

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

**UNIVERSITE FERHAT ABBAS DE SETIF
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES**

Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Option : Génie des polymères

Par

M^r. GUERIDI BACHIR

**EFFET DU TRAITEMENT THERMIQUE ET L'EPAISSEUR SUR LES
PROPRIETES MECANIQUES ET PHYSIQUES DU COMPOSITE
POLYSTYRENE PIGMENTE PAR LE DIOXYDE DE TITANE**

Soutenu le : / / 2011

Devant le Jury:

Président	Pr. M.T. BENANIBA	Professeur	UFA. SETIF
Rapporteur	Dr : F. Rouabah	M.C	UFA. SETIF
Examineurs	Pr. F. Riahi	Professeur	UFA. SETIF
	Dr: Djerboua Ferhat,	M.C	UFA , Sétif



Remerciements

Il m'est agréable de remercier infiniment Mr. ROUABAH FARID pour avoir dirigé mon travail avec patience et gentillesse ainsi que pour ses conseils prodigieux.

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

Enfin, que tous ceux qui de près ou de loin ont rendu ce travail possible, s'en trouvent remerciés.

B. Gueridi

Dédicaces

A la mémoire de ma chère mère.

A ma femme qui m'a encouragé.

A tous mes filles et mon fils qui m'ont encouragé.

A tous les amis.

A tous les gens qui m'ont aidé de proche

ou de loin pour ma réussite.

Sommaire :

Liste des tableaux	i
Liste des figures	ii
Introduction	1

CHAPITRE I

I.: Revue bibliographique sur les relaxations du polystyrène	2
I.1. Les matériaux de base : polystyrène cristal	2
I .2 Relaxations moléculaires dans les polymères amorphes	2
I.2.1 Relaxation α	2
I .2.2 Les transitions secondaires (sous-vitreuses), β , et γ	3
I.2.3 La relaxation γ	3
I .3 Relaxations moléculaires dans le polystyrène	3
a) Les relaxations sub-vitreuses.....	3
b) La relaxation principale α	5

Chapitre II

II. Le dioxyde de titane	7
II-1. Introduction	7
II-2. Identification.....	7
II-2-1.Sa découverte.....	7
II-2-2. Forme moléculaire brute.....	7
II-2-3. Principaux synonymes	7
II.2.3.1 Matières premières.....	8
II. 2.3.2 Anatase TiO_2	8
II.2.3.3 Structure de TiO_2	8
II.3.1 Le rutile	9
II.3.1.2. L'anatase	9
II.3.3. La brookite.....	9
II.4.Les propriétés de dioxyde de titane	10
II.5. Utilisations diverses	11

Chapitre III

III.1. Définition des contraintes résiduelles.....	12
III.1.1. Les micro- contraintes résiduelles	12
III.1.2. Les macro-contraintes résiduelles	12

III.2. Les différentes contraintes dans les polymères amorphes	12
III 2.1. Les contraintes d'écoulement.....	12
III.2.2. Les contraintes thermiques (de refroidissement).....	13
III.3. Distribution et mécanisme de formation des contraintes résiduelles.....	13
III.4. Inconvénients et avantages des contraintes résiduelles	15
III .4.1. Inconvénients.....	15
III .4.2. Avantages.....	16

Chapitre IV

IV.1. Traitement thermique des polymères amorphes.....	17
IV.1.1. La trempe et son effet	17
IV.1.2. Le recuit et son effet.....	17
IV.1.3. Effet de la température de transformation et du traitement thermique sur les contraintes résiduelles	18
IV.2. Effet de la température du traitement thermique sur les propriétés macroscopiques.....	20
IV.2.1. Effet de la température sur la T.F.C	20
IV.2.2. Effet de la température du traitement thermique sur la résistance au choc	21
IV.2.3. Effet du traitement sur la fatigue	21
IV.2.4. Effet de la température du traitement thermique sur la dureté.....	22
IV.3. Effet de l'incorporation des charges sur les propriétés mécaniques	22
IV.4. Effet de la teneur de TiO_2 sur les propriétés mécaniques du composite PS/ TiO_2	23

Chapitre V

V.1. Propriétés du polymère utilisé.....	26
V.2 Préparation des échantillons du composite PS/ TiO_2	27
V.3. Préparation des échantillons.....	27
V.4. Traitement thermique des échantillons	29
V.5. Essais mécaniques.....	30
V.5.1. Essai de choc Izod	30
V.5.2. Essai de traction.....	30
V.5.2.1. Type d'essai	30
V.5.2.2. Calcul et expression des résultats.....	30
V.5.3 Essai de flexion.....	31
V.5.4. Mesure de la densité	31
V.5.5 5Test de gonflement.....	31

V.5. 6 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	33
a) Principe	33
b) Dispositif et protocole expérimental	34

chapitre VI

VI.1. La méthode de Student	35
VI.2. Résultats expérimentaux:	36
VI.3. Discussions des résultats	40
VI.3.1. Formation des contraintes résiduelles	40
VI.3.2. Effet de la température de trempe et de l'épaisseur sur la résistance au choc Izod	41
VI.3.3. Effet de la température trempe et de l'épaisseur sur le module d'élasticité	42
VI.3.5. Effet de la température de trempe et de l'épaisseur sur l'allongement à la rupture	43
VI.3.6 Effet de la température de trempe sur la densité du composite PS/TiO₂	43
VI.3.7. Effet de la température trempe et de l'épaisseur sur le module en flexion	43
VI.3.8 Effet de la température de trempe sur les propriétés spectroscopiques du composite PS/TiO₂	44
VI.3.9 .Essai de gonflement	45
Conclusion	47
Annexe	

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Différentes relaxations détectées dans le Polystyrène atactique.

Tableau IV.1. Effet de la température de traitement thermique initiale et finale sur les contraintes résiduelles.

Tableau .V.1. Caractéristiques du polystyrène.

Tableau A1: Valeurs de la résistance au choc Izod a_n (KJ/m²) en fonction de la température de trempe pour les différentes épaisseurs du composite PS/TiO₂.

Tableau A2: Valeurs du module d'élasticité en fonction de la température de trempe pour les différentes épaisseurs du composite PS/TiO₂.

Tableau A3: Valeurs de la contrainte à la rupture en fonction de la température de trempe pour les différentes épaisseurs du composite PS/TiO₂.

Tableau A4: Valeurs de l'allongement à la rupture en fonction de la température de trempe pour les différentes épaisseurs du composite PS/TiO₂.

Tableau A5: Valeurs de la densité en fonction de la température de trempe pour les différentes épaisseurs du composite PS/TiO₂.

Tableau A6: Valeurs du module de flexion en fonction de la température de trempe pour les différentes épaisseurs du composite PS/TiO₂.

Tableau A7 : Valeurs de gain poids en fonction du temps d'immersion a différentes températures de trempe du composite PS/TiO₂ (e=1mm)

Tableau A8 : Valeurs de gain poids en fonction du temps d'immersion a différentes températures de trempe du composite PS/TiO₂ (e=2mm)

Tableau A9 : Valeurs de gain poids en fonction du temps d'immersion a différentes températures de trempe du composite PS/TiO₂ (e=3mm)

LISTE DES FIGURES

Figure I-1 : Structure chimique du polystyrène.

Figure II.1: Structure de dioxyde de titane forme rutilé .

Figure II.2: Structure de dioxyde de titane forme anatase .

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

Fig.III.1. Schéma montrant la distribution des contraintes thermiques à travers l'épaisseur d'un échantillon.

Fig.V.1. Schéma montrant dispositif des éprouvettes dans un même moule norme (ASTM).

Fig.V.2. Schéma montrant le dispositif de la trempe libre.

Fig.VI.1. Variation de la résistance au choc Izod en fonction de la température de trempe pour les différentes épaisseurs du composite PS/TiO₂ (éprouvette avec entaille).

Fig.VI.2. Variation du module d'élasticité en fonction de la température de trempe pour les différentes épaisseurs du composite PS/TiO₂.

Fig.VI.4. Variation de la densité en fonction de la température de trempe pour les différentes épaisseurs du composite PS/TiO₂

Fig.VI.5. Variation du module en flexion en fonction de la température de trempe pour les différentes épaisseur du composite PS/TiO₂.

Fig.VI.6. Spectres IRTF des films du composite PS/TiO₂ pour les différentes températures de trempe.

Fig.VI.7. Variation de degré de gonflement du composite PS/TiO₂ en fonction de temps d'immersion pour l'épaisseur $e = 1$ mm

Fig.VI.8. Variation de degré de gonflement du composite PS/TiO₂ en fonction de temps d'immersion pour l'épaisseur $e = 2$ mm

Fig.VI.8. Variation de degré de gonflement du composite PS/TiO₂ en fonction de temps d'immersion pour l'épaisseur $e = 3$ mm

Fig.VI.9. Variation de degré de gonflement maximale du composite PS/TiO₂ en fonction de la température de trempe pour l'épaisseur de $e = 2$ mm

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les polymères en général et les verres organiques en particuliers, sont d'une grande importance dans les différents domaines de leurs applications. Lors de leur mise en service, ces matériaux sont soumis à des types de sollicitations et d'usure mécanique aussi diverses que leurs utilisations, d'où la nécessité d'améliorer les propriétés mécaniques.

Pour cela, différentes recherches ont été faites afin d'améliorer leurs propriétés mécaniques telles que: la résistance aux chocs, la fatigue de certains métaux et du verre en introduisant de manière intentionnelle des contraintes résiduelles à la surface de ces matériaux.

Il a été trouvé que ces contraintes sont efficaces dans l'amélioration des propriétés mécaniques de quelques polymères vitreux tels que: le PS, le PMMA, le PC. Il a été également trouvé que la présence des contraintes résiduelles compressives sur la surface des échantillons polymériques peut diminuer leur sensibilité aux rayures, aux défauts de surface et améliorer leurs propriétés mécaniques. Ils limitent également la croissance des fissures à partir des défauts de surface. Un autre effet bénéfique est que les contraintes résiduelles de compression peuvent retarder la photodégradation au voisinage de la surface. Ils peuvent également retarder la diffusion des agents pénétrants.

Pour cela, la connaissance du mécanisme de formation des contraintes thermiques, leur dépendance de l'histoire thermique "recuit, trempe" ainsi que leur effet sur les propriétés mécaniques, physiques et thermiques du composite polystyrène pigmenté par le dioxyde de titane (PS/TiO₂) sont des enjeux et des défis industriels importants.

Le but de cette étude est de rechercher les meilleures conditions de trempe, où les contraintes résiduelles sont très intensifiées, et de ce fait, des propriétés mécaniques, thermiques du matériau composite (PS/TiO₂) seront acquises. L'effet de l'épaisseur a été également étudié.

CHAPITRE I

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES RELAXATIONS MOLÉCULAIRES
DU POLYSTYRÈNE

I.: Revue bibliographique sur les relaxations du polystyrène

I.1. Les matériaux de base : polystyrène cristal

Le polystyrène est un polymère thermoplastique linéaire à squelette aliphatique obtenu par polymérisation du styrène (figure II-1). Son principal mode de synthèse est la polymérisation radicalaire qui conduit à un polystyrène atactique totalement amorphe (pas de stéréospécificité).

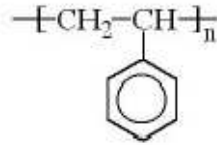


Figure I-1 : Structure chimique du polystyrène.

Le polystyrène atactique est un matériau transparent et fragile que l'on nomme communément polystyrène « cristal ».

Pour améliorer ses propriétés mécaniques en présence de dioxyde de titane, on a recouru à la génération des contraintes résiduelles par le procédé de la trempe libre.

I.2 Relaxations moléculaires dans les polymères amorphes

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

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

I.2.1 Relaxation α

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

coordonnés de segments de chaînes macromoléculaires conduisant à un mouvement de translation (ou diffusion des chaînes).

I.2.2 Les transitions secondaires (sous-vitreuses), β , et γ :

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

La relaxation $T_{\beta} < T_g$, implique le mouvement d'un petit nombre (généralement 4 à 8) d'atomes de carbone successifs de la chaîne principale ou de 3 ou plus atomes de carbone et /ou d'oxygène des groupements latéraux de la chaîne [16]. Elle correspond à des mouvements localisés de quelques unités constitutives des chaînes principales qui basculent localement entre des positions voisines. Il y a donc changement local de conformation des chaînes, sans déplacement notable du centre de gravité de la chaîne, comme dans le cas précédent de la relaxation principale α .

Au-dessous de la transition α , on pense généralement que les chaînes du squelette principal sont efficacement figées et les relaxations observées peuvent être attribuées seulement aux rotations des chaînes latérales ou au mouvement 'local' des petites portions de la chaîne principale (ou la combinaison de ces deux effets) [17].

Mouvements à quelques liaisons: 3 liaisons (mouvement de Boyer) ou 5 liaisons (mouvement de Shatzki) peuvent bouger de manière coopérative, c'est un mouvement de type vilebrequin [16].

I.2.3 La relaxation γ : Elle est souvent associée à des rotations de groupements atomiques latéraux ; elle a lieu à très basse température [16].

I.3 Relaxations moléculaires dans le polystyrène

a) Les relaxations sub-vitreuses

A l'état vitreux, la mobilité des chaînes est réduite. Cependant des mouvements moléculaires locaux de faible amplitude restent possibles. Cela se traduit par l'existence de relaxations subvitreuses.

Les temps caractéristiques de ces relaxations secondaires vérifient une dépendance à la température de type Arrhénius.

Les processus de relaxations secondaires du polystyrène ont été étudiés par de nombreux auteurs, notamment par spectroscopie mécanique dynamique [18] ou diélectrique [18, 19, 20] ou encore par la technique des Courants ThermoSimulés[21]. L'origine moléculaire précise de ces relaxations secondaires a été sujette à débat, les auteurs s'accordant toutefois sur le fait qu'elles doivent mettre en jeu des mouvements plus ou moins importants du groupe phényle latéral.

La transition β apparaît en spectroscopie mécanique ou diélectrique comme un pic assez large, associé à une large distribution de temps de relaxation. Il n'est correctement séparé de la transition principale α qu'à basse fréquence et apparaît souvent comme un épaulement du pic principal [18]. De ce fait, une certaine imprécision existe sur la caractérisation de cette transition.

L'énergie d'activation apparente, E_a , peut ainsi prendre des valeurs comprises entre 30 [18] et 80 kJ/mol [28, 22].

La transition sub-vitreuse β du polystyrène est également sensible à l'effet d'un recuit, son amplitude diminuant jusqu'à disparaître totalement dans certains cas (recuit au-dessus de T_α ou vieillissement physique suffisamment long – 2 heures –, au-dessus de T_β) [23, 24]. D'après Johari, l'intensité du pic β reflète l'état de la structure du polymère [25], qui serait constitué par des régions de forte densité séparées par des régions moins denses qui permettent aux processus β de se produire. Un recuit diminuerait le nombre de ces « îlots de mobilité » et donc les possibilités de mouvements β . A contrario, ces mouvements sont favorisés par une trempe.

Comme les autres transitions sub-vitreuses, la transition β du polystyrène a été initialement associée à des mouvements de rotation des groupements phényles latéraux, ce qui est conforté par certaines études RMN (travaux de Vol'kenshtein sur des polystyrènes mono-substitués enortho, meta ou para d'après [26]).

