proche de l'équilibre.

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

Steer et Col. avaient la même constatation mais la seule différence entre les deux processus se trouve dans les propriétés physiques observées.

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

Saffel et Windle ont montré que le recuit n'a pas d'effet sur les contraintes d'écoulement mais les contraintes thermiques peuvent se relaxer considérablement. [10]

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

IV-6. Méthodes de mesure des contraintes résiduelles :

IV-6-1. Les méthodes destructives

Ces méthodes sont de loin les plus répandues car elles permettent d'étudier tous les polymères. 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 connaissent un véritable succès dans la mesure où leur interprétation physique est très claire.

IV-6-1-1. Technique d'enlèvement de couche ou méthode ou de la flèche:

Elle est aussi appelée méthode de pelage de couche. Elle est la plus développée dans le domaine des pièces en matières plastiques. Cette technique consiste à mesurer le degré de courbure introduite dans des échantillons sous forme de plaque plane par enlèvement de couches minces à partir de la surface de l'échantillon. Par la mesure de la courbure dans

l'échantillon, il est possible de déterminer les contraintes résiduelles qui sont présentes dans la couche qui est éliminée. Bien que ce soit une technique précise, elle est extrêmement longue et dans la plupart des cas et n'est pas pratique car elle ne peut être utilisée que sur des plaques planes [1].

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

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

IV-6-1-2. La méthode du Laser à excimères

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.

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

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

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

IV-6-1-3. La technique de perçage d'un trou "Hole Drilling Method"

Il consiste à soulager localement la contrainte résiduelle dans un polymère en perçant un petit trou dans la surface du polymère. En mesurant la déformation autour de l'orifice, il est possible de déterminer les contraintes résiduelles qui sont présentes dans le polymère. Cette technique est largement utilisée pour mesurer les contraintes résiduelles dans les métaux. Cependant, son utilisation pour les polymères est limitée en raison de grandes erreurs qui

peuvent résulter d'un échauffement localisé qui se produit souvent au cours du processus de forage [1].

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

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

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

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

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

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

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

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

IV-6-1-4. La méthode de relaxation de contrainte

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

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

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

IV-6-2. Méthodes non destructives

IV-6-2-1. Méthodes de diffraction des rayons X

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

IV-6-2-2. Refroidissement dissymétrique

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

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

IV-6-2-3. La photoélasticimétrie

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

IV-6-2-3-1. 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 les plus couramment utilisées pour les polymères amorphes. Elle est basée sur la mesure de la biréfringence des polymères en utilisant la technique photoélastique.

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

IV-6-2-3-2. Technique de déplacement de frange photoélastique

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

IV-6.3 Avantages et les inconvénients des méthodes de mesure des contraintes résiduelles

Les différentes méthodes de mesure des contraintes ont chacune des avantages et des inconvénients pratiques et techniques. En effet, la technique d'enlèvement de couche, l'équation(IV.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 de la peau. Ceci est bien sûr assez subjectif et l'on peut regretter que cette méthode soit imprécise là où la contrainte est importante à connaître pour l'expérimentateur.

L'opération est répétée N fois, ce qui modifie l'état des contraintes internes.

La préparation d'échantillons comporte des opérations de découpage et d'usinage qui accentuent l'incertitude de la méthode.

En plus, cette méthode, nécessite beaucoup de temps et 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.

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

Dans le tableau suivant, une récapitulation des caractéristiques des différentes méthodes de mesures.

Tableau IV.1 : Caractéristiques des différentes méthodes de mesures [13].

Propriétés						
<i>Méthodes</i>	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

IV-7. Avantages et inconvénients des contraintes résiduelles:

IV-7-1. Avantages:

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

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

IV-7-2. Inconvénients:

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

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

Références bibliographiques

- [1] : T. Maxwell. « *Measurement of Residual Stress in Plastics* », Smithers Rapra, United Kingdom, 2005.
- [2] : A. Niță, B. Leițoiu, V. Goanță, P. Bârsănescu. « *International Conference on Diagnosis and Prediction in Mechanical Engineering Systems (DIPRE'09) : Measuring The Residual Stress Of The Injection Moulded Polymeric Parts* », 22 - 23 October 2009, Galati, Romania, The Annals Of University "Dunărea De Jos" Of Galați, Galati, Romania, 2009.
- [3] : Y.F. Kudryavtsev. « *Residual stress* », **In:** *Handbook of Experimental Solid Mechanics*, Springer, New York, 2008.
- [4] : O.Denizart. « *Contraintes Résiduelles Dans Les Pièces Injectées En Thermoplastiques : Approche Expérimentale Et Modélisation* », Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines, Paris, 1990.
- [5] : P. J. Withers, H. K. D. H. Bhadeshia . « *Residual Stress Part 1 – Measurement Techniques* », Materials Science and Technology, Vol. 17, p 355-365, 2001.
- [6] : S.Paul. « *Measurement And Prediction Techniques For Internal Stresses In Polymers And Composites* », Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale, Lausanne, Suisse, 1997.
- [7] : P.So, L.J. Brouthman. « *Residual Stresses In Polymers And Their Effect On Mechanical Behavior* », Polymer Engineering & Science, Vol.16, p 785–791, 1976.
- [8] : A.Siegmann, A. Buchman, S.Kenig. « *Residual stresses in polymer III: The Influence of Injection Molding Process Conditions* », Polymer Engineering & Science, Vol.22, p 560 - 568, 1982.
- [9] : L. Zlatkevich. « *Radiothermoluminescence And Transitions In Polyethylene* », Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, Vol. 19, p 1177–1186, 1981.
- [10] : C. S. Kwok, Li Tong , J. R. White. « *Generation Of Large Residual Stresses In Injection Moldings* », Polymer Engineering & Science, Vol. 36, p 651–657, 1996.

- [11] : G. Capaccio, T. A. Crompton, I. M. Ward. « *The Drawing Behavior Of Linear Polyethylene Rate Of Drawing As A Function Of Polymer Molecular Weight And Initial Thermal Treatment* », Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, Vol. 14, p 1641–1658, 1976.
- [12] : O. Parant. « *Etude Expérimentale Et Calcul Des Contraintes Résiduelles Dans Des Tubes Extrudés En Polyéthylène* », Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines, Paris, 2002.
- [13] : F. Rouabah. « *Contribution A L'étude Des Contraintes Thermiques Dans Le Cas Des Polymères Vitreux Et De Leurs Effets Sur Les Propriétés Mécaniques, Thermiques Et Physiques* », Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas, Sétif, Algérie, 2007.

Chapitre V :
Travaux de recherche

V-1. Introduction

Il est très important de se guider avec des travaux préalablement publiés à fin de mieux comprendre et d'expliquer les différents phénomènes et les comportements qu'exhibe le mélange étudié. Ce chapitre est divisé en deux parties majeures : la première, concerne l'étude des travaux concernant le mélange PP/TiO₂. La deuxième traite les travaux portant sur le traitement thermique des composites (mélanges) à matrice PP.

V-2. Mélange PP/TiO₂

La présence du TiO₂ procure au mélange PP/TiO₂ de meilleures propriétés. Néanmoins, les facteurs cruciaux cités ci-dessous ont un effet déterminant sur les propriétés finales du matériau.

V-2-1. Effet de la teneur

La teneur à un effet direct sur les propriétés mécaniques, Esthappan et Col. [1] ont noté que ces dernières augmentent avec l'accroissement de la concentration de TiO₂ ; une meilleure stabilité thermique des composites, ainsi qu'une augmentation de la cristallisation. Mina et Col. [2], ont trouvé qu'avec l'augmentation de la charge la structure cristalline changeait, la microdureté augmentait, le composite exhibait une meilleure stabilité thermique et que la résistivité électrique du composite diminuait, contrairement à Bhuiyan et Col. [3] qui ont constaté une réduction de la cristallinité et la taille des cristallites causant une diminution de la résistance à la traction et l'allongement à la rupture, ainsi que pour l'augmentation de l'écart interfaciale en raison de l'agglomération des particules dans les matériaux composites, La diminution de la microdureté et la température de transition vitreuse avec l'augmentation de la teneur en charge indique que les composites sont durcis après l'inclusion de dioxyde de titane.

D'un autre côté, Esthappan et Col. [4] ont effectué des tests de traction avant et après vieillissement thermique qui ont indiqué que la contrainte maximale à la rupture et le module ont sensiblement augmenté après l'addition du TiO₂. L'allongement à la rupture a diminué avant vieillissement thermique alors qu'il a augmenté après vieillissement thermique. La température de dégradation maximale, le début de la dégradation et le résidu ont été augmentés tandis que la vitesse de dégradation diminue avec l'addition du TiO₂.

V-2-2.Effet de la taille

Wacharawichanant et Col. [5], quand à eux, ont étudié l'effet de la taille de la charge sur les propriétés mécaniques en utilisant deux tailles différentes de particules, et ont noté que l'addition de particules ayant une grande taille améliore les propriétés mécaniques du composite par rapport aux particules de taille moindre.

V-2-3.Effet de l'agent de compatibilisation

L'ajout d'un agent de compatibilisation aura un effet positif sur les propriétés mécaniques finales du composite.

Les travaux de Selivin et Col. [6] les ont amené à trouver que les propriétés mécaniques augmentent de façon linéaire avec l'accroissement de la concentration de la charge suivie d'une diminution au-delà de 15% en poids. Cela montre clairement que le TiO_2 renforce la matrice de polystyrène (PS) efficacement à de faibles teneurs. La diminution des propriétés à des taux de charge plus élevés est due à l'interaction particule-particule qui conduit à l'agglomération. La formulation contenant l'agent de couplage a également montré un comportement similaire. Fait intéressant, les formulations contenant l'agent de couplage ont montré une augmentation des propriétés due à une augmentation de l'interaction entre la charge et la matrice. Comme attendu, les propriétés des matériaux composites diminuent avec la teneur en charge en raison de la nature fragile de la matrice. Les études de microscopie électronique à balayage (MEB) montrent qu'à un faible taux de TiO_2 , la charge est bien dispersée dans la matrice, mais à des taux de charge plus élevés, tends à s'agglomérer.

D'un autre côté, Serrano et Col. [7] ont mis en évidence que la présence de nanoparticules de TiO_2 provoque un effet de nucléation au cours de la cristallisation du polymère, ce qui se produit dans un intervalle de température étroit lorsque l'agent de compatibilisation est ajouté, ce qui suggère l'existence d'une amélioration de l'adhérence interfaciale entre la matrice (iPP) et les nanoparticules de TiO_2 lorsque le polypropylène greffé avec de l'anhydride maléique (PP-g-MAH) est incorporé dans la formulation des nanocomposites. Le début de la dégradation dans le composite sans compatibilisant, est déplacée à des températures légèrement inférieures par rapport à iPP en raison de l'effet catalytique de nanoparticules de TiO_2 . Cependant, l'addition de quantités de PP-g-MAH croissantes augmentent la stabilité des composites, et la température de dégradation maximale est déplacée vers des valeurs légèrement plus élevées.

Dans leur étude, Altan et Col. [8], ont utilisé deux oxydes métalliques nanométriques : TiO_2 et ZnO pour améliorer les propriétés de traction des composites à base de polypropylène. L'enrobage des particules avec le Styène-éthylène-butylène-styrène greffé avec l'anhydride maléique (SEBS-g-MA) a fourni une meilleure adhérence de surface, et une meilleure dispersion avec le silane. L'addition du TiO_2 augmente la contrainte maximale à la rupture, et le module d'élasticité en raison de sa structure rigide et aussi sa dureté supérieure à celle de ZnO . D'autre part, on s'attendait à ce que l'allongement des composites PP / TiO_2 soient plus faibles en comparaison avec les composites renforcés de ZnO , mais le contraire été obtenu en particulier dans les taux au-dessus de 1%. Cela montre que la compatibilité de SEBS-g-MA était meilleure avec TiO_2 qu'avec ZnO . De plus, des agglomérats de ZnO sont apparus dans certaines régions de la matrice ce qui réduit les propriétés en traction ainsi que la cristallinité des composites PP/ ZnO .

V-2-4.Effet du procédé de malaxage

Le procédé de malaxage est un paramètre très important sur la dispersion des particules au sein de la matrice, et de ce fait, il aura un effet direct sur les propriétés du composite. Une bonne adhérence entre les particules de TiO_2 et de la matrice iPP dans les composites iPP / TiO_2 est obtenue par plusieurs cycles en utilisant une extrudeuse et une machine de moulage par compression plus que par un simple moulage par extrusion (1 cycle). Des études de diffraction des rayons X et spectroscopie IR menées par Mina et Col. [9] indiquent la diffusion de particules de TiO_2 dans la matrice iPP et confirment un changement d'un système cristallin à trois phases (formes α , β et γ) de l'échantillon iPP vierge à une seule phase (forme α) dans les composites en raison de l'addition d'une charge. L'augmentation de la microdureté avec l'accroissement de la teneur TiO_2 dans les composites révèle une bonne adhésion entre les particules de TiO_2 et les cristallites iPP. L'analyse thermogravimétrique (ATG) et sa dérivée (DTG) montrent également une bonne adhérence entre la charge et la matrice iPP et présentent une meilleure stabilité thermique des composites, ainsi que la diminution de la résistivité électrique.

Wacharawichanant et Col. [5], ont préparé leurs composites PP / TiO_2 par malaxage à l'état fondu dans une extrudeuse à double vis. Les composites à base de PP préparés à une vitesse de 50 tours par minute et deux cycles de mélange ont montré des propriétés mécaniques supérieures à celles préparé à une vitesse de vis de 50 tours par minute et un seul cycle de

mélange. La dispersion de particules était relativement efficace lors de l'utilisation de deux cycles de mélange ; une diminution des agrégats de particules dans la matrice est notée.

Vient s'ajouter à cela, les travaux menés par Huang et Col. [3], qui ont assuré le malaxage du composite PP/TiO₂ par un malaxeur à trois vis avec une force de cisaillement élevée. Les résultats ont révélé que les nanoparticules agglomérées peuvent être dispersés parmi la matrice en utilisant un malaxeur à trois vis. Le temps de mélangeage et du couple nécessaire pour le composite à 40% en poids de TiO₂ est le double de celui qui est nécessaire pour celui avec 10% en poids de TiO₂.

V-2-5. Traitement de surface

A fin d'améliorer la dispersion des particules de charge à travers la matrice, une autre procédure est envisageable ; le traitement de la surface de la charge.

Li et Col. [10].ont étudié l'effet de l'ajout de différents types de dioxyde de titane sur un mélange de polypropylène/polyamide/polypropylène greffé avec l'anhydride maléique (PP/PA6/MAH-g-PP). Il a été démontré que le TiO₂ non traité (P-TiO₂) a une très mauvaise distribution comparé au TiO₂ dont la surface à été modifiée (t-TiO₂) ou par rapport au SMB-TiO₂ qui a été synthétisé au laboratoire.

Le SMB est un nouvel agent hyperdispersant avec l'anhydride maléique monoester comme groupe d'ancrage, le méthacrylate de butyle comme chaîne solvable, et de styrène (St) comme groupe fonctionnel. Le TiO₂ modifié peut améliorer les propriétés mécaniques du mélange PP / PA6 / PP-g- MAH ; mais contrairement, le p-TiO₂ réduit les propriétés mécaniques, et l'amélioration apportée par le SMB-TiO₂ est plus significative que celle du t-TiO₂. Avec l'ajout de SMB-TiO₂, les propriétés mécaniques augmentent jusqu'à une teneur optimal de 3% en poids. L'amélioration peut être due à l'excellente propriété de dispersion des nanoparticules ainsi qu'à une augmentation de la force de liaison de l'interface entre les charges et la matrice.

Altan et Col. [11], ont examiné les effets des particules de TiO₂ de surface modifiée sur les propriétés mécaniques et antibactériennes des composites à matrice polypropylène. Des modifications de surface des particules de TiO₂ pur ont été réalisées de deux manières: (1) en les revêtant avec le SEBS-g-MA et le silane; (2) en enrobant les particules avec le silane seulement. Dans chaque cas, l'addition de TiO₂ augmente la résistance à la traction et le module d'élasticité, mais la résistance aux chocs a montré une variation non monotone. Les

particules de TiO_2 enrobées de SEBS-g-MA et de silane ont des propriétés mécaniques plus élevées grâce à une meilleure adhérence entre la matrice et les particules fournies par les groupes anhydride maléiques (MA) du SEBS-g-MA et une meilleure dispersion due au silane. La présence du SEBS-g-MA, même en très petite quantité, est efficace pour augmenter la résistance aux chocs en raison de sa nature élastomérique, par rapport à son absence. Le silane est efficace pour la dispersion des particules, mais insuffisant à l'adhérence de surface entre la matrice et les particules.

Dans d'autres travaux d'Altan et Col. [12], le PP et le polyéthylène haute densité (PEHD) ont été renforcés avec des particules de TiO_2 de taille nanométriques ayant subi des modifications de surface. La modification a été apportée par l'enrobage des poudres avec SEBS-GMA et le silane, respectivement. Selon les résultats de DSC des composites à matrice de polyéthylène haute densité PEHD, le TiO_2 se comporte comme agent de nucléation et le SEBS-g-MA favorise le degré de cristallisation tandis que ce dernier a diminué pour les composites à matrice PP en raison de l'effet gênant du TiO_2 . Les résultats de la microscopie électronique à balayage (MEB) ont montré que la présence de SEBS-g-MA et le silane augmente l'adhérence de surface et de la dispersion sans agglomération.

