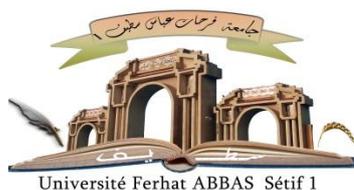


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THESE

Présentée au Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option: Génie des polymères

Par

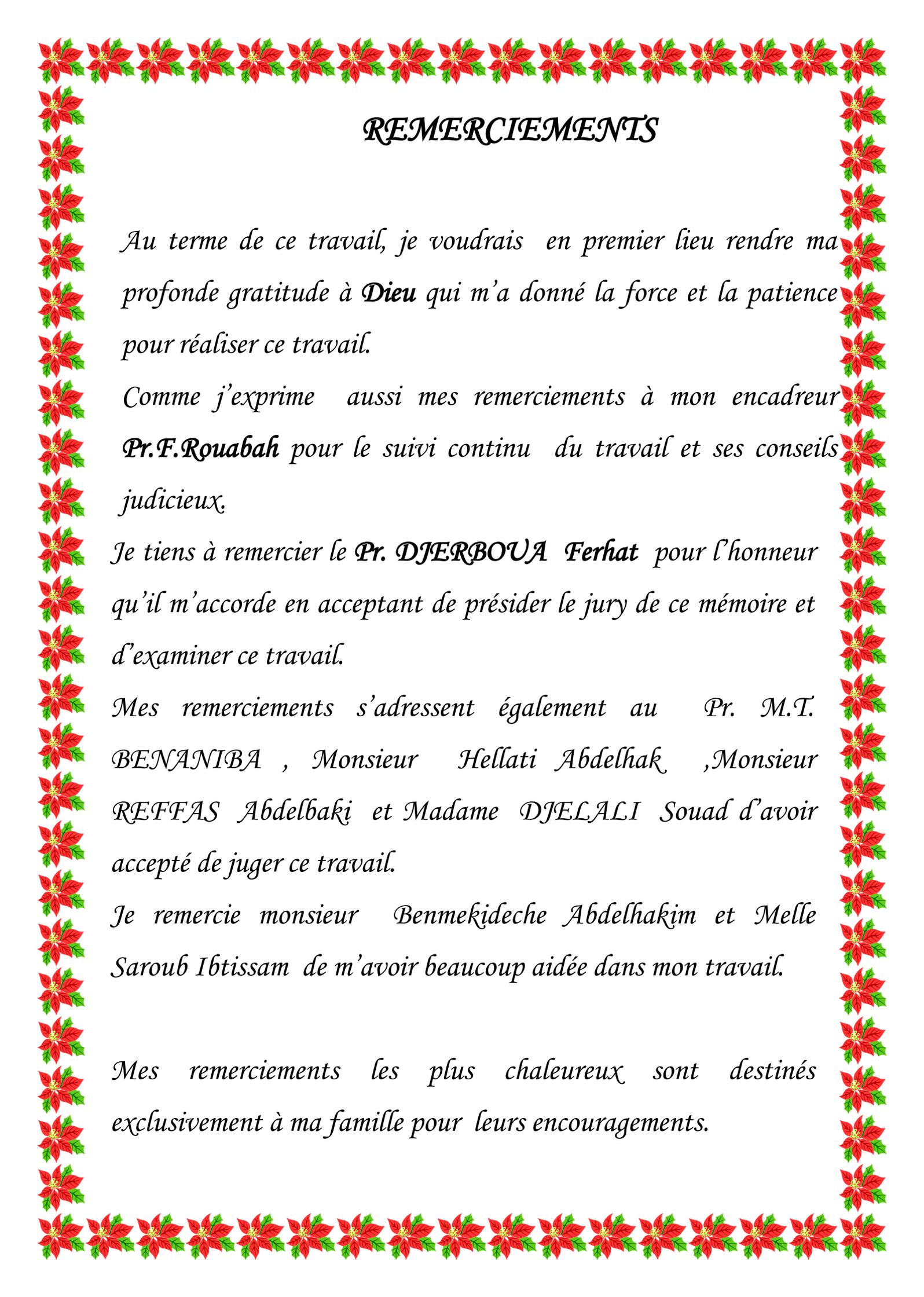
MERABET Safia

THÈME

**Amélioration des performances du polypropylène
isotactique : Rôle de la trempe libre**

Soutenue le 19/10/2019 devant le Jury:

DJERBOUA Ferhat	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif-1	Président
ROUABAH Farid	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif-1	Directeur de thèse
HELLATI Abdelhak	M.C.A.	Univ. Mohamed El Bachir El Ibrahimi BBA	Examineur
DJELALI Souad	M.C.A.	Univ. Mohamed El Bachir El Ibrahimi BBA	Examineur
REFFAS Abdelbaki	M.C.A.	Univ. Mohamed Boudiaf, M'sila	Examineur
BENANIBA Mohamed Tahar	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif-1	Examineur



REMERCIEMENTS

*Au terme de ce travail, je voudrais en premier lieu rendre ma profonde gratitude à **Dieu** qui m'a donné la force et la patience pour réaliser ce travail.*

*Comme j'exprime aussi mes remerciements à mon encadreur **Pr.F.Rouabah** pour le suivi continu du travail et ses conseils judicieux.*

*Je tiens à remercier le **Pr. DJERBOUA Ferhat** pour l'honneur qu'il m'accorde en acceptant de présider le jury de ce mémoire et d'examiner ce travail.*

*Mes remerciements s'adressent également au **Pr. M.T. BENANIBA**, Monsieur **Hellati Abdelhak**, Monsieur **REFFAS Abdelbaki** et Madame **DJELALI Souad** d'avoir accepté de juger ce travail.*

*Je remercie monsieur **Benmekideche Abdelhakim** et Melle **Saroub Ibtissam** de m'avoir beaucoup aidée dans mon travail.*

Mes remerciements les plus chaleureux sont destinés exclusivement à ma famille pour leurs encouragements.

Sommaire

Sommaire	i
Liste des figures	v
Liste des tableaux	viii
INTRODUCTION	1
REFERENCES	5

Chapitre I

Structure semi -cristalline du polypropylène

I.1 Introduction	8
I.2 Microstructure et morphologie des polymères semi-cristallins	8
I.3- Cristallisation des polymères semi-cristallins	10
I.3-1 Cristallisation du Polypropylène	10
I.3-2 Microstructure	12
I.3-3 Structures cristallines du polypropylène (Polymorphisme)	14
I.3-3.1 La phase α	15
I.3-3.2 La phase β	16
I.3-3.3 La phase γ	20
I.3-3.4 La phase mésomorphe	20
I.4 Les phénomènes de relaxation du polypropylène	22
I.4-1 Influence de la cristallinité sur la mobilité moléculaire de la phase amorphe	24
I.5 Variation de la morphologie en fonction des conditions de cristallisation	25
I.5-1 Traitements thermiques	25
I.5.1-1 La trempe	26
I.5.1-2 Le recuit	26
I.5.1-3 Traitement isotherme	26
REFERENCES	28

Chapitre II

Contraintes Résiduelles

II.1 Introduction	35
II.2 Notions fondamentales sur les contraintes résiduelles	35
II.3 Formation de contraintes résiduelles	35

II.4 Types des contraintes résiduelles	37
II.4.1 Selon l'échelle	37
II.4 -2 Selon la cause	40
II.4 -2.1 Contraintes résiduelles thermiques	40
II.4 -2.2 Contraintes résiduelles d'écoulement	41
II.5 - Principaux phénomènes physiques des contraintes résiduelles	41
II.5-1 Retrait thermique	41
II.5-2 Cas d'une trempe libre	41
II.5-2.1 Caractéristiques du matériau	42
II.5-2.1 .1 Comportement viscoélastique	42
II.5-2.1.2 Cristallisation	43
II.5-2.1.3 Mécanisme de formation des contraintes résiduelles dans les polymères amorphes et semi-cristallins.	43
II.6 -Détermination expérimentale des contraintes résiduelles	44
II.6 -1 Méthode de trou	44
II.6 -2 Méthode de relaxation	44
II.6 -3 Photoélasticimétrie	44
II.6 -4 Diffraction des rayons X	44
II.6 -5 Technique d'enlèvement de couches	45
II.6 -6 Contraintes résiduelles mesurées dans les pièces injectées	45
II.7 Inconvénients et avantages des contraintes résiduelles	46
II.7-1 Inconvénients	46
II.7-2 Avantages	47
REFERENCES	48

Chapitre III

Effet du traitement thermique sur les propriétés des polymères semi-cristallins

III-1 Introduction	53
III-2 Effet du traitement thermique sur les propriétés mécaniques des polymères	53
III-2-1 Effet de la température de transformation et du moule sur les contraintes résiduelles	53

dans le cas des polymères amorphes.	
III-3 Effet de la contrainte résiduelle sur les propriétés des polymères amorphes	54
III-4 Effet du traitement thermique sur la mobilité moléculaire des polymères semi cristallins	55
III-4-1 Effet du traitement thermique sur les propriétés du polypropylène isotactique	58
III-4-1 -1 Effet de la trempe	58
III-4-1 -1 Effet du recuit	60
REFERENCES	61

Chapitre IV

Matériaux et techniques expérimentales

IV-1 Introduction	64
IV -2 Matériaux	64
IV -2-1 Traitement thermique des échantillons	64
IV -2-1-1 Trempe	64
IV -3 Techniques expérimentales	68
IV -3-1 Essai de choc Izod	68
IV -3-2 Mesure de densité	68
IV -3-4 Analyse mécanique dynamique (DMA)	69
IV -3-5 Mesure des propriétés thermophysiques	69
IV -3-6 Analyse enthalpique différentiel (DSC)	70
IV -3-7 Spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier (IRFT)	71
IV -3-8 Diffraction des rayons X à grande angle (WAXD)	72
REFERENCES	73

Chapitre V

Résultats et Discussion

V-1 Introduction	75
V-2 Mécanisme de génération des contraintes thermiques dans la phase amorphe	75
V-3 Effet du traitement thermique sur la morphologie interne	77
V-3-1 Analyse spectroscopique (FTIR)	77
V-3-2 Analyse par diffraction des rayons X	83
V-4 Effet du traitement thermique sur les propriétés thermiques	87

Sommaire

V-4-1 Analyse enthalpique différentielle (DSC)	87
V- 5 Analyse mécanique dynamique (DMA)	93
V-6 Effet du traitement thermique sur la conductivité thermique	96
V-7 Effet du traitement thermique sur résistance au choc Izod avec entaille	98
V-8 Effet du traitement thermique sur la densité	100
REFERENCES	102
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	106
ANNEXE	

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Fig. I.1: Arrangement des chaînes **(a)** micelles frangées, **(b)** et **(c)** repliements successifs

Serrés et désordonnés.

Fig. I.2: Représentation multi-échelle de la morphologie microstructurale des polymères

semi-cristallins. **a)** chaîne macromoléculaire, **b** et **c)** couches de phase cristalline-
phase amorphe, **d)** sphérolites.

Figure I.3 : Stéréo isomères du polypropylène.

Figure I.4 : Structure d'un polymère semi-cristallin.

Figure I.5: Représentation d'un sphérolite.

Figure I.6: Sphérolite (polypropylène) observé au microscope optique en lumière polarisée.

Figure I.7: Diagrammes de diffraction des rayons X aux grands angles des différentes
formes cristallines du polypropylène isotactique .

Figure I.8 : Projection de la phase α monoclinic du polypropylène sur le plan (0 0 1).

Figure I.9 : Représentation de la phase β du polypropylène.

Figure I.10 : Croissance de phase β à partir d'un germe α (flèche blanche).

Figure I.11 : Diffractogrammes de la phase α en haut et de la phase β en bas.

Figure I.12 : Thermogramme du PPI suite à un traitement thermique spécifique.

Figure I.13 : Structure cristalline γ .

Figure I.14 : Diffractogramme d'un polypropylène trempé, associé à la phase smectique.

Figure I.15: Différentes relaxations mécaniques du PPI à 1 Hz. Facteur de perte ($\tan \delta$) en
fonction de la température.

Figure I.16 : Module de conservation E' , module de perte E'' et facteur de perte $\tan \delta$. Cas du PPI- α (cristallisé en phase α) et PPI- β (nuclée à l'aide d'un agent de germination).

Chapitre II

Figure II.1 : Contraction lors du refroidissement.

Figure II.2 : Illustration des trois ordres des contraintes résiduelles.

Chapitre IV

Figure IV. 1: Photo de la presse manuelle utilisée pour la préparation des échantillons.

Figure IV. 2 : Schéma de la trempe libre.

Figure IV.3 : Méthodologie expérimentale.

Figure IV.4 : Schéma des dispositifs de mesure des propriétés thermophysiques (DICO).

Chapitre V

Figure V.1 : Profil de température à travers l'épaisseur (Z_{mm}) d'un matériau dans la phase amorphe (a) au temps t_0 , (b) au temps t_1 , (c) au temps t_2 , (d) au temps t_3 .

Figure V.2: Spectres infrarouges des films de polypropylène isotactique trempés à partir de l'état fondu dans l'air et dans l'eau à différentes températures.

Figure V.3: Variation de l'intensité de différentes bandes de régularité en fonction de la température de trempe à partir de l'état fondu.

Figure V.4 : Courbe du rapport d'intensité pour les différentes bandes de régularité en fonction de la température de trempe.

Figure V.5: Courbe du rapport d'intensité pour les différentes bandes de régularité en fonction de la température de trempe à partir de l'état fondu.

Figure V.6 : Variation du taux de cristallinité déterminé par spectroscopie IR en fonction de la température de trempe à partir de l'état fondu.

Figure V.7 : Diffraction DRX des films du PPI trempés à l'air.

Figure V.8 : Diffraction DRX des films de polypropylène isotactique trempés à partir de l'état fondu dans l'air et l'eau à différentes températures.

Figure V.9 : Diffraction DRX des films de polypropylène isotactique trempé à partir de l'état fondu dans l'air et dans l'eau ($T=0,15,20$ et 50°C).

Figure V.10: Profils de l'intensité de polypropylène isotactique trempé à partir de l'état fondu dans l'air et dans l'eau aux températures 30 et 40°C .

Figure V.11: Thermogrammes DSC de polypropylène isotactique trempé à partir de l'état fondu à $0,10, 20,50$ et 80°C .

Figure V.12 :Taux de cristallinité déterminé par DSC.

Figure V.13 : Module de conservation G' en fonction de la température pour les échantillons PPI trempés à partir de l'état fondu à $0, 10, 20, 50$ et 80°C .

Figure V.14 : $\tan \delta$ en fonction de la température pour les échantillons PPI trempés à partir de l'état fondu dans l'eau à $0, 10, 20, 50$ et 80°C .

Figure V.15:Variation de la conductivité thermique du polypropylène isotactique en fonction de la température de trempe.

Figure V.16 :Variation de la résistance au choc Izod avec entaille en fonction de la température de trempe.

Figure V.17 : Variation de la densité en fonction de la température de trempe.

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre IV

Tableau IV .1 : Caractéristiques du polypropylène isotactique.

Chapitre V

Tableau V.1 Valeurs en 2θ des pics principaux relatifs aux plans cristallographiques des phases α , β et γ du polypropylène.

Tableau V.2 Distance (d) et l'épaisseur (L) de la phase cristalline du polypropylene isotactique trempé à l'air et à différentes températures.

Tableau V.3 : Variations de (masse, T_f et ΔH_f) en fonction des différentes températures de trempe du polypropylène isotactique pris en surface (S) lors de la première chauffe.

Tableau V.4 : Variations de (masse, T_f et ΔH_f) à différentes températures de trempe du polypropylene isotactique pris en surface (S) lors de la deuxième chauffe.

Tableau V.5 : Les températures de transition du polypropylène isotactique trempé à partir de l'état fondu déterminées par DMA.

Introduction générale

Introduction générale

Une fois qu'un polymère thermoplastique est synthétisé, il doit être soumis à une mise en œuvre pour obtenir un produit fini. Ce processus comprend différentes variables, qui influencent les caractéristiques finales du produit. Deux facteurs importants affectent les propriétés du polymère : l'histoire thermique donnée au polymère pendant le processus de solidification et le poids moléculaire [1]. Le comportement mécanique final peut être régi par certaines propriétés physiques qui sont fortement influencées par l'organisation structurale [2, 3].

Lors de la transformation des polymères semi-cristallins par un procédé donné pour la fabrication du produits finis, le transfert de chaleur ayant lieu pendant la solidification influence le degré de la cristallinité du produit fini et par conséquent ses propriétés mécaniques finales.

Pour mieux comprendre l'effet du traitement thermique, la connaissance de l'histoire thermique des polymères est indispensable et il devrait être étudié en détail du fait que, le degré de cristallinité atteint par ces polymères dépend de cette dernière, le degré de cristallinité affecte à son tour les propriétés mécaniques, y compris la ténacité, la rigidité, la résistance au choc,..... etc [4-7].