Cependant, l'explication de la relaxation β uniquement par des mouvements de radicaux n'est peut-être pas complètement satisfaisante. Certains matériaux ne possèdent pas de radical (PVC et PET par exemple) et présentent une relaxation β . Des mouvements de la chaîne principale γ sont donc probablement associés. L'observation de la relaxation β du polystyrène par spectroscopie diélectrique [18,19] conforte cette

idée puisque la rotation seule des groupements phényles n'induit pas de variation de la polarisation globale (moment dipolaire perpendiculaire à la chaîne principale).

Yano et Wada postulent que les processus β correspondent uniquement à des modes oscillatoires locaux des chaînes [18] sans aucune rotation des phényles. L'interprétation des analyses RMN quant à la rotation des groupes phényles dans les mouvements β reste encore conflictuelle à l'heure actuelle : certains auteurs concluent qu'aucune rotation n'est mise en jeu [20] alors que d'autres plaident pour une rotation des groupes phényles couplée à des réarrangements de la chaîne principale [24, 27].

b) La relaxation principale α

La relaxation α est la transition principale de comportement du polystyrène atactique associée à la transition vitreuse. Elle se situe aux alentours de 100 °C (96 ± 1 °C par DSC à $0,83$ °C.s⁻¹ d'après [28]), sa valeur dépendant des conditions de vitrification et d'analyse (caractère cinétique). Cette valeur de transition est relativement élevée par rapport aux autres polymères linéaires à squelette aliphatique. Cela peut être attribué à une mobilité relativement limitée des segments de chaînes du fait de l'encombrement stérique important des groupements phényles latéraux, ces derniers étant de surcroît totalement rigides.

Au début, le PS, a été considéré comme l'exemple de matériau qui possède une seule transition (α). Par la suite d'autres relaxations ont été détectées. Ces transitions peuvent être attribués à (1) des mouvements du groupe phényle ; (2) des groupes terminaux ; (3) à des défauts et imperfections à l'état vitreux dus à certains facteurs tels que les changements de configurations isotactique et syndiotactique dans les molécules du polymères et le changement de la structure tête à tête à tête à queue ; et (4) du branchement. Les différentes relaxations détectées sont données dans le tableau I.5 par ordre décroissant de température [29].

Tableau I.1 : Différentes relaxations détectées dans le Polystyrène atactique.

Température (°C)	Résistance de la relaxation	Désignation	Références
160	Faible	T_{1-1}	Boyer [30]
100	Très forte	T_g	Schmieder and Wolf [31]
25-60	Faible	T_β	Schmieder and Wolf [31] Illers [32]
-140	Très faible	Aucune	Schmieder and Wolf [31] Illers [32]
-228	Très faible	Aucune	Sinnott [33] Boyer [34]

D'autres auteurs ont détecté d'autres transitions [35]:

La transition δ , à basse température (50 K), qui est associée aux mouvements d'oscillations du groupement phényle et la chaîne principale avec l'empêchement partiel de la rotation du groupement phényle.

La transition γ , aux environs de -150K, qui est associée à la présence du monomère résiduel (styrène). D'autres l'attribuent à une terminaison par couplage ou des défauts de structure tête à tête du monomère.

La Zone 250 K < T < 350 K, de la transition β , elle est détectée sous forme de deux pics dans des échantillons trempés [36,37]. Boyer l'attribue à un mouvement de type vilebrequin [37].

La comparaison entre un échantillon trempé et un échantillon recuit du PS pur ont montré l'existence de deux modes de relaxations autour de 20 et 50 ° C dans le cas de l'échantillon trempé [38]. Ces études sont en accord avec les résultats trouvés par Wunderlich sur Analyse enthalpique différentielle (DSC) [39].

CHAPITRE V

DIOXYDE DE TITANE

II. Le dioxyde de titane

II-1. Introduction

Le grand nombre de travaux de recherches consacrés à la synthèse et à la caractérisation du TiO_2 montre qu'il continue d'être un matériau excitant l'intérêt des chercheurs [1, 2] pour des applications allant de la détection à la photocatalyse[3,4] et à la protection de l'environnement [5].

II-2. Identification

II-2-1. Sa découverte

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

II-2-2. Forme moléculaire brute:

TiO_2

II-2-3. Principaux synonymes

Noms français:

- Dioxyde de titane
- Bioxyde de titane
- Bioxyde de titane rutilé

Noms anglais:

- Titaniumdioxide
- Titaniadioxide

II.2 Matières premières

II.2.1. Rutile TiO_2

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

II. 2.2 natase TiO_2

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

II.3 Structure de TiO_2

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

II.3.1 Le rutile

Le rutile dérive son nom du latin rutilus, rouge, en référence à sa couleur rouge profonde observée dans quelques spécimens par lumière transmise; le rutile naturel est communément opaque ou d'un rouge très sombre.

C'est un minéral composé de dioxyde de titane qui a une fracture sous-conchoïdale, Friable, a un lustre métallique-adamantine, et est communément rouge brun mais quelquefois jaunâtre, bleuâtre ou violet, il est transparent ou opaque

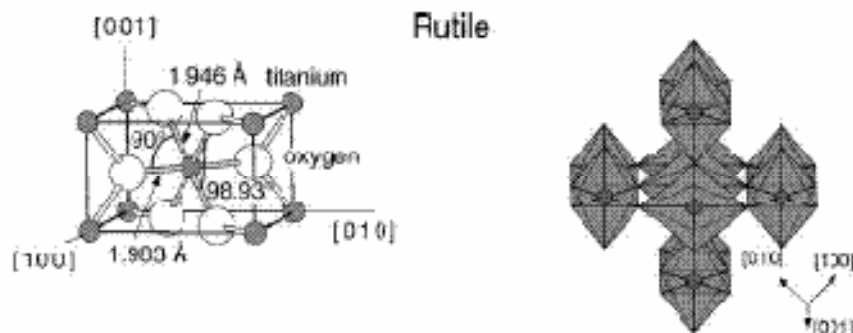


Figure II.1: Structure de dioxyde de titane forme rutile [6].

Le rutile est la forme la plus stable [7] du dioxyde de titane et est produit à haute température [8], il se trouve comme un minéral accessoire dans de nombreuses sortes de roches ignées, ainsi que dans des gneiss et des schistes; dans des groupes de cristaux aciculaires, il est souvent vu pénétrant du quartz.

II.3.1.2. L'anatase

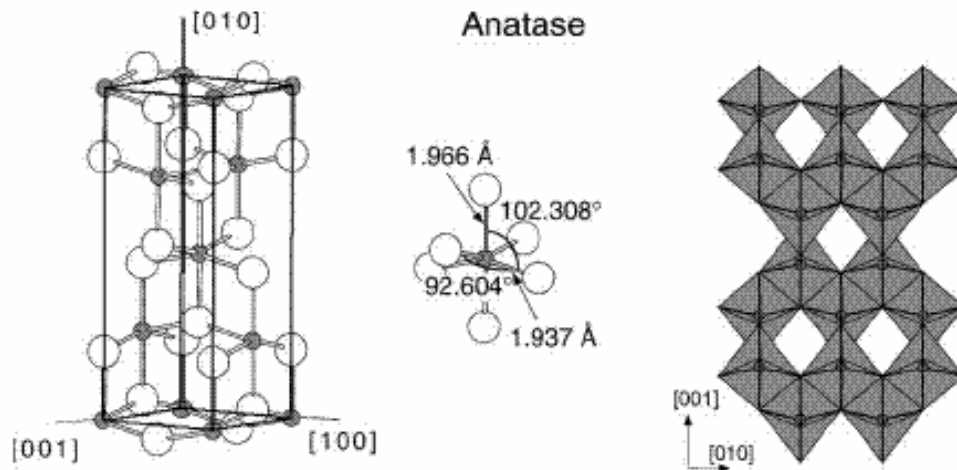


Figure II.2: Structure de dioxyde de titane forme anatase [6].

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

II.3.3. La brookite

La brookite est orthorhombique [9] avec une structure plus complexe, bien que les distances Ti-O soient similaires aux autres structures. C'est un troisième polymorphe de l'oxyde de titane, qui se transforme en rutile à 750 °C.

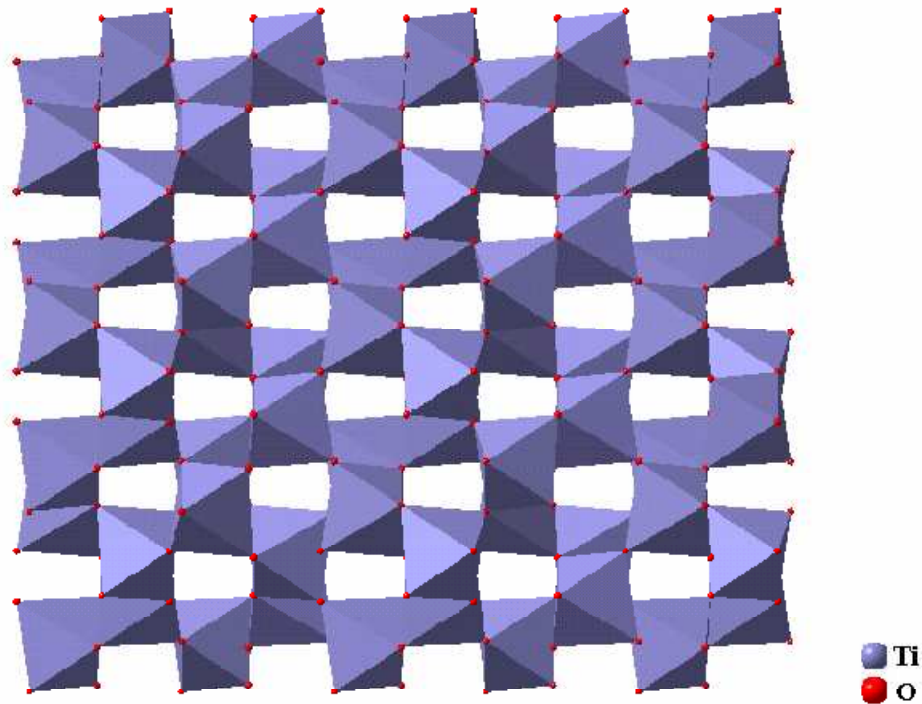


Figure II.3: Structure de dioxyde de titane forme brookite[10].

II.4. Propriétés de dioxyde de titane

Les principales propriétés d'un dioxyde de titane vont bien sûr être sa blancheur[11] (plus blanc ou plus éclatant qu'un autre) et sa tonalité (plus bleu ou plus jaune), qui sont dépendantes de la nature du cristal, mais aussi de la taille cristalline, du taux de TiO_2 et également de l'enrobage du pigment.

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

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

Le TiO_2 comme pigment est extrêmement stable chimiquement [12, 13, 14] et n'est pas affecté par la chaleur ni par la lumière ou le sulfure d'hydrogène

II.5. Utilisations diverses

La poudre de dioxyde de titane est utilisée:

Comme pigment, pour les peintures et les plastiques[11,15].

Pour les papiers, le TiO_2 est utilisé comme agent opacifiant (charge représentant de 15 à 20 % de la masse du papier) soit dans le couchage du papier[15].

CHAPITRE IV

CONTRAINTES RÉSIDUELLES DANS LES POLYMÈRES AMORPHES

III.1. Définition des contraintes résiduelles:

Les contraintes résiduelles sont des contraintes mécaniques internes qui existent en absence des forces externes, elles sont en équilibre sur toute la section transversale du composant et contribuent à son énergie potentielle [40].

Les contraintes résiduelles peuvent être des contraintes thermiques qui résultent d'un refroidissement rapide non homogène, à partir de l'état fondu; des contraintes de cisaillement qui se développent durant l'écoulement non isotherme du polymère à l'état fondu dans le moule et des contraintes d'entropie qui résultent de l'orientation moléculaire non équilibrée des chaînes de polymère [41].

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

III.1.1. Les micro- contraintes résiduelles:

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

Les sources possibles des micro-contraintes sont l'anisotropie locale élastique dans les matériaux polycristallins. Les différences dans les constantes élastiques et les coefficients de dilatation thermique des phases constitutives dans un matériau polyphasique. La non homogénéité de cisaillement plastique à l'intérieur des phases et la déformation non uniforme entre les phases [40].

III.1.2. Les macro-contraintes résiduelles:

Ce sont des contraintes qui proviennent généralement à partir des contraintes imposées durant la transformation "refroidissement non uniforme", ou écoulement plastique dans les procédés de transformation des matériaux plastiques [41].

III.2. Les différentes contraintes dans les polymères amorphes:

III.2.1. Les contraintes d'écoulement:

Dans les pièces moulées par injection, les contraintes d'écoulement apparaissent généralement au stade de remplissage sous pression de la cavité du moule, en avant de la masse fondue, une extension du polymère se produit, d'où l'apparition des 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 [42].

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 [42].

III.2.2. Les contraintes thermiques (de refroidissement):

Lors du refroidissement d'une pièce moulée à partir de la matière en fusion, par exemple dans un moule à injection, il se crée des tensions internes. Les zones périphériques étant déjà solidifiées, alors qu'à l'intérieur, les contraintes liées au refroidissement ne sont pas encore achevées, des contraintes de traction se manifestent au sein de la pièce, et des contraintes de compression dans les couches extérieures, le cas échéant, les tensions internes peuvent provoquer des cloques et des retassures [43].

Lorsqu'un échantillon mince est trempé librement (subit une trempe libre), le retrait de la couche de surface induit des contraintes de compression, la partie centrale franchit la transition vitreuse dans un état de contrainte de traction ou de compression dépendant de la température au dessus ou au-dessous de T_g [44].

III.3. Distribution et mécanisme de formation des contraintes résiduelles:

Dans le cas du calandrage à froid, la distribution à travers l'épaisseur est de forme parabolique avec une contrainte de traction maximale se forme auprès de la surface et des contraintes de compression à l'intérieur, ces dernières peuvent améliorer la résistance au choc [45]. Par contre dans le cas de la trempe thermique, la distribution des contraintes est aussi de forme parabolique avec une contrainte de traction maximale au centre de l'échantillon et une contrainte compressive maximale sur la surface avec une grandeur exactement le double de la contrainte de traction maximale [65].

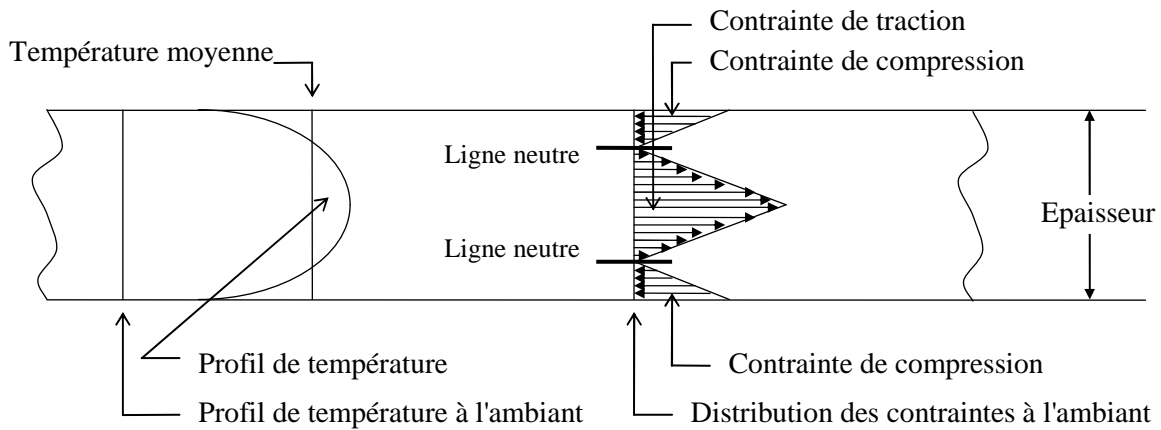


Fig.III.1. Schéma montrant la distribution des contraintes thermiques à travers l'épaisseur d'un échantillon.