V-3.Effet du traitement thermique

L'effet des traitements thermiques sur les composites PP/ TiO_2 est un domaine très peu exploré, et de ce fait nous allons essayer de citer quelques travaux qui se rapprochent à cet axe.

V-3-1.Effet de la trempe

Serrano et Col. [7], ont étudié le comportement de films obtenus par moulage par compression à 175°C . L'analyse par diffraction des rayons x aux grands angles (WAXS) et analyse enthalpique différentielle (DSC) ont révélé qu'une grande quantité de cristaux α est atteinte dans les échantillons trempés dans l'eau, à une vitesse de refroidissement élevée ($100^\circ\text{C}/\text{min}$), tandis qu'une proportion plus élevée de polymorphe γ se trouve dans les échantillons laissés dans la presse à une vitesse de refroidissement relativement faible ($2^\circ\text{C}/\text{min}$).

Pluta et Col. [13], ont étudié les phénomènes de cristallisation sur du polypropylène selon deux voies : la première consiste à tremper les films de iPP directement à partir de la

presse dans un bain de cristallisation à différentes températures suivi d'une trempe rapide dans un bain à -100°C , la deuxième consiste à geler le PP à l'état fondu par une trempe rapide à -100°C suivie d'une cristallisation et d'une deuxième trempe.

- Un maximum exothermique étroit est obtenu sur le thermogramme de la DSC à $-10,5^{\circ}\text{C}$ (légèrement au-dessus de la T_g) trouvé pour l'échantillon obtenu par trempe rapide indique la la croissance rapide de la phase smectique.
- La phase smectique apparaît à la fois dans les échantillons cristallisés à partir de l'état fondu, et à partir de l'état figé à des températures supérieures à 90°C
- le grand taux de la phase smectique est observée aussi dans des échantillons cristallisés au-dessus de 90°C , mais uniquement dans les cas où le temps de cristallisation est suffisamment court et la cristallisation a été interrompue par un refroidissement rapide de l'échantillon.
- La forme monoclinique domine dans les échantillons cristallisés à partir de l'état fondu et à partir de l'état figé « frozen melt » à des températures supérieures à 90°C . Cette forme existe à la fois dans les structures sphérolitiques et non sphérolitiques.
- La forme hexagonale a été observée seulement dans les échantillons sphérolitiques cristallisés à partir de l'état fondu à des températures de 110 et 130°C .
- La cinétique de la nucléation et la croissance de la structure cristalline est différente pour la cristallisation à partir de l'état fondu et à partir de l'état gelé. La cristallisation à partir de l'état gelé est plus rapide à des températures élevées et ne conduit pas à des structures supermoléculaires. La mobilité des chaînes de polypropylène est trop faible à l'état solide.
- les sphérolites peuvent se développer au cours d'une cristallisation lente, car la diffusion des macromolécules est beaucoup plus facile dans des conditions de faibles viscosités.
- Les deux types de cristallisation (provenant de l'état fondu et de l'état gelé) à la même température conduisent à une disposition hélicoïdale de macromolécules, cependant, l'ordre au niveau cristallin devient meilleur pour la cristallisation à l'état fondu.

Les différentes structures trouvées dans les échantillons soumis à différents traitements thermiques sont censés avoir une influence sur les propriétés mécaniques.

Yang et Col. [14], ont fait subir à une membrane tubulaire microporeuse à base de polypropylène une trempe et ont noté que la cristallinité augmente avec la température de trempe, et que la structure cristalline de cette dernière était de forme smectique.

V-3-2.Effet du recuit

Selon Wu et Col. [15], le recuit induit l'amélioration de la structure cristalline de la matrice à des températures relativement basses ($<130^{\circ}\text{C}$) et la transition de la phase β à α à une température supérieure (150°C). Les valeurs des propriétés mécaniques montrent que le recuit est favorable au renforcement de la rigidité et la résistance à la rupture en même temps.

Koch et Col. [16] ont trouvé que le recuit des matériaux conduit à des transformations de la morphologie entraînant une augmentation de la microdureté. Jusqu'à une température de recuit de 70°C , la dureté augmente légèrement, un recuit à des températures plus élevées conduit à une augmentation beaucoup plus importante de la microdureté. Ceci est dû à une amélioration de la capacité des chaînes courtes à se réarranger dans des structures cristallines. La dureté des échantillons recuits ($T_a = 140^{\circ}\text{C}$) est contrôlée par le rapport entre la longueur des chaînes amorphes et les chaînes cristallines.

Han et Col. [17], qui ont étudié l'effet du recuit sur un composite à base de polypropylène isotactique chargé avec du carbonate de calcium (CaCO_3) et un agent de nucléation qui favorise l'apparition de la phase β (β -NA). Ils sont arrivés à trouver que les propriétés microstructurales et physiques des échantillons de iPP/ CaCO_3 / β -NA obtenus avant et après avoir été recuit à différentes températures (90 - 150°C) et différentes durées de recuit (3 - 12 h) ont été comparées. Le comportement de cristallisation de la matrice iPP est principalement déterminé par l'agent de nucléation plutôt que par la charge. La résistance à la rupture s'est avérée être très dépendante de la température de recuit (T_a) et de sa durée (t_a), à des valeurs basses de T_a ($<110^{\circ}\text{C}$), la résistance à la rupture augmente légèrement, à des valeurs de T_a modérées (120 - 140°C), bien que la température est avérée idéale pour la nucléation et la croissance de la phase β , l'augmentation du taux de celle-ci est relativement faible. En raison de la deuxième cristallisation qui est originaire de la région amorphe, le nombre de segments de chaîne dans cette région diminue, ce qui rend la structure plus libre et de lamelles plus susceptibles à glisser et / ou à s'allonger le long de la direction de l'impact. A de hautes valeurs de T_a ($> 140^{\circ}\text{C}$), bien que le nombre de segments de la chaîne dans cette région diminue. Outre, la majorité de la phase β est remplacée par la phase α en raison du processus recristallisation, et que les lamelles α plus stables avec une plus grande épaisseur sont observées. En conséquence, une grande détérioration de la résistance aux chocs est notée. D'autres travaux prouvent qu'un temps de recuit (t_a) plus long est bénéfique pour

l'amélioration de la résistance à la rupture. Après avoir été recuit, et en raison de la réorganisation de la structure cristalline et l'accroissement du taux de cristallinité, la rigidité augmente elle aussi.

D'un autre côté, des nanocomposites à base PP contenant différentes charges à base de carbone ont été préparés par malaxage à l'état fondu par Garzón et Col. [18]. L'effet du type de particules ajoutées à la matrice de polypropylène et le processus de recuit sur le comportement électrique de matériaux PP / TrGO (oxyde de graphène réduit thermiquement) ont été étudiés. L'effet du recuit sur les composites PP / CNT (nanotubes de carbone) et de PP / G(graphite) montre une augmentation significative de la conductivité électrique. Cependant, les nanocomposites PP / TrGO ne montrent pas de changement dans la conductivité électrique après avoir subi un recuit, possiblement à cause de la structure rugueuse « wrinkled structure » qui produit une augmentation considérable de la résistance à la réorientation au cours du recuit. En ajoutant une seconde structure de carbone (CNT) pour les composites PP / TrGO, une augmentation de la conductivité peut encore être observée.

Dudić et Col.[19], ont noté que le recuit de l'iPP au dessus de $T_a=335K$, conduit à l'apparition de la phase α caractérisée par une basse température de fusion. D'autres travaux ont démontré que les valeurs des températures de fusion ainsi que les valeurs d'enthalpies de cette phase ont tendance à saturer avec l'accroissement de la température de recuit. Ces températures de saturation sont, généralement, au dessus de la température de recuit de 10K, tandis que les enthalpies augmentent avec la température de recuit. Ces changements de propriétés sont étroitement liés à la présence d'une phase smectique.

Un recuit court (< 30 minutes) à une température de 370K favorise la croissance des cristaux de la phase α , tandis que plus hautes températures de recuit conduisent à des lamelles plus épaisses.

Références bibliographiques

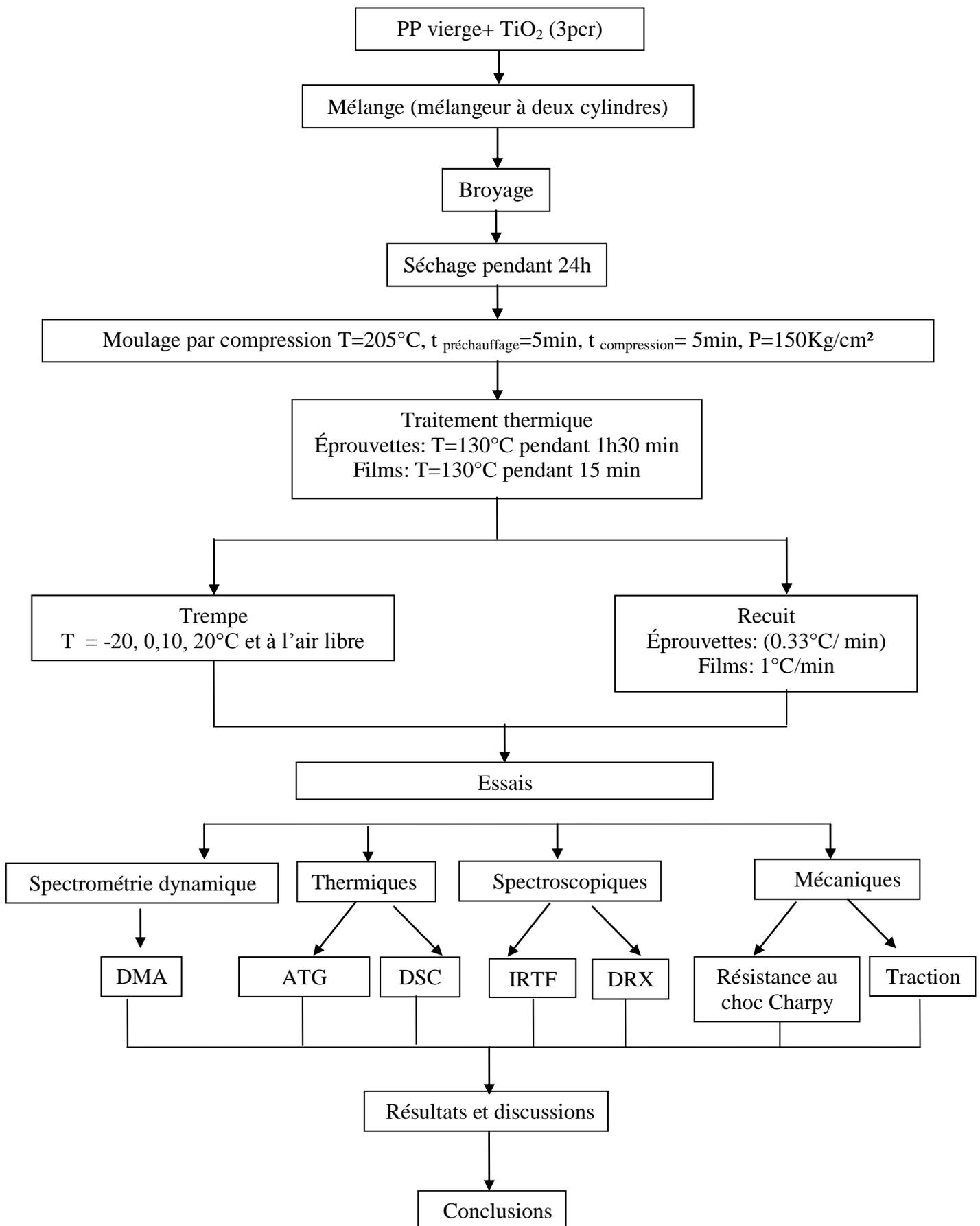
- [1] : S. K. Esthappan , S. K. Kuttappan , R. Joseph. « ***Thermal And Mechanical Properties Of Polypropylene/Titanium Dioxide Nanocomposite Fibers*** », Materials and Design, Vol.37, p 537–542,2012.
- [2] : Md. F. Mina , S. Seema , R. Matin, Md. J. Rahaman. « ***Improved Performance Of Isotactic Polypropylene/Titanium Dioxide Composites: Effect Of Processing Conditions And Filler Content*** », Polymer Degradation and Stability, Vol.94, p 183–188, 2009.
- [3] : A. H. Bhuiyan , M. F. Mina , S. Seema , M. M. Khan. « ***Structural, Elastic And Thermal Properties Of Titanium Dioxide Filled Isotactic Polypropylene*** », Journal of polymer research, Vol. 18, p 1073-1079, 2011.
- [4] : S. K. Esthappan , S. K. Kuttappan , R. Joseph. « ***Effect Of Titanium Dioxide On The Thermal Ageing Of Polypropylene*** », Polymer Degradation and Stability, Vol.97, p615–620, 2012.
- [5] : S. Wacharawichanant, S. Thongyai, T. Siripattanasak, T. Tipsri. « ***Effect Of Mixing Conditions And Particle Sizes Of Titanium Dioxide On Mechanical And Morphological Properties Of Polypropylene/Titanium Dioxide Composites*** »,Iranian Polymer Journal, Vol 18, p607-616, 2009.
- [6] : T. P. Selvin, J. Kuruvilla, T. Sabu. « ***Mechanical properties of titanium dioxide –filled polystyrene microcomposites*** », Materials Letters, Vol.58, p 281–289, 2004.
- [7] : C. Serrano, J. A. Ressoa, E. M. Vallés. « ***Interfacial agent effect on rheological response and crystallite characteristics in germicidal polypropylene/titanium dioxide nanocomposites*** », Polymer international, Vol.61, p 1655–1665, 2012.
- [8] : M. Altan, H. Yildirim, A. Uysal. « ***Tensile Properties Of Polypropylene/Metal Oxide Nano Composites*** », The Online Journal of Science and Technology, Vol.1, p 25-30, 2011.
- [9] : C. K. Huang, F. S. Cheng. « ***Study On Kneading And Molding Of PP /TiO₂ Nanocomposite*** », International Polymer Processing, Vol. 24, p15-25, 2009.

- [10] : D. Li, Y. You, R. Li , X Deng. « *Effects Of Nanometer-Tio2 Surface Modification And Concentration On The Mechanical Performances Ofpolypropylene/Polyamide Maleic Anhydride-Grafted Polypropylene Composite* », Journal of Reinforced Plastics and Composites, Vol.32, p 1807-1820, 2013.
- [11] : M. Altan , H. Yildirim. « *Mechanical and Antibacterial Properties of Injection Molded Polypropylene/TiO2 Nano-Composites: Effects of Surface Modification* », Journal of Materials Science & Technology, Vol.28, p 686–692, 2012.
- [12] : M. Altan, H. Yildirim. « *Mechanical and Morphological Properties of Polypropylene and High Density Polyethylene Matrix Composites Reinforced with Surface Modified Nano Sized TiO₂ Particles* », World Academy of Science;Engineering and Technology, Vol.4, p252-257, 2010.
- [13] : M. Pluta, M. Kryszewski. « *Influence Of Thermal Treatment On The Crystalline And Supermolecular Structure Of Isotactic Polypropylene* », Acta Polymerica, Vol.37, p 726–733, 1986.
- [14] : M. C. Yang, J. S. Preng. « *Effect Of Quenching Temperature On The Morphology And Separation Properties Of Polypropylene Microporus Tubular Membranes Via Thermally Induced Phase Separation* », Journal of polymer research, Vol.5, p 213-219, 1998
- [15] : H. Wu, X. Li, J. Chen. « *Reinforcement And Toughening Of Polypropylene/Organic Montmorillonite Nanocomposite Using B-Nucleating Agent And Annealing* », Composites: Part B, Vol.44, p 439–445, 2013.
- [16] : T. Koch , S. Seidler, E. Halwax . « *Microhardness Of Quenched And Annealed Isotactic Polypropylene* », Journal of Materials Science & Technology, Vol.42, p 5318-5326, 2007.
- [17] : L. Han , X. Li , Y. Li. « *Influence Of Annealing On Microstructure And Physical Properties Of Isotactic Polypropylene/Calcium Carbonate Composites With B-Phase Nucleating Agent* », Materials Science and Engineering A, Vol.527, p3176–3185, 2010.
- [18] : C. Garzón , H. Palza. « *Electrical Behavior Of Polypropylene Composites Melt Mixed With Carbon-Based Particles: Effect Of The Kind Of Particle And Annealing Process* », Composites Science and Technology, Vol.99, p 117–123, 2014.
- [19] : D.Dudić, D.Kostoski, V. Djoković. « *Formation And Behaviour Of Low-Temperature Melting Peak Of Quenched And Annealed Isotactic Polypropylene* », Polymer international, Vol.51, p 111-116, 2011.

Chapitre VI :
Partie expérimentale

Méthodologie expérimentale

VI-1-1. Organigramme de la partie expérimentale :



VI-1-2. Caractéristiques des matériaux utilisés.