D'autre part, le développement d'une méthode appropriée pour caractériser et étudier l'influence de l'histoire thermique sur un produit plastique, composé de polymères semi-cristallins, au moment de sa fabrication, aidera à optimiser les cycles de traitement et à concevoir un contrôle approprié des paramètres thermiques impliqués. Brown et al. [8] ont étudié l'influence de l'histoire thermique sur la fracture et le comportement à la déformation du polyéthylène et ont constaté que le refroidissement rapide et le poids moléculaire élevé ont

augmenté la résistance à la rupture. En d'autres travaux [9], ont également constatés une augmentation de la ténacité et une diminution de la cristallinité.

Albano et al. [10] ont étudié l'influence de l'histoire thermique et du poids moléculaire sur les propriétés mécaniques du polypropylène (PP). Ils ont conclu que le degré de cristallinité tend à augmenter lorsque le temps de processus de solidification diminue. Cependant, de plus grandes variations dans le temps de refroidissement sont nécessaires pour observer des différences significatives dans la cristallinité.

La méthode utilisée pour induire la cristallisation dans le polypropylène affecte principalement la morphologie cristalline [11]. Dans des travaux antérieurs, Muratoglu et al. [12] et Bartczak et al. [13,14] ont confirmé que la morphologie sphérolitique peut être obtenue dans le polypropylène lorsqu'il est cristallisé à partir de l'état fondu; tandis que la morphologie non sphérolitique est obtenue lorsqu'il est trempé à partir de l'état visco élastique. En outre, d'autres travaux dans la littérature [15,16] ont confirmé la corrélation entre le traitement thermique et la variation du taux de cristallisation du polypropylène.

Si la structure du polymère est décrite par un modèle de structure triphasé composé d'une phase amorphe, d'une phase amorphe rigide et d'une phase cristalline, il a été montré que le recuit entraîne une augmentation de la cristallinité due à la mobilité accrue de la phase amorphe à haute température. En raison de cette mobilité croissante, la quantité de la phase cristalline augmente au détriment de la phase amorphe.

La trempe du polypropylène isotactique (PPi) à partir de l'état fondu peut conduire à un état mésomorphe ayant un ordre cristallin intermédiaire, connu sous le nom de smectique ou paracrystalline [17]. La nature exacte de cet état est très controversée dans la littérature [18].

L'analyse par diffraction des rayons X du film de PPI trempé présente deux profils de diffraction large et diffuse, il est considéré que le polymère trempé peut présenter un système à deux phases, c'est-à-dire une phase amorphe et une autre paracrystalline [17].

En plus des modifications bien connues des cristallisations α , β et γ , un quatrième état appelé smectique (mésomorphe) peut être généré après une trempe rapide du polypropylène isotactique à partir de l'état fondu [19,20].

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de la température de trempe à partir de l'état fondu sur les propriétés physiques, mécaniques, thermo physiques et dynamo mécanique du PPI. Le but de la présente contribution est de donner des résultats expérimentaux étendus qui peuvent conduire à une meilleure compréhension des contraintes résiduelles (CR) et à leurs relations avec certaines propriétés du PPI. Par conséquent, il est nécessaire et important d'étudier l'effet de la vitesse de refroidissement sur le degré de cristallinité finale du polymère et, à son tour, sur les propriétés mécaniques, spectroscopiques, structurelles et thermiques ainsi que la mobilité du PPI.

Afin d'étudier l'effet du traitement thermique sur les propriétés du polypropylène isotactique, plusieurs tests ont été effectués; à savoir la résistance au choc Izod, la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR), la diffraction des rayons X aux grand-angle, l'analyse enthalpique différentielle (DSC), l'analyse thermomécanique dynamique (DMA) et la méthode périodique (DICO) relative à la mesure de la conductivité thermique.

Le présent travail est réparti en cinq chapitres :

Le premier chapitre concerne l'étude structurale et morphologique des polymères semi-cristallins et principalement le polypropylène selon le niveau de la structure (primaire et secondaire), le polymorphisme (α , β et γ) et les modes de relaxations moléculaires.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude bibliographique sur les différents types de contraintes résiduelles en passant par leurs principaux phénomènes physiques et les différentes méthodes de mesure ainsi que les avantages et les inconvénients de ces contraintes sur le polymère.

Le troisième chapitre est une recherche bibliographique regroupant certains travaux publiés sur l'effet du traitement thermique des polymères amorphes et semi-cristallins et en particuliers les différents effets qu'engendrent les traitements thermiques sur les diverses propriétés des polymères amorphes et particulièrement les semi-cristallins tel que le PPI.

Le quatrième chapitre porte sur l'élaboration et le traitement thermique des échantillons par le procédé de trempe à partir de l'état fondu. Ce chapitre sera également consacré à la méthodologie expérimentale, en présentant des informations concernant le type du matériau utilisé, ainsi que la présentation des différentes techniques expérimentales utilisées accompagné d'un rappel du principe de fonctionnement de chacune d'elles ainsi que le protocole d'analyse mis en place.

Au niveau du cinquième chapitre, nous avons présenté les principaux résultats obtenus, accompagnés de leurs discussions et explications et enfin nous dressons une conclusion générale et on souligné les points essentiels dégagés par notre étude accompagné de quelques perspectives envisagées pour des études futures.

REFERENCES

- [1] C.N. Velisaaris, J.C. Seferis, " Heat Transfer Effects on the Processing-Structures Relationships of Polyether ether ketone (PEEK) Based Composite", *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 28, 1988, pp .583-591
- [2] I.M. Ward, " Structure and Properties of Oriented Polymers ", Applied Science Publishers, Ltd, Ch.1, London, 1975.
- [3] De.F. Candia, G. Romano, R.Russo, V. Vittoria, " Monoaxial drawing behaviour of isotactic polypropylene quenched at different temperatures", *Colloid and Polym. Sci*, Vol. 265, 1987, pp. 696-703.
- [4] M.R. Kamal, E. Chu, " Isothermal and non -isothermal Crystallization of Polyethylene", *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 23, 1983, pp. 27-31.
- [5] P. Cebe, S. Hong, "Application of the Parallel Avrami Model to Crystallization of Poly(etheretherketone) ", *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 28, 1988, pp. 1192-1197.
- [6] L.E. Nielsen, " Mechanical Properties of Polymers and composites", Marcel Dekker, New York, 1974.
- [7] C. Albano, S.R. Ciamanna, R. Gonzalez, " Modeling and Simulation Mechanical properties of PP according to the Thermal History imparted", Antec '99, 1999.
- [8] N. Brown, I.M. Ward, " The influence of morphology and molecular weight on ductile brittle transitions in linear Polyethylene", *J. Mat. Sci.*, Vol. 18, 1983, pp. 1405-1420.
- [9] J.F. Mandell, D.F. Roberts, F.J. McGarry, "Plane Strain Fracture Toughness of Polyethylene Pipe Materials", *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 23, 1983, pp. 404-411.
- [10] C. Albano, R. Sciamanna, D. Kaiser, G. Delgado, "Influence of thermal history and molecular weight on mechanical properties of polypropylene (PP) ", *Revista de la Facultad de Ingeniería de la U.C.V*, 2001, pp. 69 -78.

- [11] M. Kryszewski, M. Pluta, "Studies of α relaxation process in spherulitic and nonspherulitic samples of isotactic polypropylene with different molecular ordering", *Acta. Polym*, Vol. 38, 1987, pp. 42-52.
- [12] O.K. Muratoglu, A.S. Argon, R.E. Cohen, M. Weinberg, "Toughening mechanism of rubber-modified polyamides", *polym. J.*, Vol. 36, 1995, pp. 921-930.
- [13] Z. Bartczak, A.S. Argon, R.E. Cohen, M. Weinberg, "Toughness mechanism in semicrystalline polymer blends: I. High-density polyethylene toughened with rubbers", *polym. J*, Vol. 40, 1999, pp. 2331-2346.
- [14] Z. Bartczak, A. Argon, R. Cohen, M. Weinberg, "Toughness mechanism in semi crystalline polymer blends: I. High-density polyethylene toughened with calcium carbonate filler particles", *polym. J.*, Vol. 40, 1999, pp. 2347-2365.
- [15] C. Hedesiu, D.E. Demco, R. Kleppinger, P.G. Vanden, W. Gijbers, B. Blümich, et al., "Effect of temperature and annealing on the phase composition, molecular mobility, and the thickness of domains in isotactic polypropylene studied by proton solid-state NMR, SAXS, and DSC", *Macromolecules*, Vol. 40, 2007, pp. 3977-3989.
- [16] C. Hedesiu, D.E. Demco, R. Kleppinger, P.G. Vanden, K. Remerie, V.M. Litvinov, et al., "Aging effects on the phase composition and chain mobility of isotactic poly(propylene)", *Macromol. Mater. Eng.*, Vol. 293, 2008, pp. 847-857.
- [17] R.L. Miller, "On the existence of near-range order in isotactic polypropylenes", *polym. J*, Vol. 1, 1960, pp. 135-143.
- [18] G. Natta, M. Peraldo, P. Corradini, " Polymorphism in isotactic polypropylene", *J. Macomol. Sci. Part B.*, Vol. 3, 1968, pp. 53-65.
- [19] G. Natta, P. Corradini, " Structure and properties of isotactic polypropylene", *Nuovo Cimento (Suppl)*, Vol. 15, 1960, pp. 40-51.

[20] C.C. Hsu, P.H. Geil, H. Miyajai, K. Asai, "Structure and proprieties of polypropylene crystallized from the glassy state", J. polym. phys., Vol. 24, 1960, pp. 2379-2401.

Chapitre I

Structure semi-cristalline du polypropylène

Chapitre I : Structure semi -cristalline du polypropylène**I.1 Introduction**

L'étude de la structure des polymères semi-cristallins est un sujet complexe. Cette complexité prend origine dans la morphologie composite qui associe à la fois des régions cristallines et des régions amorphes. Ce chapitre propose une description générale de la structure de ces polymères et plus particulièrement celle du PPI.

De nombreux auteurs se sont intéressés au comportement mécanique du polypropylène à des températures comprises entre la transition vitreuse (T_g) et celle la fusion cristalline (T_f), en caractérisant leur microstructure composite [1]. En dessous de la température de transition vitreuse T_g , la déformation plastique s'opère par la formation et la propagation de bandes de cisaillement dans l'état vitreux [2] et par cisaillement des lamelles [3]. Au dessus de T_g , la phase amorphe possède un comportement caoutchoutique et le glissement des lamelles est facilité par l'activation thermique des processus de nucléation et de propagation des dislocations [4].

I.2 Microstructure et morphologie des polymères semi-cristallins

La cristallinité de ce type de polymères résulte d'empilements réguliers de chaînes macromoléculaires. Leurs extrémités étant différentes du reste du polymère, ces macromolécules ne peuvent être entièrement régulières, en conséquence, l'ordre ne peut être total et il y a coexistence de phases amorphe et cristalline, [5]. Cette microstructure a d'abord été décrite à l'aide d'un modèle dit de « micelles à franges » [6-8] , dans lequel les zones cristallines sont représentées par des séquences ordonnées où les chaînes sont alignées (figure I.1-a). La taille des zones cristallines, ou celle des micelles, y est estimée à 5-50 nm. Compte tenu de leur longueur, les macromolécules peuvent faire partie de plusieurs cristallites, orientées aléatoirement, et traversent des zones moins ordonnées. Un autre modèle représentatif de la structure des polymères est apparu dans les années soixante, confirmant

ainsi la notion de repliement des chaînes. On peut distinguer deux configurations extrêmes de repliements des chaînes macromoléculaires : le repliement serré (figure I.1-b) et le repliement désordonné (figure I.1-c). Dans ce dernier cas, une même chaîne peut donc participer à la fois à la phase amorphe et à la phase cristalline, contrairement au premier mode de repliement où la chaîne participe seulement à la formation de la même cristallite [8-10].

Par ailleurs, dans un polymère semi-cristallin non orienté, on considère habituellement trois niveaux d'observation de la microstructure. Le premier niveau (figure I.2-a) correspond à l'échelle comprise entre 0,1 et 1,0 nm, où sont décrites les interactions entre les segments de chaînes voisins contrôlant le comportement de la phase amorphe. À l'intérieur d'une cristallite, des défauts provoquent des augmentations locales de distances inter-chaînes et favorisent le glissement des chaînes les unes par rapport aux autres.

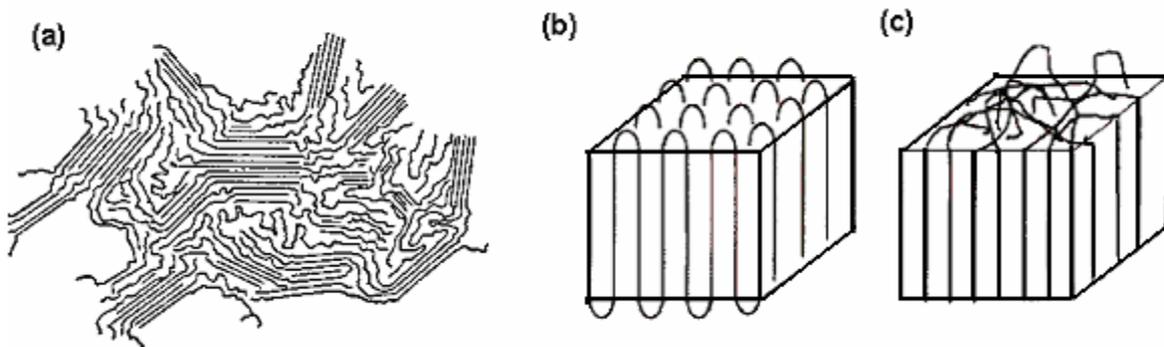


Fig. I.1. Arrangement des chaînes (a) micelles frangées, (b) et (c) repliements successifs serrés et désordonnés [11].

Le deuxième niveau correspond à l'épaisseur d'une couche de lamelle cristalline et de phase amorphe (figure I.2-b). Dans la couche de phase amorphe, on retrouve des brins de chaînes, mais aussi des parties de chaînes appartenant à deux cristaux voisins. Ces chaînes dites liées déterminent la continuité du matériau, régissant ainsi son niveau de résistance mécanique. Vu l'orientation du cristal, cela engendre une certaine anisotropie. Les déformations intervenant

perpendiculairement à l'orientation de la lamelle cristalline, se produiront plus facilement que dans le sens parallèle.

L'empilement de la phase cristalline et de la phase amorphe se présente sous forme de rubans légèrement torsadés constituant des cristallites, (figure I.2-c).

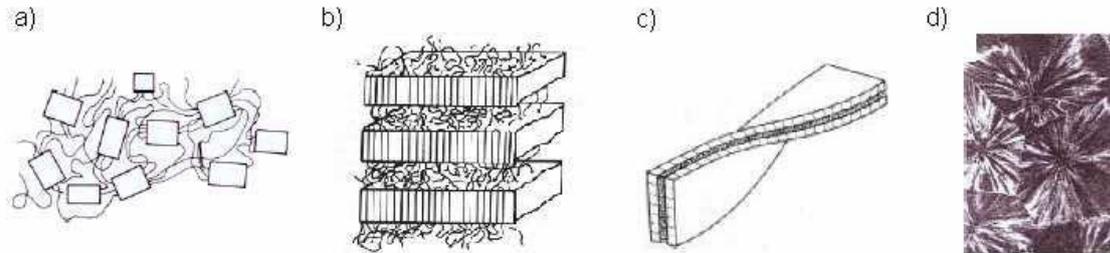


Fig. I.2. Représentation multi-échelle de la morphologie microstructurale des polymères semi-cristallins. **a)** chaîne macromoléculaire, **b** et **c)** couches de phase cristalline-phase amorphe, **d)** sphérolites.

La cristallisation du matériau fondu se produit sur des sites de germination, la croissance du cristal va généralement se faire d'une manière isotrope, conduisant ainsi à la formation de sphérolites, qui constituent le troisième niveau d'observation (figure I.2-d). Les lamelles cristallines dans un sphérolite sont reliées par la phase amorphe.

Ces sphérolites peuvent croître jusqu'à se rencontrer et former une structure polygonale. La taille de ces sphérolites dépend du type de polymère et du processus thermique [12], elle peut varier du micromètre au millimètre.

I.3- Cristallisation des polymères semi-cristallins

Dans le cas d'un polymère semi-cristallin, on appelle cristallisation le changement de phase qui le fait passer de l'état totalement amorphe fondu à un l'état semi-cristallin solide.

I.3-1 Cristallisation du Polypropylène

Le polypropylène isotactatique est un polymère semi-cristallin. La géométrie de la chaîne macromoléculaire du polypropylène à différentes isoméries peut apparaître :

- L'isomérie de position : Compte tenu de l'asymétrie de la molécule et du mode de

polymérisation, les ajouts de motifs monomères à la chaîne peuvent s'effectuer dans le même sens ou dans divers sens.