Janson & Col. [46] ont étudié le mécanisme de formation des contraintes résiduelles en trempe libre (extrusion) et en trempe forcée avec variation de la pression appliquée (moulage par injection), il a montré que la nature de la force motrice dans le processus d'extrusion est thermique. Cependant, elle est dépendante de la pression dans le cas du moulage par injection.

La combinaison d'une distribution non homogène de température et une forte variation des propriétés mécaniques avec la température mènent au développement des contraintes thermiques. Ceci a été observé initialement dans les verres inorganiques [44].

Nairn & Col [47] ont étudié le mécanisme de formation des contraintes résiduelles pour toutes les familles des polymères. Ils ont conclu que le mécanisme de formation des contraintes résiduelles dépend du type de la matrice du polymère.

Dans les époxydes, la formation des contraintes résiduelles se fait à partir de la température de cuisson, et dépend également du processus lui-même. Dans le cas des polymères amorphes. La formation des contraintes résiduelles se fait à partir de la température de transition vitreuse. Par contre, le mécanisme de formation des contraintes résiduelles, dans le cas des polymères semi-cristallins, peut être plus compliqué et dépend des conditions de transformation.

Dans le cas des polymères amorphes, durant la trempe libre, la surface de l'échantillon se rétracte en premier et son retrait s'oppose à une certaine extension dans le centre porté à sa température initiale (température de traitement thermique).

Le cœur est encore chaud, mais la surface est déjà refroidie en dessous de T_g . Le cœur est fortement capable de s'accommoder à la contraction de la surface froide parce qu'il est encore chaud et se relaxe rapidement à son tour la partie centrale tente de se contracter, mais sans succès, car elle est empêchée par les tensions des bords.

Puisque l'échantillon en entier n'est pas exposé aux contraintes externes, la situation finale est donc l'existence des couches périphériques sans compression, équilibrée par des couches centrales sans tension [48].

Cette variation systématique de la distribution des contraintes peut être expliquée par la distribution de l'orientation moléculaire induite par les contraintes thermiques [49].

III.4. Inconvénients et avantages des contraintes résiduelles:

III .4.1. Inconvénients:

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

Elles mènent aussi à des ruptures prématurées lorsqu'elles sont surimposées par des contraintes additionnelles provoquées par des forces extérieures ou des effets d'environnement. Elles affectent aussi la stabilité dimensionnelle du composant, provoquant ainsi un retrait non uniforme [50].

Elles augmentent la probabilité de l'instabilité dimensionnelle et de la fissuration sous contraintes environnementales (E.S.C), elles peuvent également mener au gauchissement de l'article moulé, et limite quelque peu le succès global du procédé de transformation, tel que le moulage par injection.

Donc, la présence des contraintes résiduelles qui sont générées par quelques facteurs tels que les contraintes thermiques, l'orientation moléculaire et la variation du volume, près de la température de transition vitreuse peuvent engendrer des problèmes considérables tels que les erreurs de lecture de l'information enregistré[51].

III .4.2. Avantages:

Les contraintes résiduelles ont un effet significatif sur les propriétés optiques et mécaniques, les contraintes compressives sont bénéfiques, tandis que les contraintes de traction sont généralement nuisibles. En effet, la trempe thermique augmente considérablement la résistance aux chocs, car elle place la surface extérieure du matériau en état de compression. Les contraintes compressives inhibent la formation des défauts et des rainures et diminuent la sensibilité à la fissuration [43,52].

Le comportement des matériaux à long terme est aussi amélioré en présence des contraintes résiduelles. En effet, Denhis& Col. [52] ont montré que la durée de vie d'un échantillon trempé est multipliée par six lorsque la trempe est effectuée dans la glace, et par dix lorsqu'elle est effectuée dans l'azote [52]. Un autre effet bénéfique a été rapporté par Hook& Col. [53], et que ces contraintes résiduelles de compression peuvent retarder la photodégradation de l'échantillon. Elles peuvent également retarder la diffusion des agents pénétrants.

CHAPITRE IV

TRAITEMENT THERMIQUE DES POLYMERES AMORPHES

IV.Traitement thermique

IV.1 Traitement thermique des polymères amorphes:

Les traitements thermiques induisent des variations importantes dans les propriétés mécaniques, les résultats obtenus par les différentes études ont conclu que les contraintes à la limite élastique est le facteur le plus affecté par le traitement [54].

Ces traitements thermiques sont classés en deux catégories principales:

- La trempe.
- Le recuit.

IV.1.1 La trempe et son effet:

On appelle trempe, le refroidissement le plus instantané possible que l'on puisse faire subir à un matériau dans un intervalle de température assez large [55].

Effet de la trempe:

La trempe d'un matériau, initialement stable à température T_1 , provoque le figeage de sa structure dans un état métastable, à une température T_2 , largement plus basse. Il s'en suit le développement de certaines contraintes résiduelles dont la grandeur varie systématiquement avec les conditions de trempe, participant au changement de certaines propriétés morphologiques et mécaniques [56].

En général, la suppression des fissures, par les contraintes résiduelles compressives peut être accomplie par le procédé de la trempe. Elle provoque le passage à un mécanisme de rupture ductile (transition fragile-ductile) [57].

IV.1.2. Le recuit et son effet:

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

Effet du recuit:

Les effets du recuit sont équivalents à ceux d'un vieillissement physique accéléré. Selon Ster[58], la seule distinction entre les deux processus observés réside dans la différence d'évaluation des propriétés physiques observées. Mais selon J.C. Bauwens [59], les deux processus qui sont souvent confondus, il faut les sonder entre deux phénomènes bien distincts et chacun à sa propre cinétique. Par ailleurs, le recuit provoque l'augmentation de la contrainte au seuil d'écoulement (σ_s) qui devient plus importante si le temps de recuit est long et si la température est proche de T_g [58]. Il a été également constaté une diminution de l'énergie de fracture de l'allongement à la rupture (E_r) et l'augmentation du module d'élasticité E [60]. Le recuit provoque le passage à un mécanisme de rupture fragile (transition ductile-fragile) [52,60].

Saffel&Windle[61] ont conclu que les contraintes thermiques peuvent se relaxer considérablement par recuit, par contre les contraintes d'écoulement restent inchangées.

IV.1.3. Effet de la température de transformation et du traitement thermique sur les contraintes résiduelles:

Mengses& Col. [62] et Wubken[63] n'ont pas trouvé au début, une dépendance marquée entre les contraintes résiduelles et la température de transformation, ils ont jugé qu'il n'y a pas d'effet de contraintes sur les couches internes, mais il y a tout simplement un petit effet sur les couches périphériques. Cette constatation a été également faite par Seigmann& Col. [64], où ils ont observés des faibles contraintes résiduelles de traction, dans les couches qui sont légèrement affectées par la température de transformation. Par ailleurs, les contraintes résiduelles compressives à la surface des plaques diminuent remarquablement avec l'augmentation de la température de transformation et ces contraintes atteignent des niveaux faibles ressemblent aux contraintes de traction.

L'effet des paramètres de transformation du moulage par injection sur les contraintes résiduelles a été étudié par Fitt[62], il a trouvé que les contraintes résiduelles de surface diminuent avec l'augmentation de la température de transformation et la température du moule. Il a supposé que les températures élevées de transformation

augmentent la température du cœur. Ces températures exercent à leur tour un effet de recuit sur les couches externes. Cet effet de recuit serait prolongé en augmentant la température ce qui permet donc une relaxation de contrainte.

Mis à part, Isayer & Col. [65] ont prédit une faible sensibilité de niveau de contraintes résiduelles à température à température élevée du moule, d'autres auteurs [63,66] ont montré une diminution importante des contraintes compressives et de traction avec l'augmentation de la température du moule.

Tableau IV.1. Effet de la température de traitement thermique initiale et finale sur les contraintes résiduelles.

Auteurs	Technique appliquée	Matériau	Forme des échantillons	Observations
ISAYEV & CROUTHAMEL [67]	Enlèvement de couches	PMMA PS	Feuillets	σ_c décroît et σ_t augment (légèrement dans les deux cas) avec l'augmentation de T_i quand T_f est constante. Les deux contraintes augmentent si la température finale diminue et la température initiale est gardée constante.
MIANO & COL. [68]	Enlèvement de couches	Résine EPOXY	Feuillets	σ_c et σ_t augmentent quand T_i augmente et T_f reste constante.
SIEGMANN & COL. [69]	Enlèvement de couches	PMMA	Feuillets	σ_c augmente tandis que σ_t diminue avec l'augmentation de T_i en gardant T_f constante.
MITTAL & KHAN [56]	photoélasticité	PMMA	Tubulaire	σ_c et σ_t augmentent si T_i augmente quand T_f est constante ou T_f diminue quand T_i est constante.
SIEGMANN & COL. [69]	Enlèvement de couches	PPO	Feuillets	σ_c diminue quand T_i augmente et T_f est constante. σ_c augmente avec l'augmentation de la différence de température ($T_i - T_f$) quand T_i est constante.

IV.2. Effet de la température du traitement thermique sur les propriétés macroscopiques:

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

- La résistance au choc Izod.
- Temps de fatigue.
- La dureté.
- La température de fléchissement.

IV.2.1. Effet de la température sur la T.F.C:

La température de ramollissement des polymères vitreux est une caractéristique d'une grande importance.

Il est bien connu que le phénomène de ramollissement prend place dans l'intervalle de température qui dépend d'un ensemble de facteurs tels que la composition du système polymérique. L'histoire thermique et mécanique et les conditions de leur préparation, ...etc[70].

Il a été observé [62] que l'.H.D.T. du polystyrène dépend de la technique de préparation des échantillons, et, elle varie dans un intervalle de 77-88°C, ainsi, elle a été évaluée de 80°C après recuit.

L'H.D.T. de tous les échantillons mesurés varient généralement jusqu'à 94°C. De même, Karam[63] a observé pour le polystyrène, et le polyméthacrylate de méthyl que l'H.D.T. augmente avec le temps de recuit jusqu'à une valeur limite.

Karam [63] a aussi mesuré l'H.D.T. comme une fonction des contraintes externes, et il a observé une corrélation linéaire avec le log des contraintes. L'H.D.T. diminue avec l'augmentation des contraintes.

Narvis&Kohn[71] ont mesuré l'effet du traitement par la chaleur "VSP-HDT" pour des copolymères variés du PS.

Ils ont trouvé que contrairement à la méthode de mesure Vicat.L'HDT est fortement influencée par le traitement par la chaleur. Ils ont suggéré que les valeurs de température de ramollissement qui sont des propriétés intrinsèques du polymère, sont des valeurs limitées.

IV.2.2. Effet de la température du traitement thermique sur la résistance au choc:

L'effet des contraintes résiduelles sur les propriétés des matériaux a été discuté par plusieurs auteurs, comme Broutman & Col. [72]. Ils ont étudié l'effet des contraintes résiduelles sur certaines propriétés du PC, PVC, PRS et PMMA, qu'ils aient trempé à une température en-dessous de T_g , où laminé à froid. Ils ont observé que l'augmentation de la résistance au choc Izod est due à la suppression de la fissure en avant de l'entaille imposée par la formation de contraintes compressives obtenues après trempé.

Après traitement thermique des échantillons (feuilles extrudées) à 100°C, pendant 16 heures puis à 150°C pendant 2 heures; on trempe certains échantillons dans la glace, et on recuit d'autres par refroidissement lent (0,5°C/min) jusqu'à température ambiante, les contraintes résiduelles compressives générées à la surface des échantillons trempés suppriment la formation et/ou la propagation des fissures et par conséquent elles augmentent la résistance au choc.

Ainsi, les contraintes résiduelles, auprès de la surface des produits moulés par injection, contribuent à l'augmentation de la résistance au choc, le comportement à la fatigue et la résistance à l'environnement sous contrainte (E.S.C) [73].

IV.2.3. Effet du traitement sur la fatigue:

La performance mécanique de plusieurs matériaux est détériorée lorsqu'il y a présence de sites de concentration de contraintes. Celles-ci influencent particulièrement la durée de vie en fatigue de ces matériaux [57].

L'effet du processus de la trempé sur la durée de la fatigue a été exploré davantage dans les études de la croissance de la fissure à la fatigue. Donc le traitement thermique est un moyen simple mais efficace pour accroître la durée de vie en fatigue.

Le procédé de trempé le plus sévère produit des contraintes résiduelles plus élevées et une résistance à la rupture en fatigue plus grande [69].

IV.2.4. Effet de la température du traitement thermique sur la dureté:

Les contraintes résiduelles dans les matériaux polymériques vitreux et cristallisables sont provoquées principalement à partir d'un niveau de température au dessus jusqu'à au-dessous de la température de transition vitreuse T_g par des procédés de déformation non uniforme ou la combinaison des deux [74].

Durant le processus de trempe, il a été remarqué que la dureté du PS diminue en fonction de la vitesse de refroidissement. Les échantillons non traités ayant une dureté Rockwell M initiale 82. Cependant, des échantillons trempés dans l'eau glacée, leur dureté diminue à 72 et pour les échantillons trempés rapidement dans l'azote liquide, elle atteint la valeur 70 [75].

IV.3. Effet de l'incorporation des charges sur les propriétés mécaniques:

L'incorporation de faibles quantités de charges dans les thermoplastiques peut souvent mener à une augmentation du module d'élasticité et généralement une amélioration dans les propriétés mécaniques. Cependant, l'augmentation de la teneur en charges peut mener à une perte significative de la résistance au choc et d'autres propriétés mécaniques [76].

Le PC vierge possède un volume libre important à température ambiante, ce qui explique sa résistance au choc élevée. L'incorporation des pigments a un effet important sur les propriétés mécaniques du PC même à des faibles teneurs. La perte importante de la résistance au choc représente un inconvénient majeur dans les applications du PC pigmenté. Vollenberg et Col. [77] ont montré que la densification du PC peut mener à l'augmentation du module de Young et par conséquent à la réduction de la résistance à la fracture.

Etant donné que la résistance au choc est étroitement liée à l'habilité de mouvement des segments de chaînes du polymère. Ceux-ci sont responsables de la dissipation de l'énergie lors de la propagation de la fissure [78]. Donc, n'importe quel processus de densification qui cause une réduction du volume libre, peut diminuer le mouvement des segments et les propriétés mécaniques associées.

Blackwood et Col. [76] ont montré que l'incorporation de charges dans le matériau mène à une densification du PC autour des particules de la charge. Ce processus peut être extrêmement localisé et entraîne un changement significatif dans la densité du

matériau. Il a été démontré par les mêmes auteurs que le mécanisme de fracture dans le PC chargé avec le dioxyde de titane présente un changement expliqué par le fait qu'il y ait production de surfaces de densification assez larges du polymère autour des particules de pigment.