VI-1-2-1. Matières premières

a. Le Polypropylène :

Le polypropylène utilisé dans cette étude est un polypropylène isotactique (iPP) de type Moplen HP456J sous forme de granulés, avec un IF = 3.4 g/10 min (230°C, 2.16 kg) de chez Basell

b. Le dioxyde de titane

Le pigment utilisé est le dioxyde de titane. Il est largement utilisé comme pigment minéral blanc dans les polymères. C'est un pigment de type rutile de chez Prolabo, ayant une densité de 4,17g/cm³, une masse molaire de 79,90 g/Mol, une pureté de 99,94% et une taille moyenne des particules inférieure à 50 µm.

VI-1-3. Préparation des échantillons

Les mélanges à base de PP/TiO₂ sont préparés par malaxage sur 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.
- Vitesse du cylindre arrière = 56tours/min.
- Rapport de friction = 1:1,2.
- Température de malaxage = 200°C.

On a préparé une formulation de iPP chargé de TiO₂ dont la teneur est de : 3 partie pour cent parties de la résine (p.c.r).

Les mélanges obtenus ont été broyés et séchés, puis moulés par compression à la température du plateau 205°C, dans les mêmes conditions suivante :

Les éprouvettes à vouloir tester ont été moulées par compression dans une presse hydraulique à plateaux de marque DAVENPORT et de capacité maximale 25 tonnes. Les éprouvettes ont été façonnées dans trois moules dont les épaisseurs suivants : 1, 2, et 3 mm et dans les mêmes conditions opératoires.

Les dimensions des éprouvettes sont conformes aux normes ASTM (**figure VI.1**).

Le PP pigmenté est ensuite moulé par compression, suivis par un refroidissement à l'air libre jusqu'à température ambiante.

La force de compression (150 Kg/cm^2) et le temps de maintien du moule sous pression (5 min) sont maintenus constants durant toute la phase de préparation des éprouvettes.

On a soumis pour chaque test quatre éprouvettes représentatives, prélevées à différents épaisseur du moule.

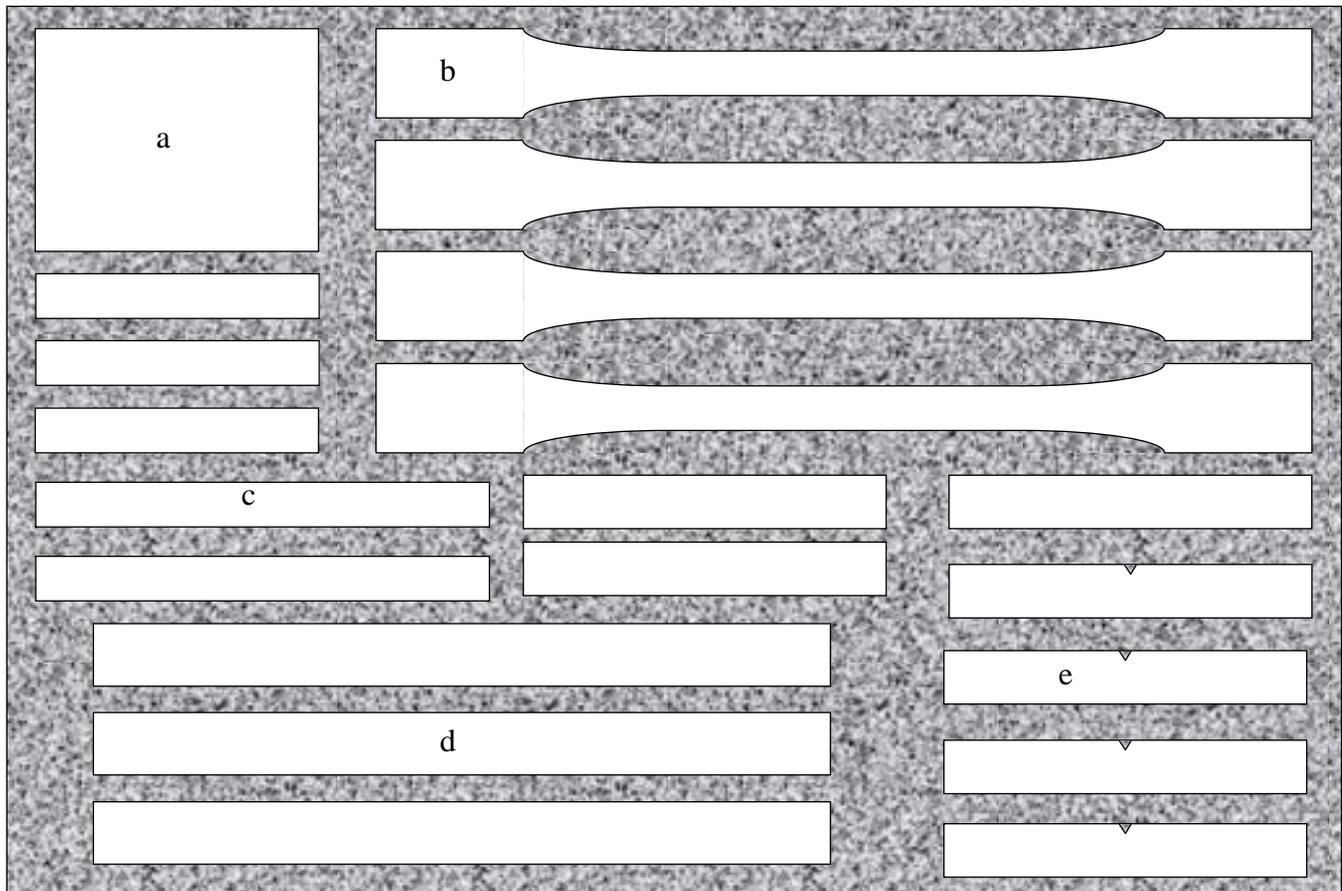


Figure. VI.1.1 : Dispositions des éprouvettes dans les différents moules (norme ASTM).

a: éprouvette pour le test de la dureté de dimensions ($50 \times 50 \times 0.6$ ou 1, 2, ou 3) mm^3 .

b: éprouvette pour le test de traction de dimensions ($163 \times 13 \times 0.6$ ou 1, 2, ou 3) mm^3 .

c: éprouvette pour le test de flexion de dimensions ($80 \times 10 \times 0.6$ ou 1, 2, ou 3) mm^3 .

d: éprouvette pour le test de T.F.C. de dimensions ($127 \times 13 \times 0.6$ ou 1, 2, ou 3) mm^3 .

e: éprouvette pour le test de choc Izod de dimensions ($63 \times 12,5 \times 0.6$ ou 1, 2, ou 3) mm^3

VI-1-4. Traitements thermiques des échantillons

VI-1-4-1. Mode opératoire de la trempe

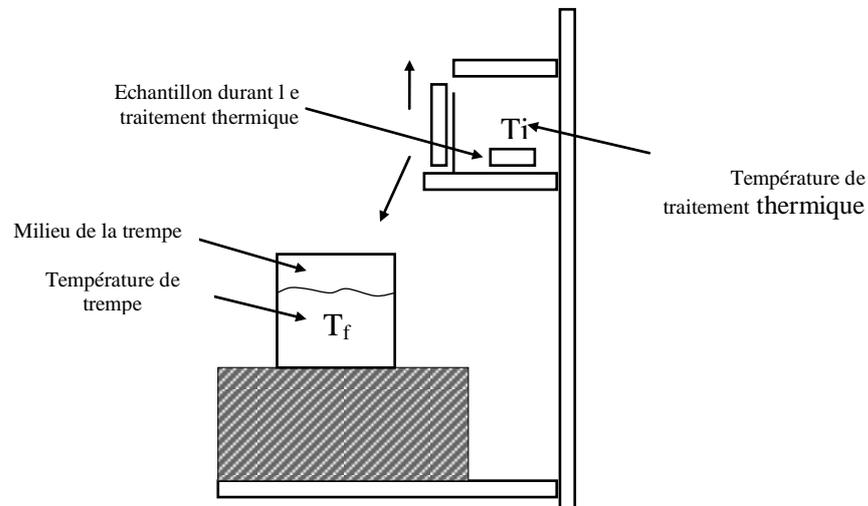


Figure. VI.1.2: Schéma de la trempe libre.

Les échantillons du PP chargé (PC+3 p.c.r de TiO_2) prétrempés à l'air libre, subissent un traitement thermique dans une étuve à $130^\circ C$ durant 1h30, pour permettre à toutes orientations moléculaires de se relaxer, puis trempés rapidement dans l'eau à $0, 10$ et $20^\circ C$ et dans de l'eau + glaciol de marque Fuchs (dilué à 40%) pour arriver à une température $-20^\circ C$.

Le temps de transfert des éprouvettes à partir de l'étuve jusqu'au bain d'eau doit être le minimum possible. Les éprouvettes vont séjourner dans le bain pendant 5 minutes.

VI-1-4-2. Le recuit

Les échantillons du PP chargé prétrempés à l'air libre ont été placés dans une étuve à $130^\circ C$ pendant 1h30, suivi par un refroidissement lent dans l'étuve jusqu'à température ambiante, et ce pour permettre à toute orientation moléculaire de se relaxer.

VI-1-5. Essais mécaniques

VI-1-5-1. Essai de choc Charpy

Les éprouvettes de choc ont été préparées selon la norme ASTM 256-73 de dimensions ($63 \times 12.5 \times 1 \text{ mm}^3$), ($63 \times 12.5 \times 2 \text{ mm}^3$) et ($63 \times 12.5 \times 3 \text{ mm}^3$), et avec une entaille moulée et usinée de profondeur 0,5mm et d'un angle de 45° . Ces éprouvettes sont soumises à l'essai Charpy à l'aide d'un appareil de type CEAST 6546/000 d'une énergie de 7.5joules.

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^2).

$$A_k = U/S \quad [J]/[m^2]$$

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

Où, L : est la largeur de l'échantillon.

a : est la profondeur de l'entaille.

e : est l'épaisseur de l'échantillon.

VI-1-5-2. Essai de traction

Les éprouvettes de traction, fabriquées selon la norme ASTM638-72, de dimensions $(163 \times 13 \times 1 \text{ mm}^3)$, $(163 \times 13 \times 2 \text{ mm}^3)$ et $(163 \times 13 \times 3 \text{ mm}^3)$, sont soumises à l'essai de traction à l'aide d'un appareil JINGMI WDT-W assisté par un ordinateur.

Après avoir fixé la longueur initiale à une valeur de 163mm, l'éprouvette est encastrée entre les deux mors dont l'un est fixé, et relié à un capteur de force de 2000N et l'autre mobile, relié à un système d'entraînement ayant une vitesse d'étirage de 25mm/min.

La courbe de traction présentée par la contrainte en fonction de la déformation $\sigma = f(\epsilon)$ est directement visualisée sur l'écran en même temps que l'essai.

Les paramètres E_r , σ_r , ϵ_r , sont respectivement le module de Young, la contrainte à la rupture, la déformation à la rupture. Ces paramètres sont donnés par l'ordinateur pour chaque éprouvette testée.

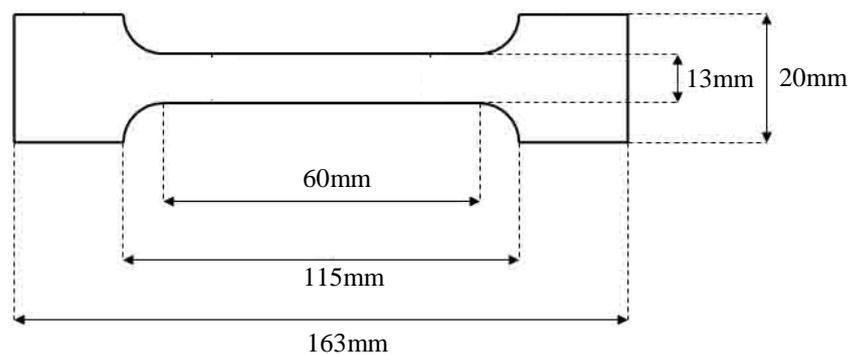


Figure VI.1.3 : Représentation d'une éprouvette de traction selon la norme ASTM

VI-1-6. Essais thermiques

VI-1-6-1. Analyse thermogravimétrie (ATG)

Les études thermiques des polymères ; et particulièrement la dégradation thermique est l'une des importantes propriétés qui relie le processus et les applications (elle peut donner les différents changements que possède un polymère à températures élevées). Il y a différentes

méthodes d'analyse peuvent être utilisées pour l'étude de la dégradation thermique des polymères, à savoir la thermogravimétrie (TG/DTG) qui est une méthode directe par mesure de perte de masse [1]. L'analyse thermogravimétrique (ATG) est basée sur la détermination de la perte de masse que subit un échantillon au cours de son chauffage. Ces pertes de masses sont enregistrées en fonction de la température dans un intervalle approprié [1]

Les températures de la dégradation des différents composites dues au changement de masse ont été contrôlées par l'analyse thermogravimétrie (ATG) sur un appareil (Perkin Elmer, modèle TGA7) associé à un logiciel de traitement de données (programme pyris). Des échantillons de 30mg environ ont été analysés sur un balayage de température allant de 20 à 600°C sous une atmosphère inerte afin d'éviter les réactions secondaires.

VI-1-6-2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) :

La calorimétrie différentielle à balayage permet de déterminer et de quantifier les phénomènes endo- ou exothermiques qui accompagnent un changement d'état physique tel qu'une évolution structurale ou une réaction chimique [1].

Le principe de fonctionnement du calorimètre consiste à mesurer le flux de chaleur nécessaire au maintien du matériau à la même température que celle d'un échantillon de référence [2]. L'enregistrement d'un signal proportionnel à la différence de flux de chaleur entre ces deux éléments permet alors de déterminer, dans le cas des polymères amorphes et semi cristallins ; la température de transition vitreuse (T_g), la température de fusion, la température de dégradation, ainsi que les variations de chaleur spécifique (ΔC_p) associées à ces changements [2, 3].

VI-1-7. Analyses spectroscopiques :

VI-1-7-1. Caractérisation par IRTF

La spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier (IRTF) est une méthode d'analyse qui permet de donner des informations sur la structure des macromolécules, l'identification des groupements contenus dans les molécules ainsi que la transformation qui se manifeste au niveau de la structure des chaînes. Le principe d'analyse est comme suit : lorsqu'une radiation infra rouge IR traverse un film de polymère, le spectre de la radiation émergente révèle des bandes d'absorptions dues à des vibrations et rotation particulière des groupements atomiques qui caractérisent la structure de l'échantillon. Dans cette étude, les analyses ont été réalisées sur un appareil de type Perkin Elmer (Spectrum 1000) couplée à un microordinateur.

VI-1-7-2. La diffraction des rayons X

La méthode de diffraction des rayons X est l'une des méthodes les plus intéressantes pour caractériser les structures cristallines et particulièrement les polymères semi cristallins. Elle permet de déterminer des paramètres aussi importants que la conformation cristalline de la chaîne, le taux de cristallinité ; et avoir une estimation sur la taille des particules ou des grains. Le diagramme de diffraction des rayons X obtenue pour les polymères semi cristallins caractérisé par la présence des pics correspondants à la phase amorphe du polymère et qui sont reliés à la phase cristalline de l'échantillon en superposant au harle amorphe.

Pour qu'un diagramme DR-X présente des raies suffisamment fines, le diamètre du bâtonnet doit être faible. Si les grains sont trop gros, les raies sont ponctuées ; s'ils sont trop petits, elles sont élargies par relâchement des conditions de diffraction. [4]

$$L = \frac{0,9\lambda}{\Delta(2\theta_0)\cos\theta_0}$$

L : dimension de l'objet diffractant

λ : longueur d'onde du rayonnement

θ_0 : angle du pic principal de diffraction

$\Delta(2\theta_0)$: largeur du pic à mi- hauteur

Nous avons effectué des observations d'interférences constructives des rayons X réfléchis par les différents plans (hkl) des structures cristallines à l'aide d'un diffractogramme de type : **BRUCKER D8 [Ni-filtered] Cu K α radiation.**

VI-1-9. Spectroscopie dynamiques

VI.1.9.1 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 déformations ; des déformations réversibles. Les tests ont été réalisés en cisaillement à l'aide d'un pendule de torsion.

Les échantillons de forme parallélépipédique (49 x 10 x 2 mm³) 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 -50°C et 125°C dans un four avec une vitesse de chauffe de $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, en utilisant un mélange d'azote liquide et d'air comprimé.

Une force normale de $2 \pm 1,75$ N a été appliquée avec une déformation de 0.1%. Les propriétés viscoélastiques comme le module de conservation G' , le module de perte G'' et le module de et le facteur de perte $\tan(\delta)$ ont été enregistrés en fonction de la température.

Références bibliographiques

- [1] : D. A. REECE. « *Development Of Conducting Polymers For Separations* », Thèse de Doctorat, Université de Wollongong - New South Wales, Australie, 2010.
- [2] : N. A. SANTOS, M. L. A. TAVARES, R. ROSENHAIM, F. C. SILVA, V. J. Jr. FERNANDES, I. M. G. SANTOS et A. G. SOUZA. « *Thermogravimetric And Calorimetric Evaluation Of Babassu Biodiesel Obtained By The Methanol Route* », Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2007, Vol. 87.
- [3] : S. CARAYON. « *Propriétés de fluorescence de nanocristaux de semiconducteurs II-VI* », Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble I, France, 2005.
- [4] : J. P. EBERHART, « *Analyse structurale et chimique des matériaux* », 1^{ère} Edition, Dunod, Paris, 1997.