- L'isomérisie de conformation : Les atomes de carbone de la chaîne du polypropylène sont liés par des liaisons covalentes de type σ .
- L'isomérisie stérique : De part la présence d'un atome de carbone tertiaire, différentes stéréoisomérisies de configuration sont possibles. Ces arrangements non-équivalents définissent la tacticité de la chaîne. De manière générale, les polypropylènes proposés commercialement sont isotactiques (c'est à dire que les groupements méthyles sont situés du même coté du plan formé par le squelette carboné) (figure I.3).

Sa morphologie se présente localement comme un ensemble de lamelles cristallines, séparées entre elles par une phase amorphe, cela est montré sur la figure I.4.

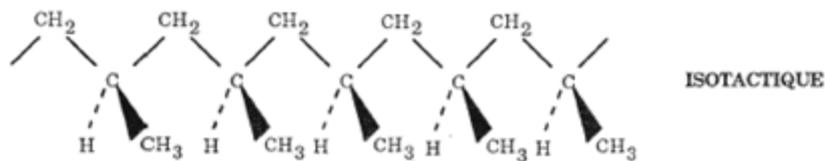


Figure I.3 : Stéréo isomères du polypropylène [13].

Les deux phases sont liées entre elles par des segments de chaînes macromoléculaires appelés molécules de lien, car ces dernières peuvent participer à la formation de plusieurs lamelles cristallines en même temps [14].

Les matériaux semi-cristallins ont la particularité de pouvoir se cristalliser lorsque 'ils se trouvent à des températures comprises entre leur température de transition vitreuse T_g et leur température de fusion T_f . Néanmoins, seule une partie des chaînes peut cristalliser et former ainsi les zones cristallines. Le reste constitue la zone amorphe [15,16].

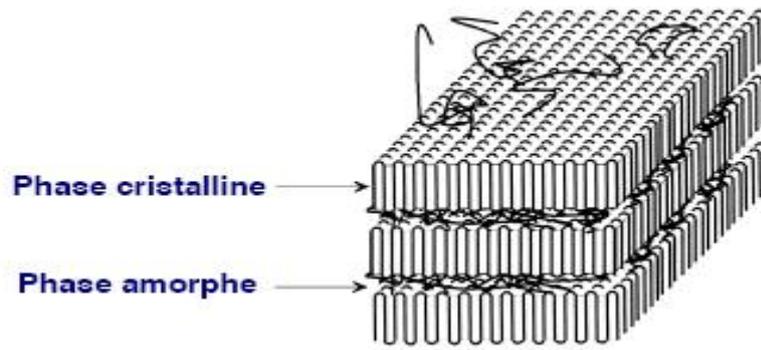


Figure I.4 .Structure d'un polymère semi-cristallin [17].

I.3-2 Microstructure

La cristallisation des polymères est un changement de phase hors d'équilibre thermodynamique.

Le polymère passe localement de l'état amorphe à l'état cristallin. En phase amorphe, les chaînes polymériques ne sont pas organisées. Lors du changement de phase, les chaînes s'organisent en lamelles cristallines (figure I.5) , qui est l'entité cristalline de base et dont l'épaisseur est de l'ordre de 10 nm.

Le sphérolite est l'élément le plus caractéristique des polymères semi-cristallins, il est généralement de forme sphérique (figure I.5 et figure I.6). Le nombre et la taille des sphérolites sont déterminants pour les propriétés physiques (mécaniques, thermiques, optiques). Il est formé lors de la cristallisation d'un polymère semi-cristallin, composé de lamelles cristallines grandissant autour d'un centre et séparées les unes des autres par des zones amorphes. Son rayon est de l'ordre d'un micron. La croissance du sphérolite s'effectue par allongement des lamelles cristallines, par repliement et dépôt des chaînes. Il est possible d'observer des sphérolites figure (I.6) au microscope optique en transmission (en lumière polarisée).

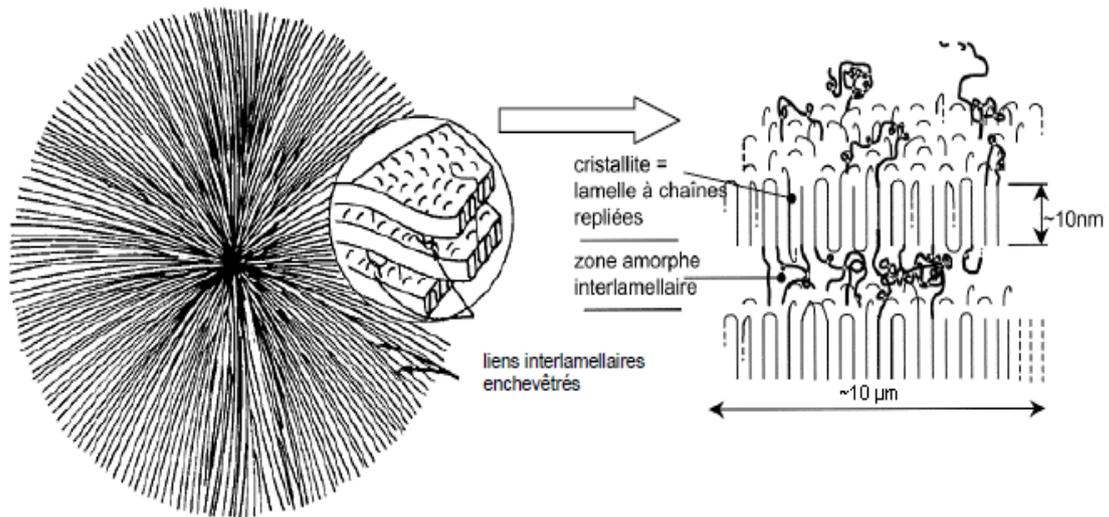


Figure I.5 Représentation d'un sphérolite [18].

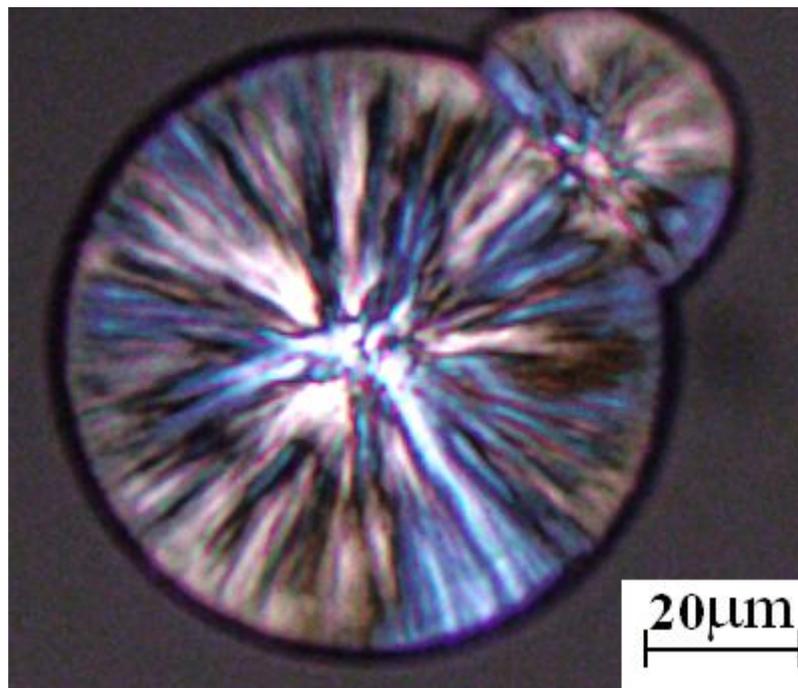


Figure I.6 Sphérolite de polypropylène observé au microscope optique en lumière polarisée

[18].

I.3-3 Structures cristallines du polypropylène (Polymorphisme)

Le polymorphisme est un phénomène commun chez les polymères cristallins, y compris dans le polypropylène.

La régularité de la chaîne du polypropylène permet à ce matériau d'être semi-cristallin à l'état solide. Le taux de cristallinité et la nature des phases cristallines du polypropylène isotactique sont étroitement liés aux conditions de température et de pression au cours de la cristallisation mais sont également affectées par les défauts introduits au sein de la chaîne.

L'analyse par diffraction à rayons X du polypropylène (figure I.7) met en évidence la présence de trois des quatre structures cristallines: α monoclinique, β hexagonale, γ triclinique et smectique. Une cinquième phase cristalline δ peut exister dans le polypropylène à grande proportion de phase amorphe [19]. Les phases α , et dans une moindre mesure β , sont prédominantes dans les polymères industriels. Cependant, la structure α monoclinique demeure la plus courante.

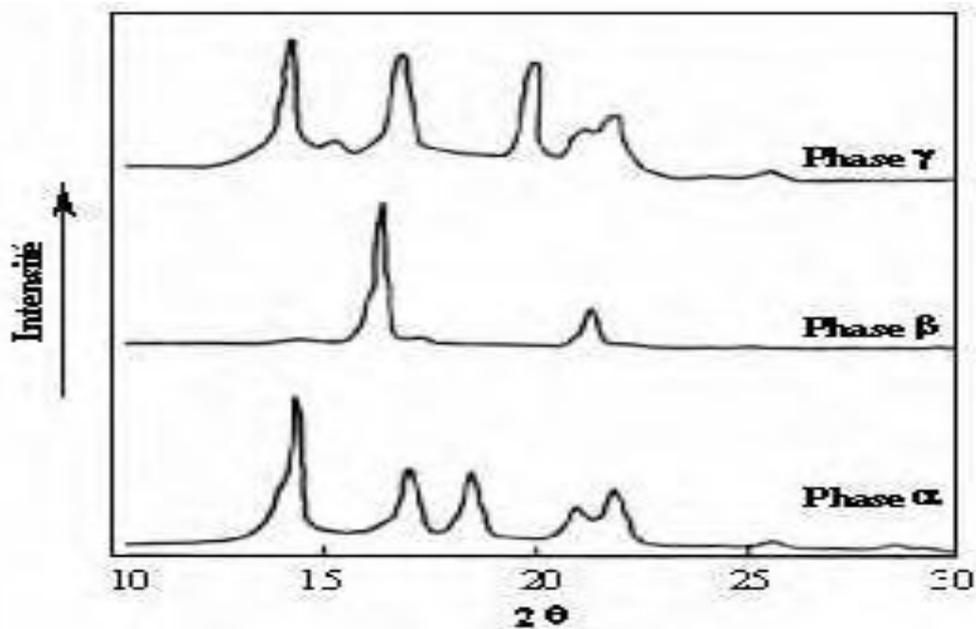


Figure I.7: Diagrammes de diffraction des rayons X aux grands angles des différentes formes cristallines du polypropylène isotactique [19].

I.3-3.1 La phase α

La première caractérisation structurale de la phase α du polypropylène a été réalisée par Natta et Corradini [20]. Ils proposèrent une maille monoclinique dont les paramètres sont $a=6.65\text{\AA}$, $b=20.96\text{\AA}$, $c=6.5\text{\AA}$ et $\beta =99.3^\circ$ donnant ainsi une masse volumique du cristal à pression atmosphérique et à température ambiante $\rho =0.936\text{ g.cm}^{-3}$ [21].

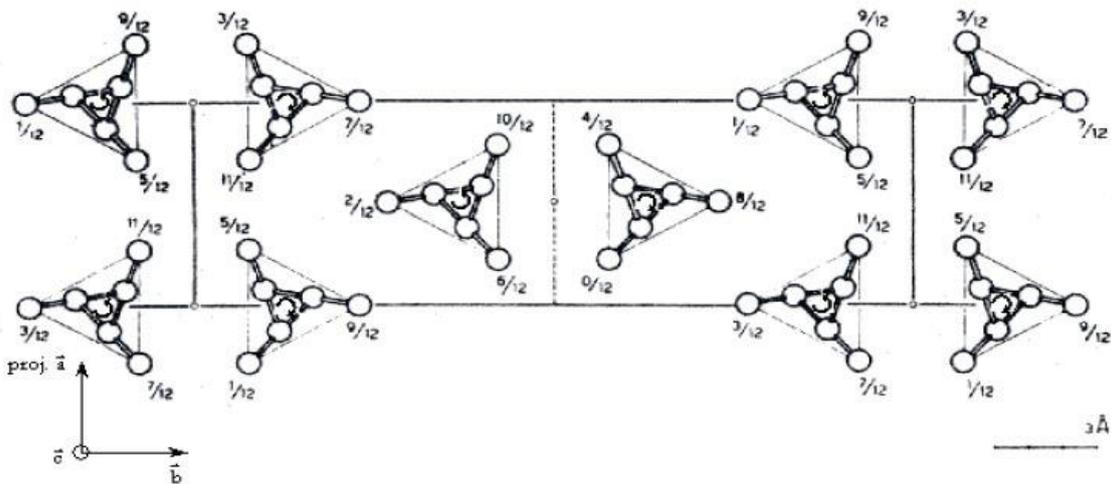


Figure I.8 : Projection de la phase α monoclinique du polypropylène sur le plan (0 0 1)[22].

Sur la Figure I.8, les chaînes macromoléculaires sont orientées selon l'axe c. La phase α se caractérise donc par un empilement de couches parallèles d'hélices isomorphes. Les conditions de cristallisation et l'histoire thermomécanique influent fortement sur le degré de perfection de cet empilement [23, 24].

Les lamelles de cette phase présentent une épaisseur d'une centaine d'Angstrom environ. A l'intérieur, les chaînes sont quasiment perpendiculaires au plan de la lamelle. De plus comme pour un grand nombre de polymère, le repliement des macromolécules à la surface des lamelles a été mis en évidence.

A cause des défauts d'empilement d'hélice qui dépendent eux-mêmes des conditions de cristallisation, le branchement des lamelles primaires sur les lamelles secondaires est possible [25]. Il a ainsi été démontré par des observations en microscopie optique à lumière polarisée

des sphérolites du polypropylène en phase α , qu'une augmentation de la température de cristallisation génère une décroissance du nombre de lamelles secondaires [26].

Dans la pratique, la température de fusion de cette phase est variable selon l'épaisseur des cristaux. Ainsi la gamme de température de fusion se situe entre 155°C et 165°C.

I.3-3.2 La phase β

Bien que moins connue que la phase α , la phase β n'en demeure pas moins une phase cristalline importante pour ce polymère. Cette méconnaissance est principalement due aux difficultés rencontrées pour produire de grandes quantités de polypropylène cristallisé sous cette forme. Cette phase est également moins stable que la phase α , et la transition de la phase β vers la phase α est réalisable sous certaines conditions [27].

Cependant l'emploi de certains agents nucléants, comme les sels de baryum, calcium, zinc d'acides aliphatiques ou aromatiques, le triphéno dithiazine, l'anthracène ou, la γ -quinacridone [28-30], permet l'obtention de cette phase cristalline de manière significative. La phase β peut également être obtenue sous certaines conditions après cisaillement du polymère fondu [31,32] et dans un gradient de température [33].

Il est communément publié par les auteurs qui ont étudié la phase β , qu'une maille cristalline hexagonale dont la taille du motif demeure incertaine. Lotz [27] et Meille [34] ont opté pour une cellule unitaire dans laquelle trois hélices iso chirales sont agencées, conduisant aux paramètres de maille suivant : $a=b=11.01\text{\AA}$, et $c=6.5\text{\AA}$ et une masse volumique $\rho_{\beta}=0,921\text{ g.cm}^{-3}$ (figure I.9).

Varga [35] a démontré que la phase β du polypropylène ne peut être obtenue que pour des températures de cristallisation comprises entre 110°C et 140°C. La vitesse de croissance des sphérolites de la phase β par rapport aux sphérolites de la phase α dans ce domaine de température semble être un argument primordial dans l'explication de ce phénomène. Avec des arguments énergétiques, Lotz [27] a montré que la croissance des lamelles β était plus

favorable dans ce domaine de température. Contrairement à celle de la phase α , la structure cristalline de la phase β , ne permet pas le branchement des lamelles secondaires, et les sphérolites de la phase β présentent une biréfringence très marquée lors d'observation en lumière polarisée.

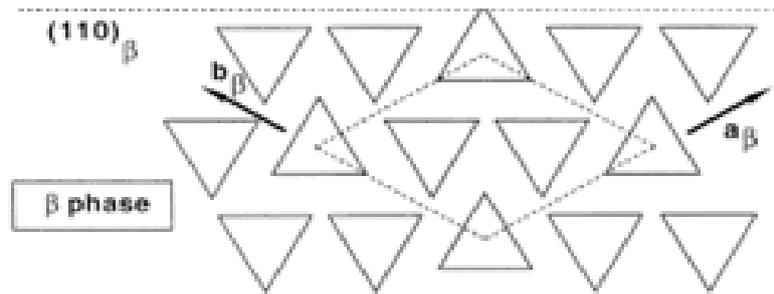


Figure I.9 : Schéma de la phase β du polypropylène [27].

Comme la phase β est moins stable thermodynamiquement que la phase α , une recristallisation $\beta \rightarrow \alpha$ peut avoir lieu pour des températures inférieures à 105°C . La phase β peut également disparaître suite à des traitements thermiques spécifiques, tels qu'un recuit vers 150°C . Ce traitement a été utilisé par de nombreux auteurs pour révéler la présence de sphérolites β [36, 37, 38-40]. La transition $\beta \rightarrow \alpha$ a également été mise en évidence par Karger-Kocsis et al [41] et Boyanova et al. [42] suite à la déformation plastique du PPI.