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

Des études récentes sur les propriétés mécaniques et le comportement de la dispersion de matériaux composites (PC/TiO₂) mélangé avec du TiO₂ traité avec un agent de couplage, ont montré que la résistance au choc Izod de ce composite est plus élevée que celui du composé qui contient du TiO₂ non traité. Les résultats montrent que la résistance à la traction et la résistance au choc Izod ne dépassent pas la valeur du matériau pur, lorsque le composite contient du dioxyde de titane traité [79].

IV.4.Effet de la teneur de TiO₂ sur les propriétés mécaniques du composite PS/TiO₂

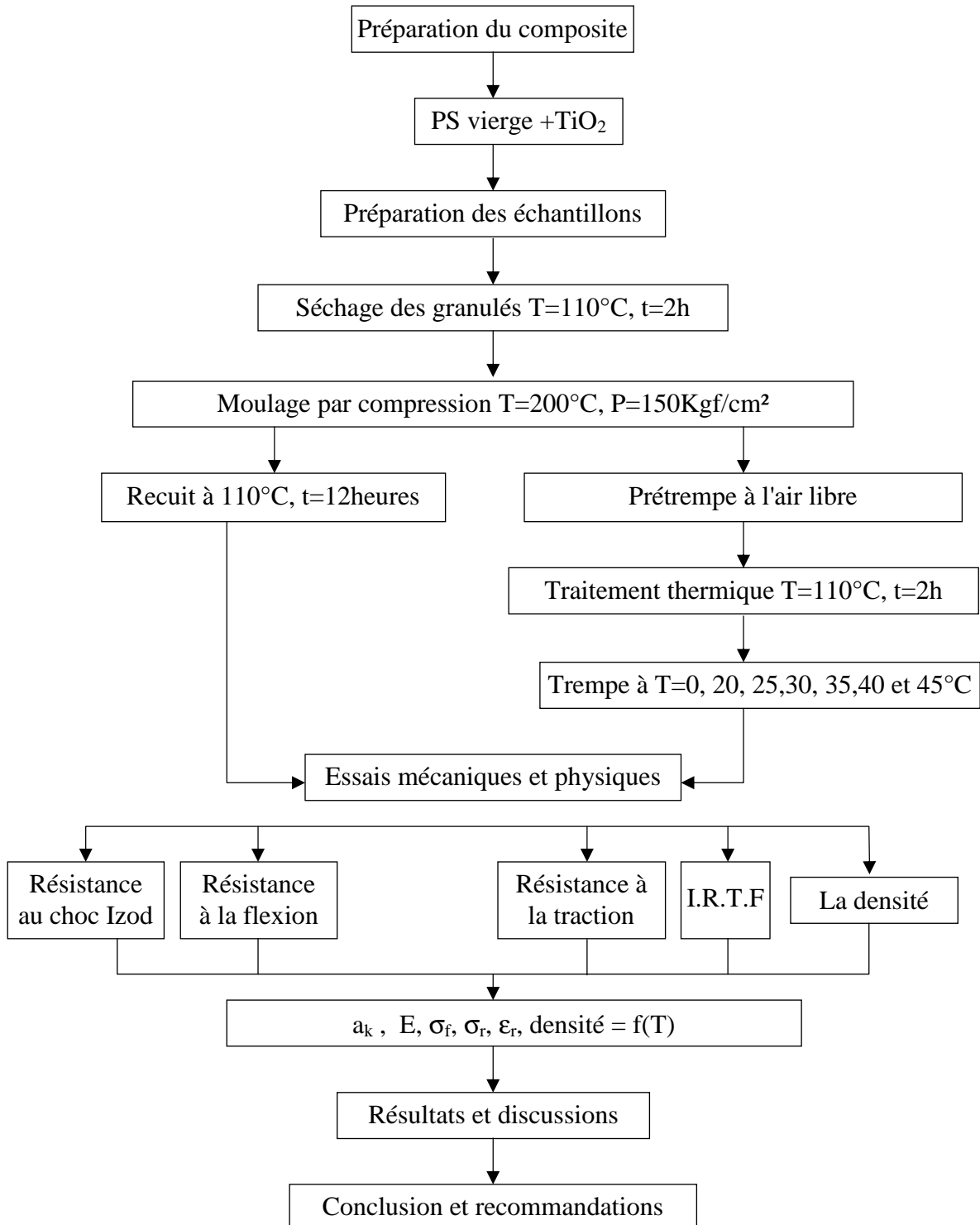
Dans le cas du composite PS/TiO₂, Thomas et al [81] ont étudiés les propriétés mécaniques tel que le module d'élasticité, la résistance à la traction, l'allongement à la rupture et le comportement à la flexion. Nous pouvons voir que la propriété mécanique la plus facile être estimé est le module d'élasticité du composite. C'est parce qu'il est une propriété de masse qui dépend à l'origine de la géométrie, de la distribution de la taille des particules et de la concentration de la charge. La résistance à la traction d'un polymère chargé est plus difficile de prédire parce qu'il dépend d'interaction locale du polymère –charge aussi bien que les facteurs précités [80-82]. L'interaction charge/matrice et la dispersion de la charge dans la matrice peuvent être estimées par différents techniques tel que (Analyse enthalpique différentielle (Differential Scanning Calorimetry (DSC), Microscope électronique à balayage (Scanning Electron Microscopy (SEM), et le microscope à force atomique (Atomic Force Microscopy (AFM), etc. La conclusion de leurs travaux montrent que la résistance à la traction montre une amélioration à des faibles teneurs de charge et diminue avec

l'augmentation de la teneur de la charge par contre le module de Young montre une augmentation avec l'accroissement de la teneur de la charge.

CHAPITRE V

METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

METHODOLOGIE EXPERIMENTALE



Le but de notre travail consiste à étudier l'effet de la température de trempe sur les propriétés mécaniques du composite PS/TiO₂; à savoir: la résistance au choc Izod, la résistance à la traction, ainsi que la densité et les propriétés thermiques, à savoir: la température de fléchissement sous charge (T.F.C.) .

V.1. Propriétés du polymère utilisé:

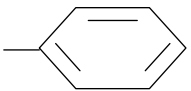
Le polystyrène:

C'est le principal polymère de la famille des styréniques, qui possède plusieurs propriétés considérables: une faible densité, un module élevé, ainsi qu'une faible absorption à l'eau. C'est un matériau fragile, cassant à température ambiante, sensible à l'attaque des solvants ainsi que les produits chimiques.

Ses propriétés peuvent être modifiées soit par traitement chimique, tel que l'incorporation d'autres polymères comme le butadiène, l'acrylonitrile [83].

Ses propriétés globales sont représentées brièvement dans le tableau suivant:

Tableau .V.1. Caractéristiques du polystyrène.

Polystyrène	• Structure chimique	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{R}}{\text{CH}} \right]_n$	R ≡ 
	• Température de transition vitreuse	T _g =100°C	
	• Température de fusion	Polymère amorphe	
	• Température de mise en œuvre	T=149-260°C	
	• Absorption de l'eau	Taux variant de 0,01% à 0,03% % par 24 heures	
	• Conductivité thermique	variant de 0,08-0,13W/m.K	
	• Constante diélectrique	variant de 2,4-2,7	

- **Dioxyde de titane**

Le pigment utilisé est le dioxyde de titane, largement utilisé comme pigment minéral blanc dans les polymères. C'est un pigment rutile de type kronos RN56 obtenu par le procédé au chlore. Il est traité en surface au moyen de combinaisons d'alumine et de silice. La distribution de la taille a été mesurée en utilisant une granulométrie laser de type (Malvern instruments)

La taille moyenne des particules est de 0,6 μm on note que les particules de taille 0,2 μm et 4 μm sont responsables de l'opacité du matériau et les particules entre 0,6 et 1 μm sont responsables de la durabilité du matériau.

V.2 Préparation des échantillons du composite PS/TiO₂

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

Les caractéristiques techniques du mélangeur sont les suivantes:

- Diamètre des cylindres = 20cm
- Longueur des cylindres = 42cm
- Vitesse du cylindre avant = 44 tours/min.
- Vitesse du cylindre arrière = 44 tours/min.
- Rapport de friction = 1/1,2.
- Température de malaxage = 200°C.

La formulation des composites PS/TiO₂ a été réalisée avec une concentration de 3% de dioxyde de titane. Les mélanges obtenus ont été par la suite broyés séchés, puis moulés par compression à une température de 200°C.

V.3. Préparation des éprouvettes:

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. Toutes les éprouvettes ont été façonnées dans un seul moule et dans les mêmes conditions opératoires.

Les dimensions des éprouvettes sont conformes aux normes ASTM (fig.II.1). Pour cela, les éprouvettes broyées du composite PS/TiO₂ ont été séchées durant 24 heures à

une température de 110°C afin d'éliminer toute trace d'humidité. Ils sont ensuite moulés par compression puis trempés à l'air libre.

La température des plateaux est fixée à 200°C. La force de compression 150Kgf/cm³ et le temps de maintien du moule sous pression (12 minutes) sont maintenus constants durant toute la phase de préparation des éprouvettes.

Après décompression, le moule est transféré rapidement (3 à 5s) dans le milieu de la pré trempe qui est l'air où les échantillons vont être exposés à l'air jusqu'à la température ambiante.

On a soumis pour chaque test cinq éprouvettes représentatives, prélevées aux conditions citées précédemment.

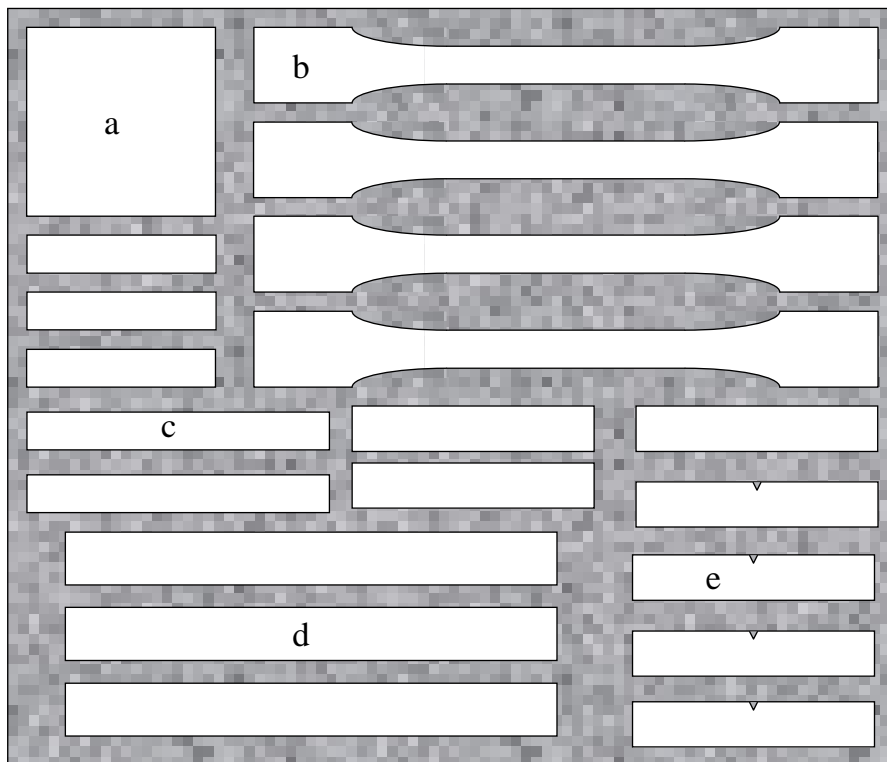


Fig.V.1.Schéma montrant dispositif des éprouvettes dans un même moule norme (ASTM).

b: éprouvette pour le test de traction de dimensions (115×13×3)mm³.

c: éprouvette pour le test de flexion de dimensions (80×10×3)mm³.

e: éprouvette pour le test de choc Izod de dimensions (63×12,7×3)mm³

V.4. Traitement thermique des éprouvettes:

Les éprouvettes du composite PS/TiO₂prétrempés à l'air libre, subissent un traitement thermique dans une étuve à 110°C, pendant 3 heures pour permettre à toutes orientations moléculaires de se relaxer, puis trempés rapidement dans l'eau à : 1.7, 20, 25,30,35, 40 et 45°C pour un temps de 10 minutes.

Le temps de transfert des éprouvettes à partir de l'étuve jusqu'au bain d'eau soit le minimum possible. Les éprouvettes vont séjourner dans le bain jusqu'à la température ambiante.

Le recuit pour les éprouvettes de référence se fait en prenant les échantillons du PS/TiO₂ pré trempés à l'air libre qui sont placés dans une étuve à 110°C, pendant 3 heures, puis refroidis lentement (à10°C/h) jusqu'à la température ambiante, et ce pour éliminer les contraintes thermiques.

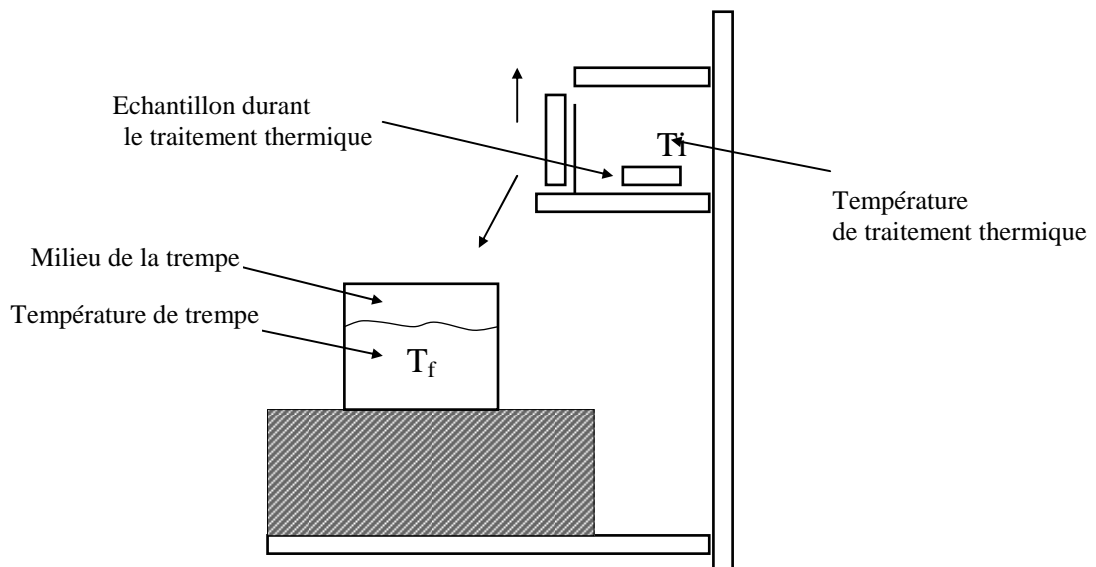


Fig.V.2. Schéma montrant le dispositif de la trempe libre.

-Indice de fluidité :

Le composite PS/TiO₂ utilisé possède un indice de fluidité de 19,2 g /10 min à 200°C et une charge de 5 kg .