Résultats et discussions

VI-2. Résultats et discussions

VI-2-1- Résultats :

VI-2-1-1- Essai de traction :

Les valeurs moyennes du module d'élasticité (E), de la contrainte à la rupture (σ_r) et de l'allongement à la rupture (ϵ_r), pour les échantillons PP/TiO₂ trempés à différentes températures et pour les différentes épaisseurs sont représentées dans le tableau A.1.

Les variations du module d'élasticité (E) en traction pour le mélange PP/TiO₂ en fonction de l'histoire thermique et de l'épaisseur sont représentées dans la figure VI.2.1 .

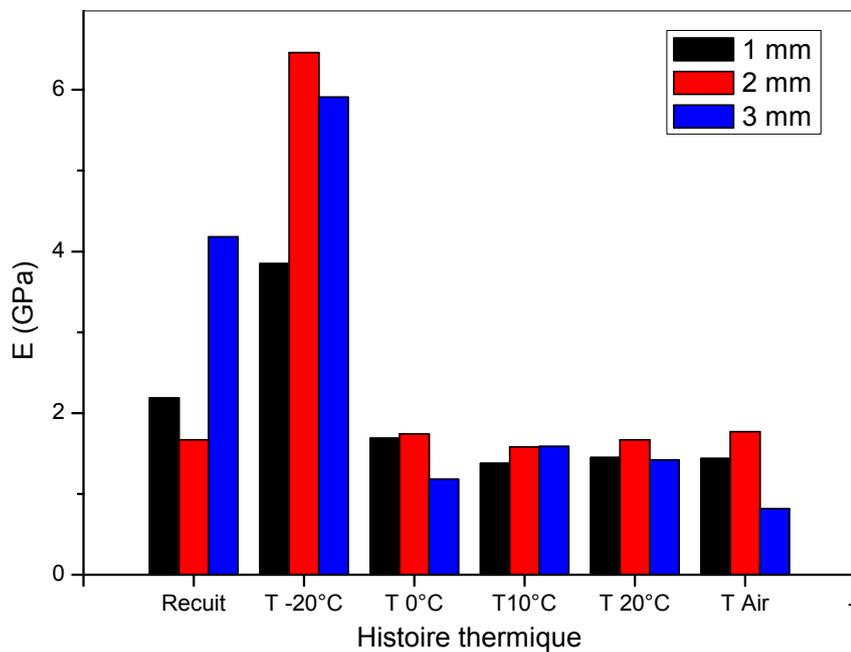


Figure VI. 2.1 : Variation du module d'élasticité pour le mélange PP/TiO₂ en fonction de l'histoire thermique et pour les différentes épaisseurs

Les variations de la contrainte à la rupture (σ_r) pour le mélange PP/TiO₂ fonction de l'histoire thermique et de l'épaisseur sont représentées dans la figure VI.2.2.

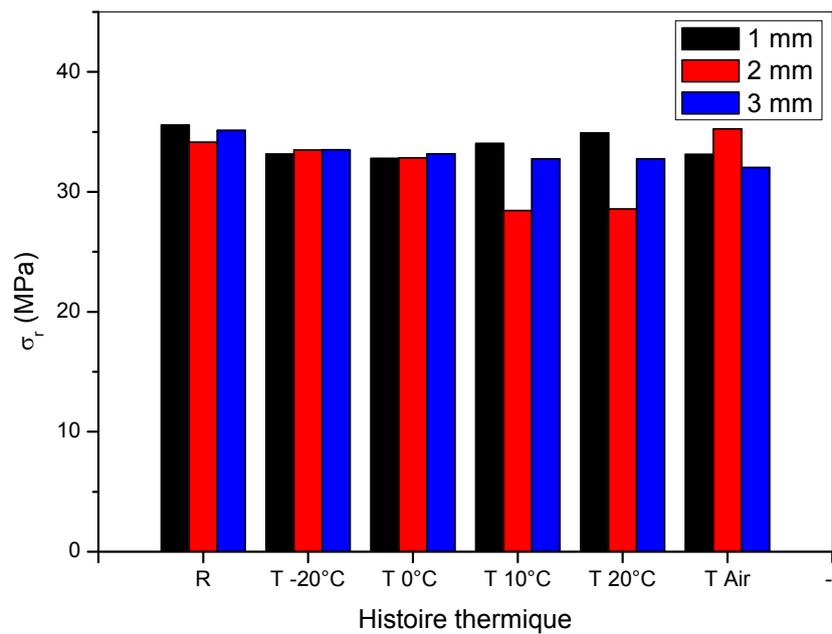


Figure VI.2.2 : Variation de la contrainte à la rupture pour le mélange PP/TiO₂ en fonction de l'histoire thermique et pour les différentes épaisseurs

Les variations de l'allongement à la rupture (ϵ_r) pour le mélange PP/TiO₂ fonction de l'histoire thermique et de l'épaisseur sont représentées respectivement dans la figure VI.2.3.

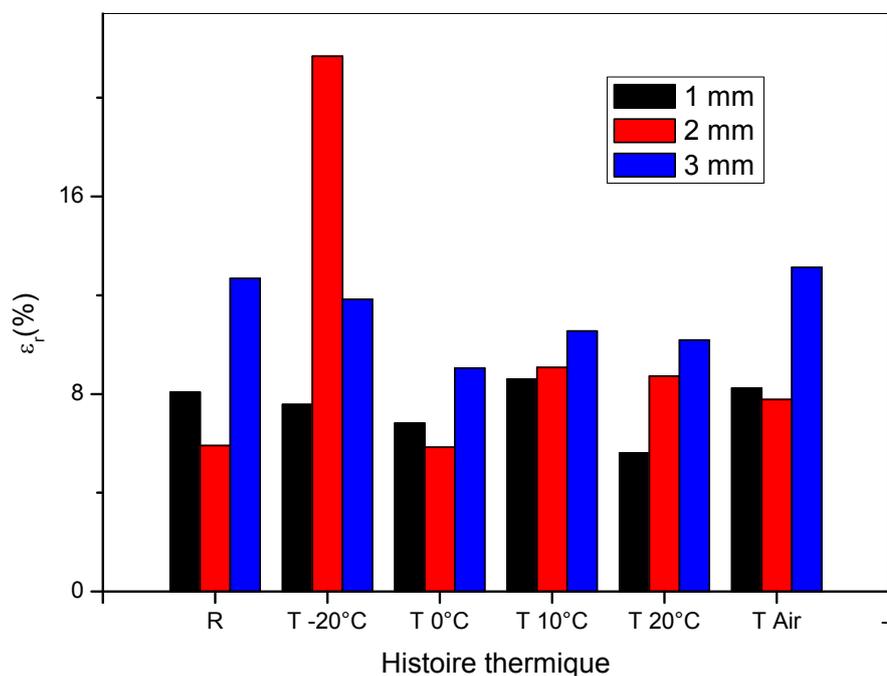


Figure VI.2.3 : Variation de l'allongement à la rupture pour le mélange PP/TiO₂ en fonction de l'histoire thermique et pour les différentes épaisseurs

VI-2-1-2 Test de choc :

Les résultats de la résistance au choc Charpy (a_k) pour les échantillons de PP/TiO₂ avec entailles trempés à différentes températures sont représentés dans le tableau A.2.

Les variations de la résistance au choc Charpy (a_k) pour le mélange PP/TiO₂ en fonction de l'histoire thermique et de l'épaisseur sont représentées respectivement dans la figure VI.2.4

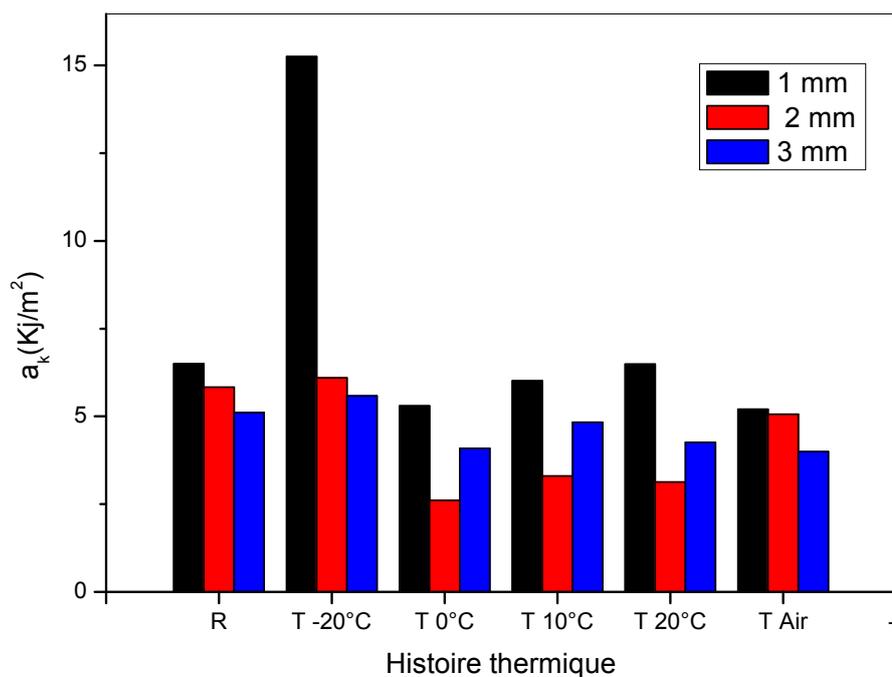


Figure VI.2.4 : Variation de la résistance au choc pour le mélange PP/TiO₂ en fonction de l'histoire thermique et pour les différentes épaisseurs

VI-2-1-3. Caractérisation par diffraction des rayons X

La comparaison des spectres DRX des films PP/TiO₂, trempés à différentes températures sont représentés respectivement dans les figures VI.2.5, VI.2.6, VI.2.7, VI.2.8

La comparaison entre le taux de cristallinité et de la taille des cristallites pour les films de PP/TiO₂, trempés à différentes températures sont représentés respectivement dans la figure VI.2.9.

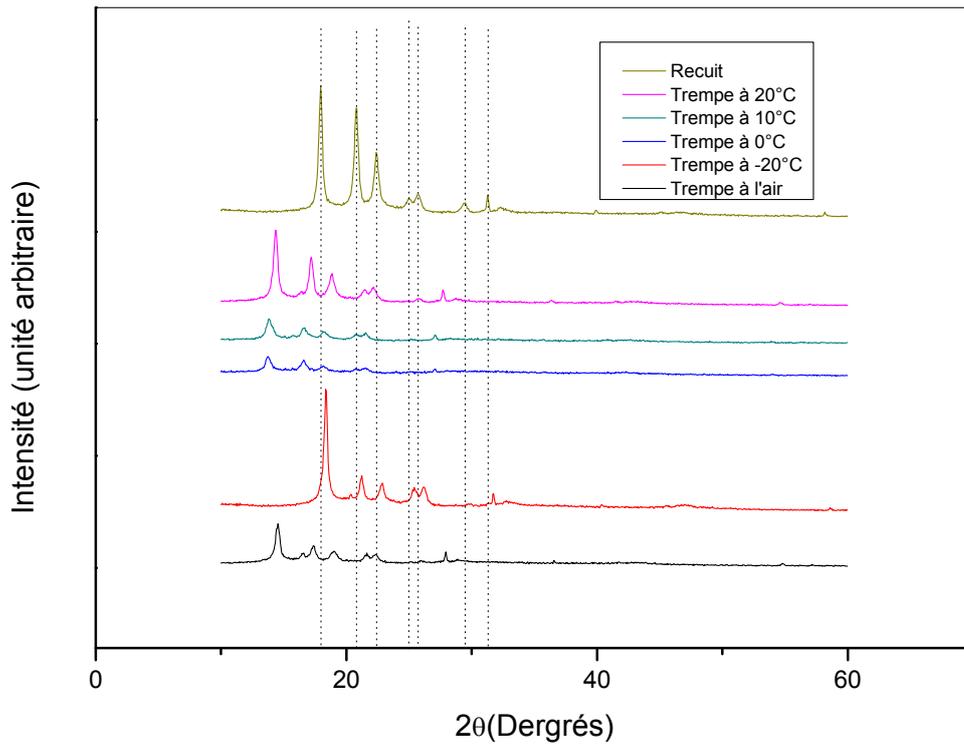


Figure VI.2.5 : Spectres DRX des films du mélange PP/TiO₂, recuit, et trempés dans l'air et à différentes températures

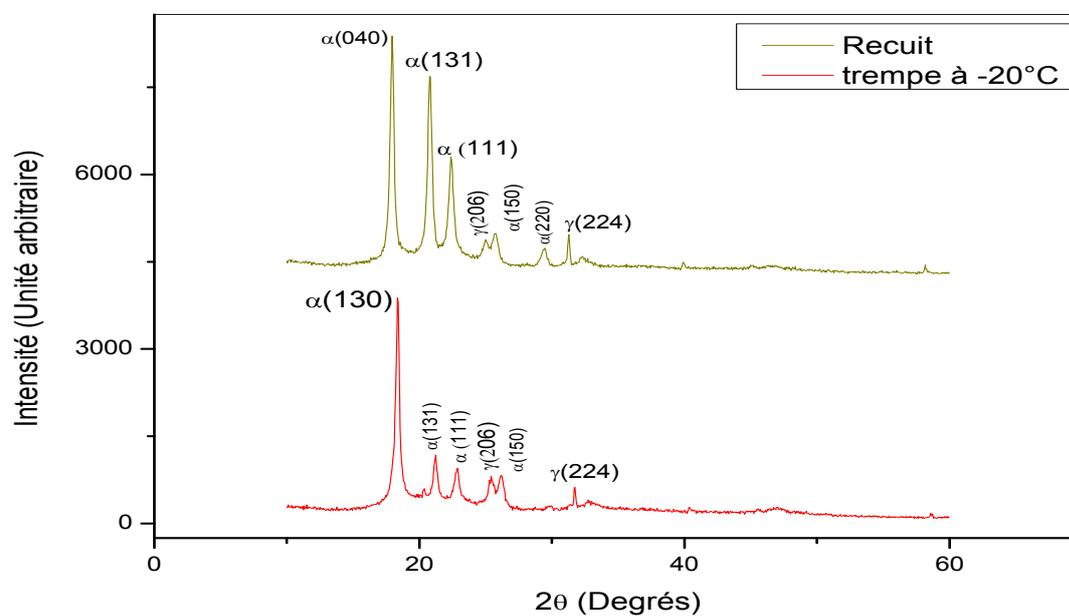


Figure VI.2.6 : Spectres DRX des films du mélange PP/TiO₂ recuits, et trempés à -20°C

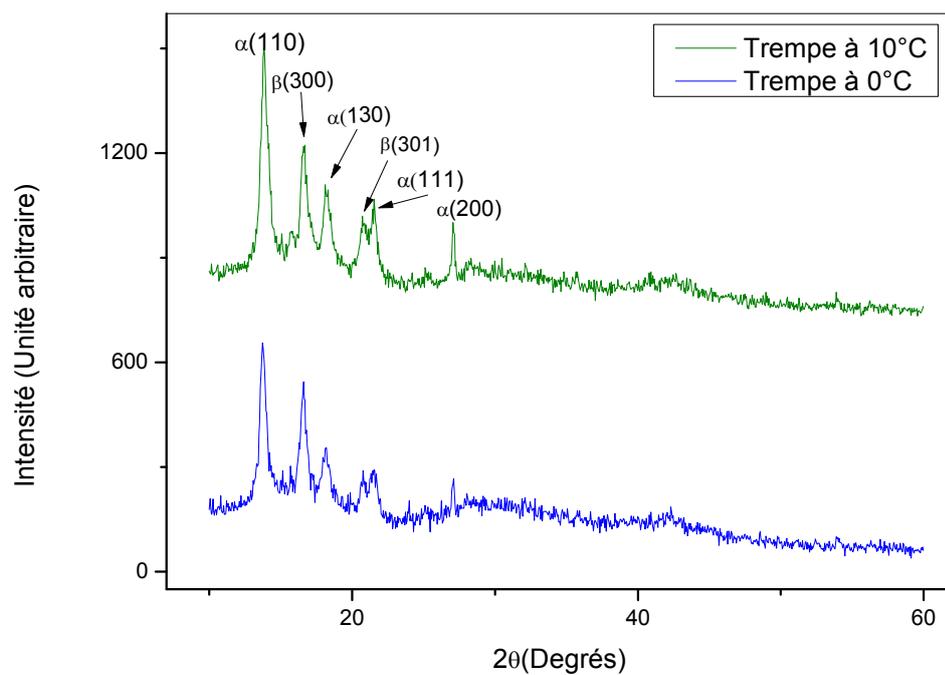


Figure VI.2.7 : Spectres DRX des films du mélange PP/TiO₂ trempés à 0 et à 10°C

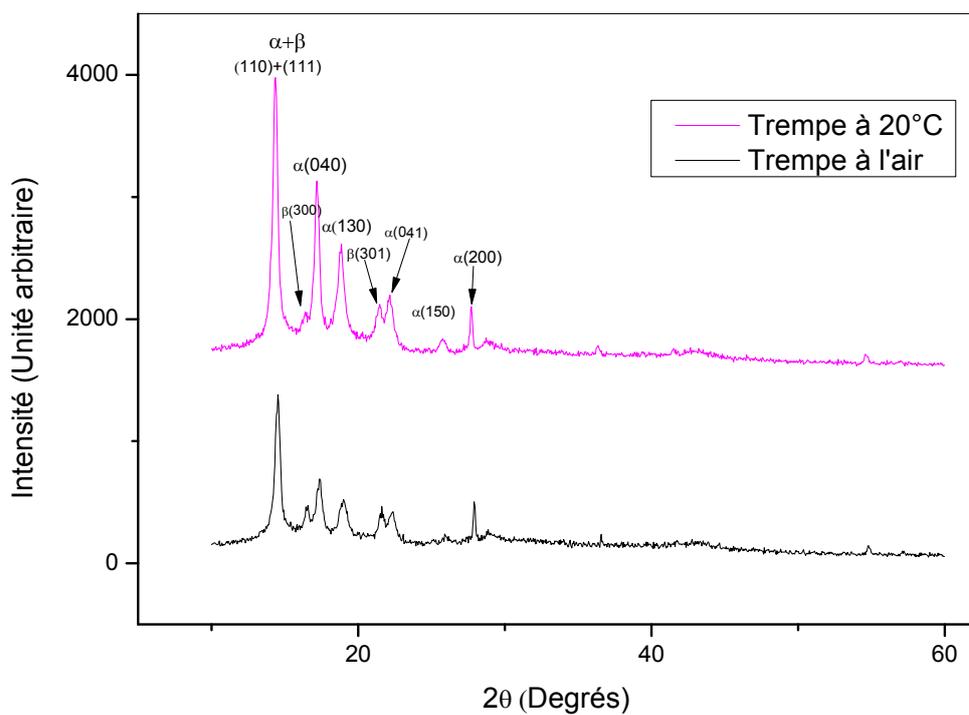


Figure VI.2.8 : Spectres DRX des films du mélange PP/TiO₂ trempés à l'air et à 20°C