La transformation inverse $\alpha \rightarrow \beta$ a également été observée sporadiquement dans la littérature suite à l'application de gradients thermiques importants. Lovinger et al. [43] ont en effet montré à l'aide d'observations par microscopie optique in situ que des sphérolites de phase β pouvaient se développer depuis des cristaux de α pour des gradients thermiques élevés (Figure I.10). Ce résultat serait dû, d'après les auteurs, à la vitesse de croissance de la phase β supérieure (de 20 à 70 %) à celle de la phase α dans ces conditions spécifiques.

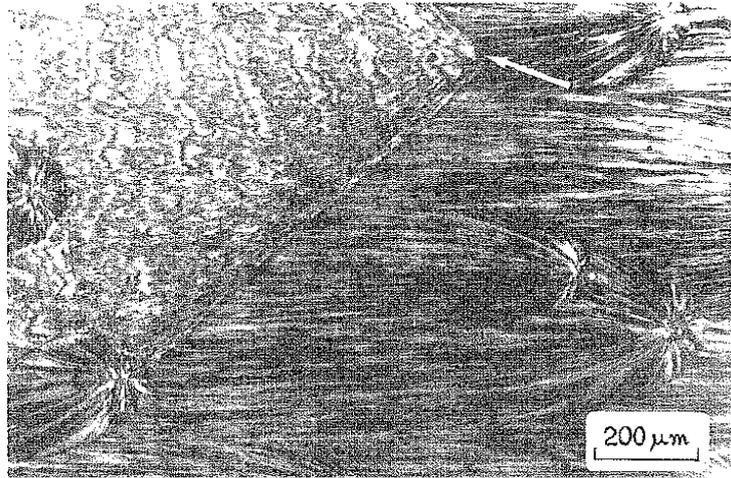
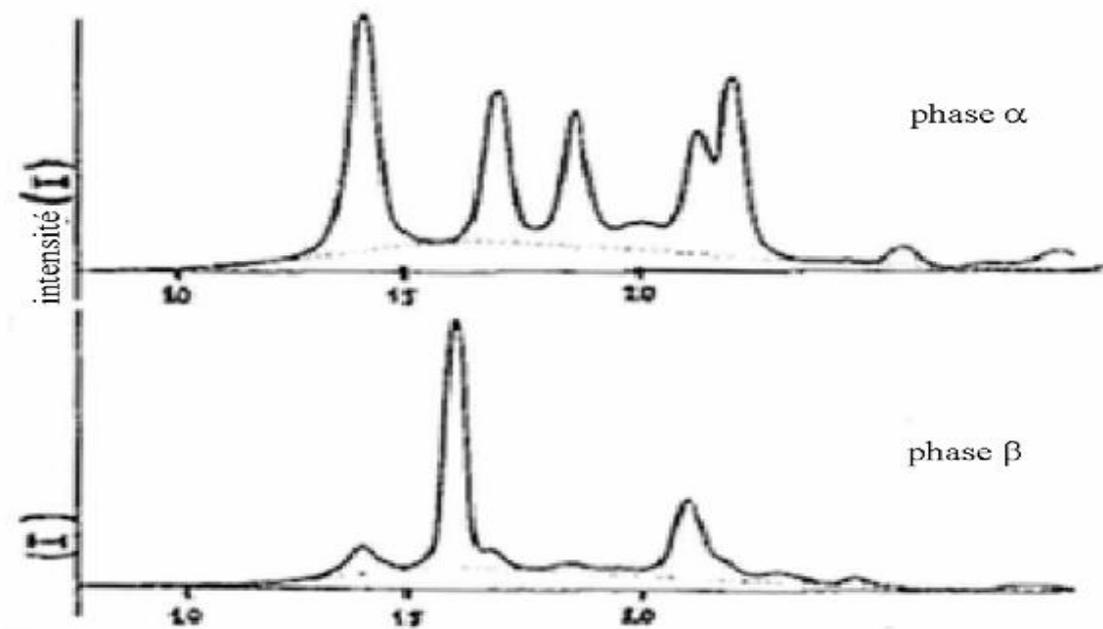


Figure I.10 : Croissance de phase β à partir d'un germe α (flèche blanche) [43].

En complément de ces observations par microscopie, le recours à des mesures de diffraction des rayons X (DRX) aux grands angles (ou WAXS : wide-angle X-ray scattering) permet de discriminer ces deux phases, ainsi que la phase γ (décrite plus loin). Le terme DRX sera employé dans la suite de cette étude pour désigner cette technique d'analyse. A titre d'exemple, les diffractogrammes de ces deux phases sont représentés sur la Figure I.11 [36].



20

Figure I.11 : Diffractogrammes de DRX de la phase α en haut et de la phase β en bas [36]

Une autre technique permet de révéler la présence de phase β : l'analyse enthalpique différentielle (AED) (ou DSC : Differential Scanning Calorimetry). A titre d'exemple, à revoir [44] a présenté un thermogramme dans lequel deux pics distincts ont été distingués (Figure I.12), caractéristiques de la fusion de deux types d'entités cristallines.

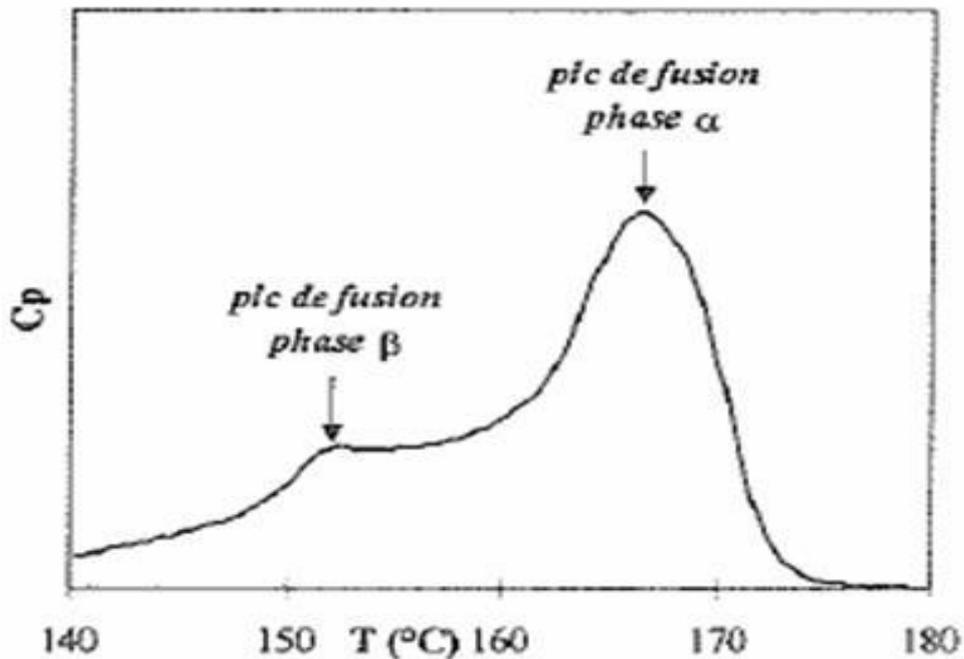


Figure I.12 : Thermogramme du PPI suite à un traitement thermique spécifique [44].

Labour et al [45] ont montré que la mobilité moléculaire est plus importante dans les cristaux de la phase β par rapport à la phase α . Cette mobilité accrue est susceptible d'être la conséquence d'une densité du cristal plus petite et d'interactions limitées des chaînes. Tordjeman et al [46] ont montré que l'énergie nécessaire essentielle à la rupture ainsi que l'allongement augmentent avec le pourcentage de phase β dans un polypropylène alors que le module d'Young et la contrainte au seuil de plasticité diminuent.

Les observations précédentes peuvent expliquer la plus grande ductilité du polypropylène en présence de phase β . Cette ductilité serait également favorisée par la maille cristalline hexagonale qui offre trois plans de symétrie équivalents. Ainsi, si l'on admet que la plasticité

des polymères semi-cristallins est liée aux dislocations et glissements au sein du cristal [47] la probabilité que la maille de la phase β soit bien orientée pour le glissement est plus importante. En outre, un plus grand degré de désordre dans la phase β induirait une distribution de la contrainte plus uniforme.

I.2-3.3 La phase γ :

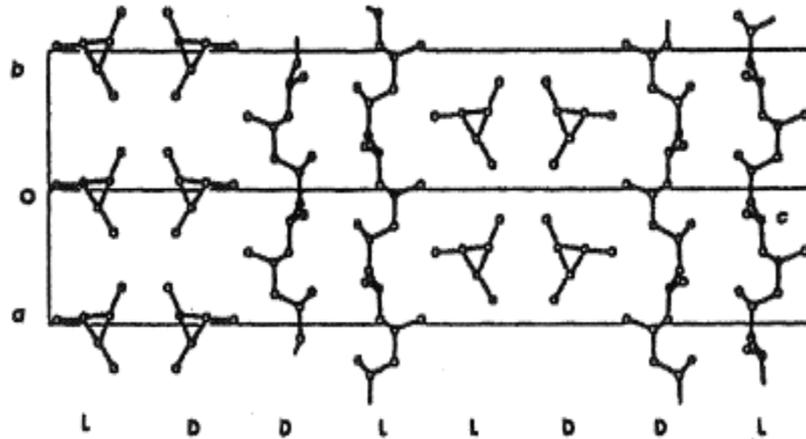


Figure I.13 : Schéma de la structure cristalline γ [33].

L'application d'une pression élevée pendant la cristallisation favorise la formation de la phase γ du polypropylène [36, 37] de même que l'utilisation de copolymères propylène-éthylène ou l'emploi de polypropylène dont les chaînes présentent des irrégularités.

Brückner et al [33] ont déterminé la phase γ du polypropylène comme étant orthorhombique à faces centrées avec les paramètres de maille suivant : $a=8.532^\circ\text{A}$; $b= 9.228^\circ\text{A}$ et $c=42.280^\circ\text{A}$. Cette configuration se traduit par une masse volumique $\rho_\gamma=0.935\text{ g/cm}^3$.

Les chaînes sont encore sous forme d'hélice dans cet édifice cristallin mais ces dernières sont disposées selon deux directions divergentes d'un angle de 81° (Figure I.13). Dans la maille cristalline, des chaînes non-parallèles coexistent [38].

I.3-3.4 La phase mésomorphe

La dernière structure observée lors de la cristallisation du PPI est une phase particulièrement

instable dite smectique, ou mésomorphe. Sa densité serait de 0,916 [48]. Elle a été étudiée entre autres par Natta [57], Vittoria [49] ou Fugier [58]. Sa structure précise soulève encore des interrogations à l'heure actuelle. Néanmoins, certains auteurs [50-57] ont montré que cette phase se formerait lors du refroidissement rapide du polymère. Coccorullo et al. [54] ont montré que la formation de cette phase interviendrait pour des vitesses de refroidissement supérieures à -80°C/s . Elle deviendrait même majoritaire pour des vitesses de refroidissement supérieures à -150°C/s [51]. D'après La Carubba et al. [53], une augmentation de pression aurait le même effet sur la transformation de la phase $\alpha \rightarrow \beta$ smectique qu'une augmentation de la vitesse de refroidissement.

Enfin, mentionnons les travaux de Gezovich et Geil [56], qui ont montré qu'il était préférable de tremper l'échantillon jusqu'en-dessous de T_g afin d'éviter que la structure smectique ne se réorganise en phase α .

Ces différents auteurs ont eu recours à des mesures de DRX pour identifier cette structure mésomorphe (Figure I.14) [58], avec deux pics larges, à 16° et 22° environ.

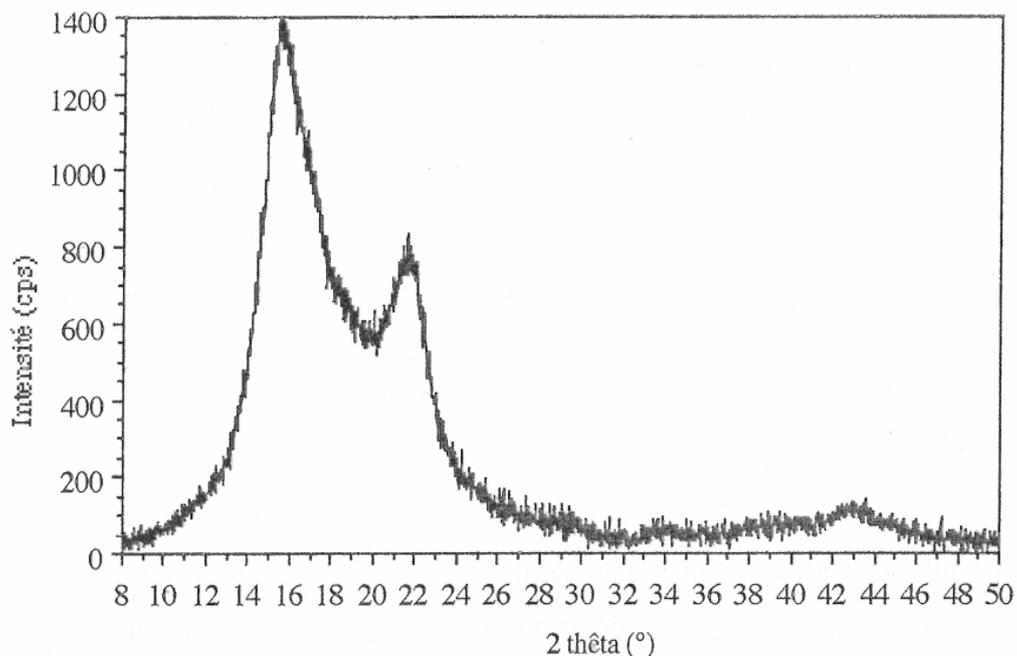


Figure I.14 : Diffractogramme d'un polypropylène trempé, associé à la phase smectique [58].

La structure mésomorphe est obtenue pour des températures de trempe très sévères [59] contrairement à la phase α qui est obtenue avec un refroidissement lent dit conventionnel. Un système bimodal peut être obtenu pour des vitesses de refroidissement intermédiaires.

Étant donné que la phase mésomorphe a des conséquences importantes sur certaines propriétés, elle peut être considérée comme un précurseur de génération d'une structure semi-cristalline spécifique avec une combinaison de propriétés optiques et mécaniques qualitativement différente de celle d'un matériau cristallisé de manière conventionnelle [60].

Les effets du recuit sur la phase mésomorphe ont été largement étudiés par Androsch et al. [61]. Ils démontrèrent le caractère métastable de cette phase comparée à la phase monoclinique α . Le passage de la phase mésomorphe à une phase cristalline monoclinique peut être ainsi thermo-activé [62] par un recuit.

I.4 Les phénomènes de relaxation du polypropylène

La figure I.15 présente l'évolution du facteur de perte $\tan \delta$, du polypropylène isotactique (PPi) en fonction de la température. On distingue trois relaxations différentes, à température croissante [63,64].

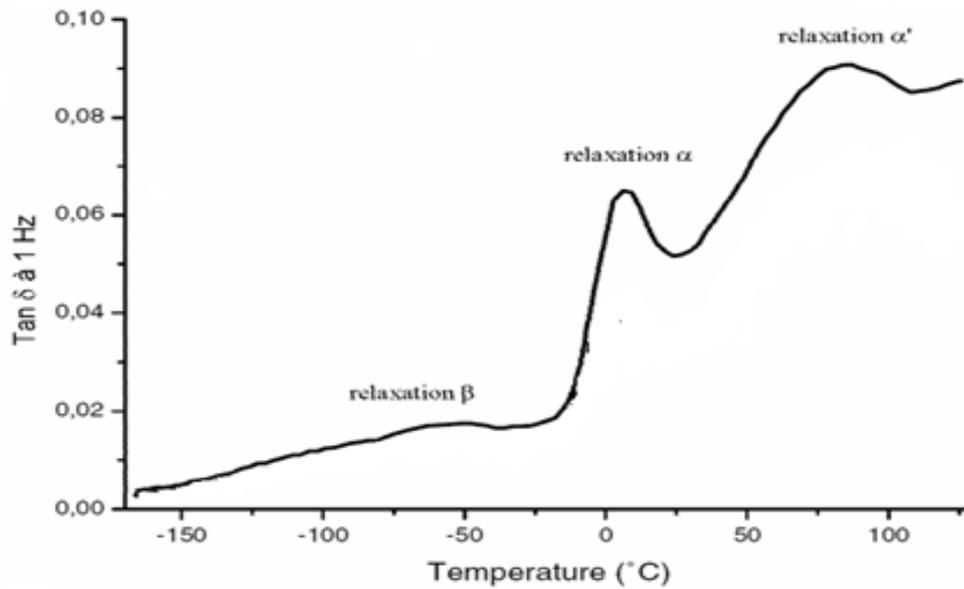


Figure I.15: Différentes relaxations mécaniques du PPI à 1 Hz. Facteur de perte ($\tan \delta$) en fonction de la température, d'après [65].