V.5. Essais mécaniques:

V.5.1. Essai de choc Izod:

Les éprouvettes de choc ont été préparées selon la norme ASTM 256-73 de dimensions $(63 \times 12,7 \times 3) \text{ mm}^3$ et qu'une entaille moulée et usinée de profondeur 0,5mm et d'un angle de 45° .

Les éprouvettes sont soumises à l'essai Izod à l'aide d'un appareil de type Ceast 6546/000 d'une énergie de 4 joules.

La résilience a_k est donnée par le rapport de l'énergie de fracture $U(\text{J})$ affichée sur le cadran et de la section de l'éprouvette mesurée selon l'axe de l'entaille $S (\text{cm}^3)$.

$$a_k = U/S \quad [\text{J/m}^2]$$

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

où, L est la largeur de l'échantillon a , la profondeur de l'entaille et e , l'épaisseur de l'échantillon.

V.5.2. Essai de traction:

Les éprouvettes de traction obtenues selon la norme ASTM 638-73, de dimensions $(115 \times 13 \times 3) \text{ mm}^3$, sont soumises à l'essai de traction à l'aide d'un appareil de type Meeket.

L'essai de contrainte par traction donne une idée claire sur le comportement de la matière plastique à la déformation sous contrainte par traction.

V.5.2.1. Type d'essai:

L'éprouvette est tenue entre les deux mâchoires de la machine de traction, et, étirée à une vitesse constante de 3mm/min jusqu'à la rupture. L'enregistrement du diagramme contrainte-allongement permet d'obtenir aisément un aperçu d'ensemble de la relation qui existe entre la force appliquée et la déformation ou par transposition entre l'effet de traction appliquée, et l'allongement résultant.

V.5.2.2. Calcul et expression des résultats:

a) La déformation:

La déformation " ϵ " est la variation de la longueur par rapport à la longueur initiale, elle est presque toujours indiquée en pourcentage.

$$\varepsilon(\%) = \Delta L / L_0 \times 100$$

avec:

ΔL : allongement à un instant donné

L_0 : longueur initiale, entre les deux mâchoires de l'éprouvette.

b) Le module d'élasticité:

Le module d'élasticité ou module de Young est le rapport de tension à l'allongement dans la partie linéaire de la courbe contrainte-déformation.

$$\sigma = f(\varepsilon)$$

$$E = \sigma / \varepsilon$$

c) La contrainte de traction:

C'est la force se rapportant à une section donnée à un moment quelconque de l'essai.

$$\sigma = F / S$$

V.5.3 Essai de flexion:

Les éprouvettes obtenues selon la norme ASTM 0790 M86 avec les dimensions $(80 \times 10 \times 3) \text{mm}^3$, sont soumises à l'essai de flexion à l'aide de la même mâchoire utilisé dans l'essai de traction.

Pour nos mesures, nous avons adopté la méthode la plus couramment rencontrée, la flexion à trois points.

Celle-ci consiste à déformer un éprouvette rectangulaire $(80 \times 10 \times 3) \text{mm}^3$, reposant sur deux appuis, à l'aide d'un poinçon appliqué à égales distances et qui se déplace à vitesse constante égale à 3mm/min.

V.5.4. Mesure de la densité

La mesure de la densité par la balance KIT de densité selon la norme ISO 1183/METHODE A avec une erreur maximale tolérée=1%

On a suivi les étapes suivantes

- Préparation du kit de densité en tenant compte des conditions de test
 - Température du laboratoire (23+2) °C
- Tarer la balance
- Prendre un échantillon dont le poids variant de 1 à 5 g
- Peser l'échantillon et noter son poids (W_a)
- Tarer la balance puis immerger l'échantillon dans le liquide d'immersion
- Enregistrer la valeur absolue de poussée hydrostatique « G » affichée avec un signe négatif
- Calculer la masse volumique de l'échantillon selon la formule suivante :
-

$$\rho = \frac{W(a) * \rho(fl)}{0.99983 * G} + 0.0012 \text{g/cm}^3$$

ρ : Masse volumique de l'échantillon exprimée en g/cm³

ρ (fl): Masse volumique du liquide d'immersion (eau) exprimée en g/cm³

W (a): poids de l'échantillon dans l'air exprimé en g

G : Valeur absolue de la poussée hydrostatique exprimée en g

0.0012 g/cm³ : Masse volumique de l'air dans les conditions normales

V.5.5 5Test de gonflement

Lorsqu'un échantillon est plongé dans un mauvais solvant, il sera soumis à un effet de gonflement progressif. Le gonflement s'arrête lorsque l'effet de dilatation de la pression osmotique exercée par le solvant, compense l'effet de rétraction associé à l'élasticité des segments de polymère formant le gel. Lorsque l'état de gonflement maximum est atteint le solvant représente la particularité fondamentale d'avoir le même potentiel chimique dans le gel et dans le liquide pur qui l'entoure.

Pour mesurer le degré de gonflement du composite PS/TiO₂, on immerge un échantillon de dimension bien définis (10 mm × 10 mm × e mm) dans le méthanol à température ambiante de telle façon que toutes ses surfaces sont immergées dans le méthanol. On mesure la masse pendant des différentes périodes de temps, on retire l'échantillon et on sèche le reste du méthanol qui se trouve à la surface à l'aide d'un morceau de coton.

On utilise la relation suivante pour le calcul du degré de gonflement en masse.

$$G = \frac{(m - m_0)}{m_0} * 100\% \dots \dots \dots$$

Avec :

m_0 : La masse initiale d'échantillon composite.

m_1 : La masse d'échantillon après gonflement.

G : Degré de gonflement (%)

La mesure de gonflement est effectuée sur des échantillons trempés à différentes températures de trempe et pour différents épaisseurs. Ces mesures sont effectuées pour étudier l'effet des contraintes résiduelles sur la pénétration du solvant par immersion dans un mauvais solvant (Méthanol).

V.5. 6 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

a) Principe :

Les atomes formant les molécules sont reliés entre eux par des liaisons chimiques. Celles-ci peuvent être étirées, fléchies, subir une torsion axiale ou encore vibrer latéralement. La spectrométrie infrarouge est une technique qui permet d'étudier et de caractériser ce type de vibrations. L'analyse spectrale du faisceau transmis permet d'observer les bandes d'absorption correspondant à une vibration ou à une combinaison de plusieurs vibrations pour une longueur d'onde donnée. Chaque type de groupement vibre dans des domaines de longueur d'onde (ou de nombre d'onde $\nu = \lambda^{-1}$

¹) [cm^{-1}], bien définis, selon le mode de vibration. Pour désigner les vibrations localisées on utilise les symboles suivants :

ν : Étirement (ou « stretching »)

δ : Cisaillement (ou « scissoring »)

Une autre classification distingue les vibrations symétriques et antisymétriques par l'indice **s** et **as** successivement.

b) Dispositif et protocole expérimental

Les films sont préparés par la méthode de coulée à partir d'une solution de 6% de PS/TiO₂ dans 100ml de chloroforme. La solution est par la suite étalée sur une plaque en verre puis séchée à température ambiante pendant 24 heures. Les films sont séchés a température ambiante. Des analyses infrarouge sur des composites PS/TiO₂ ont été réalisées sur un spectromètre à transformée de Fourier de type Perkin Elmer® PYE UNICAM.SP3-300 piloté par un micro-ordinateur. Cet appareil permet d'obtenir une résolution de 4 cm^{-1} . Les spectres ont été réalisés en transmission par accumulation de 5 scans sur des films de PS/TiO₂.

CHAPITRE VI

RESULTATS ET DISCUSSIONS

VI.1. La méthode de Student:

Pour mieux minimiser les incertitudes pouvant affecter nos résultats, il a été jugé nécessaire d'utiliser la méthode statique de Student pour le calcul de l'écart type et de l'erreur.

- Calcul de la moyenne arithmétique:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^M x_i}{M}$$

avec:

x_i : valeurs expérimentales

M : nombre d'essais.

- Calcul de l'écart type:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^M (x_i - \bar{x}_i)^2}{M}}$$

VI.2. Résultats expérimentaux:

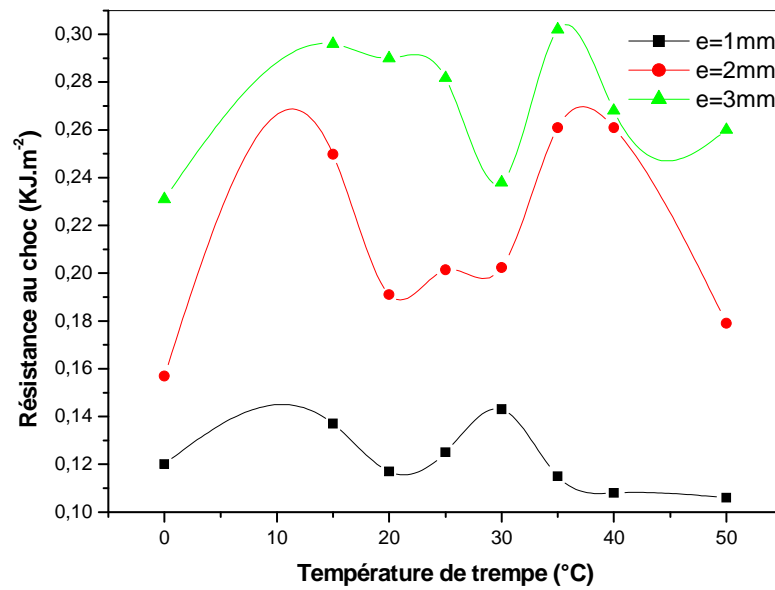


Fig.VI.1. Variation de la résistance au choc Izod en fonction de la température de trempage pour les différentes épaisseurs du composite PS/TiO₂(éprouvettes avec entaille).

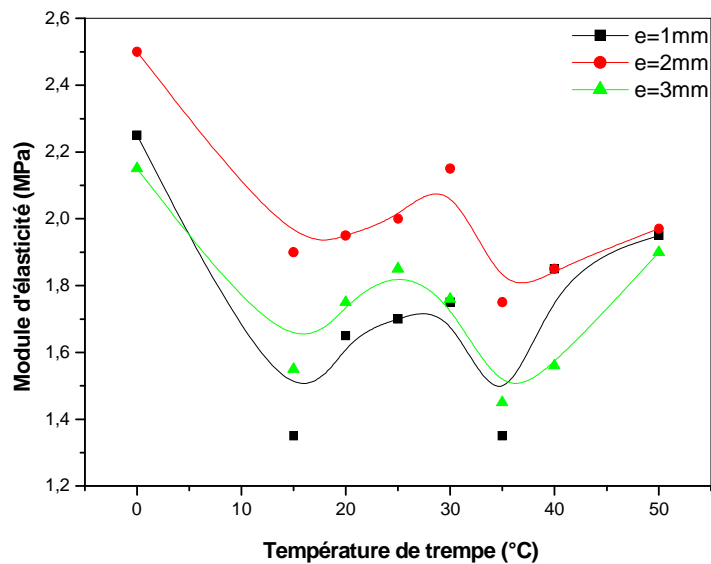


Fig.VI.2. Variation du module d'élasticité en fonction de la température de trempage pour les différentes épaisseurs du composite PS/TiO₂.

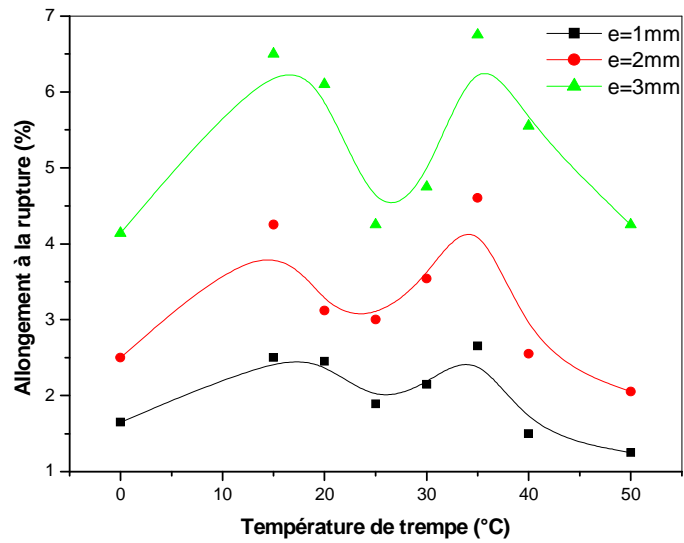


Fig.VI.3 Variation de l'allongement à la rupture en fonction de la température de trempage pour les différentes épaisseurs du composite PS/TiO₂.

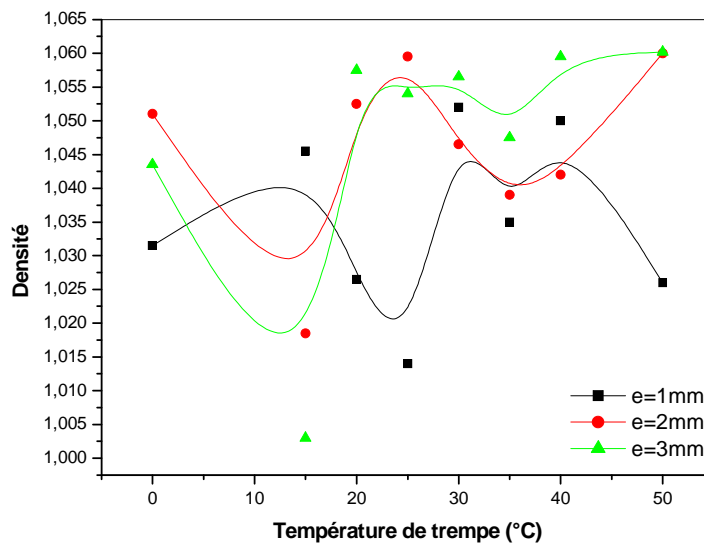


Fig.VI.4. Variation de la densité en fonction de la température de trempage pour les différentes épaisseurs du composite PS/TiO₂.

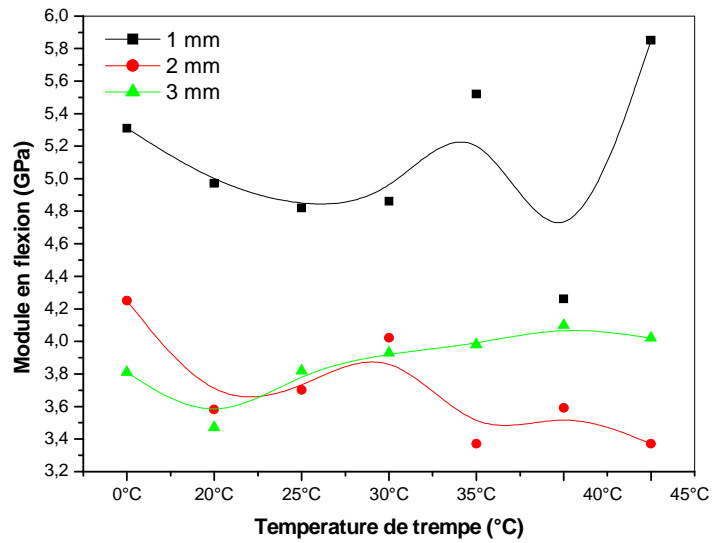


Fig.VI.5. Variation du module en flexion en fonction de la température de trempé pour les différentes épaisseur du composite PS/TiO₂.