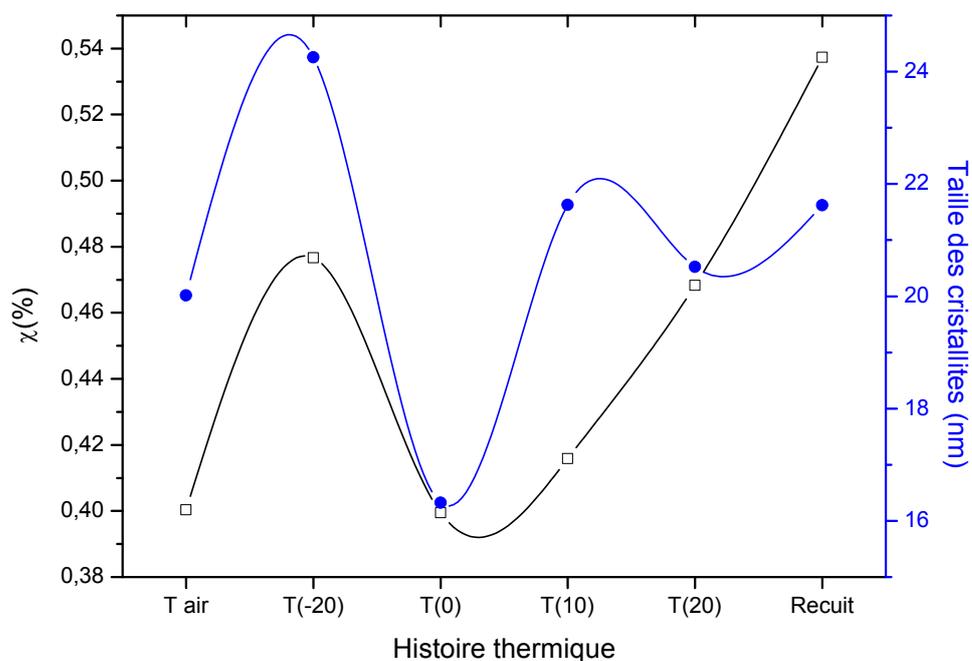


Figure VI.2.9 : Comparaison entre le taux de cristallinité et la taille des cristallites pour le composite PP/TiO₂, recuit, trempés dans l'air et à différentes températures

VI-2-1-4. Caractérisation Infrarouge :

La comparaison des spectres FTIR (Absorbance en fonction du nombre d'ondes) des films PP/TiO₂, trempés à différentes températures sont représentés respectivement dans les figures VI.2.10, VI.2.11 ainsi que celui du PP vierge dans la figure VI.2.12.

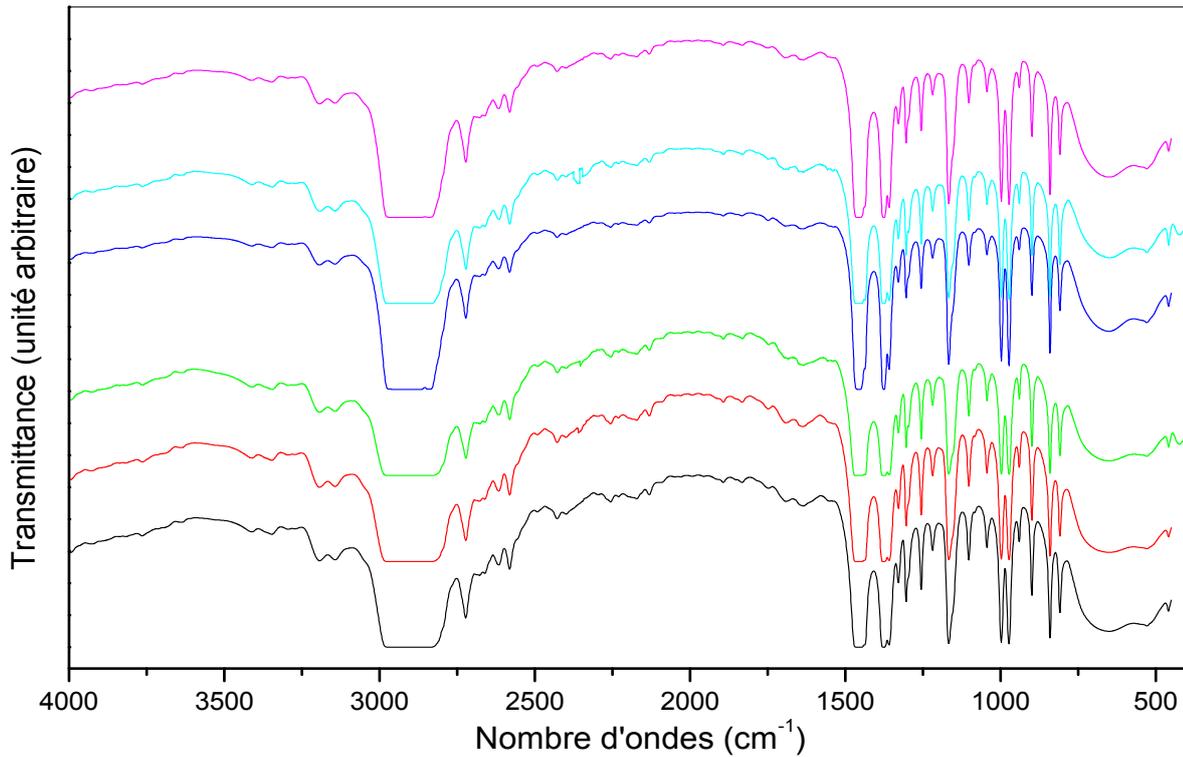


Figure VI.2.10 : Spectre IR des films du mélange PP/TiO₂, recuits, et dans l'air et à différentes températures

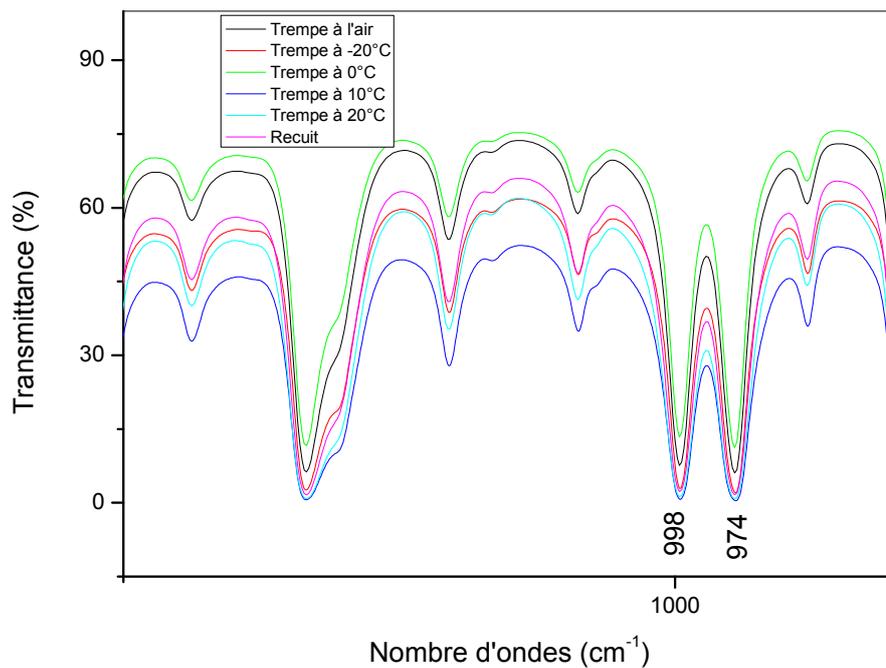


Figure VI.2.11: Spectre IR des films du mélange PP/TiO₂, recuits, trempés à l'air et à différentes températures

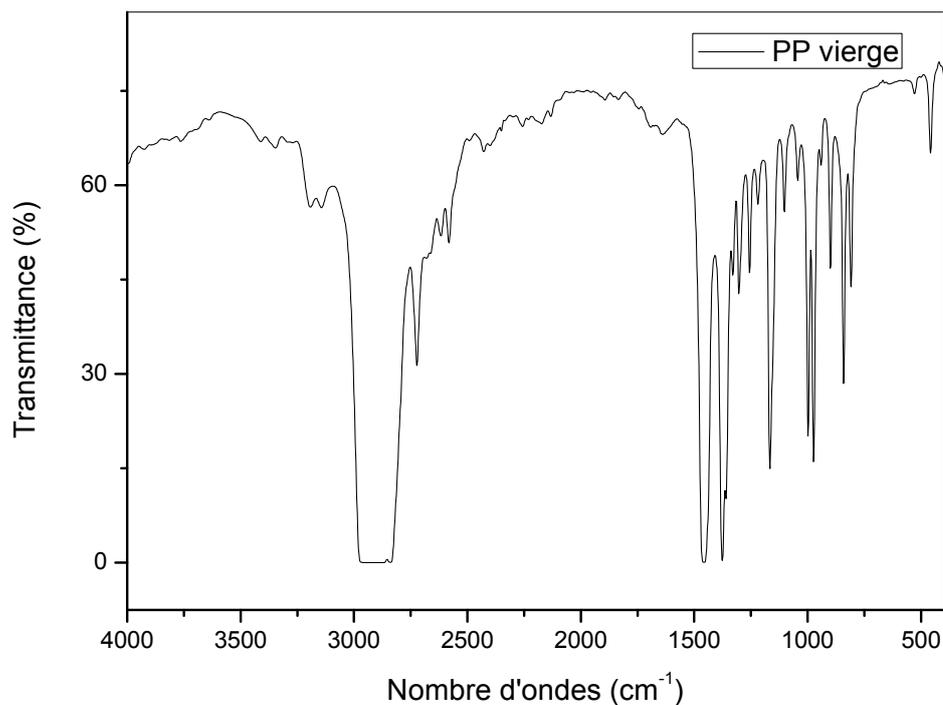


Figure VI.2.12: Spectre IR pour le PP vierge

VI-2-1-12. Analyses thermogravimétriques (ATG, DTG) :

Les courbes de l'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse thermogravimétrique dérivée (DTG) pour les échantillons de PP/TiO₂, trempés à différentes températures sont représentés respectivement dans la figure (VI.2.13, VI.2.14).

Les valeurs de la température initiale, maximale et finale de dégradation du composite PP/TiO₂ obtenues par DTG, sont représentées dans le tableau VI.2.2.

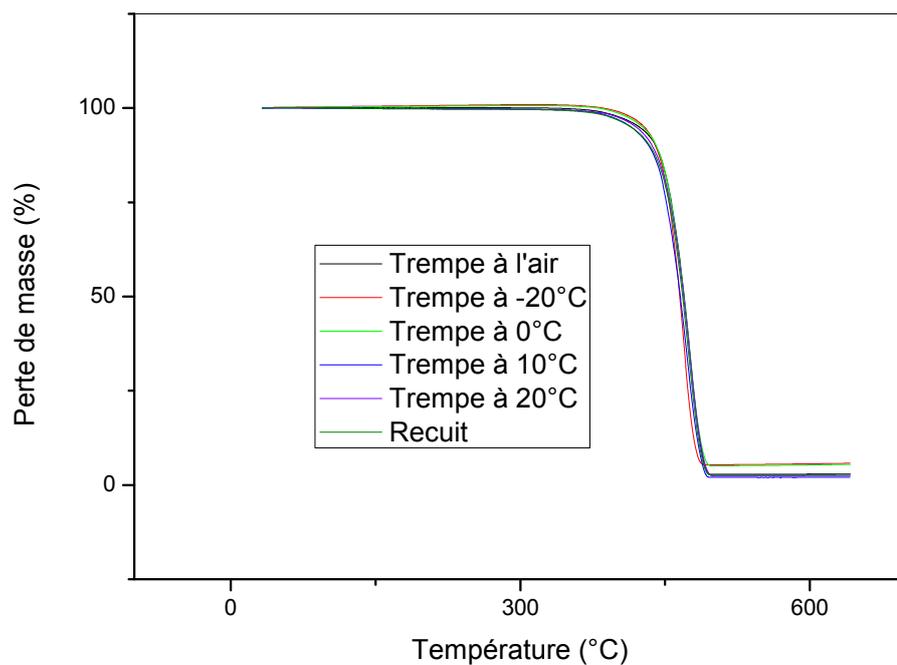


Figure VI.2.13 : Courbe ATG du mélange PP/TiO₂, recuit, trempés dans l'air et à différentes températures

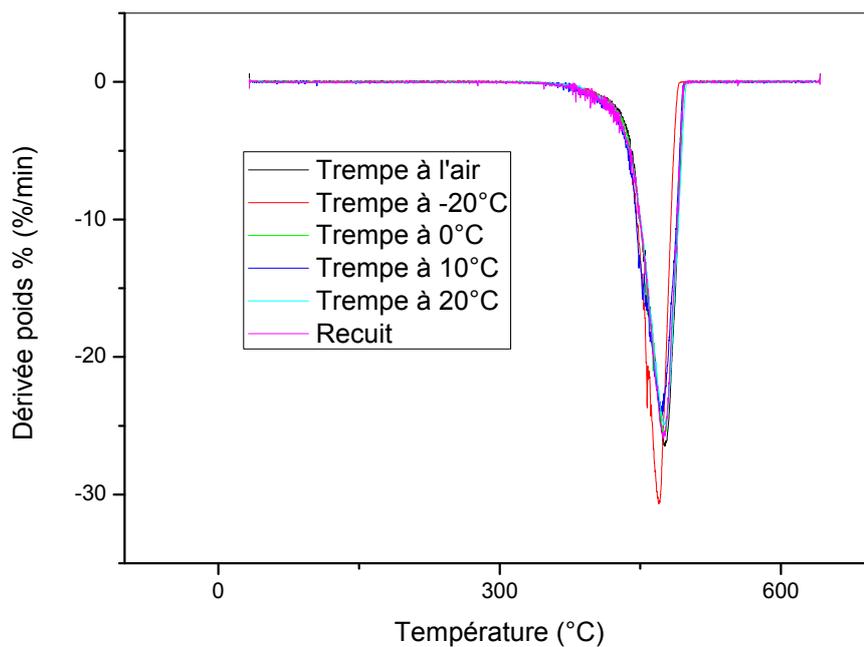


Figure VI.2.14 : Courbe DTG du mélange PP/TiO₂, recuit, et trempé dans l'air et à différentes températures

VI-2-1-6. Analyse enthalpique différentielle (DSC) :

Les différents thermogrammes du PP/TiO₂ trempé à différentes températures sont représentés dans la figure VI.2.15.

Les valeurs de la température de fusion et ΔH des échantillons recuits, trempés à l'air et à différentes températures du composite PP/TiO₂ sont respectivement représentées dans le tableau A4.