La première relaxation β située entre -80 et -100°C est rarement commentée dans la littérature [66]. Elle est très souvent attribuée aux mouvements locaux plus ou moins confinés dans la zone amorphe [67].

La transition principale α correspond à la transition vitreuse (entre -30 et 30°C). La transition α' (comprise entre 50 et 110°C) serait tributaire de mouvements de la phase amorphe.

Albarola et al. [65] ont mis en évidence que la relaxation principale peut être déplacée à 17°C si le polymère est chargé. Ils suggèrent que, dans le cas de leurs systèmes, les charges jouent le rôle β -nucléant et favorisent ainsi la formation de nombreuses cristallites β , ce qui tendrait à déplacer globalement la transition vitreuse vers les températures hautes malgré les effets opposant de plusieurs processus :

- Une diminution de la mobilité des chaînes à proximité des charges dont la conséquence serait une augmentation de la valeur de température de transition vitreuse.

- Une formation de cristaux β ou autre autour des charges qui induirait également l'accroissement de la valeur de température de transition vitreuse .
- Une cristallisation plus rapide, i.e. à plus haute température, qui conduirait à une phase amorphe plus mobile et donc à la diminution de la température de transition vitreuse.

I.4-1 Influence de la cristallinité sur la mobilité moléculaire de la phase amorphe

Jourdan et al. [68] ont montré que l'intensité de la relaxation α est sensible au degré de "réticulation physique" de la phase amorphe par la phase cristalline. Selon ces auteurs, l'épaississement et le degré de perfection des lamelles cristallines induiraient une diminution des interactions entre phases cristalline et amorphe. La mobilité moléculaire globale de la phase amorphe serait alors accrue.

D'autre part, selon Labour [69] , l'augmentation de l'épaisseur et/ou de la perfection des lamelles cristallines engendre une diminution de l'intensité de la relaxation α' , et son décalage vers les hautes températures. Ces résultats ont été confirmés par Arranz-Andrés et al. [70]

Par ailleurs l'augmentation du taux de la phase β à mène une augmentation de l'intensité du pic de relaxation α' et son décalage vers les basses températures est associé aux travaux de [69]. Grein et al. [71] proposent au contraire de différencier les influences respectives des phases α et β , non pas sur la relaxation α' , mais sur la relaxation associée à T_g (Figure I.16). Notons cependant sur cette figure que la partie réelle du module (de conservation E') est plus affectée par la forme cristalline (α ou β) majoritaire dans le PPI que les propriétés dissipatives (E'' et $\tan \delta$).

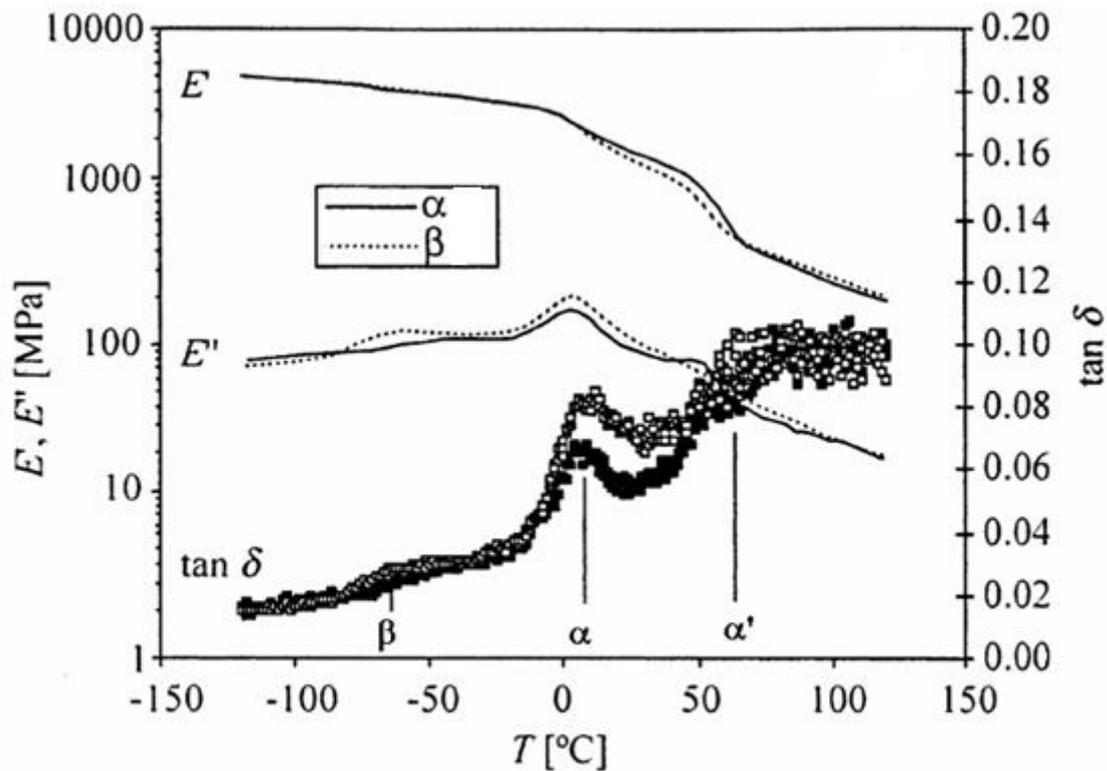


Figure I.16 : Module de conservation E' , module de perte E'' et facteur de perte $\tan \delta$. Cas du PPI- α (cristallisé en phase α) et PPI- β (nuclée à l'aide d'un agent de germination) [71].

I.5 Variation de la morphologie en fonction des conditions de cristallisation

I.5-1 Traitements thermiques

Les traitements thermiques se définissent comme étant « l'ensemble des opérations de chauffage et de refroidissement contrôlé » appliqués à des matériaux et alliages. De manière générale, les traitements thermiques agissent au niveau microstructural des matériaux. Ils permettent de modifier les propriétés mécaniques (en les augmentant ou en les diminuant), les propriétés physiques (par exemple, les conductivités thermiques et électriques) et les propriétés chimiques (par exemple, la résistance en corrosion). En somme, les traitements thermiques sont des opérations qui consistent à faire varier la température des polymères et des métaux qui restent néanmoins à l'état solide.

Ces traitements sont classés en deux catégories principales:

- La trempe.
- Le recuit.

I.5.1-1 La trempe

La trempe consiste à placer le matériau à une température inférieure à la température pour laquelle la vitesse de cristallisation est maximale. En refroidissant rapidement le polymère, la surfusion est importante. La germination est alors grandement favorisée car la taille critique des germes est faible. L'épaisseur des cristaux obtenus sera faible et qui plus est les temps mis en jeu sont courts ce qui fait que les chaînes ont une possibilité restreinte de se réorganiser et donc la cristallinité aura tendance à être moins élevée. La morphologie consistera alors en de nombreuses petites cristallites et les chaînes auront une forte probabilité d'appartenir à plusieurs lamelles.

I.5.1-2Le recuit

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

Le recuit a donc pour but, séparément ou simultanément :

- ✓ De provoquer la formation d'une structure déterminée en vue, par exemple, de réaliser un traitement thermique ultérieur.
- ✓ D'éliminer ou de réduire les contraintes internes de matériau.

I.5.1-3 Traitement isotherme

Lors d'un traitement isotherme, le matériau fondu est placé à une température proche de la température de fusion, le but étant d'avoir une cristallisation maximale. La surfusion étant faible, la germination est difficile puisque la taille critique du germe est élevée. Par conséquent la taille initiale du cristal sera importante. Puisque le remplissage d'une couche est

plus rapide que la création d'un nouveau germe, les cristaux ont tendance à croître les uns après les autres.

Finalement les chaînes ont tendance à n'appartenir qu'à un seul cristal. La morphologie présentera donc des cristaux épais avec peu de connexions entre eux.

La pression appliquée lors de la cristallisation jouera sur la morphologie du polymère. Les premières observations d'une cristallisation sous haute pression, plusieurs milliers de bars, proviennent des travaux de Wunderlich et Basset [72, 73]. Il en ressort que le polymère présente une densité et une cristallinité plus élevées [74].

REFERENCES

- [1] F.J. Balta-Calleja, A. Peterlin, “Plastic deformation of polypropylène:VI. Mechanisms and properties”, *Journal of Macromolecular Science – Physics*, Vol. 4, 1970, pp. 519-540.
- [2] A.S. Argon, R.D. Andrews, J.A. Godrick, W.W. Whitney, “Plastic de formation bands in glassy PS”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 39, 1968, pp. 1899-1906.
- [3] S.W. Allison, I.M. Ward, “The cold-drawing of polyethylene terephthalate”, *British Journal of Applied Physics*, Vol. 18, 1967, pp. 1151-1164.
- [4] J.M. Peterson, “Thermal initiation of screw dislocations in polymer crystal platelets”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 37, 1966, pp. 4047-4050.
- [5] C. Oudet , “Polymère : Structure et propriétés – Introduction”, Masson, Paris, 1994.
- [6] L. Mandelkern, “Crystallization kinetics in high polymers. II: Polymer-Diluent mixtures”, *J. Appl. Phys.*, Vol. 26, 1955, pp. 443-451.
- [7] J.M. Haudin, “Relation mise en forme–morphologies cristallines dans les procédés”, CEMEF, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1991.
- [8] P. Ferrandez, “Adaptation de l’essai de Bi poinçonnement à l’étude des polymères. Influence des conditions de cristallisation sur le comportement rhéologique et tribologique d’un Polyéthylène haute densité”, Thèse de doctorat, ENSMP, 1987.
- [9] E.W. Fischer, R. Lorenz, “Über fehloredungen in polyathylen-enkristalan”, *Polymere*, Vol. 189, 1963, pp. 97-110.
- [10] A. Keller, “Polymers Crystals”, Institute of Physical Society, London, 1968.
- [11] A. Dahoun, “Comportement plastique et textures de déformation des polymères semi-cristallins en traction uniaxiale et en cisaillement simple”, Thèse, INPL, 1992.
- [12] J. Varga, “Super molecular structure of isotactic polypropylene”, *J.Mater.Sci.*, Vol. 27, 1992, pp. 2557-2579.

- [13] E. Koscher, “Effet du cisaillement sur la cristallisation du polypropylène :Aspects cinétiques et morphologiques, in Matériaux polymères et composite”, Université Claude Bernard Lyon 1, Lyon, 2002.
- [14] K.H. Nitta, M. Takayanagi, “Role of Tie molecules in the Yielding Deformation of Isotactic Polypropylene”, Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics, Vol. 37, 1999, pp. 357-368.
- [15] E.J. Clark, J.D. Hoffman, “Macromolecules.Cristallization of controlled rheology Type polypropylène”, Vol. 17, 1984.
- [16] G. Natta, P. Corradini, “C13 magnetic relaxation times in isotactic PP”, Mem.Classe Sci.Fis.Mat.Nat., Vol. 21, 1956, pp. 365-372.
- [17] J.M. Haudin, “Structure et morphologie des polymères semi-cristallins”, Institut National polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 1995, pp. 97-115.
- [18] Z. Matthieu, “Modélisation de la cristallisation des polymères dans les procédés de plasturgie:quantification des effets thermiques et rhéologiques”, PhD thesis, INSA Lyon, 2010.
- [19] S.Z.D. Cheng, J.J. Janimak, J. Rodriguez, “Crystalline structures of polypropylene homo and copolymers”, 1ere edition, Chapman et Hall, 1995.
- [20] G. Natta, “Crystal structure of new type of polypropylene”, Atti Accad. Nazl.Lincei-Memorie, Vol. 4, 1955, pp. 73-82.
- [21] G. Natta, “Structure and properties of isotactic polypropylene”, Nuovo Cimento Suppl., Vol. 15, 1960, pp. 40-51.
- [22] S.Z.D. Cheng, J. Rodriguez, “Crystalline structure of polypropylene homo and copolymers”, Chapman et Hall, 1995.
- [23] M. Hikosaka, T. Seto, “ Order of molecular chains in isotactic polypropylene crystals”, Polymer Journal, Vol. 5, 1973, pp. 111-127.

- [24] Z. Mencik, “Crystal –structural-of isotactic polypropylene”, Journal of Macromolecular Science-Physics, Vol. 6, 1972, pp. 101-115.
- [25] F.I. Binsberg, B.G.M. Delange, “Morphology of polypropylene crystallized from melt”, Polymer, 1968, Vol. 9, pp. 23-40.
- [26] D.R. Norton, A. Keller, “The spherulitic and lamellar morphology of melt crystallized isotactic polypropylene”, Polymer, Vol. 26, 1985, pp. 704-716.
- [27] B. Lotz, “alpha and beta phases of isotactic polypropylene: a case of growth kinetics 'phase reentrancy' in polymer crystallization”, Polymer, Vol. 39, 1998, pp. 4561-4567.
- [28] D.L. Dorset, et al., “Isotactic polypropylene, beta-phase: a study in frustration”, Polymer, Vol. 39, 1998, pp. 6331-6337.
- [29] J.X. Li, W.L. Cheung, “Conversion of growth and recrystallisation of beta-phase in doped iPP”, Polymer, Vol. 40, 1999, pp. 2085-2088.
- [30] W. Stocker, et al., “Epitaxial crystallization and AFM investigation of a frustrated polymer structure: Isotactic poly(propylene), beta phase”, Macromolecules, 1998, Vol. 31, pp. 807-814.
- [31] E. Koscher, R. Fulchiron, “Influence of shear on polypropylene crystallization :morphology development and kinetics”, Polymer, Vol. 43, 2002, pp. 6931-6942.
- [32] C.M. Wu, M. Chen, J. K.Kocsis, “Micromorphologic feature of the crystallization of isotactic polypropylene after melt-shearing”, Polymer Bulletin, Vol. 41, 1998, pp. 493-499.
- [33] S.V. Meille, S. Bruckner, W. Porzio, “Gamma isotactic polypropylene a structure with nonparallel chain axes”, Macromolecules, Vol. 23, 1990, pp. 4114-4121.
- [34] S.V. Meille, et al., “Structure of beta isotactic polypropylene –along- standing structure puzzle”, Macromolecules, Vol. 27, 1994, pp. 2615-2622.
- [35] J. Varga, “Supermolecular structure of isotactic”, Journal of Materials Science, Vol. 27, 1992, pp. 2557-2579.

- [36] A.T. Jones, J.M. Aizlewood, D.R. Beckett, "Crystalline forms of isotactic polypropylene", *Die Makromolekulare Chemie*, Vol. 75, 1964, pp. 134-158 .
- [37] Y. Shangguan, Y. Song, M. Peng, B. Li, et al., "Formation of β -crystal from nonisothermal crystallization of compression-molded isotactic polypropylene melt", *European Polymer Journal* , Vol. 41, 2005, pp. 1766-1771 .
- [38] J. Varga, "Supermolecular structure of isotactic polypropylene", *Journal of Materials Science*, Vol. 27, 1992, pp. 2557-2579 .
- [39] B. Peron, A. Lowe, C. Baillie, "The effect of trans crystallinity on the interfacial characteristics of polypropylene/alumina single fibre composites", *Composites Part A*, Vol.27, 1996, pp. 839-845 .
- [40] C. Zhang, H. Hu, D. Wang, S. Yan, C.C. Han, "In situ optical microscope study of the shear-induced crystallization of isotactic polypropylene", *Polymer*, Vol. 46, 2005, pp. 8157-8161.
- [41] J. Karger-Kocsis, J. Varga, "Effects of β - α Transformation on the Static and Dynamic Tensile Behavior of Isotactic Polypropylene", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 62, 1996, pp. 291-300.
- [42] M. Boyanova, F.J. Balta Calleja, S. Fakirov, "New aspects of the β - α polymorphic transition in plastically deformed isotactic polypropylene studied by micro indentation hardness", *Journal of Materials Science*, Vol. 41, 2006, pp. 5504-5509.
- [43] A.J. Lovinger, J.O. Chua, C.C. Gryte, "Studies on the α and β Forms of Isotactic Polypropylene by crystallization in a temperature gradient", *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, Vol. 15, 1977, pp. 641-656 .
- [44] T. Labour, "Microstructure et comportement mécanique du polypropylène chargé", *Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon*, 1999.