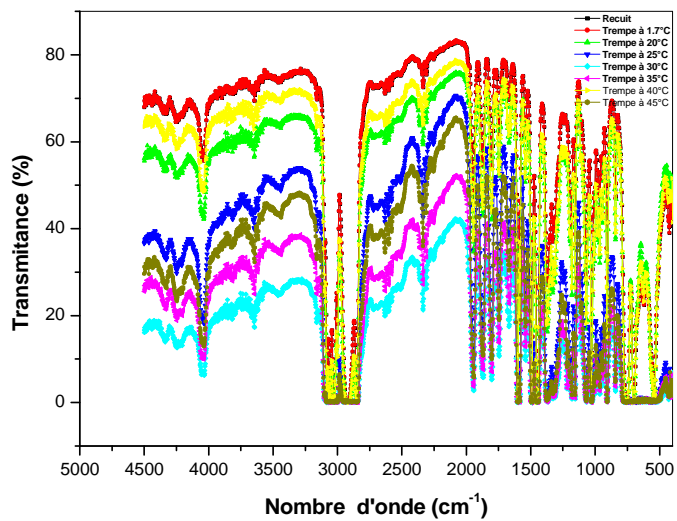


Fig.VI.6. Spectres IRTF des films du composite PS/TiO₂ pour les différentes températures de trempé.

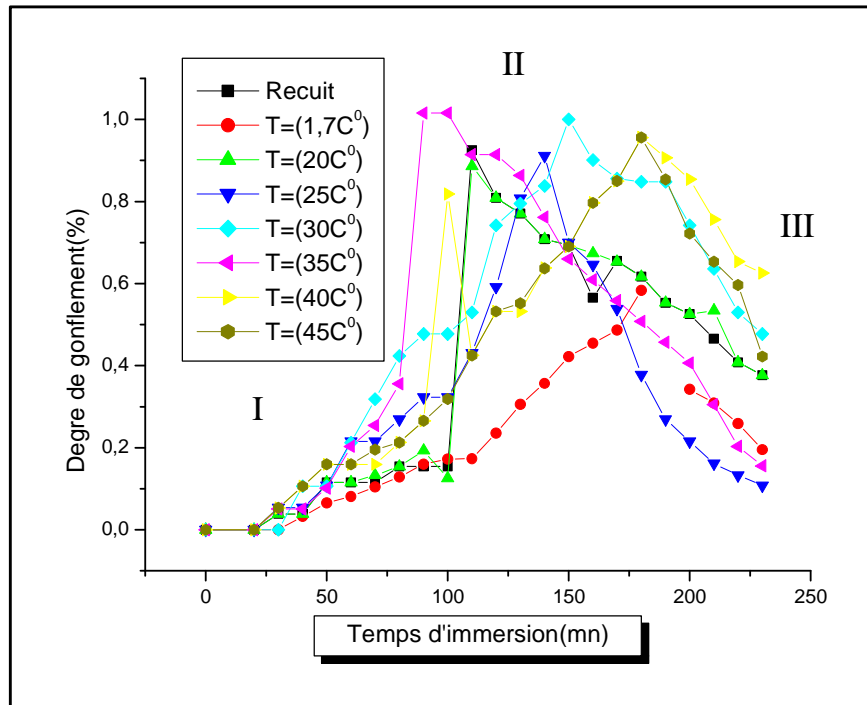


Fig.VI.7.Variation de degré de gonflement du composite PS/TiO₂ en fonction de temps d'immersion pour l'épaisseur e = 1 mm

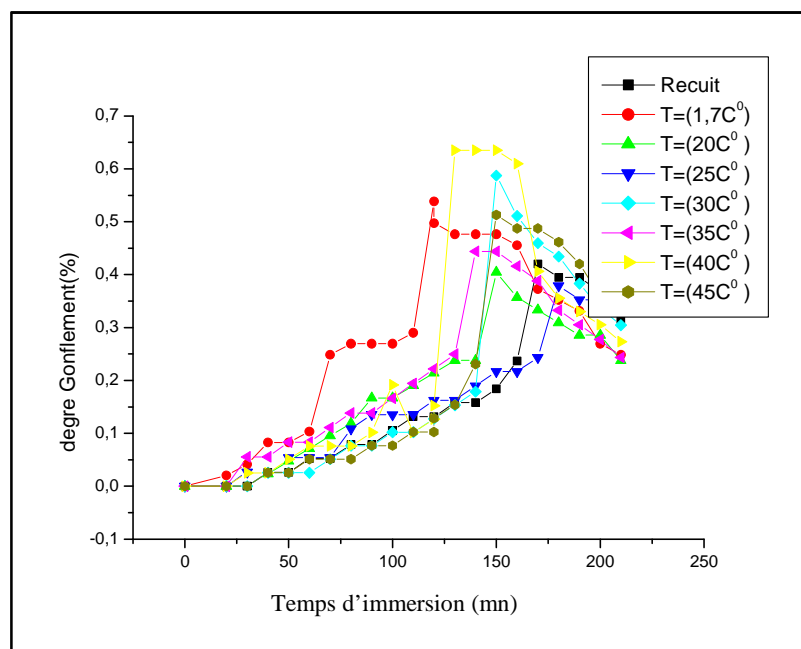


Fig.VI.8.Variation de degré de gonflement du composite PS/TiO₂ en fonction de temps d'immersion pour l'épaisseur e = 2 mm

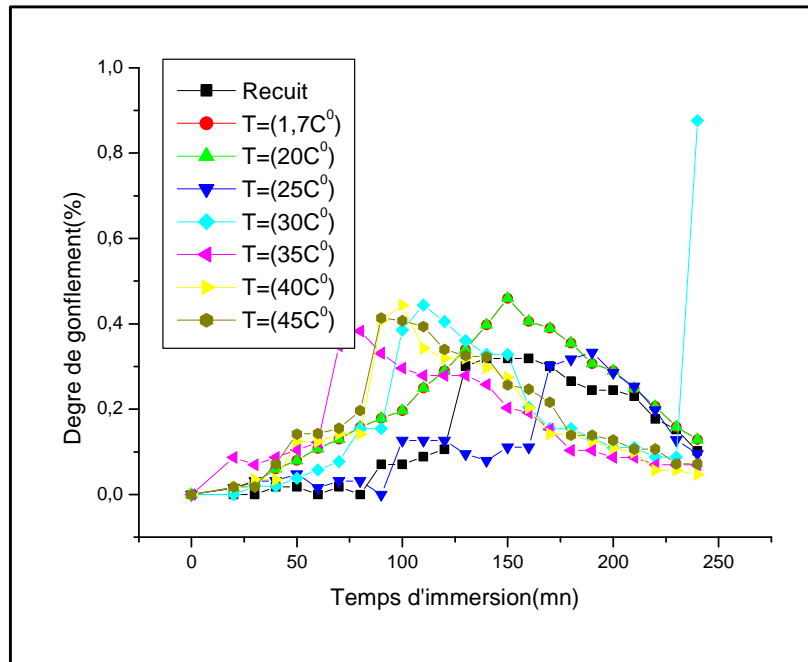


Fig. VI.9. Variation de degré de gonflement du composite PS/TiO₂ en fonction de temps d'immersion pour l'épaisseur $e = 3$ mm

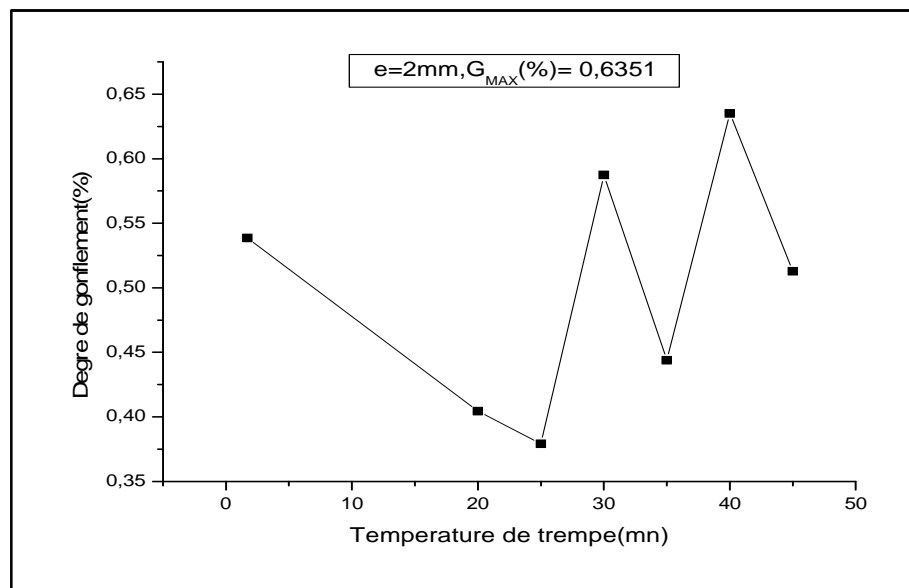


Fig. VI.10. Variation de degré de gonflement maximale du composite PS/TiO₂ en fonction de la température de trempage pour l'épaisseur $e = 2$ mm.

VI.3. Discussions des résultats:

VI.3.1. Formation des contraintes résiduelles:

La technique du traitement thermique utilisée dans cette étude consiste à exposer le composite PS/TiO₂ au moins à deux heures d'activité thermique au dessus de sa

température de transition vitreuse T_g , suivi par un processus de refroidissement rapide. Ainsi, le séjour dans l'étuve pendant deux heures a permis d'effacer plus ou moins l'histoire thermique provenant du moulage par compression. En effet, le chauffage de notre composite autorise une certaine réorganisation interne du matériau se traduisant par la relaxation des orientations des chaînes moléculaires générées par les contraintes thermiques induites par l'étape de refroidissement de la 1^{ère} trempe lors du moulage par compression.

Alors que le procédé de trempe dans l'eau à une température bien déterminée instaure une nouvelle histoire thermique.

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 en dessous de T_g . Le cœur est fortement capable de s'accommoder à la contraction de la surface froide parce qu'il est encore chaud, et se relaxe rapidement après la trempe, avec le temps, la température de la partie centrale "cœur" chute aussi au-dessous de T_g , et cette partie tente de se contracter.

Cependant, elle est maintenue sous tension par les bordures déjà solidifiées qui l'empêchent de se contracter, puisque l'échantillon entier n'est pas exposé aux contraintes externes. La situation finale est donc, l'existence des couches de surface de sous compression équilibrées par les couches centrales sous tension [9].

Cette variation systématique de la distribution de l'orientation moléculaire est induite par les contraintes thermiques [10].

VI.3.2. Effet de la température de trempe et de l'épaisseur sur la résistance au choc Izod:

A partir de la figure (VI.1), nous pouvons constater que les valeurs de la résistance au choc Izod sont légèrement importantes aux températures de trempe 15°C et 35°C.

Elles augmentent avec l'accroissement de l'épaisseur, ceci est associé à la présence du volume libre qui varie en fonction de l'épaisseur de l'échantillon.

Ainsi, on remarque que la variation de la résistance au choc Izod passe par des valeurs maximales et que la plus grande valeur de la résistance au choc sont obtenues aux températures de trempe de 35°C et ceci pour les épaisseurs de 2 et 3 mm. Par contre pour une épaisseur de 1 mm la valeur maximale de la résistance au choc est obtenue à 30°C.

Les valeurs maximales de la résistance au choc peuvent être attribuées au deux modes de relaxation du PS. Sous ces conditions de trempe le champ de contrainte de compression est dense, ce qui mène à une absorption optimale de l'énergie de choc .

Malgré la convergence des valeurs obtenues dans ce test et vu la nature du matériau "dur, fragile et cassant", les deux transitions ont été observées aux températures de trempe de 15 et 35°C. Ce qui a été confirmé dans des travaux précédants sur le PC [35].

VI.3.3. Effet de la température trempe et de l'épaisseur sur le module d'élasticité:

Durant le recuit, les contraintes résiduelles sont éliminées et le matériau devient très fragile, ceci se traduit part l'augmentation du module d'élasticité atteignant la valeur de 2 MPa. (Figure VI.2)

La comparaison entre les valeurs du module des échantillons trempés d'épaisseurs 2 et 3mm, ne montre pas un écart important entre les valeurs du module, ce qui mène à constater qu'au dessus de 1 mm la trempe n'a pas un effet important dans la modification de la rigidité du matériau.

La figure (VI.2) montre que la variation du module passe par des minimums en fonction de la température de trempe. Les valeurs minimales correspondent également aux températures de trempe 15 et 35°C.

En effet, l'orientation des chaînes diminue ainsi la rigidité des chaînes qui fait diminuer la valeur du module d'élasticité par conséquent.

VI.3.5. Effet de la température de trempe et de l'épaisseur sur l'allongement à la rupture:

La figure (VI.3) montre que les valeurs de l'allongement à la rupture passe par des maximums, qui correspondent aux températures de trempe de 15 et 35°C.

Ceci peut être attribuée à l'augmentation du volume libre qui améliore la mobilité des segments de chaînes, et par conséquent assure une meilleure dissipation de l'énergie, améliorant ainsi la ductilité du matériau.

En effet, le recuit élimine les contraintes résiduelles et diminue le volume libre, ce qui se traduit par la diminution de l'allongement à la rupture et de la résistance au choc Izod.

Par contre, la trempe à 15 °C et 35°C donne naissance à des contraintes résiduelles et augmente le volume libre ; ceci augmente la ductilité de polymère et par conséquent l'allongement à la rupture et la résistance au choc Izod

VI.3.6 Effet de la température de trempe sur la densité du composite PS/TiO₂

La figure (VI.4) présente la variation de la densité mesurée par la méthode d'immersion en fonction de la température de trempe pour les différentes épaisseurs. On remarque que la densité passe par des minimums aux températures de trempe de 15 et 35°C pour les échantillons de 2 et 3 mm d'épaisseurs. Les minimums de densité atteints après une trempe à 15 et 35°C ont été attribués probablement aux deux modes de relaxations du Polystyrène. Ceci est associé à la présence de volume libre important.

VI.3.7. Effet de la température trempe et de l'épaisseur sur le module en flexion:

La comparaison entre les valeurs du module en flexion concernant les températures de trempe présente un écart important aux températures de trempe 20 et 30°C.

La figure (VI.5) montre que les valeurs du module en flexion passe par des minimums pour qui correspondent approximativement aux mêmes températures de trempe. Cette diminution correspond à une ductilité meilleure, ainsi que sous ces conditions les contraintes de traction sont maximales.

D'après les résultats obtenus, il y a lieu de signaler que la trempe influe considérablement sur le module de flexion. Des valeurs minimales sont obtenues dans le cas des échantillons trempés à 20 et 30°C et ceci pour les échantillons d'épaisseurs 2 et 3mm. Donc, cette condition favorise la génération des contraintes résiduelles de traction, qui à leur tour réduisent le module en flexion.

D'après la figure (III.9), représentant la variation du module de flexion en fonction de la température de trempe pour les différentes épaisseurs, on remarque que le module de flexion passe par des minimums, ceci est pour les mêmes températures de trempe qui sont égales à 20 et 30°C. Sous ces conditions de trempe la superposition de la contrainte de flexion appliquée qui est constante aux champs de contraintes de traction qui varie en fonction de la trempe et qui est maximale permet aux matériau de se fléchi à une contrainte faible, ce qui explique la diminution du module de flexion. La contrainte en flexion diminue lorsque les contraintes de traction existent dans l'échantillon. Donc, la contrainte en flexion évolue comme la densité et le module d'élasticité.