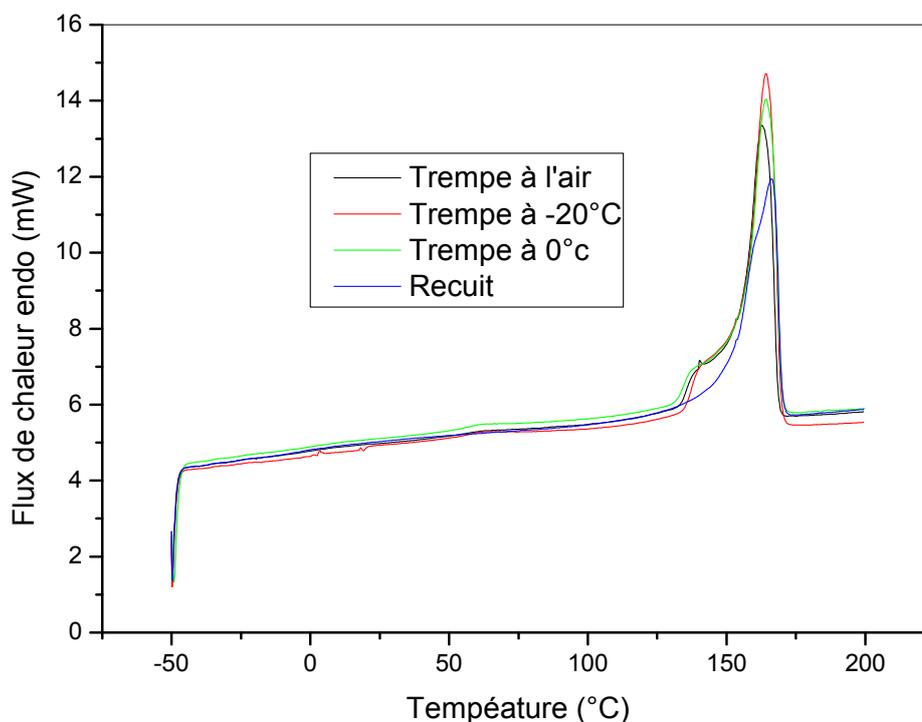


Figure VI.2.15 : Thermogramme DSC du mélange PP/TiO₂ trempé à différentes températures

VI-2-1-7. Analyse mécanique dynamique (DMA) :

Les variations du module de conservation G' , du module de perte G'' , et de $\text{Tan}\delta$ obtenues à partir de l'analyse mécanique dynamique sont représentée respectivement dans les figures (VI.2.16, VI.2.17, VI.2.18)

La variation de la température de transition vitreuse T_g , est représentée dans la figure VI.2.19.

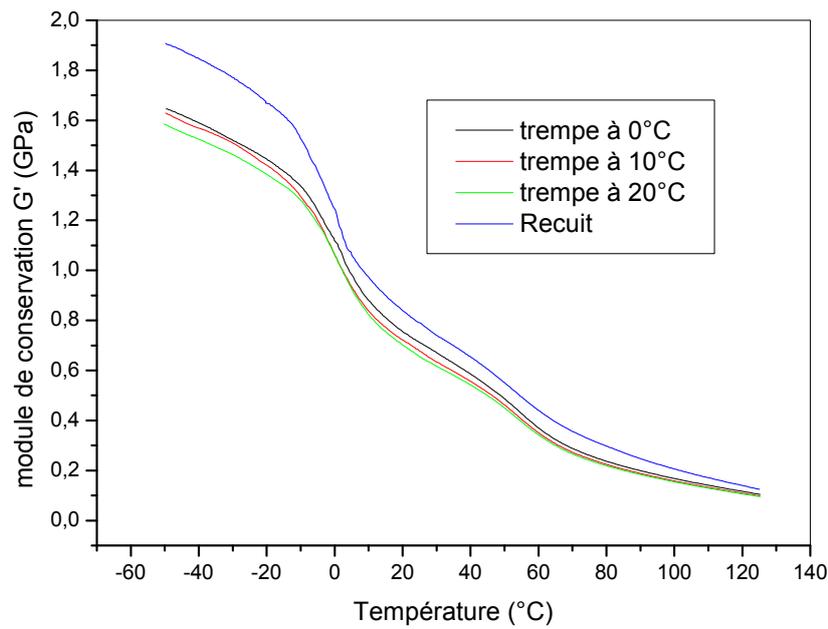


Figure V.2.16 : Variation du module de conservation pour le mélange PP/TiO₂ en fonction de la température

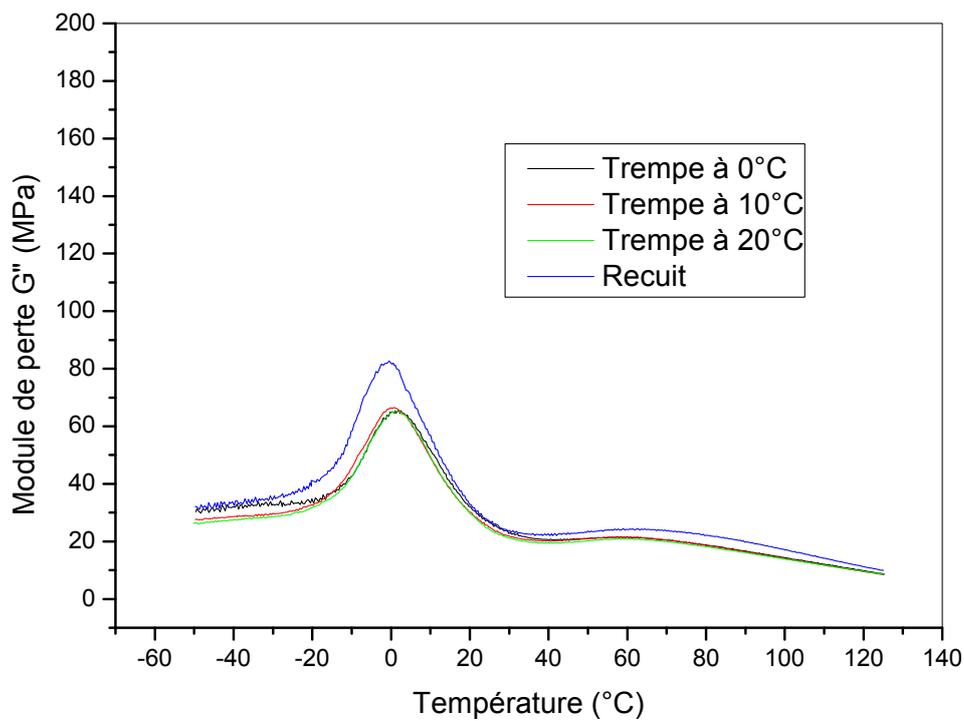


Figure VI.2.17 : Variation du module de perte pour le mélange PP/TiO₂ en fonction de la température

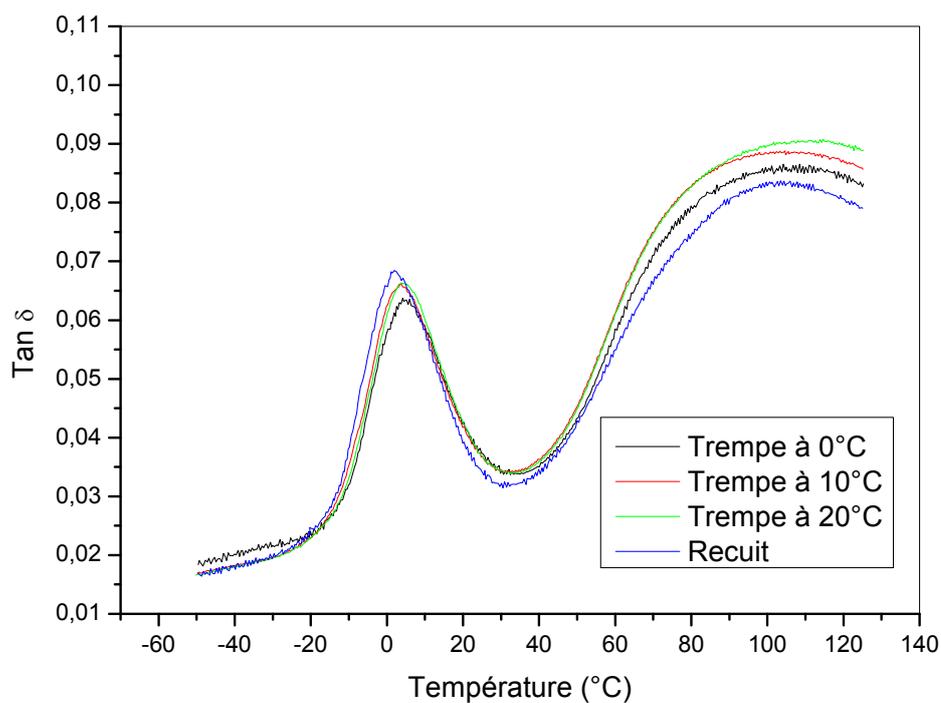


Figure VI.2.18 : Variation de $\tan \delta$ pour le mélange PP/TiO₂ en fonction de la température pour les échantillons de 2mm d'épaisseur.

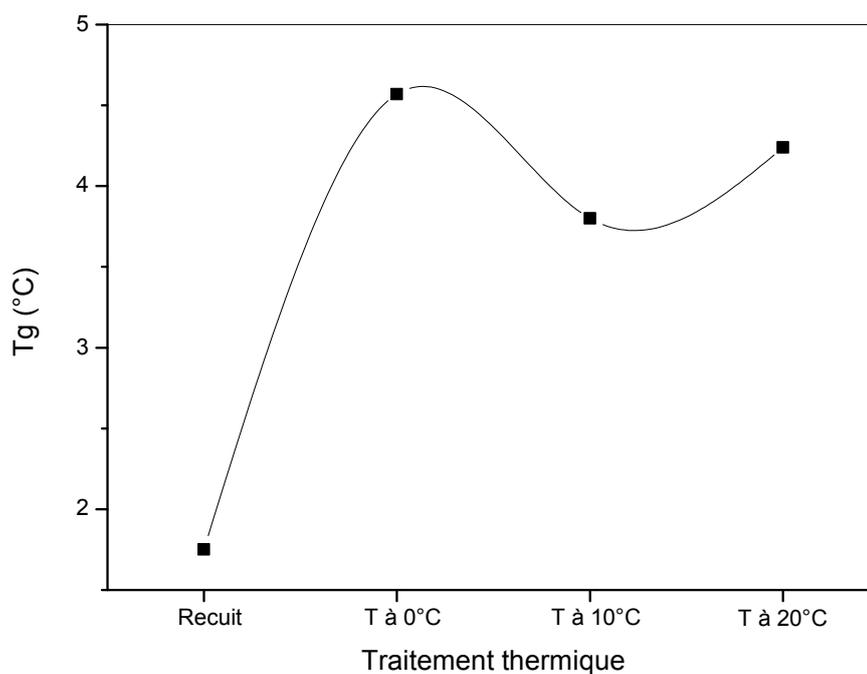


Figure VI.2.19 : Variation de la température de transition vitreuse T_g pour le mélange PP/TiO₂ en fonction de la température de trempage pour les échantillons de 2mm d'épaisseur

VI-2-2. Discussions

VI-2-2-1. Trempe et mécanisme de formation des contraintes résiduelles

La technique du traitement thermique utilisée dans cette étude consiste à exposer le polymère prétrempé dans l'air à au moins une heure et trente minutes d'activité thermique au dessus de sa température de transition vitreuse T_g , suivi par un processus de refroidissement rapide dans l'eau ou l'air. Ainsi, le séjour dans l'étuve a permis d'effacer plus ou moins l'histoire thermique rendue compte lors du moulage par compression et par conséquent permet à toute orientation moléculaire de se relaxer. Alors que le procédé de trempe dans l'eau à une température bien déterminée instaure une nouvelle histoire thermique et induit une nouvelle distribution des contraintes résiduelles à travers l'épaisseur du matériau.

En plus, lors du refroidissement du matériau, les propriétés de celui-ci dépendent uniquement de la température et de la vitesse de refroidissement par induction de champ de contraintes dites contraintes résiduelles.

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

Durant le temps 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. 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, 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 de sous compression équilibrées par les couches centrales sous tension [1].

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.

Au temps t_2 , la deuxième couche commence à se solidifier. 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. 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 [1].

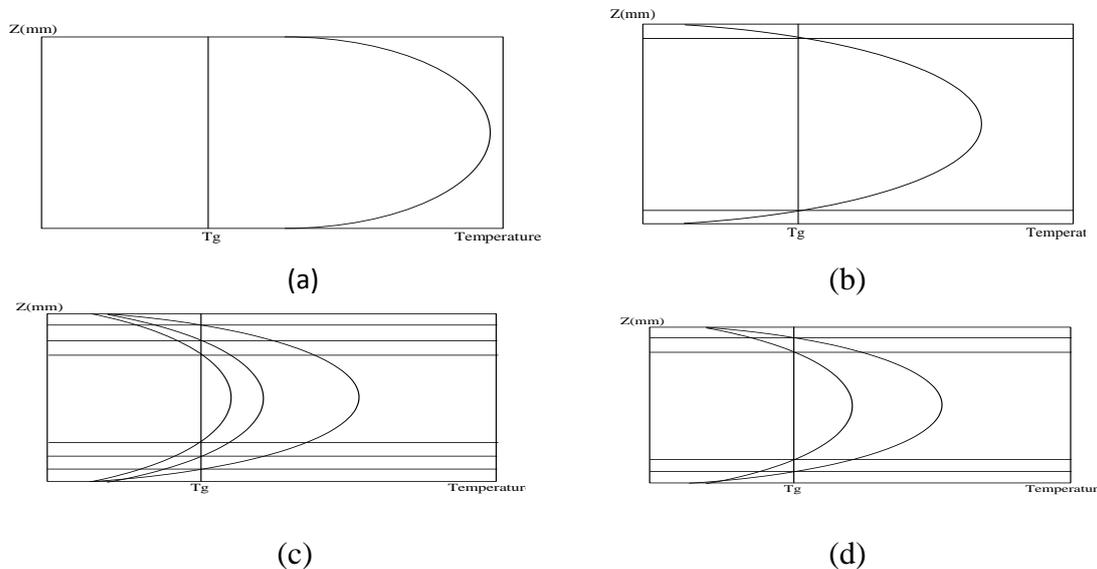


Figure. VI.2.20 : Profil de température à travers l'épaisseur d'un matériau (a) Au temps t_0 , (b) Au temps t_1 , (c) Au temps t_2 , (d) Au temps t_3 .

Etudier l'effet des traitements thermiques sur des composite se révèle être compliqué dû au fait que ce dernier soit influencé directement par le structure de la matrice et les propriétés de la charge utilisée.

La structure des polymères semi-cristallins rend le processus de formation des contraintes thermiques plus compliqué et dépend dans une large mesure de la cristallisation qui est

influencée par le traitement thermique. Plus la cristallisation est complexe plus difficile sera l'interprétation des résultats.

La corrélation entre les propriétés mécaniques physiques, thermiques et morphologiques des polymères semi-cristallins et l'effet de contraintes résiduelles thermiques engendrées lors d'un traitement thermique (Trempe et recuit) est un phénomène assez méconnu.

La précision de nos mesures (chaque point représente la moyenne de cinq résultats) ne permet malheureusement pas de dresser une relation univoque entre les contraintes résiduelles et les propriétés du composite étudié.

VI-2-2-2. Effet du traitement thermique sur les propriétés mécaniques :

VI-2-2-2-1. Essai de traction :

1-Module d'élasticité :

La figure VI.2.1 représente la variation du module d'élasticité pour le mélange PP/TiO₂ en fonction de l'histoire thermique et pour les différentes épaisseurs.

Pendant le recuit, les contraintes résiduelles thermiques sont plus ou moins éliminées donc c'est probablement les contraintes d'origines structurales qui dominant, d'où les valeurs du module d'élasticité et les contraintes à la rupture sont élevées par rapport aux valeurs des échantillons trempés à partir de 0°C et à l'air libre voir tableau A1.

A partir de la température de -20°C qui manifeste les valeurs maximales du module d'élasticité et cela pour les trois épaisseurs, une baisse significative des valeurs du module d'élasticité est notée, et ce, à partir de 0°C et qui varie légèrement en fonction de la température de trempe sous forme de palier.

Dans la figure VI.2.1, on remarque que la variation du module passe par des maximums à la température de trempe de -20°C et ceci pour les trois épaisseurs.

2-Contrainte maximale à la rupture

La figure VI.2.2 représente la variation de la contrainte à la rupture pour le mélange PP/TiO₂ en fonction de l'histoire thermique et pour les différentes épaisseurs.

D'après ces valeurs, on peut noter qu'elles atteignent un maximum pour les échantillons recuits et ceci pour les trois épaisseurs étudiées ($\sigma_{1mm}^R = 35,57\text{MPa}$, $\sigma_{2mm}^R = 34,13\text{MPa}$ $\sigma_{3mm}^R = 35,12\text{MPa}$) et qu'elle est presque stable pour les autres traitements pour une

épaisseur de 3mm ($\sigma_{3mm}^{-20} = 33,51\text{MPa}$, $\sigma_{3mm}^0 = 33,17\text{MPa}$, $\sigma_{3mm}^{10} = 32,75\text{MPa}$, $\sigma_{3mm}^{20} = 32,76\text{MPa}$, $\sigma_{3mm}^{air} = 32,03\text{MPa}$) et une valeur minimale est enregistrée pour les échantillons ayant une épaisseur de 2mm trempés à 10°C ($\sigma_{2mm}^{10} = 28,43\text{MPa}$). Cette amélioration peut être expliquée par le fait que les chaînes sont allongées et la rigidité est importante. Puisque le module est proportionnel à la dérivée seconde de l'énergie d'interaction, celui-ci est d'autant plus élevé que la cohésion est proche de son optimum. [2, 3]

3-Allongement à la rupture :

La figure VI.2.3 représente la variation de l'allongement à la rupture pour le mélange PP/TiO₂ en fonction de l'histoire thermique et pour les différentes épaisseurs.