- [45] T. Labour, C. Gauthier, R. Seguela, G. Vigier, Y. Bomal, G. Orange, "Influence of the β crystalline phase on the mechanical properties of unfilled and CaCO_3 -filled polypropylene. I. Structural and mechanical characterisation", *Polymer*, Vol. 42, 2001, pp. 7127-7135.
- [46] N. Temimi, "Comportement thermo-mécanique et rupture de polypropylènes. Etude expérimentale et modélisation", Thèse de Doctorat, Ecole des mines de paris, 2007 .
- [47] C. G'Sell, A. Dahoun, A. Favier, J.M. Hiver, M.J. Philippe, G.R. Canova, "Microstructure transformation and stress-strain behavior of isotactic polypropylene under large plastic deformation", *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 37, 1997, pp. 1702-1711.
- [48] J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, *Polymer Handbook*, New York, John Wiley and sons, 1999, pp. 27-33.
- [49] V. Vittoria, "Crystallinity of isotactic polypropylene films annealed from the quenched state", *Journal of Materials Science*, Vol. 27, 1992, pp. 4350-4354 .
- [50] W. Ullmann, J.H. Wendorff, "Studies on the monoclinic and hexagonal modifications of isotactic polypropylene", *Progr. Colloid and Polymer Sci.*, Vol. 66, 1979, pp. 25-33 .
- [51] S. Piccarolo, "Morphological changes in isotactic polypropylene as a function of cooling rate", *Journal of Macromolecular Science. Part. B Physics* , Vol. 31, 1992, pp. 501-511 .
- [52] R. Séguéla, E. Staniek, B. Escaig, B. Fillon, "Plastic deformation of polypropylene in relation to crystalline structure", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 71, 1999, pp. 1873-1885.
- [53] V. La Carrubba, V. Brucato, S. Piccarolo, "Isotactic Polypropylene Solidification Under Pressure and High Cooling Rates. A Master Curve Approach", *Polymer Engineering and Science*, Vol. 40, 2000, pp. 2430-2441.
- [54] I. Coccorullo, R. Pantani, G. Titomanlio, "Crystallization kinetics and solidified structure in iPP under high cooling rates", *Polymer*, Vol. 44, 2003, pp. 307-318.

- [55] D. Tranchida, S. Piccarolo, "Relating morphology to nanoscale mechanical properties: from crystalline to mesomorphic iPP", *Polymer*, Vol. 46, 2005, pp. 4032-4040.
- [56] D.M. Gezovich, P.H. Geil, "Morphology of quenched polypropylene", *Polymer Engineering and Science*, Vol. 8, 1968, pp. 202-209 .
- [57] G. Natta, "Progress in five years of research in stereospecific polymerization", *SPE Journal*, Vol. 11, 1959, pp. 373-382 .
- [58] M. Fugier, "Relation microstructure et propriétés mécaniques à différentes vitesses de déformation de films de polypropylène", Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon I, 1995.
- [59] Q. Zia, et al., "Morphology, reorganization and stability of mesomorphic nanocrystals in isotactic polypropylene", *Polymer*, Vol. 47, 2006, pp. 8163-8172.
- [60] Q. Zia, H.J. Radusch, R. Androsch, "Deformation behavior of isotactic polypropylene crystallized via a mesophase", *Polym Bull*, Vol.63, 2009, pp.755-771.
- [61] R. Androsch, et al., "Mesophases in polyethylene, polypropylene, and poly(1-butene) ", *Polymer*, Vol. 51, 2010, pp. 4639-4662.
- [62] D. Mileva, et al., "Temperature of Melting of the Mesophase of Isotactic Polypropylene", *Macromolecules*, Vol. 42, 2009, pp. 7275-7278.
- [63] B. Monasse, J.M. Haudin, "Molecular structure of polypropylene homo- and copolymers," 1^{ere} edition, Chapman et Hall, 1995.
- [64] M.A. Lopez-Manchado, M. Arroyo, "Thermal and dynamic mechanical properties of polypropylene and short organic fiber composites", *Polymer*, Vol. 41, 2000, pp. 7761-7767.
- [65] N.D. Alberola, F. Dubouloz, P. Mélé, "Glass fibre aggregates: consequences on the dynamic mechanical properties of polypropylene matrix composites", *Composites Science and Technology*, Vol. 65, 2005, pp. 437-443 .

- [66] R. Seguela, E. Staniek, B. Escaig, B. Fillon, "Plastic Deformation of Polypropylene in Relation to Crystalline Structure", *J. Appl. Polym. Sci.* , Vol. 71, 1999, pp. 1873-1885.
- [67] C. Fond, C. G'Sell, "Localization of damage processes and cavitation mechanisms in multiphase polymers", *Mecanique et Industries*, Vol. 3 , 2002, pp. 431-438.
- [68] C. Jourdan, J.Y. Cavailié, J. Perez, "Mechanical relaxations in polypropylene: a new experimental and theoretical approach", *Journal of Polymer Science, Part B*, Vol. 27, 1989, pp. 2361-2384 .
- [69] T. Labour, "Microstructure et comportement mécanique du polypropylène chargé", Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1999.
- [70] J. Arranz, B. Pena, R. Benavente, E. Pérez, M.L. Cerrada, "Influence of isotacticity and molecular weight on the properties of metallocenic isotactic polypropylene", *European Polymer Journal*, Vol. 43, 2007, pp. 2357-2370 .
- [71] C. Grein, C.J.G. Plummer, H.H. Kausch, Y. Germain, P. Béguilin, "Influence of β nucleation on the mechanical properties of isotactic polypropylene and rubber modified Isotactic polypropylene", *Polymer*, vol. 43, 2002, pp. 3279-3293 .
- [72] W. Bernhard, D. Theodore, "Extended-chain crystals.i. general crystallization conditions and review of pressure crystallization of polyethylene", *Journal of Polymer Science Part A-2 : Polymer Physics*, Vol. 7, 1969, pp. 2043-2050.
- [73] D.C. Bassett, S. Block, G.J. Piermarini, "A high-pressure phase of polyethylene and chain-extended growth", *Journal of Applied Physics*, Vol. 45, 1974, pp. 4146-4150.
- [74] H.T. Tseng, J. Phillips, "Crystallization kinetics of linear polyethylene at elevated pressures", *Macromolecules*, Vol. 18, 1985, pp. 1565-1571.

Chapitre II

Contraintes résiduelles

Chapitre II : Contraintes Résiduelles**II.1 Introduction**

La déformation des pièces à la sortie de moule est un des problèmes les plus difficiles à résoudre pour les concepteurs d'outillage. Ces déformations sont liées aux contraintes résiduelles. Elles affectent les propriétés mécaniques et optiques des pièces moulées. La génération des contraintes résiduelles peuvent avoir deux origines:

Les contraintes de cisaillement dues à l'écoulement pendant le remplissage et le compactage qui ne se relaxent pas complètement au moment de la solidification du fait du caractère viscoélastique du matériau (elles s'annuleraient à la fin de l'écoulement pour un comportement purement visqueux). Les contraintes normales, reliées à la pression, ne s'annulent pas à la fin de l'écoulement, en raison du confinement du polymère dans la cavité.

On parle de contraintes figées induites par l'écoulement.

Le retrait thermique associé au refroidissement hétérogène conduit aussi à des contraintes résiduelles appelées contraintes thermiques. On les retrouve dans de nombre de procédés et de matériaux, comme le verre et les métaux [1].

II.2 Notions fondamentales sur les contraintes résiduelles

Les contraintes résiduelles sont des contraintes internes statiques et multiaxiales [2] elles se présentent dans les pièces mécaniques en l'absence de tout chargement extérieur (force, moment, gradient thermique, etc.). Aucune pièce manufacturée n'est exempte de contraintes résiduelles à l'échelle microscopique et seulement une infime portion de ces pièces peut être considérée exempte de contraintes macroscopiques [3]. On les classifie généralement selon l'échelle à laquelle elles sont observées (macroscopique ou microscopique) ou bien selon leur ordre d'auto-équilibre.

II.3 Formation des contraintes résiduelles

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

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

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

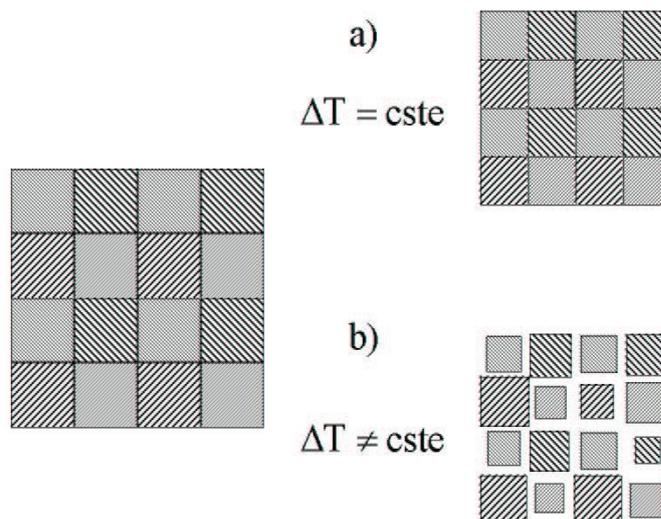


Figure II.1 : Contraction lors du refroidissement [4].

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

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

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

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

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

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

c) Puis les déformations permettant d'équilibrer les efforts extérieurs. Si la loi de comportement est thermo - dépendante, les différences de propriétés mécaniques dans la pièce entraîneront des concentrations de contraintes dans les parties déjà refroidies (plus rigides) [4].

II.4 Types de contraintes résiduelles

II.4.1 Selon l'échelle

A cause du caractère poly-cristallin et hétérogène des matériaux, les sources de contraintes résiduelles peuvent provenir des déformations aux échelles macroscopiques, mésoscopiques (à l'échelle du grain) et microscopiques [5,6].

Un matériau est, dans la plupart du temps, constitué de plusieurs phases qui sont, elles mêmes, composées d'une multitude de grains. Généralement, pour un matériau polyphasé, les propriétés mécaniques des phases et des constituants ne sont pas les mêmes. Le comportement sous une sollicitation extérieure est alors une moyenne des comportements des phases constituant le matériau. Dans une phase non soumise à des sollicitations externes, un grain est

considéré comme un monocristal. Lors d'un chargement extérieur suffisamment élevé pour induire des déformations plastiques, des sous joints de grains et des dislocations peuvent apparaître dans le matériau. Ceux-ci sont le résultat des interactions et des réarrangements des dislocations au cours de la déformation. Les grains seront alors divisés par ces discontinuités du réseau cristallin.

Quelle que soit l'échelle à laquelle on considère le matériau, on peut mettre en évidence des contraintes résiduelles associées à des déformations élastiques assurant la continuité du matériau. Une classification des contraintes résiduelles en trois ordres, liés à l'échelle à laquelle on considère le matériau, a été proposée il y a quelques années. Ces trois ordres seront définis en s'appuyant sur les schémas suivants: [6]

- Les contraintes résiduelles macroscopiques - d'ordre I (σ_I) [7]: elles sont homogènes sur un très grand nombre de domaines du matériau (plusieurs grains soit quelques dixièmes de millimètres à quelques millimètres). Les forces internes liées à ces contraintes sont en équilibre dans chaque section, et les moments liés à ces forces sont nuls autour de tout axe. Des variations dimensionnelles macroscopiques résultent toujours d'une modification de l'équilibre des forces et des moments liés à ces contraintes.

-Les contraintes résiduelles mésoscopiques – d'ordre II (σ_{II}) : elles sont homogènes sur de petits domaines du matériau (un grain ou une phase soit à une échelle de quelques dizaines de micromètres). Les forces internes et les moments liés à ces contraintes sont en équilibre dans un assez grand nombre de grains. Des variations dimensionnelles macroscopiques peuvent résulter d'une modification de cet équilibre.

-Les contraintes résiduelles microscopiques – d'ordre III (σ_{III}) : elles sont inhomogènes sur les plus petits domaines du matériau (quelques distances interatomiques, soit de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres). Les forces internes et les moments liés à ces contraintes

sont en équilibre dans ces très petits domaines. Les modifications d'équilibre n'entraînent aucune variation dimensionnelle macroscopique.

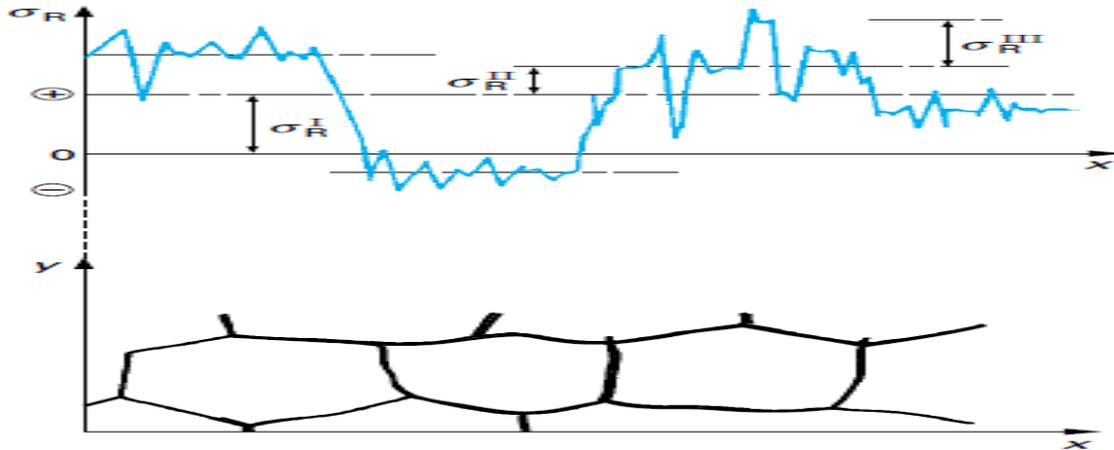


Figure II.2 : Illustration des trois ordres des contraintes résiduelles [8] .

Dans le cas de matériaux réels, l'état de contraintes résiduelles résulte de la superposition des contraintes d'ordre I, II et III schématisées sur la Figure II.2.

Sur ce schéma, la courbe des contraintes est représentée par la contrainte dans la direction de mesure en fonction de l'abscisse x traversant plusieurs grains [9].

- Les contraintes d'ordre I s'étendent, par définition, sur plusieurs grains et correspondent à une valeur moyenne dans le matériau.
- Les contraintes d'ordre II s'étendent sur un grain et peuvent être considérées comme des variations de contraintes autour de la valeur moyenne représentée par σ_i .
- Les contraintes d'ordre III, de la même façon, oscillent autour de la valeur moyenne des contraintes dans un grain, de telle sorte que ces contraintes d'ordre III correspondent à la variation locale de la somme des contraintes d'ordre I et II.

On peut donc écrire que la contrainte σ en un point est égale à :

$$\sigma = \sigma_I + \sigma_{II} + \sigma_{III}$$

Cette définition propose une séparation théorique des différents ordres de contraintes.

Néanmoins, elle a pour intérêt de montrer que toute hétérogénéité de déformation introduite à toutes les échelles dans la structure entraîne la création de contraintes résiduelles.

La séparation des différents ordres de contraintes ne peut être effectuée à l'aide d'un seul et unique moyen de contrôle. De plus en plus, les recherches mettant en œuvre différents moyens de mesures complémentaires, dans des domaines complémentaires, peuvent permettre une étude complète des contraintes résiduelles présentes dans une pièce ou un échantillon à contrôler.

II.4 -2 Selon la cause

II.4 -2.1 Contraintes résiduelles thermiques

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

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

Lors de la mise en forme des thermoplastiques, la pièce finie est refroidie à partir d'une température supérieure (température de ramollissement) jusqu'à la température ambiante. La zone de peau, proche de la paroi du moule ou en contact avec l'air après le démoulage et qui refroidit par conséquent rapidement, est la première à atteindre la zone de vitrification, d'où une augmentation du module d'élasticité. La zone de peau est donc plus rigide et sa relaxation est lente. La contraction thermique de la zone de cœur, dont le refroidissement est

retardé, est alors ralentie. Ceci explique l'apparition de contraintes résiduelles de tension dans la zone de cœur et de contraintes résiduelles de compression dans la zone de peau [10].

II.4 -2.2 Contraintes résiduelles d'écoulement

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

En général les contraintes résiduelles d'écoulement ne sont pas mesurées directement, mais si elles donnent naissance à une orientation moléculaire, la mesure de la biréfringence tridimensionnelle est une indication qui permet d'estimer la grandeur de ces contraintes [11].

II.5 - Principaux phénomènes physiques des contraintes résiduelles

II.5-1 Retrait thermique

C'est le générateur principal des contraintes résiduelles d'origine thermique, c'est à dire des phénomènes de retrait.

II.5-2 Cas d'une trempe libre

Considérons d'abord les effets du retrait en trempe libre, c'est-à-dire sans considérer que des parois métalliques peuvent entraver ce retrait. Ces conditions sont plus proches en fait de ce que subit un polymère en sortie d'une filière d'extrusion, hors calibrage. Supposons qu'en dessous d'une température de solidification T_s , le polymère se comporte comme un solide

élastique, avec un module E , et au-dessus, comme un liquide, qui ne gêne pas le retrait. Durant le refroidissement, il y a d'abord progression d'un front de solidification, puis le polymère rejoint la température ambiante T_f sans changement de phase.

Considérons une plaque plane initialement à la température T_0 . Une première couche se solidifie en surface, tout en étant donc libre d'effectuer son retrait thermique. La déformation associée est $\alpha(T_s - T_f)$, où α est le coefficient de dilatation linéaire. En revanche, les couches plus à l'intérieur qui vont se solidifier plus tard, seront soumises à la même déformation $\alpha(T_s - T_f)$ mais elles verront leur retrait bloqué par les couches externes. Elles se retrouveront donc en traction, et mettront les couches externes en compression [1].