VI.3.8 Effet de la température de trempe sur les propriétés spectroscopiques du composite PS/TiO₂

Les spectres FTIR des films traités à différentes températures de trempe sont présentés sur la figure (VI.6) Le spectre IRTF du composite PS/TiO₂ présente une grande richesse spectrale qui est accentuée à 1600 cm⁻¹ à cause de l'étirement (« stretching ») dans le plan du C-C aromatique.

En effet le spectre de l'échantillon recuit est quasi superposable à celui obtenu à différentes températures de trempe. Par contre le changement des hauteurs des pics des différents échantillons peut être dû à la différence d'épaisseur des échantillons d'une part. D'autre part la présence du pigment dioxyde de titane masque les différentes groupes fonctionnels ce qui rend l'interprétation du spectre peu difficile.

VI.3.9 .Essai de gonflement

Les figures(VI.7) – (VI.9) représentent la variation du degré de gonflement du composite PS/TiO₂ en fonction du temps d'immersion pour les échantillons trempés à différentes températures et pour les différentes épaisseurs. On remarque que la figure présente deux comportements :

- Dans le cas des échantillons recuits et trempés à 1.7°C, le degré de gonflement augmente avec l'accroissement du temps d'immersion et atteint des valeurs plus au moins constantes.
- Dans le cas des échantillons trempés à 30, 35°C,, le degré de gonflement augmente avec l'accroissement du temps d'immersion et atteint des maximum puis diminue.
- Dans la zone I, la vitesse de pénétration du méthanol est supérieure à la vitesse de dissolution du composite.
- Dans la zone II on a un équilibre entre la vitesse de dissolution du composite et la vitesse de pénétration du méthanol.

Le même comportement a été également remarqué dans le cas des zones I' et II'. En plus la diminution du degré de gonflement dans la zone III' peut être expliqué par le fait que dans ce cas la vitesse de dissolution du composite est supérieure à la vitesse de pénétration du solvant.

La figure (VI.10) représente la variation du degré de gonflement maximal pour le composite PS/TiO₂ en fonction de la température de trempe à différents épaisseurs. A partir de cette figure, nous pouvons voir clairement qu'il y a une augmentation du degré de gonflement jusqu'à la température de trempe 40°C puis reste presque stable jusqu'à une température de trempe de 45°C. Dans cette gamme de température le degré de gonflement présente un plateau.

On peut constater qu'à partir de cette figure le degré de gonflement passe par un minimum à la température de trempe de 35°C. Ceci résulte du fait que la vitesse de

pénétration du solvant dans la matrice du polymère est empêchée par le champ des contraintes de compression qui se génère à cette température de trempé.

La comparaison entre un échantillon trempé et un échantillon recuit du PS pur ont montré l'existence de deux modes de relaxations autour de 20 et 50 ° C dans le cas de l'échantillon trempé[x]. Ces études sont en accord avec les résultats trouvés par Wunderlich sur Analyse enthalpique différentielle (DSC) [y1]. Les tests effectués dans notre étude à savoir le test de choc, de traction de flexion et la densité confirment également l'existence de ces deux modes de relaxations par la présence des deux minimums ou maximums dans le cas du composite PS/TiO₂. Néanmoins ces deux transitions sont décalées vers les basses températures, ceci peut être attribuée à la fréquence du test.

CONCLUSION

CONCLUSION

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

- Le recuit du composite PS/TiO₂ élimine les contraintes résiduelles et produit une transition pour un comportement plus fragile se traduisant par une diminution de la résistance au choc et l'allongement à la rupture et par l'augmentation du module d'élasticité.
- Le procédé de trempe thermique, est un moyen simple et efficace pour améliorer légèrement les propriétés mécaniques du composite PS/TiO₂.

L'histoire thermique joue un rôle important dans le développement des contraintes résiduelles, le niveau de ces contraintes varie lorsque la trempe est effectuée aux températures qui correspondent plus probablement au modes de relaxations du polymère.

- Les contraintes compressives produites dans le matériau sont accompagnées d'un accroissement dans les propriétés mécaniques: à savoir l'allongement à la rupture, ainsi qu'une légère modification dans la résistance au choc.
- Durant l'essai de flexion, les contraintes externes se superposent avec les contraintes internes "dites de traction", ce qui facilite la déformation d'où la valeur minimale du module en flexion aux températures de trempe de 20 et 35 °C .

Les tests de traction, de choc Izod et la densité s'avèrent être sensibles pour évaluer les contraintes résiduelles. Ces propriétés dépendent des contraintes maximales de traction ou de compression.

- Par contre la trempe libre reste seulement efficace pour des épaisseurs supérieures à 1 mm.
- La présence des contraintes résiduelles compressives empêche la diffusion du méthanol.

RECOMMANDATIONS

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

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

- Il serait également intéressant d'appliquer l'étude de caractérisation par AMD au PS, pour confirmer l'existence de ces deux modes de relaxation et étudier la variation de l'intensité du pic β en fonction de la température de trempe.

Ceci permettra d'améliorer les conclusions sur ce sujet et d'appuyer le choix optimal des conditions de trempe pour induire des contraintes résiduelles et du volume libre qui permettront d'améliorer certaines propriétés mécaniques du composite PS/TiO₂.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- [1] V. E. Henrich, P. A. Cox, "The Surface Science of Metal Oxides"., University press,Cambridge, (1994).
- [2] R. Persaud, T. E. Madey, "Growth, Structure and reactivity of Ultrathin Metal Films onTiO₂ Surfaces"., Eds. D. A. King, D. P. Woodruff. Vol. 8, Elsevier, Amsterdam, (1997).
- [3] A. Mills, H. R. Davies, D. Worsley., Chem. Soc. Rev. 22 (1993) 417.
- [4] O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun., Chem. Rev. 93 (1993) 671.
- [5] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann., Chem. Rev. 95 (1995) 69.
- [6] U. Diebold, "The Surface Science of Titanium Dioxide"., Surface science reports. 48(2003) 53-229.
- [7] L. Börnstein, "Semiconductors Physics of Non-tetrahedrally Bonded Binary Compounds III"., New Series, Springer-Verlag, Berlin.179 (1984) PP.133-150.
- [8] L. Castañeda, J. C. Alonso, A. Ortiz, E. Andrade, J. M. Saniger, J. G. Bañuelos., Materials Chemistry and Physics. 77 (2002) 938-944.
- [9] P. E. Meagher, A. G. Lages., Can. Minerr. 17 (1979) 77.
- [10] Luc Brohan, "Cours"., Journée Scientifique de Jijel, (Décembre 2004).
- [11] H. Heine, et al, "Pigments, Inorganic, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry"., 5th edition. VCH publishers.Weinheim.Vol. A20 (1992) P. 243.
- [12] K. N. P. Kumar., Scr . Metall. Mater. 32 (1995) 873.
- [13] S. Gablenz, D. Voltzke, H . P. Abicht, J. N. Zdralek., J. Mater. Sci. Lett. 17 (1998)537.
- [14] G. V. Samaonov (Ed), "The oxide Handbook, IFI "., Plenum, Newyork, (1973), P.316.
- [15] H. Kuster, J. Erbert., Thin Solid Films. 70 (1980) 43.
- [16]Rault J. ., les polymères solides, amorphe, élastomère, semi-cristallins, Propriétés microscopique et macroscopique“ Cepaduès- Editions (2002

- [17] Matsuoka, S. and Ishida Y., Journal of Polymer Science, © 14, 247 (1966)
- [18] YANO, O. and YASAKU, W., Dynamic mechanical and dielectric relaxation of polystyrene below the glass temperature, J. Polym. Sci., Part A-2, 1971, 9, p. 669-686.
- [19] YANO, O. and YASAKU, W, Effects of peroxide bonds and their degradation products on the dielectric relaxation of polystyrene, J. Polym. Sci, Part B, 1974, 12, p. 665-683.
- [20] ALEXANDROVITCH, P. S., KARASZ, F., E. and MACKNIGHT, W. J., Dielectric relaxation of poly(chlorostyrenes) and their copolymers in the primary transition region, Polymer, 1980, 21, p. 488-494.
- [21] BERNES, A., Transitions et relaxations diélectriques dans le polystyrène amorphe ;Interprétation microstructurale, Thèse Doct. Physiques des Polymères, Toulouse : Laboratoire de Physique des Solides, 1993.
- [22] MUZEAU, E. Etude des relaxations mécaniques alpha et bêta du PMMA, du PS et de leurs copolymères. Thèse Doct. Génie des Matériaux , Lyon : INSA, 1992.
- [23] SAUER, B., B. and AVAKIAN, P., Cooperative relaxation in amorphous polymers studied by thermally stimulated current depolarization, Polymer, 1992, 33 (24), p. 5128- 5142.
- [24] VAN NGUYEN BACH, C. NOEL, Effect of chemical structure and thermal history on the b transition of polystyrene and some substituted polystyrenes, J. Polym. Sci, Part A, 1976, 14, p. 1627-1636.
- [25] JOHARI, G. P., Intrinsic mobility of molecular glasses, J. Chem. Phys., 1973, 58 (4), p. 1766-1770.
- [26] HUTCHINSON, J.M. Relaxation processes and physical aging. In : The physics of glassy polymers (2d edition), London : Applied Science Publishers Ltd, ,1997, Chapman & Hall.
- [27] JONES, A. A., Phenyl group rotation in polystyrene and the nature of twofold anisotropic internal rotation, J. Polym. Sci, Part B, 1977, 15, p. 863-872.
- [29] Lawrence E. Nielsen, „Mechanical Properties of Polymers“ Reinhold Publishing Corporation, Chapman & Hall, Ltd, New York (1962).
- [30] Boyer R.F. (Ed), Journal of Polymer Science, C-14 (1966)
- [31] Schmieder K. and Wolf K., Kol. Z., 134, 149 (1953).

- [32] Illers K-H, Zeit, Electrochemie, 65, 679 (1961).
- [33] Sinnott K. M., Soc. Plastics Engrs. Trans, 2, 65 (1962)
- [34] Boyer R.F., Polymer, 17, 996 (1976)
- [35] R.F Boyer and S. G. Turley, in Molecular Basis of Transitions and Relaxations, D.J. Meier, Ed, Midland Macromolecular Monographs, Midland, Vol.4, p.3477ff (1978)
- [36] Boyer R.F., Journal of Polymer Science, C-14 (1966).
- [37] Boyer R. F., Polymer Engineering and Science, 8(3), 161 (1968)
- [38] Goldbach, G.; Rehage, G. Kolloid-Z. Z. Polym. 1967; 56: 216
- [39] Wunderlich, B.; Bodily, D. M. J. Polym. Sci. 1964; C6, 137
- [40] S. G. Mann, a. Buchman & A. Kening, Polym. Eng. Sc., 36, 185 (1982).
- [41] J. R. Whit, Polym. Test., 4, 165 (1984).
- [42] C.S. Kwok, L.I. Tong, & J.R. Whit, Polym. Eng. Sc., 36, 651 (1996).
- [43] L.E. Hornberger & K.L. Devries, Polym. Eng. Sc., 27, 1473 (1987).
- [44] R.F. Winberger & R.D. Hendriks, Polymer, 30, 1044 (1989).
- [45] B.S. Thakkar, L.J. Broutman & S. Kalpakjian, Polym. Eng. Sc., 20, 756 (1980).
- [46] K.M. Jansan, "Molding international Polymer Processing" IX, 82 (1994).
- [47] J.A. Nairn & P. Zoller, J. Appl. Polym. Sc., 20, 3555 (1985).
- [48] C.G. Wast & D.C. Bogue, J. Appl. Polym. Sc., 28, 1931 (1983).
- [49] R.O. Wrinberger & J.G. Debrunin, Polym. Sc., 31, 1041 (1993).
- [50] J.P. Mercier, J.J. Aklonis, M. Litt & A.V. Tobolsky, J. Appl. Polym. Sc., 9, 447 (1965).
- [51] A. Siegman, A. Buchman, & S. Kenig, Polym. Eng. Sc., 15, 197 (1981).
- [52] K.L. Devries, & L.E. Hornberger, Exp, Mech, 27, 94 (1987).
- [53] C.S. Kwok, L.I. Tong, & J.R. Whit, Polym. Eng. Sc., 36, 651 (1996).
- [54] L.E. Hornberger, G. Fan, & K.L. Devries, J. Appl. Phys., 60, 2678 (1986).
- [55] U. Kriesten & J.M. Hutchinson, polymer, 33, 4875 (1992).
- [56] R.K. Mittal & V. Rachmi, Polym. Eng. Sc., 26, 185 (1986).
- [57] P. So & L. J Broutman, Polym. Eng. Sc, 16, 785 (1976). D.M. Sadler, Polym. Commun., 26, 1430 (1985).
- [58] P. Steer, F. Rietch, J. Clisson & D. Bouvart, Eur. Polym., 22, 719 (1986).
- [59] J.C. Bauwens, Plast. Bubber. Process. Appl., 7, 143 (1987).
- [60] E.J. Pääkkönen, J. Appl. Polym. Sc., 42, 453 (1991).

- [61]J.R. Saffel& A.H. Windel, J. Appl. Polym. Sc., 25, 1117 (1980).
- [62]G. Menges ; A. Dierkes; L. Schmidt & E. Winkel , Mashinenmarkt, 86,300 (1980).
- [63]G. Wubken; Plastverarb., 26, 17 (1975).
- [64]A. Siegmann; A. Buchman & S. Kenig, Polym. Eng. Sci., 22, 560 (1982).
- [65]A. I. Isayev& C.H. Hieber, Rheol. Acta, 19, 168(1980).
- [66]G. Menges, P. Thienel& G. Targiel, Maschinenmarkt, 84, 240(1978).
- [67]A.I. Isayev& D.L. Crouthamel, Polym. Plast.Thechnol.Eng., 22,177 (1984).
- [68]E. E. Miyano& Y. Shimbo, T. exp. March.,26, 306(1986).
- [69]A. Siegmann; M. Nakris& N. Rozenzweig, Polym.Eng. Sci., 19, 223(1979).
- [70]Polymer Engineering and Science, february ,vol 19, N°3, p223 (1979).
- [71]M. Narkis and D. Kotm, J.Polym.Science, A1-5, 1049 (1957).
- [72]L. J. Broutman& S.M. Krishmakumar, Polym. Eng. Sci, 14, 74 (1976).
- [73]L. J. Shih , J. Appl. Polym.Sc., 62,1573 (1996).
- [74]L.C.E. Sttrik, Polymer. Eng., Vol.18, p799, (1978).
- [75]K. L. Devries, L. E. Hornberger,Polym. Degrad. Stab., 24, 213 (1989).
- [76]Blackwood K. M., Petrick R. A. and Simpson F. I. , Journal of Materials Science
30, 4435 (1995)
- [77]Vollenberg P. H. T. andHeikens D., Polymer, 30, 1656 (1989)
- [78]Bauwens-Crowet C., and Bauwens J. C., Polymer 30, 1656 (1989)
- [79]HamamotoA.and Tanaka T., Journal of Vinyl & Additive Technology 6 (1) 20
(2000)

ANNEXE

ANNEXE

Tableau A1: Valeurs de la résistance au choc Izoda_n(KJ/m²) en fonction de la température de trempe pour les différentes épaisseurs du composite PS/TiO₂.