Une fois encore, les valeurs de la déformation à la rupture obtenues à une température de trempe de -20°C montrent que le matériau est plus ductile, contrairement aux échantillons trempés à 0°C qui sont les plus rigides pour les trois épaisseurs ($\varepsilon_{1mm}^0 = 6,82\%$, $\varepsilon_{2mm}^0 = 5,84\%$, $\varepsilon_{3mm}^0 = 9,05\%$), ceci signifie que la rigidité augmente et elle est fonction du gradient de température de refroidissement. En effet, durant le recuit, les contraintes résiduelles sont éliminées et le matériau devient fragile, ceci se traduit par l'augmentation du module d'élasticité qui induit une diminution de la valeur de l'allongement à la rupture. ($\varepsilon_{1mm}^R = 8,07\%$, $\varepsilon_{2mm}^R = 5,91\%$, $\varepsilon_{3mm}^R = 12,69\%$).

Le comportement des échantillons trempés à -20°C , peut être expliqué par le fait que la structure interne du matériau change en fonction du temps d'étirage [4]. Ce changement de structure est confirmé par les travaux de Bao et Col. [5]. Ces travaux nous ont permis de dresser un modèle théorique qui reste à démontrer, et qui explique les valeurs élevées du module d'élasticité ainsi que de l'allongement à la rupture (voir figure VI.2.21).

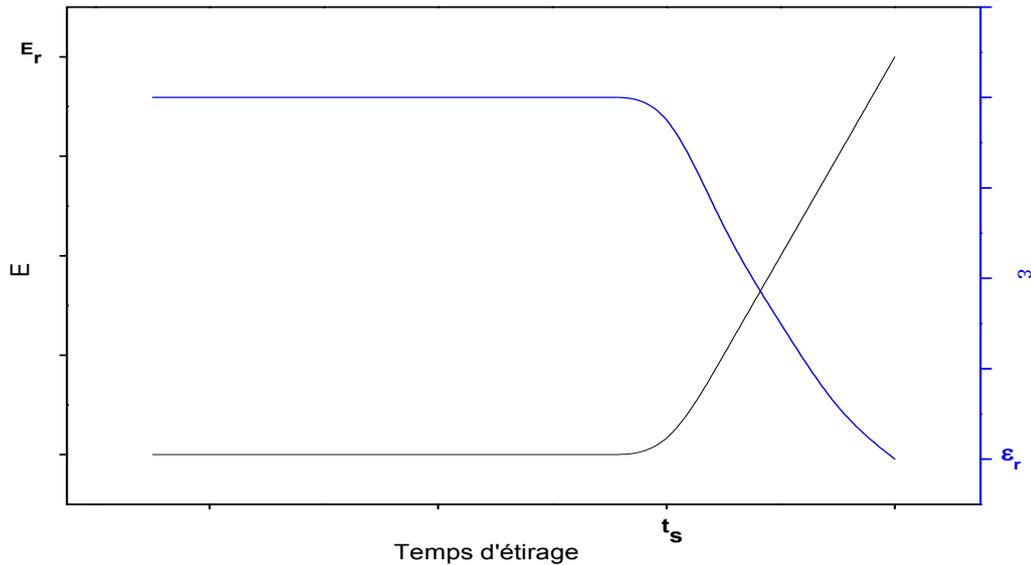


Figure VI.2.21 : Evolution du module d'élasticité et de l'allongement à la rupture en fonction du temps d'étirage

Deux domaines sont démarqué par le temps « t_s », ce qui conduit à une déformation en deux temps :

Avant t_s : les cristaux de grande taille (voir tableau A3) sont désordonnés [6], conduisant ainsi au glissement des segments de chaînes non cristallisées les unes sur les autres, et de ce fait, une plus grande valeur de l'allongement à la rupture accompagné d'une faible valeur du module d'élasticité.

Après t_s : après que les chaînes ont glissées, elles entraînent les cristaux avec elles, générant ainsi un ordre parmi la phase cristalline (smectique), le matériau devient alors plus rigide, ce qui cause une chute de la valeur l'allongement à la rupture et une hausse de la valeur du module d'élasticité juste avant la rupture.

De ce fait, les valeurs notées sont : ϵ_{\max} obtenu avant t_s et E_{\max} obtenu après t_s

VI-2-2-2.Effet de la température de trempe sur la résistance au choc Charpy:

Généralement la résistance au choc des polymères semi-cristallins dépend de la phase cristalline qui se développe lors du traitement thermique.

Les résultats présentés dans cette étude montrent que des améliorations importantes, de la résistance au choc Charpy, peuvent être obtenues dans le mélange PP/TiO₂ lorsque la température de trempe est basse.

A partir de la figure VI.2.4, nous pouvons constater qu'aux basses températures de trempe (-20°C), les valeurs de la résistance au choc Charpy sont plus importantes, et avec l'accroissement de la température de trempe, la résistance au choc diminue pour les trois épaisseurs.

A titre d'exemple dans le cas des échantillons d'épaisseur 1 mm, la valeur de la résistance au choc Charpy représente 15,24 KJ/m² à la température de trempe (-20°C), tandis que cette valeur représente 2.61 KJ/m² à la température de trempe 0°C. Ce qui représente un accroissement d'environ 3 fois la valeur de la résistance au choc par rapport à l'échantillon recuit. La plus grande valeur de la résistance au choc Charpy, est obtenue à la même température de trempe (-20°C) et ceci pour les différentes épaisseurs (Fig.VI.2.4). Logiquement, la valeur de la résistance au choc augmente avec la diminution de la cristallinité, or que pour celle des échantillons trempés à -20°C, elle est la plus importante. Cela peut être expliqué par la présence de désordre (phase amorphe) entre les sphérolites de la phase smectique obtenue par la trempe rapide, permettant la dissipation de l'onde de choc parmi le volume libre contenu dans cette interphase.

Les travaux de Lotz et Col.[7], ont permis de mettre en évidence la structure de la phase smectique par microscopie optique, qui révèle la présence d'espaces (structure amorphe) entre les grandes sphérolites de la phase smectique qui se manifeste sous forme d'annaux ayant une biréfringence négative.

VI-2-2-3.Effet du traitement thermique sur la morphologie interne :

1-Diffraction des rayons X :

La figure VI.2.5 montre clairement un changement de la forme des cristaux du fait que les pics pour chaque courbe changent d'emplacement par rapport à la courbe obtenue à partir des échantillons recuits d'une manière flagrante comme le cas pour les échantillons trempés à l'air, 0,10, et 20°C, ou subtile ce qui est le cas pour les échantillons trempés à -20°C. On a vu que lorsque des contraintes déforment la maille, cela produit un décalage du pic. On note que La position en 2θ d'un pic est imposée par la structure cristallographique. La surface nette du pic

est imposée par la proportion de phase dans l'échantillon, l'absorption des rayons X par l'échantillon, et l'orientation des cristallites.

D'après le diffractogramme de diffraction des Rayons X du PP/TiO₂ (figure VI.2.6) représenté par les plans (hkl) de la partie cristalline, il ressort que la plus part des plans observés correspondent à la phase α monoclinique. Pour les échantillons recuits on a le premier pic de la forme α à $2\theta = 14.1^\circ$ qui est dans le plan (110), à $2\theta = 17^\circ$ qui est dans le plan (040), $2\theta = 21^\circ$ qui est dans le plan (131) aussi $2\theta = 22^\circ$ qui est dans le plan (111) et à $2\theta = 25.5^\circ$ qui est dans le plan α (150) ainsi qu'à $2\theta = 28.5^\circ$ dans le plan (220). Deux autres pics à $2\theta = 24^\circ$ qui est dans le plan (206), $2\theta = 29.5^\circ$ qui est dans le plan (224) correspondant à la forme γ .

Pour les échantillons trempés à -20°C , on note la présence des plans qui représentent eux aussi la phase α à $2\theta = 14.1^\circ$ qui est dans le plan (110), à $2\theta = 17.3^\circ$ qui est dans le plan (130), $2\theta = 21^\circ$ qui est dans le plan (131) aussi $2\theta = 22.3^\circ$ qui est dans le plan (111) et à $2\theta = 25.5^\circ$ qui est dans le plan α (150) ainsi qu'à $2\theta = 28.5^\circ$ dans le plan (220). Deux autres pics à $2\theta = 24.5^\circ$ qui est dans le plan (206), $2\theta = 31^\circ$ qui est dans le plan (224) correspondant à la forme γ . [8,9]

A partir des diffractogrammes obtenus, le recuit ainsi que la trempe à -20°C conduisent à la structure α majoritairement, avec de petites fractions de phase γ . Ceci met en évidence la présence de la phase smectique générée par la trempe rapide à -20°C [10], et qui compatible avec cette phase [7]. L'apparition de la forme γ est due au fait que cette phase est fortement liée à la phase α [11, 12].

Pour les figures VI.2.7 et VI.2.8, on note que la trempe à l'air conduit la même structure cristalline que la trempe à 20°C , et que la trempe à 10°C et à 0°C aussi, avec de petites différences au niveau de l'intensité des pics (quantité de cristaux).

Le taux de cristallinité et la tailles des cristaux quand à eux connaissent un changement non monotone (figure VI.2.9) où la taille maximale 24,23 nm des cristaux est atteinte dans les échantillons trempés à -20°C avec un taux de cristallinité à 47% qui est légèrement au dessus du taux de cristallinité des échantillons trempés à 20°C qui est quand à lui 46,8%. La taille minimale des cristaux (16 nm) ainsi que le taux le moins élevé de la cristallinité (40%) est atteint dans les échantillons trempés à 0°C , à partir de cette température, le taux de

crystallinité comme la taille des cristaux augment jusqu'à à la température de trempé de 20°C où la taille des cristallites diminue pour poursuivre son évolution pour les échantillons recuits.

2- Infrarouge à transformée de Fourier :

A partir de spectre du polypropylène vierge représenté dans la figure VI.2.12 qui présentent les bandes d'absorption des groupements méthylènes et méthyles du PP vierge. Les principales bandes d'absorption infrarouge du polypropylène sont données dans le tableau VI.2.1 .

Tableau VI.2.1 : Principales bandes d'absorption infrarouge du polypropylène

Fréquence de vibrations (cm ⁻¹)	Attribution	
2955	CH ₃	Elongation asymétrique
2916	CH ₂	Elongation asymétrique
2840	CH ₃	Elongation asymétrique
1465	CH ₂	Déformation de cisaillement
1375	CH ₃	Déformation symétrique
1200	C-C	Déformation en élongation
1156	CH ₃	Balancement

La figure VI.2.10 illustre le spectre IR des échantillons de PP/TiO₂ recuits et trempés à plusieurs températures. De toute évidence, les spectres IR obtenus sont presque identiques pour tous les échantillons étudiés et ont la forme du spectre de l'iPP vierge publié dans la littérature [13]

On note que la présence de dioxyde de titane (TiO₂) peut masquer ou déplacer certains groupements du PP ce qui rend difficile l'observation des différents types d'élongations

vibrationnels. On peut également noter que la bande d'absorption qui se manifeste à 790 cm^{-1} provient des groupes Ti-O-C.

En règle générale, la conformation de chaînes hélicoïdales dans chacune des phases est identique avec une énergie intramoléculaire identique [13]. Par conséquent, il est difficile d'observer tout fractionnement IR résultant d'un empilement intermoléculaire ou cristallin qui a des énergies relativement beaucoup plus petites que celles qu'on trouve à l'échelle intramoléculaires. Cependant, nous sélectionnons et d'élargir le spectre dans la gamme $950\text{-}1025\text{ cm}^{-1}$ dans lequel les bandes sont apparus à 998 cm^{-1} et 974 cm^{-1} ont été analysés en détail par Huy et al. [14]. Selon leurs analyses, le premier correspond à une phase cristalline et le plus second contient une contribution à la fois des phases cristalline et amorphe (figure VI.2.11).

Néanmoins, de nouveaux pics à de faibles intensités apparaissent à 1296 cm^{-1} , pour les films trempés à -20°C , et 10°C due à une élongation de la liaison C-O caractérisant la présence d'un groupement carbonyle : un ester, un acide carboxylique ou de l'acétone indiquant le début de la dégradation du composite, sans doute, provoquée par les conditions opératoires et l'environnement. D'autres pics apparaissent à des valeurs comprises entre 2350 et 2360 cm^{-1} , dans le cas des films trempés à -20 , 10 et 20°C caractérisant quand à eux à une élongation de la liaison C=O indiquant la formation d'un groupe ester et ainsi le début de la dégradation de PP. [15]

VI-2-2-4.Effet du traitement thermique sur les propriétés thermiques

1- Analyse thermogravimétrique (ATG, DTG):

La figure VI.2.13, présente l'analyse thermogravimétrique ATG pour le mélange PP/TiO₂ recuit et trempé et sa dérivée (figure VI.2.14) en fonction de la température de 30 à 600°C avec une vitesse de balayage de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Rappelons que l'utilisation de la dérivée de la courbe d'ATG permet de mieux distinguer les sauts, et par conséquent de déterminer le nombre de constituants d'un matériau complexe. Le minima de la DTG c.a.d le point de vitesse maximale de phénomène (dégradation) correspond au point d'inflexion de la courbe d'ATG. Les pieds du pic (début et fin du phénomène) sont nommés température initiale (onset) et finale (endset) de dégradation.

Dans le cas de l'échantillon trempé à 0°C , La dégradation du polymère débute à 337°C . La perte de masse totale due à cette dégradation est de l'ordre de 95% . . Notre observation en

ATG montre une perte de masse relativement lente entre 337°C et 499°C environ selon un processus de combustion en une seule étape. La température qui correspond à la vitesse de dégradation maximale est atteinte à 337°C. Cette perte de masse est associée à la dégradation thermique du PP/TiO₂ avec un taux de résidus estimé à 5%

On constate clairement que l'échantillon trempé à partir de la température 0°C a une bonne tenue en température. Ceci peut être attribué au volume libre important qui empêche le dégagement des produits volatiles.

Par contre dans le cas des échantillons trempés à 10 et 20°C on constate, que la dégradation du PP/TiO₂ trempé commence respectivement à une température de l'ordre de 336 et 359°C. La perte de masse totale due à cette dégradation est de l'ordre de 98 %. Elle est comprise entre 336 °C et 498°C pour les échantillons trempés à 10°C, et entre 359 et 500°C pour les échantillons trempés à 20°C avec des températures maximales de 473°C et 475°C respectivement. (Voir tableau VI.2.2). Cette constatation montre que la trempe à partir de 10°C et 20°C fragilise la structure vis-à-vis de la température et conduit à une dégradation plus rapide du polymère.

Notons le comportement des échantillons trempés à -20°C qui se dégradent dans un intervalle plus restreint contrairement aux autres échantillons, et possède la température qui correspond à la vitesse maximale de la dégradation la plus basse : 469°C avec une perte de masse relativement élevée de 95%. Ce phénomène est dû au changement de phase apporté par la trempe rapide à -20°C.

Le bruit de fond apparait sous formes de fluctuations est observé sur les courbes DTG est du aux caractéristiques globale de la méthode.

Tableau VI.2.2 : Valeurs de la température initiale, maximale et finale de dégradation du PP/TiO₂ obtenues par DTG

Histoire thermique	Température initiale de dégradation (Onset of dégradation) (°C)	Température correspondant à la vitesse maximale de dégradation (°C)	Taux des résidus (%)	Température finale de dégradation (Endset of dégradation) (°C)
Trempe à -20°C	443	469	5	491
Trempe à 0°C	337	475	5	499
Trempe à 10°C	336	473	2	498
Trempé à 20°C	359	475	2	500
Trempé à l'air libre	342	476	3	498
Recuit	349	474	3	497

2-Analyse enthalpique différentielle (DSC) :

La figure VI.2.15 représente le thermogramme DSC du mélange PP/TiO₂ en fonction de la température.

La courbe présente deux pics pour les échantillons trempés à l'air, -20 et 0°C ; le premier épaulement (petit endotherme) , caractérise la présence d'une phase minoritaire, et le deuxième, beaucoup plus important représente la phase majoritaire, contrairement à l'échantillon recuit qui présente une seule phase. L'aire calculée pour chaque échantillon à partir du thermogramme nous donne les valeurs de ΔH et le pic représente la température de fusion (voir tableau A4).

D'après les valeurs obtenues, la valeur de ΔH la plus élevée 122,82253 j/g est attribuée aux échantillons trempés à -20°C, en raison de forte cristallinité par rapport aux autre

échantillons. La présence de deux pics est expliquée par la courbe DRX (fig.VI.2.5), où la position de chaque pic est régit par la formation d'une nouvelle phase et l'effet des contraintes résiduelles qui déforment la maille.