II.5-2.1 Caractéristiques du matériau

II.5-2.1 .1 Comportement viscoélastique

Le polymère est un matériau viscoélastique. A l'état de fluide, les contraintes dues à une déformation antérieure auront disparu après une durée de l'ordre de la seconde. Par contre, si le matériau est solide les contraintes peuvent mettre plusieurs mois avant de disparaître.

Distinguons donc les effets de relaxation des contraintes à long terme et les effets à court terme (générateurs de contraintes).

A long terme, donc, les contraintes internes se relaxent. Par exemple dans un essai de fissuration effectué sur du polystyrène dans le n-heptane (crazing), on montre qu'il ne se passe plus rien dans des échantillons vieux de plus d'une vingtaine de jours [12]. Le niveau de contrainte est devenu trop bas. Un des problèmes relatifs au phénomène de relaxation peut être une inversion du signe des contraintes en peau. Si le matériau passe en traction en peau, il peut devenir sensible à la fissuration [12, 13].

II.5-2.1.2 Cristallisation

De part leurs propriétés techniques intéressantes, les polymères semi-cristallins sont souvent utilisés en injection. Pourtant leurs emplois restent délicats d'emploi, principalement à cause de leurs retraits importants [14]. En effet, les molécules sont mieux rangées dans la phase cristalline et occupent par conséquent un volume plus faible. La cristallisation est un phénomène exothermique qui aura pour conséquence de modifier le champ de température, notamment au centre (dans l'épaisseur) de la cavité [15].

II.5-2.1.3 Mécanisme de formation des contraintes résiduelles dans les polymères amorphe et semi-cristallins

Janson et Col. [16] ont étudié le mécanisme de formation des contraintes résiduelles en trempe libre (extrusion) et en trempe forcée avec variation de la pression appliquée (moulage par injection). Ces auteurs ont montré que la nature de la force motrice dans le processus d'extrusion est d'origine thermique; cependant elle est dépendante de la pression dans le cas du moulage par injection.

La combinaison d'une distribution non homogène de température et d'une forte variation des propriétés mécaniques avec la température mène au développement des contraintes thermiques; ceci a été observé initialement dans les verres inorganiques [17]. Nairn et Col. [18] ont étudié le mécanisme de formation des C.R pour trois familles de polymères. Ils ont conclu que le mécanisme de formation des contraintes résiduelles dépend du type de matrice polymère. Dans les époxydes, la formation des C.R se produit à partir de la température de cuisson, et dépend également du son processus lui-même. Dans le cas des polymères amorphes, la formation des C.R se produit à partir de la température de transition vitreuse. Par contre, le mécanisme de formation des C.R, dans le cas des polymères semi-cristallins peut

être plus compliqué et dépend de l'existence de la cristallisation qui dépend à son tours des conditions de transformation et des traitements thermiques.

II.6 -Détermination expérimentale des contraintes résiduelles

Différentes techniques ont été utilisées, à cette fin comme la méthode du trou, la méthode de relaxation des contraintes, la photoélasticimétrie, la méthode d'enlèvement de couche et la diffraction des rayons X. Elles sont décrites par [19]. C'est la méthode d'enlèvement la plus utilisée pour l'étude des pièces en polymère. Elle est la technique la plus adaptée pour obtenir un profil des contraintes dans l'épaisseur [20].

II.6.1 Méthode du trou

Le principe de cette méthode est de déposer des jauges pour mesurer la déformation autour d'un trou percé dans la pièce. Son utilisation pour les polymères n'est guère aisée. Les difficultés viennent notamment du collage des jauges et de l'apparition de fissures lors du perçage du trou [21].

II.6.2 La méthode de relaxation

Elle requiert d'enlever un échantillon de taille spécifique d'une pièce. Elle est basée sur le fait que la cinétique de fluage et de relaxation de contraintes dépendent de la quantité de contraintes résiduelles. Deux techniques, basées sur la relation loi-puissance entre contraintes et vitesse de déformation en traction uni-axiale, sont disponibles pour cette méthode [22]. Il n'est cependant pas possible d'obtenir un profil de contraintes dans l'épaisseur.

II.6.3 Photoélasticimétrie

Cette méthode permet, en étudiant la biréfringence, de connaître l'état de contrainte. De plus, il est plus aisé d'obtenir des résultats dans le plan de la pièce que dans l'épaisseur [23].

II.6.4 Diffraction des rayons X

La mesure des contraintes par diffraction des rayons X n'est pas utilisable directement pour les polymères. Une solution est adaptée, elle consiste d'incorporer des charges métalliques

dans la matrice, en faisant l'hypothèse majeure qu'il y a une adhérence parfaite entre le métal et le polymère, condition sine qua non de la transmission intégrale des contraintes aux charges [24]. Cette approche a plutôt été testée sur des matériaux composites.

II.6 -5 Technique d'enlèvement de couches

Elle fut, d'abord, introduite par Treuting et Read [25] pour des produits métalliques puis appliquée par la suite aux polymères amorphes et semi-cristallins [26].

Un échantillon plan est extrait de la pièce (ce n'est évidemment pas possible sur les pièces de forme complexe). Des couches de 0,03 à 0,5 mm sont successivement enlevées de cet échantillon. On mesure à chaque fois la courbure du reste de l'échantillon résultant du nouvel équilibre de contraintes, et une analyse élastique, isotrope et homogène permet d'obtenir la répartition de contraintes dans l'épaisseur. Cette méthode est délicate à mettre en oeuvre, et son principe n'est pas exempt de critique. Elle est en tout cas efficace pour comparer des pièces injectées dans des conditions différentes et/ou avec différents polymères. C'est, de loin, la méthode la plus communément utilisée pour l'étude des pièces polymères. C'est la méthode la plus fiable pour obtenir un profil de contraintes résiduelles dans l'épaisseur d'une pièce injectée [20, 27]. Notons, cependant, que cette méthode est fondée sur des hypothèses fortes qui sont régulièrement contestées [28, 29]. Parmi elles, deux ont fait l'objet d'une attention plus particulière. D'abord, on suppose que les propriétés élastiques du matériau sont constantes dans l'épaisseur, ensuite, que l'enlèvement successif des couches ne perturbe pas l'état de contrainte dans l'échantillon.

II.6.6 Contraintes résiduelles mesurées dans les pièces injectées

La plupart des analyses effectuées concernent les matériaux amorphes, le polycarbonate et le polystyrène en tête. La distribution de contrainte ainsi obtenue varie selon les auteurs.

Certains [17, 19] trouvent deux zones de peau en compression et une zone de cœur en traction. Dans certains cas, le profil est très proche d'un profil parabolique de type trempe

libre [30, 31] et dans d'autres, la zone de traction à cœur est à un niveau presque constant, la contrainte passant brusquement en compression près de la peau [32, 33]. D'autres travaux trouvent en plus deux couches en extrême surface en traction [34,35], formées pendant la phase de remplissage.

Les polymères semi-cristallins ne faisaient pas l'objet d'une grande attention. Certaines études portent sur l'effet du vieillissement ou du recuit sur les niveaux de contraintes [36, 37]. [35] elles se sont spécifiquement intéressées aux polymères semi-cristallins, au polyéthylène haute densité en particulier. Ils ont étudié différentes positions dans la pièce et ce, pour différentes conditions d'injection. Dans tous les cas, ils trouvent un profil inversé par rapport à un profil de type "trempe libre", c'est à dire une large zone de cœur en légère compression, et deux zones de peau plus fines en forte traction. Ils expliquent cette allure par le compactage plus long par rapport à un polymère amorphe. Le même type de profil avait été obtenu par d'autres auteurs, dans le cas de polymères amorphes comme le polycarbonate, pour une position très près du seuil d'injection [38]. Dans tous les cas, les contraintes dépassent rarement 15 MPa.

II.7- Inconvénients et avantages des contraintes résiduelles

II.7-1 Inconvénients

Les macro-contraintes affectent le comportement physique et mécanique du matériau et doivent être prises en considération durant la conception du moule. Elles mènent aussi à des ruptures prématurées parfois catastrophique lorsqu'elles sont superposées aux contraintes additionnelles provoquées par des forces extérieures ou des effets d'environnement. Elles affectent aussi la stabilité dimensionnelle du matériau, provoquant ainsi un retrait non uniforme [17] .Elles augmentent la probabilité d'instabilité dimensionnelle et la fissuration sous contraintes environnementales. Elles peuvent également mener au gauchissement de

l'article moulé, et limitent quelque peu le succès global de procédés de transformation tels que le moulage par injection [39] .

II.7-2 Avantages

Les contraintes résiduelles ont un effet significatif sur les propriétés optiques et mécaniques. Les contraintes compressives sont bénéfiques, tandis que les contraintes de traction sont généralement nuisibles. En effet, la trempe thermique augmente considérablement la résistance au choc, car elle place la surface extérieure du matériau en état de compression [40]. Ces contraintes compressives inhibent la formation des défauts et diminuent la sensibilité à la fissuration [41].

Le comportement des matériaux à long terme est aussi amélioré en présence de contraintes résiduelles. En effet, Devries et Col. [42] 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. Un autre effet bénéfique a été rapporté par Kwok et Col.[43], ces contraintes résiduelles de compression peuvent retarder la photo dégradation de l'échantillon. Elles peuvent également retarder la diffusion des agents pénétrants.

REFERENCES

- [1] L.C. John, « Struik, Orientation effects and cooling stresses in amorphous polymers », Polym. Eng. Sci., Vol. 18, 1978, pp. 799-811.
- [2] K. Dang-Van, « ASTM Special Technical Publication », San Diego (CA) USA, ASTM, 1993.
- [3] J. Lu, « Prestress engineering of structural material: a global design approach to the residual stress problem », 2002, pp. 11-26.
- [4] O. Parant, « Etude Expérimentale Et Calcul Des Contraintes Résiduelles Dans Des Tubes Extrudés En Polyéthylène », Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines, Paris, 2002 .
- [5] L. Castex, J.L. Lebrun, G. Maeder, and J.M. Sprauel, « Détermination des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X », Publications scientifiques et techniques, ENSAM, 1981.
- [6] L. Ronite, « Etude des composites à matrice métallique par la technique de la diffraction de neutrons : analyse du comportement élastoplastique et évaluation des contraintes résiduelles », thèse de doctorat, université de Paris sud, 1999.
- [7] G.V. Olivier, « Caractérisation par DRX de la microstructure d'alliages à base de nickel et à base de Titane forgés : prévision des propriétés mécaniques », Thèse de doctorat ENSAM Paris, 2000 .
- [8] Barralis, Castex, Maeder, Techniques de l'Ingénieur, 1999.
- [9] N. Ji, « Application de l'analyse des profils de raies de DRX pour caractériser l'état microstructural et mécanique des matériaux métalliques », Thèse de doctorat, ENSAM Paris, 1989.
- [10] N.J. Pagano, H.T. Hahn, « Evaluation of composite curing stresses », Composite Behavior, Vol. 317, 1977, pp. 57-69 .

- [11] A. Siegmann, A. Buchman, S. Kenig, « Residual stresses in polymers I: The effect of thermal history », Polymer Engineering and Science, Vol. 22, 1982, pp. 40-47.
- [12] L. Schmidt, G. Opfermann, J. Mengens, «Crystallization—morphology—polymer processing correlations for IUPAC low density polyethylenes», Polym. Eng. Sci., Vol. 21, 1981, pp. 1-7
- [13] L.D. Coxon, J.R. White, «Residual stresses and aging in injection molded polypropylene», Polym. Eng. Sci., Vol. 20, 1980, pp. 230-236.
- [14] O. Denizart, « Contraintes résiduelles dans les pièces injectées en thermoplastique: approche expérimentale et modélisation », Thèse de Doctorat, ENSMP, 1990.
- [15] C.F. Friedl, N.J. McCaffrey, «Crystallisation Prediction in Injection Molding», ANTEC, 1991, pp. 330-332
- [16] K.M. Janson, «Residual Stresses in Quenched and Injection Moulded Products», International Polymer Processing, Vol. 9, 1994, pp. 82-89 .
- [17] R.F. Winberger, R.D. Hendriks, «The assessment of orientation, stress and density distributions in injection-molded amorphous polymers by optical techniques», Polymer, Vol. 20, 1995, pp. 369-401.
- [18] J.A. Nairn, P. Zoller, «Experimental studies on electro-conductive fabric prepared by in situ polymerization of thiophene onto polyester», Journal of Applied Polymer Science, Vol. 20, 1985, pp. 3555-3561.
- [19] A.I. Isayev, «Orientation residual stresses and volumetric effects in injection molding» , Marcel Dekker, Inc. Publisher, New-York, 1987, pp. 227-328.
- [20] A. Turnbull, A.S. Maxwell, S. Pillai, «Residual stress in polymers-evaluation of measurement techniques», J. Mat. Sci., Vol. 34, 1999, pp. 451-459.

- [21] K. Ito, «Origins and measurements of internal stress in plastics», Japan Plastic Age, Vol. 15, 1977, pp. 165-191.
- [22] A.F. Abdelkader, «Residual stresses in injection molded polymer», Master Thèse in Materials Science, University of Alexandria, 1993.
- [23] J.P. Imbert, «Etude des contraintes résiduelles sur des verres de lunettes injectées en PC», Cemef, Ecole des Mines de Paris, 1998.
- [24] C.S. Barrett, P. Fredericki, «Stress measurement in polymeric materials by X-ray diffraction», Polym. Eng. Sci., Vol. 16, 1976, pp. 602-608.
- [25] R.G. Treuting, W.T. Read, «A mechanical determination of biaxial residual stress in sheet materials», J. Appl. Phys., Vol. 22, 1951, pp. 130-134.
- [26] P. So, L.J. Broutman, «Residual stresses in polymers and their effect on mechanical behavior», Polym. Eng. Sci., Vol. 16, 1976, pp. 785-791
- [27] J.R. White, «Layer removal analysis of residual stress, Part 1, Polymer moldings with depth-varying Young's modulus», J. Mat. Sci., Vol. 20, 1985, pp. 2377-2387.
- [28] A. Siegmann, A. Buchman, S. Kenig, «Layer removal analysis of residual stress», J. Mat. Sci., Vol. 16, 1989, pp. 3521-3528.
- [29] C.H.V. Hastenberg, P.C. Wildervanck, A.J.H. Leenen, «The measurement of thermal stress distributions along the flow path in injection-molded flat plates», Polym. Eng. Sci., Vol. 32, 1992, pp. 506-515
- [30] A.I. Isayev, D.L. Crouthamel, «Residual Stress Development in the Injection Molding of Polymers », Polym. J. Plast. Technol. Eng., Vol. 22, 1984, pp. 177-232.
- [31] M. Akay, S. Ozden, «Assessment of thermal stresses in injection molded polycarbonate, Plastics, Rubber and Composites», Proc. and Appl., Vol. 25, 1996, pp. 145-151
- [32] G. Menges, A. Dierkes, L. Schmidt, E. Winkel, SPE Tech. Papers., Vol. 26, 1980.

- [33] X. Guo, A.I. Isayev, «Residual stresses and birefringence in injection molding of semicrystalline polymer», Intern. Polym. Processing, Vol. 14, 1999, pp. 377-398.
- [34] C.H.V. Hastenberg, P.C. Wildervanck, A.J.H. Leenen, «The measurement of thermal stress distributions along the flow path in injection-molded flat plates», Polym. Eng. Sci., Vol. 32, 1992, pp. 506-515.
- [35] Y. Farhoudi, M. R.Kamal, «Plastic saving planet earth»,ANTEC Proceedings, 1997.
- [36] L.D. Coxon, J.R. White, « Residual stresses and aging in injection molded polypropylene» ,Polym. Eng. Sci.,Vol. 20, 1980,pp. 230-236.
- [37] Li.Tong , J.R.White ,«Residual stress distribution modification caused by weathering in polypropylene and polystyrene», Polym. Eng. Sci., Vol. 37, 1997, pp. 321-328.
- [38] H.T. Pham, C.P. Bosnyak,K. Sehanobish, «Residual stresses in injection molded polycarbonate rectangular bars», Polym. Eng. Sci., Vol. 33, 1993, pp. 1634-1643.
- [39] C.J. Wust, D.C. Bogue, «Stress optical behavior in polystyrene; residual stresses and birefringences in large, quenched samples», Journal of Applied, Polymer Science, 1983 , Vol . 28, pp. 1931-1947.
- [40] R. Wrinberger- Friedl, J.G.DE. brunin, « Birefringence in polycarbonate: Molecular orientation induced by cooling stresses. I. Free quenching», Journal of Polymer Science, Polymer Physics, Vol. 31, 1993, pp. 1041-1049.
- [41] L.E. Hornberger, G. Fan, K.L. Devries, « Effect of thermal treatment on the impact strength of polycarbonate», Journal of Applied Physics, Vol. 60, 1986, pp. 2678-2682.
- [42] K.L. Devries, E . Hornbergerl, «Experimental Mechanics» ,Vol. 27,1987.