Variation de la résistance au choc Izod du PS/ TiO₂ en fonction de la température de trempe et de l'épaisseur			
Epaisseur (mm) T. de trempe (°C)	1	2	3
0	0.120 ± 0.025	0.157 ± 0.0524	0.231 ± 0.025
15	0.137 ± 0.0158	0.2498 ± 0.112	0.296 ± 0.035
20	0.117 ± 0.054	0.191 ± 0.086	0.290 ± 0.086
25	0.125 ± 0.087	0.2014 ± 0.098	0.2817 ± 0.065
30	0.143 ± 0.101	0.2024 ± 0.065	0.238 ± 0.0365
35	0.115 ± 0.063	0.261 ± 0.0358	0.302 ± 0.065
40	0.108 ± 0.054	0.211 ± 0.0258	0.268 ± 0.065
50	0.106 ± 0.0632	0.179 ± 0.086	0.260 ± 0.101
Recuit	0.102 ± 0.0025	0.174 ± 0.078	0.254 ± 0.078

Tableau A2: Valeurs du module d'élasticité en fonction de la température de trempe pour les différentes épaisseurs du composite PS/TiO₂.

Variation du module d'élasticité du PS/ TiO₂ en fonction de la température de trempe et de l'épaisseur			
Epaisseur (mm) T. de trempe (°C)	1	2	3
0	2.25	2.50	2.15
15	1.35	1.90	1.55
20	1.65	1.95	1.75
25	1.70	2.00	1.85
30	1.75	2.15	1.76
35	1.35	1.75	1.45
40	1.85	1.85	1.56
50	1.95	1.97	1.90
Recuit	2.00	2.45	2.25

Tableau A3: Valeurs de la contrainte à la rupture en fonction de la température de trempe pour les différentes épaisseurs du composite PS/TiO₂.

Variation de la contrainte a la rupture du PS/ TiO₂ en fonction de la température de trempe et de l'épaisseur			
Epaisseur (mm) T. de trempe (°C)	1	2	3
	0	24.50	25.45
15	18.75	20.50	24.60
20	20.50	23.50	26.25
25	21.65	22.15	22.15
30	23.54	23.75	21.60
35	17.75	19.75	18.65
40	22.60	23.65	25.50
50	23.75	24.45	27.65
Recuit	25.35	26.50	29.75

Tableau A4: Valeurs de l'allongement à la rupture en fonction de la température de trempe pour les différentes épaisseurs du composite PS/TiO₂.

Variation de l'allongement a la rupture du PS/ TiO₂ en fonction de la température de trempe et de l'épaisseur			
Epaisseur (mm) T. de trempe (°C)	1	2	3
	0	1.65	2.5
15	2.50	4.25	6.50
20	2.45	3.12	6.10
25	1.89	3.00	4.25
30	2.15	3.54	4.75
35	2.65	4.60	6.75
40	1.50	2.55	5.55
50	1.25	2.05	4.25
Recuit	1.20	1.89	3.50

Tableau A5: Valeurs de la densité en fonction de la température de trempe pour les différentes épaisseurs du composite PS/TiO₂.

Variation de la densité du PS/ TiO ₂ en fonction de la température de trempe et de l'épaisseur			
Epaisseur (mm) \ T. de trempe (°C)	1	2	3
	0	1.0315	1.051
15	1.0455	1.0185	1.003
20	1.0265	1.0525	1.0575
25	1.014	1.0595	1.054
30	1.052	1.0465	1.0565
35	1.035	1.039	1.0475
40	1.050	1.042	1.0595
50	1.026	1.060	1.0602
Recuit	1.062	1.0602	1.0585

Tableau A6: Valeurs du module de flexion en fonction de la température de trempe pour les différentes épaisseurs du composite PS/TiO₂.

Epaisseur (mm) \ T. de trempe (°C)	E _r (GPa)		
	1	2	3
Echantillon recuit	3.48	3.97	3.18
0°C	5.31	4.25	3.81
20°C	4.97	3.58	3.47
25°C	4.82	3.70	3.82
30°C	4.86	4.02	3.93
35°C	5.52	3.37	3.98
40°C	4.26	3.59	4.10
45°C	5.85	3.37	4.02

Tableau A7 : Valeurs de gain poids en fonction du temps d'immersion a différentes températures de trempe du composite PS/TiO₂ (e=1mm)

Temps d'immersion(min)	Recuit	Trempe 0°C	Trempe 20°C	Trempe 25°C	Trempe 30°C	Trempe 35°C	Trempe 40°C	Trempe 45°C
0	0	0	0	0	0	0	0	0
20	0	0	0	0	0	0	0	0
30	0,0385	0	0,0385	0,0538	0	0,0507	0,0531	0,0531
40	0,0385	0,0325	0,0385	0,0538	0,1059	0,0507	0,1062	0,1062
50	0,1156	0,0652	0,1156	0,1076	0,1059	0,1015	0,1593	0,1593
60	0,1156	0,0809	0,1156	0,2152	0,2118	0,2031	0,1593	0,1593
70	0,1156	0,1043	0,1327	0,2152	0,3179	0,2539	0,1593	0,1954
80	0,1541	0,1287	0,1541	0,2691	0,4239	0,3555	0,2124	0,2124
90	0,1541	0,1598	0,1932	0,3229	0,4769	1,0157	0,2656	0,2655
100	0,1541	0,1723	0,1256	0,3229	0,4769	1,0157	0,8186	0,3186
110	0,9248	0,1732	0,8864	0,4309	0,5299	0,9141	0,4248	0,4248
120	0,8092	0,2354	0,8092	0,592	0,7418	0,9141	0,532	0,532
130	0,7707	0,3054	0,7707	0,8073	0,7949	0,8633	0,532	0,5521
140	0,7083	0,3567	0,7083	0,9114	0,8379	0,7618	0,6378	0,6372
150	0,6936	0,422	0,6936	0,6996	1	0,6602	0,6903	0,6903
160	0,5651	0,4543	0,6735	0,6458	0,9009	0,6094	0,7969	0,7966
170	0,6551	0,4866	0,6532	0,5382	0,8558	0,5586	0,8497	0,8497
180	0,6165	0,5834	0,6165	0,3776	0,8479	0,5078	0,9558	0,9559
190	0,5534	0,422	0,5534	0,2691	0,8479	0,457	0,9065	0,854
200	0,5254	0,3421	0,5254	0,2152	0,7419	0,4062	0,8539	0,7216
210	0,4657	0,3087	0,5342	0,1614	0,6359	0,3047	0,7563	0,6532
220	0,4076	0,2587	0,4076	0,1324	0,5299	0,2031	0,6534	0,5964
230	0,3765	0,1952	0,3765	0,1076	0,4769	0,1554	0,6254	0,4219

Tableau A8 : Valeurs de gain poids en fonction du temps d'immersion a différentes températures de trempe du composite PS/TiO₂ (e=2mm)

T(c°)	Recuit	Trempe 0°C	Trempe 20°C	Trempe 25°C	Trempe 30°C	Trempe 35°C	Trempe 40°C	Trempe 45°C
0	0	0	0	0	0	0	0	0
20	0	0,0207	0	0	0	0	0	0
30	0	0,0414	0,0237	0,027	0	0,0554	0,0254	0
40	0,0262	0,0828	0,0237	0,027	0,0255	0,0554	0,0254	0,0256
50	0,0262	0,0828	0,0475	0,0541	0,0255	0,0832	0,0508	0,0256
60	0,0525	0,1035	0,0713	0,0541	0,0255	0,0832	0,0762	0,0512
70	0,0525	0,2486	0,0951	0,0541	0,051	0,1109	0,0762	0,0512
80	0,0788	0,2693	0,1189	0,1083	0,0766	0,1386	0,0762	0,0512
90	0,0788	0,2693	0,1665	0,1354	0,0766	0,1386	0,1017	0,0769
100	0,1051	0,2693	0,1665	0,1353	0,1021	0,1664	0,1917	0,0769
110	0,1314	0,29	0,1903	0,1354	0,1021	0,1941	0,1017	0,1025
120	0,1314	0,5386	0,2141	0,1625	0,1276	0,2219	0,127	0,1025
120	0,1314	0,4972	0,2141	0,1625	0,1276	0,2219	0,1524	0,1282
130	0,1579	0,4764	0,2379	0,1625	0,1532	0,2496	0,6351	0,1538
140	0,1579	0,4764	0,2379	0,1895	0,1787	0,4438	0,6351	0,2308
150	0,1839	0,4764	0,4045	0,2166	0,5873	0,4438	0,6351	0,5129
160	0,2368	0,4554	0,3569	0,2166	0,5107	0,416	0,6097	0,4873
170	0,4202	0,3729	0,3331	0,2437	0,4596	0,3883	0,4065	0,4873
180	0,3947	0,3521	0,3091	0,3791	0,4341	0,3328	0,3556	0,4616
190	0,3947	0,3314	0,2855	0,3521	0,383	0,3051	0,3302	0,4203
200	0,3679	0,2693	0,2855	0,3521	0,3365	0,2773	0,3054	0,359
210	0,3153	0,2486	0,2379	0,3521	0,3043	0,2435	0,2734	0,334
220	0,2628	0,2065	0,1965	0,2708	0,2754	0,2243	0,1778	0,302

Tableau A9: Valeurs de gain poids en fonction du temps d'immersion a différentes températures de trempe du composite PS/TiO₂ (e=3mm)

Temps d'immersion (min)	Recuit	Trempe 0°C	Trempe 20°C	Trempe 25°C	Trempe 30°C	Trempe 35°C	Trempe 40°C	Trempe 45°C
0	0	0	0	0	0	0	0	0
20	0	0,0157	0,0157	0,0158	0	0,0871	0,0177	0,0178
30	0	0,0286	0,0286	0,0317	0,0192	0,0697	0,0354	0,0178
40	0,0177	0,0597	0,0597	0,0317	0,0192	0,0871	0,0354	0,0715
50	0,0177	0,0798	0,0798	0,0479	0,0385	0,1045	0,1242	0,1415
60	0	0,1078	0,1078	0,0158	0,0578	0,122	0,1242	0,1431
70	0,0177	0,1298	0,1298	0,0317	0,0771	0,3486	0,1419	0,1552
80	0	0,1576	0,1576	0,0317	0,1543	0,3834	0,1419	0,1967
90	0,0708	0,1786	0,1786	0	0,1543	0,3311	0,408	0,4136
100	0,0708	0,1965	0,1965	0,1268	0,3859	0,2963	0,4436	0,4072
110	0,0885	0,2497	0,2497	0,1268	0,444	0,2788	0,34258	0,3935
120	0,1062	0,2897	0,2897	0,1268	0,4052	0,2788	0,3193	0,3398
130	0,301	0,3402	0,3402	0,0951	0,3606	0,2788	0,3193	0,3256
140	0,3188	0,3976	0,3976	0,0792	0,328	0,2577	0,2971	0,322
150	0,3188	0,4598	0,4598	0,1109	0,328	0,203	0,2745	0,2567
160	0,3188	0,4056	0,4056	0,1109	0,2045	0,192	0,203	0,2467
170	0,301	0,3896	0,3896	0,3011	0,1543	0,153	0,1419	0,216
180	0,2656	0,3548	0,3548	0,317	0,1543	0,1031	0,1419	0,1389
190	0,2447	0,3068	0,3068	0,3328	0,1324	0,1031	0,1242	0,1389
200	0,2447	0,2897	0,2897	0,2853	0,1098	0,0871	0,1087	0,1276
210	0,2302	0,2486	0,2486	0,2533	0,1098	0,0871	0,0987	0,1065
220	0,1771	0,2065	0,2065	0,1977	0,0876	0,0697	0,0571	0,1065
230	0,1521	0,1584	0,1584	0,1278	0,0876	0,0697	0,0571	0,0715
240	0,1021	0,1286	0,1286	0,0951	0,876	0,0697	0,0468	0,0715

Résumé:

Les propriétés mécaniques du composite PS/TiO₂ peuvent être légèrement améliorées en introduisant de manière intentionnelle des contraintes résiduelles à l'intérieur de la surface de ces matériaux par le processus de trempe.

L'étude de l'effet du traitement thermique sur le comportement mécanique et thermique du composite PS/TiO₂ vise à établir des relations entre ces propriétés et la température de trempe.

En effet, malgré que le composite PS/TiO₂ soit reconnu comme un matériau thermoplastique dur et fragile, il a été également observé que la trempe aux températures bien définies contraintes résiduelles au mode de relaxation du polymère produit une transition à un comportement contraintes résiduelles ductile se traduisant par l'augmentation de la résistance au choc de l'allongement à la rupture et la diminution du module d'élasticité, et la densité.

Le procédé de trempe donc, est un moyen simple et efficace pour générer des contraintes thermiques importante dans le cas du composite PS/TiO₂. Ce processus entraîne des changements mécaniques et structuraux importants, qui doivent être pris en considération dans toutes les applications du composite PS/TiO₂, du moment qu'ils agissent sur le comportement de ce dernier. Dans ce cas la trempe libre reste seulement efficace pour des épaisseurs supérieures à 1 mm. La présence des contraintes résiduelles compressives empêche la diffusion du méthanol

Abstract :

The mechanical properties of the composite polystyrene-titania (PS/TiO₂) can be improved by introducing residual stresses. Tempering generates compressive surface stress, which leads to strengthening.

The study of mechanical and thermal behavior of the composite PS/TiO₂ tempered aims to establish relationships between these properties and the quenching temperature.

The composite PS/TiO₂ is recognized as a hard and a brittle thermoplastic polymer. It was observed that the hardening carried out at defined temperatures, residual stress relaxation mode of the polymer produced a transition to ductile behavior of residual stresses resulting in the increase in impact strength, elongation at break and lower elastic modulus, and density.

The quenching method is a simple and effective way to generate thermal stresses in the composite PS/TiO₂. This process leads to structural changes and mechanical reinforcement. In this case, quenching is only effective for thicknesses above 1 mm. The presence of compressive residual stresses prevents the diffusion of methanol.

ملخص:

الخواص الميكانيكية للمركب PS/TiO₂ يمكن أن تتحسن تحسناً طفيفاً بإدخال عمدي لتوترات الشد الحراري داخل سطح هذه المواد باستعمال طريقة السقي (التبريد).

دراسة تأثير المعالجة الحرارية على السلوك الميكانيكي والحراري للمركب PS/TiO₂ تهدف إلى ترسيخ العلاقات بين هذه الخصائص ودرجة حرارة السقي، وتأثير درجة حرارة السقي.

على الرغم من أن المركب PS/TiO₂ يعتبر صلب وهش لكن لوحظ أن درجة حرارة التبريد التي تتوافق مع استرخاء البوليمر PS ينتج عنه تحول المركب إلى سلوك مقاوم قليلاً مما يؤدي إلى زيادة مقاومة تأثير الاستطالة عند الكسر وانخفاض معامل المرونة والكثافة. وبالتالي أسلوب التبريد يعتبر وسيلة بسيطة لتوليد توترات شد حرارية معتبرة للمركب PS/TiO₂.

في هذه الحالة السقي الحر يعتبر فعال فقط بالنسبة للمركبات التي يزيد سمكها عن 1 ملم.