L'interprétation de l'épaule associée avec le petit pic endothermique est plus subtile. Elle pourrait être liée, pour les échantillons trempés à -20°C , à la transition cristalline T_c de l'iPP déjà rapporté, qui semble être un phénomène de préfusion [4]. Dans le cas de l'iPP smectique, le petit pic endothermique dans la courbe de DSC pourrait plutôt représenter le désordre des domaines smectiques ordonnés, après quoi l'augmentation de la mobilité des chaînes permettrait le phénomène de cristallisation. Tandis que pour les échantillons trempés à l'air, $0, 10$, et 20°C , il représente la présence de la phase β confirmée par les plans résultats obtenus par DRX pour les échantillons trempés à 0 et à 10°C à $2\theta = 14.1^{\circ}$ qui est dans le plan (111), $2\theta = 16.2^{\circ}$ qui est dans le plan (300), tandis qu'un nouveau pic à $2\theta = 21^{\circ}$ qui est dans le plan (301) apparaît dans le cas des échantillons trempés à l'air et à 20°C .

VI-2-2-4. Analyse mécanique dynamique (DMA) :

1-Le module de conservation

La figure VI.2.16 représente la variation du module de conservation pour le mélange PP/TiO₂ en fonction de la température.

Il est clair que les valeurs maximales du module de conservation sont atteintes par les échantillons recuits, à cause de sa rigidité et son pouvoir à emmagasiner l'énergie (moins de volume libre pour dissiper l'énergie), suivi des échantillons trempés à 0°C . La courbe à une allure décroissante pour tous les échantillons analysés avec plus ou moins d'écart entre elles, mais qui tend à décroître en fonction de la température.

Un changement dans l'allure générale des courbes est noté dans des températures avoisinant -10°C , sûrement à cause d'une première transition, et qui a tendance à augmenter avec la température. Ce changement est flagrant pour les échantillons recuits.

2-Le module de perte :

La figure VI.2.17 représente la variation du module de perte pour le mélange PP/TiO₂ en fonction de la température.

Comme dans le cas du module de conservation, les valeurs maximales sont encore enregistrées pour les échantillons recuits. La courbe connaît une hausse des valeurs générales

à partir d'une température avoisinant -20°C , pour arriver un seuil d'environ 0°C et décroît jusqu'à une température d'environ 30°C pour continuer son évolution sous forme de palier monotone. Une fois encore, les valeurs de début de transition et les valeurs maximales au seuil sont enregistrées pour les échantillons recuits.

3-Le facteur de perte $\text{Tan}\delta$:

La figure VI.2.18 représente la variation de $\text{Tan}\delta$ pour le mélange PP/TiO₂ en fonction de la température.

La courbe obtenue suit presque la même évolution que celle du module de perte à des températures inférieures à 30°C , et qui augmente au-delà de cette température

Les échantillons recuits présentent des valeurs maximales pour les températures comprises entre 0 et 5°C , suivis des échantillons trempés à 10°C . Ces valeurs correspondent à la température de transition vitreuse (T_g) dont la variation en fonction de l'histoire thermique est représentée dans la figure VI.2.19. Effectivement, T_g atteint une valeur minimale $1,75^{\circ}\text{C}$ pour les échantillons recuits, et une température maximale $4,57^{\circ}\text{C}$ pour les échantillons trempés à 0°C . En effet, plus le taux de cristallinité augmente, moins de segments se trouvent dans la phase amorphe, et donc T_g aura tendance à diminuer.

Références bibliographiques

- [1] : C. J. Wust Jr. , D. C. Bogue. « *Stress Optical Behavior In Polystyrene; Residual Stresses And Birefringences In Large, Quenched Samples* », Journal of Applied Polymer Science, Vol.28, p 1931–1947, 1983.
- [2] : P.B. Bowden, R.J. Young . « *Deformation Mechanisms In Crystalline Polymers* », Journal of materials science, Vol.9, p 2034-2051, 1974.
- [3] : A. Keller, D.P. Pope . « *Identification Of Structural Processes In Deformation Of Polyethylene* », Journal of materials science, Vol.6, p 453-478, 1971.
- [4] : G. Romano , R. Russo a , V. Vttoria . « *Influence Of Aging On The Mechanical Properties Of Smectic Polypropylene* », Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, Vol.37, p 841-850, 1998.
- [5] : R.Y. Bao, Z.T. Ding. « *Deformat Ion-Induced Structure Evolutio N Of Oriented B-Polypropylene During Uniaxial Stretching* », Polymer, Vol.54, p 1259-1268, 2013.
- [6] : R. J. Young. « *A Dislocation Model For Yield In Polyethylene* », Philosophical Magazine, Vol.30, p 85-94, 1974.
- [7] : B. Lotz, B. Fillon, A. Thierry. « *Low Tc growth transitions in isotactic polypropylene: β to α and α to smectic phases* », Polymer Bulletin, Vol.25, p 101-105, 1991.
- [8] : Z. Wei, W. Zhang, C. Guangyi, J. Liang, S. Yang, P. Wang. « *Crystallization And Melting Behavior Of Isotactic Polypropylene Nucleated With Individual And Compound Nucleating Agents* ». Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol.102, p 775-783, 2010.
- [9] : B.Zhang, J.Chen, X.Zhang, C.Shen. « *Crystal Morphology And Structure Of β -Form Of Isotactic Polypropylene Under Supercooled Extrusion* », Journal of Applied Polymer Science, Vol. 120, p 3255–3264, 2011.
- [10] : S. Nishimoto, T. Kagiya. « *Material Design of Radiation Resistant Polypropylene: Part II , Importance of the Smectic Structure Produced by Quenching Treatment* », Polymer Degradation and Stability, Vol. 14, p199–208, 1986.

- [11] : M. Kakudo, N. Kasai. « *X-Ray Diffraction By Polymers* », Elsevier Publishing Company: Amsterdam, 1972.
- [12] : R. W. Hertzberg, J. A. Manson. « *Fracture And Fatigue. In Encyclopedia Of Polymer Science And Engineering* », Wiley & Sons, New York, 1986.
- [13] : J. Karger-Kocsis, J .Varga. « *Polypropylene: Structure, Blends And Composites* ». In: *Structure and Morphology*, vol. 1, Chapman & Hall, London, 1995.
- [14] : T.A. Huy, R. Adhikari, T. Lüpke. « *Molecular Deformation Mechanisms Of Isotactic Polypropylene In A And B-Crystal Forms By FTIR Spectroscopy* ». Journal of polymer science, Vol.42, p 4478–4488, 2004.
- [15] : U. Sepperumal, M. Markandan. « *Growth Of Actinomycetes And Pseudomonas Sp., Biofilms On Abiotically Pretreated Polypropylene Surface* », European Journal of Zoological Research, Vol.3, p 6-17, 2014.

Conclusions et perspectives

Conclusions

Le changement de la morphologie interne d'un polymère semi-cristallin est un problème central de sa "discipline", problème à la fois très ancien et très ardu.

L'analyse et l'interprétation des effets des contraintes résiduelles sur les propriétés mécaniques, physiques et thermiques des polymères étudiés sont basées sur leurs morphologies modifiées par la variation du taux de cristallinité et du fait de la présence d'un pigment.

En outre, l'apparition récente de la trempe des polymères semi-cristallins pose la question sur la compréhension de l'origine des contraintes résiduelles engendrées. Des études ont abordé ces paramètres (trempe-contraintes résiduelles) de façon indépendante, mais ils ne les ont pas intégrés simultanément pour une explication globale du mécanisme et encore moins pour un mélange avec une charge minérale inerte.

La trempe est un moyen simple mais très efficace pour générer des contraintes résiduelles dans des conditions sévères qui peuvent améliorer certaines propriétés du matériau notamment dans le cas des polymères semi-cristallins

Les variations du taux de cristallinité créés pendant la trempe développent un effort d'explication des relations (microstructure /contraintes résiduelles).

La taille des sphérolites, la distribution des tailles et les changements morphologiques dépendent de l'histoire thermique du polymère.

Vient s'ajouter à cela, l'effet de l'épaisseur, qui a pour effet d'influencer la vitesse de propagation des contraintes résiduelles formée à travers la section de l'échantillon.

Le choix des conditions de trempe optimale pour chaque polymère dépend de type d'application.

Les changements d'ordre et de phase ont opposé un réel obstacle à l'interprétation du phénomène. L'étude des propriétés des matériaux traités thermiquement (trempés ou recuits) a cependant fait quelques progrès ces dernières années, tandis qu'elle est assez nouvelle dans le cas des composites, bien qu'il ne soit pas totalement résolu ; même dans les systèmes simples (amorphes), le problème des changements de structures est un peu éclairci.

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

- Le procédé de trempe thermique, à -20°C est un moyen efficace dans l'amélioration des propriétés mécaniques du composite PP/TiO₂.
 - La trempe thermique à 20°C peut améliorer la stabilité thermique du composite PP/TiO₂
 - L'histoire thermique joue un rôle important dans le développement des contraintes résiduelles et structurales. Le niveau de ces contraintes peut varier lorsque la trempe est effectuée à une température qui correspond au mode de relaxation du polymère.
 - Pendant le recuit, les contraintes résiduelles thermiques sont plus ou moins éliminées donc ce sont probablement les contraintes d'origines structurales qui dominent et par conséquent les valeurs de la résistance au choc des échantillons trempés restent inférieurs par rapport aux valeurs des échantillons recuit ou trempé dans l'air.
 - Une bonne corrélation a été trouvée entre l'analyse thermogravimétrique et spectroscopique. Ces derniers montrent que le composite qui possède la meilleure tenue et stabilité thermique correspond à la température de trempe 20°C .
 - Les tests de traction, et de choc Charpy s'avèrent être sensibles pour évaluer les contraintes résiduelles ou structurales. Ces propriétés dépendent des contraintes maximales de traction ou de compression qui se génèrent dans la phase amorphe.
- Les variations des différentes propriétés en fonction de la trempe, se situent dans la gamme $[-25^{\circ}\text{C}-20^{\circ}\text{C}]$, ce qui correspond à la gamme du mode de relaxation du PP.
- La présence de deux phases en sein de la matrice, ainsi que la charge ont rendu le processus de cristallisation et l'évolution des contraintes résiduelles très complexe.

Perspectives

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

- ✓ Approfondir la caractérisation du matériau par d'autres techniques qui n'ont pas fait partie de notre étude expérimentale, telles que la mesure des contraintes résiduelles par la méthode d'enlèvement de couche et la mesure du volume libre par Analyse thermomécanique(ATM).
- ✓ Ceci permettra d'améliorer les conclusions sur ce sujet et d'appuyer le choix optimal des conditions de trempe pour induire des contraintes structurales et résiduelles et du volume libre qui permettront d'améliorer certaines propriétés mécaniques et thermophysiques du polypropylène pigmenté par le dioxyde de titane.
- ✓ Il sera également intéressant d'élargir l'effet de la trempe avec plus de détails avec d'autres polymères semi-cristallins.
- ✓ Visualisation de la morphologie par microscopie électronique à balayage (MEB)

Annexes

Annexes

Tableau A.1: Valeurs du module d'élasticité E , de la contrainte à la rupture σ_r et de l'allongement à la rupture ε_r des échantillons recuits, trempés à l'air et à différentes températures du mélange PP/TiO₂.

Histoire thermique	Epaisseur (mm)	E(GPa)	δ_r (MPa)	ε_r (%)
Trempe à -20°C	1	3,85±1	33,14±1,95	7,57±2,04
	2	6,46±2,7	33,49±0,45	21,68±6,03
	3	5,91±1,59	33,51±2	11,84±0,11
Trempe à 0°C	1	1,69±0,93	32,78±3,87	6,82±1,1
	2	1,74±0,11	32,84±0,26	5,84±2,82
	3	1,18±0,75	33,17±0,95	9,05±1,08
Trempe à 10°C	1	1,38±0,11	34,02±0,89	8,6±0,9
	2	1,58±0,15	28,43±2,47	9,08±1,17
	3	1,59±0,79	32,75±1,29	10,55±1,27
Trempe à 20°C	1	1,45±0,51	34,91±1,21	5,62±0,84
	2	1,67±0,28	28,58±1,3	8,73±0,57
	3	1,42±1	32,76±1,35	10,18±1,16
Trempe à l'air libre	1	1,44±0,93	33,11±0,42	8,24±2,71
	2	1,77±0,2	35,24±0,41	7,78±2,04
	3	0,82±0,29	32,03±1,06	13,14±1,08
Recuit	1	2,19±1,4	35,57±1,95	8,07±0,67
	2	1,67±0,28	34,13±1,95	5,91±0,8
	3	4,18±0,87	35,12±0,97	12,69±1,3

Tableau A.2 : Valeurs de la résistance au choc Charpy a_k (kJ/m^2) des échantillons recuits, trempés à l'air et à différentes températures du composite PP/TiO₂.

Histoire thermique	Epaisseur (mm)	a_k (kJ/m^2)
Trempe à -20°C	1	15,24 ± 0,43
	2	6,1 ± 1,22
	3	5,58 ± 1,49
Trempe à 0°C	1	5,2961±3,14
	2	2,61±0,35
	3	4,09±0,93
Trempe à 10°C	1	6,0109±1,58
	2	3,3±2,45
	3	4,83±0,45
Trempe à 20°C	1	6,493±0,85
	2	3,13±2,48
	3	4,26±0,78
Trempe à l'air libre	1	5,2±1,1
	2	5,06±1,94
	3	4±2,93
Recuit	1	6,5±3,3
	2	5,83±1,39
	3	5,11±2,21

Tableau A.3: Valeurs du taux de cristallinité et des tailles des cristaux pour les échantillons recuits, trempés à l'air et à différentes températures du composite PP/TiO₂.

Histoire thermique	χ_c (%)	Taille des cristaux (nm)
Trempe à -20°C	0,47662397	24,254
Trempe à 0°C	0,39942057	16,323
Trempe à 10°C	0,41580936	21,626
Trempe à 20°C	0,46830546	20,523
Trempe à l'air	0,40036108	20,014
Recuit	0,53730392	21,622

Tableau A.4: Valeurs de la température de fusion et ΔH des échantillons recuits, trempés à l'air et à différentes températures du composite PP/TiO₂.

Histoire thermique	T _f (°C)	ΔH (j/g)
Trempe à -20°C	164,156	122,82253
Trempe à 0°C	164,337	118,96265
Trempe à l'air	162,831	104,51906
Recuit	166,179	98,40

Résumé

On a étudié les effets du traitement thermique (trempe et recuit) et de l'épaisseur sur les propriétés d'un composite à base de polypropylène isotactique (PP) chargé avec du dioxyde de titane (TiO₂)

Les résultats ont montré que le procédé de trempe thermique à -20°C, est efficace dans l'amélioration des propriétés mécaniques du composite PP/TiO₂. L'historique thermique joue un rôle important dans le développement des contraintes résiduelles et structurales. Le niveau de ces contraintes peut varier lorsque la trempe est effectuée à une température qui correspond au mode de relaxation du polymère. Cependant, le recuit et le refroidissement dans l'air semblent être les plus efficaces pour l'amélioration des propriétés thermique du composite PP/TiO₂. Une bonne corrélation a été trouvée entre l'analyse thermogravimétrique et spectroscopique. Ces derniers montrent que le composite qui possède la meilleure tenue et stabilité thermique correspond à la température de trempe 0°C.

Mots clés : Trempe, recuit, propriétés mécaniques, propriétés thermiques, polypropylène, dioxyde de titane.

Abstract

We studied the effects of heat treatment (quenching and annealing) on the properties of polypropylene pigmented titanium dioxide.

The results showed that the process of thermal quenching at -20 ° C, is effective in improving the mechanical properties of the composite PP / TiO₂. The thermal history plays an important role in the development of residual structural stresses. The level of stress varies when the quenching is performed at a temperature which corresponds to the relaxation mode of polymer. However, the annealing and cooling in the air appears to be the most effective for improving the thermal properties of the composite PP / TiO₂. A good correlation was found between the thermogravimetric and spectroscopic analysis. These show that the composite has the thermal stability and better resistance corresponds to the quenching temperature 0 ° C.

Key words: Quenching, annealing, mechanical properties, thermal properties, polypropylene and titanium dioxide

ملخص:

درسنا تأثير المعالجة الحرارية (تبريد و صلب) و السُمك على خصائص مركب أساسه البولي بروبيلين PP محمل بثاني أكسيد التيتانيوم TiO₂.

اظهرت النتائج أن عملية التبريد الحراري عند درجة حرارة (-20) درجة مئوية فعّالة في تحسين الخصائص الميكانيكية للمركب PP/TiO₂. للتاريخ الحراري دوراً هاماً في تطور الضغوط المتخلفة الهيكلية، حيث يمكن لمستوى هذه الضغوط أن يتغير عندما توافق درجة حرارة التبريد وضع إسترخاء في البوليمر. و مع ذلك فإنّ الصلب و التبريد في الهواء يبدو أن الأكثر فعالية في تحسين الخصائص الحرارية للمركب. هناك تطابق وُجد بين التحليل الحراري و التحليل الطيفي، هذا يدل على أن المركب الذي يملك أفضل مقاومة و إستقرار حراري يتوافق مع المركب الذي تم تبريده في درجة حرارة 0 درجة مئوية

الكلمات الدالة : تبريد ، صلب ، الخواص الميكانيكية، الخواص الحرارية ،البولي بروبيلين ،ثاني أكسيد التيتانيوم.