[43] C. K. Kwo, L.I.Tong, J.R. White , « Generation of large residual stresses in injection moldings», Polymer Engineering and Science, 1996, Vol. 36, pp. 651-657.

Chapitre III

Effet du traitement thermique sur les propriétés
des polymères semi-cristallins

Chapitre III : Effet du traitement thermique sur les propriétés des polymères semi-cristallins

III-1 Introduction

Le traitement thermique des polymères est considéré comme l'une des méthodes les plus efficaces qui peut en générer des modifications au niveau structurelle du polymère et élargir ainsi le domaine d'application. Le traitement thermique des polymères peut améliorer leurs propriétés mécaniques. Cet effet est le résultat de changement de taux de cristallinité dans la phase cristallin dans la structure du polymère, où dans la partie élastique du polymère entraîne une augmentation de sa viscoélasticité [1].

III-2 Effet du traitement thermique sur les propriétés mécaniques des polymères

Les traitements thermiques induisent des variations importantes dans les propriétés mécaniques. Les résultats obtenus par les différentes études ont conclu que la contrainte à la limite élastique est le facteur le plus affecté par les traitements thermiques. A ce propos, Steer et Rietch [2].ont montré que la trempe diminue la contrainte à la limite élastique, alors que le recuit a un effet inverse. Cette augmentation de la contrainte à la limite élastique est d'autant plus importante que la température de recuit est proche de T_g et que la durée de recuit est longue. De plus, le recuit provoque également le changement avec le temps de plusieurs propriétés telles que le volume libre, le module de Young, la densité, et la conductivité thermique.

III-2-1 Effet des températures de transformation et du moule sur les contraintes résiduelles dans le cas des polymères amorphes

Les études menées par Menges et Col [3]. et Webken [4] n'ont pas pu au début, établir 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 et Col [5], où il a observé 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 température de transformation et ces contraintes atteignent des niveaux faibles qui ressemblent aux contraintes de traction.

L'effet des paramètres de transformation du moulage par injection sur les contraintes résiduelles a été étudié par Fett [6] qui 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 ces contraintes.

D'autre côté, Isayer et Col. [7] ont prédit une faible sensibilité du niveau des contraintes résiduelles à température élevée du moule. D'autres auteurs [8] ont remarqué une diminution importante des contraintes compressives et de traction avec l'augmentation de la température du moule.

III-3 Effet de la contrainte résiduelle sur les propriétés des polymères amorphes

L'effet des contraintes résiduelles sur les propriétés des matériaux a été discuté par plusieurs auteurs, comme Broutman et Col. [9]. Ils ont étudié l'effet des contraintes résiduelles sur certaines propriétés du PC, PVC, PS et PMMA, qu'ils aient trempé à des températures 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 la trempe.

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 ($0,5^\circ\text{C}/\text{min}$) 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. Cependant , l'effet de la température de trempe sur les propriétés mécaniques des polymères cristallins demeure encore non élucidés .

Les travaux de Lawrence et Broutman [10] sur les contraintes résiduelles dans les polymères et leur effet sur le comportement mécanique, des échantillons sous forme de plaques en polycarbonate et de poly (méthacrylate de méthyle) ont été trempées dans de l'eau glacée à des températures légèrement supérieures à leurs températures de transition vitreuse. Des contraintes résiduelles sont ainsi créées. La mesure de ces contraintes résiduelles a été réalisée par la méthode de «l'enlèvement de couche» et la répartition des contraintes à travers l'épaisseur est illustrée. Des contraintes de compression, d'environ 3 000 psi se forment à la surface, tandis à l'intérieur des contraintes de traction d'au moins 1 000 psi apparaissent. Ces travaux ont montré aussi que les contraintes résiduelles peuvent affecter la résistance au choc Izod (échantillons entaillées) de polycarbonate. Dans le cas du poly (méthacrylate de méthyle), il est montré que des contraintes résiduelles de compression à la surface peuvent provoquer une déformation plastique lors des essais de flexion, ce qui entraîne une déformation permanente et une plus grande absorption d'énergie.

III-4 Effet du traitement thermique sur la mobilité moléculaire des polymères semi cristallins

Alberola et Etienne. [11] ont étudié l'effet des traitements thermiques sur les propriétés micromécaniques d'un polymère semi-cristallin : cas du polyéthylène haute densité, l'étude montre que la trempe d'un échantillon de PEHD à la température de 130 °C provoque une diminution significative du module de rigidité en torsion ainsi qu'une augmentation notable des relaxations γ et β . Ce phénomène peut être expliqué par le fait que le traitement thermique conduirait à une diminution, en nombre, des cristallites de taille réduite qui jouent

le rôle de nœuds physiques au sein de la phase amorphe. L'interprétation qualitative suppose que des modifications morphologiques induites par la trempe ont en lieu et mériterait, cependant, d'être appuyée par une analyse quantitative. En effet, lors de la trempe, un gradient thermique s'installe au sein du PEHD, du fait de la mauvaise conductibilité de celui-ci. Ce gradient de température doit induire, par là même, une morphologie différente au cœur et en surface. Or, comme en torsion, ce sont les fibres les plus externes qui conditionnent de façon préférentielle le comportement dynamique du matériau, un changement de structure notable dans les couches les plus superficielles explique, pour l'essentiel, la variation importante du module après trempe.

Capaccio et al. [12] ont analysés les effets du recuit à haute température sur les propriétés dynamo mécaniques de plusieurs polymères semi cristallins. Ainsi, le traitement thermique provoque une augmentation de l'intensité de la relaxation γ . Selon ces auteurs, les modifications seraient liées à la présence de cristallites, formées au cours du refroidissement durant le recuit. Les modifications de structures ont été analysées et interprétées en termes de relaxation de contraintes de la phase amorphe, de migration de défauts cristallins vers la surface des lamelles, d'une réorganisation des surfaces lamellaires qui deviendraient plus régulières ou d'une croissance en épaisseur des cristallites. Mead et al [13] ont observé la présence des pics multiples de fusion et ils ont établi la même corrélation cristalline. L'asymétrie des endothermes de fusion des polymères semi cristallin par analyse enthalpique différentielle (DSC), asymétrie exacerbée par la trempe, indique une distribution large des températures de fusion liée à la présence de cristallinités de tailles différentes.

En effet, lors d'une trempe à une température $T < T_g$, les fluctuations thermiques peuvent entraîner la formation de cristallites. La taille des cristallites formées sera d'autant plus petite que la trempe est effectuée à une température plus basse.

D'après Yeh et al. [12] les modifications du thermo gramme de fusion induites par la trempe ne seraient pas liées uniquement à un mécanisme de fusion et de recristallisation mais également à une élévation locale de température associée à une cristallisation rapide de l'échantillon (nucléation homogène). La trempe rapide cause non seulement une diminution du taux de cristallinité mais surtout une modification de la distribution de taille des cristallites qui vont jouer le rôle de nœuds physiques au sein de la phase amorphe, ce qui engendre une augmentation notable de l'intensité de la relaxation β [14].

L'intensité de la relaxation γ après une trempe peut être interprétée comme la conséquence d'une augmentation du nombre de segments de chaînes de la phase amorphe susceptibles d'être mobilisés de façon coordonnée.

L'augmentation de l'intensité des relaxations observées après la trempe de type α se trouve en contradiction au moins partielle avec l'interprétation de la relaxation α en termes joints de grains et / ou de déformation des régions "para-cristallines".

En effet, la trempe provoque une diminution du nombre des cristallites de petites tailles donc l'intensité de la relaxation devrait diminuer également, mais le mécanisme de relaxation est masqué par un phénomène de cristallisation de la phase amorphe apparaissant dans la région α au cours de la montée en température. Cette cristallisation pourrait conduire à la formation de petites cristallites très riche en défauts amplifiant la relaxation de type α_2 [15].

Les travaux de Balta Calleja et al. [16 , 17] révèlent que la cristallinité diminue au cours de la déformation. C'était suggéré que l'amorphisation (décristallisation) est un mécanisme de déformation qui a lieu comme une alternative ou glissement cristallographique en fonction de l'orientation des lamelles de PET nanocristallines. Le traitement thermique conduit à la recristallisation du matériau amorphe et à une amélioration de la distribution d'orientation initiale des cristaux observés avant le traitement thermique.

III-4-1 Effet du traitement thermique sur les propriétés du polypropylène isotactique

III-4-1 -1 Effet de la trempe

La trempe du polypropylène isotactique (PPi) donne lieu à une organisation structurale qui dépend fortement des conditions de trempe, à faible température de trempe (inférieure à 70°C) un système biphasique est obtenu: une phase est caractérisée par une phase intermédiaire entre l'amorphe et les phases cristallines, et il est généralement décrit dans la littérature comme une phase smectique ou para cristalline; la deuxième phase est la phase amorphe. À une température de trempe supérieure à 70 °C un système bi phasique est à nouveau obtenu, avec la phase amorphe encore présente, tandis que la deuxième phase est le cristallin monoclinique de PPi[18].

Vittoria et Perullo. [19]. ont étudié l'effet de la température de trempe sur la structure des films de polypropylène isotactiques, les diffractogrammes de rayons X à grand angle montrent la présence de la forme smectique de PPi à basses températures de trempe et l'apparition d'une forme mono-clinique lors de l'augmentation de l'épaisseur du substrat et de la température de trempe. Une température de trempe supérieure à 80 ° C ne produit que la forme monoclinique de PPi, tandis qu'à des températures intermédiaires, nous obtenons des systèmes cristallins amorphes-smectiques à trois phases, à l'exception du système cristallin amorphe à deux phases obtenu à des températures élevées.

Pluta et Col. [20], ont étudié les phénomènes de cristallisation du polypropylène selon deux voies : la première consiste à trempé les films de PPi directement à partir de dispositif de transformation (press) dans un bain de cristallisation à différentes températures suivi d'une trempe rapide dans un bain à -100°C, la deuxième consiste à gelé le PP à l'état fondu par une trempe rapide à -100°C suivie d'une cristallisation et d'une deuxième trempe.

- Un maximum exothermique étroit est obtenu sur le thermogramme de la DSC à -10,5°C

pour l'échantillon obtenu par trempe rapide indique la croissance rapide de la phase smectique.

Pluta et Col. [20] ont conclu aussi que :

- La phase smectique apparaît à la fois dans les échantillons cristallisés à partir de l'état fondu, et à partir de l'état figé à des températures supérieures à 90°C.
- le grand taux de la phase smectique est observé aussi dans des échantillons cristallisés au dessus de 90 ° C, mais uniquement dans les cas où le temps de cristallisation est suffisamment court et la cristallisation a été interrompue par un refroidissement rapide de l'échantillon.
- La forme monoclinique domine dans les échantillons cristallisés à partir de l'état fondu et à partir de l'état figé « frozen melt » à des températures supérieures à 90 ° C. Cette forme existe à la fois dans les structures sphérolitiques et non sphérolitiques.
- La forme hexagonale a été observée seulement dans les échantillons sphérolitiques cristallisés à partir de l'état fondu à partir des températures de 110 et 130 ° C.
- La cinétique de la nucléation et la croissance de la structure cristalline est différente pour la cristallisation à partir de l'état fondu et à partir de l'état gelé. La cristallisation à partir de l'état gelé est plus rapide à des températures élevées et ne conduit pas à des structures super moléculaires. La mobilité des chaînes de polypropylène est trop faible à l'état solide.
- les sphérolites peuvent se développer au cours d'une cristallisation lente, car la diffusion des macromolécules est beaucoup plus facile dans des conditions de faibles viscosités.
- Les deux types de cristallisation (provenant de l'état fondu et de l'état gelé) à la même température conduisent à une disposition hélicoïdale de macromolécules, cependant, l'ordre au niveau cristallin devient meilleur pour la cristallisation à l'état fondu. Les différentes structures trouvées dans les échantillons soumis à différents traitements thermiques sont censés avoir une influence sur les propriétés mécaniques.

Yang et Col. [21], ont fait subir à une membrane tubulaire microporeuse à base de polypropylène à une trempe et ont noté que la cristallinité augmente avec la température de

trempe, et que la structure cristalline de cette dernière était de forme smectique.

III-4-1 -1 Effet du recuit

Selon Wu et Col. [22], le recuit induit l'amélioration de la structure cristalline de la matrice à des températures relativement basses ($<130^{\circ}\text{C}$) et la transition de la phase β à α à une température supérieure (150°C). Les valeurs des propriétés mécaniques montrent que le recuit est favorable au renforcement de la rigidité et la résistance à la rupture en même temps.

L'effet du recuit sur la structure et les propriétés de deux films de polypropylène (PP), l'un portant la structure monoclinique α et l'autre la structure trempée, a été étudié par William Robert et al. [23], à l'aide d'une combinaison de l'analyse enthalpique différentielle (DSC), des rayons X (SAXS et WAXS) et d'essais de traction uniaxiale. Il a été constaté que, lors du traitement thermique à des températures $> 60^{\circ}\text{C}$ qui la contrainte au seuil d'écoulement d'élasticité des deux films t augmente et que cette augmentation pouvait être attribuée à une augmentation de la taille et de la perfection des régions cristallines.

Koch et Col. [24], ont trouvé que le recuit des matériaux conduit à des transformations de la morphologie entraînant une augmentation de la micro dureté. Jusqu'à une température de recuit de 70°C , la dureté augmente légèrement, par contre un recuit à des températures plus élevées conduit à une augmentation beaucoup plus importante de la micro dureté.

Ceci est dû à une amélioration de la capacité des chaînes courtes à se réarranger dans des structures cristallines. La dureté des échantillons recuits ($T_a = 140^{\circ}\text{C}$) est contrôlée par le rapport entre la longueur des chaînes amorphes et les chaînes cristallines.

REFERENCES

- [1] A. Ayman Aly Zeidan, E. B.Hamed, W.Y. Ali, "Effect of Heat Treatment On The Abrasion Resistance Of Thermoplastic Polymers", EGTRIB Journal Of The Egyptian Society of Tribology, Vol. 7, 2010, pp. 52-64.
- [2] P. Steer, F. Rietch, J. Clisson , D. Bouvart, "Viscoplasticité dynamique du polycarbonate: Influence de la vitesse de sollicitation et des traitements de recuit", European Polymer Journal, Vol. 22, 1986, pp. 719-727.
- [3] G. Menges, A. Dierkes, L. Schmidt , E. Winkel, Mashinenmarkt, Vol. 86, 1980, p. 300.
- [4] G. Wubken, Plastverarb, Vol .26, 1975, p. 17 .
- [5] A. Siegmann, A. Buchman, S. Kenig, "Residual stresses in polymers III: The influence of injection-molding process conditions", Polymer Engineering and Science, Vol. 22, 1982, pp. 560-568.
- [6] T. Fett, Plastverarb, Vol. 24, 1973, p.685.
- [7] A. Isayev, C. H.Hieber, "Toward a viscoelastic modelling of the injection molding of polymers", Rheolica Acta, Vol. 19, 1980, pp. 168-182.
- [8] G. Menges, P. Thienel, G. Targiel, Maschinenmarkt, Vol. 84, 1978, p. 240.
- [9] L.J. Broutman, S. M. Krishmakumar, " Impact strength of polymers:1.The effect of thermal treatment and residual stress", Polymer Engineering and Science, Vol. 16, 1976, pp. 74-81 .
- [10] P. So, I.J. Broutman, "Residual stresses in polymers and their effect on mechanical behaviour", Polymer Engineering and Science, Vol. 16, 1976, pp. 785-791.

- [11] N. Alberola, S. Etienne, "Effets des traitements thermiques sur les propriétés micromécaniques d'un polymère semi-cristallin : cas du polyéthylène haute densité ", *Revue Phys. Appl.*, Vol. 22, 1987, pp. 303-308.
- [12] G. Capacio, "The drawing behavior of linear polyethylene rate of drawing as a function of polymer molecular weight and initial thermal treatment", *Polymer*, Vol. 14, 1986, pp. 1638-1643 .
- [13] M. Mead, W. M. Groenewoud, "Characterisation of polymers by thermal analysis", New York, 2005.
- [14] J.T. Yeh, G. Holden, "Multiple melting in annealed poly(butylenes terephthalate)" ,*Macromolecules*, Vol. 27, 1989, pp. 1248-1254.
- [15] S. Matsuoka, X. Quan, "Multiple transition in polymers",*Macromolecules*, Vol. 24, 1991, pp. 2770-2790.
- [16] T. Asano, F.J. Balta Calleja, et al., "Crystallization of Oriented Amorphous Poly(ethyleneterephthalate) as revealed by X-ray Diffraction and Microhardness", *Polymer*, Vol. 40, 1999, pp. 6475-6484.
- [17] U. Göschel, K. Deutscher, V. Abetz, "Wide angle X-ray scattering studies using an area detector: on crystallite orientation in semicrystalline PET structures", *Polymer*, Vol. 37, 1996 , pp. 1-6.
- [18] F. De Candia, G. Romano, R. Russo, V. Vittoria, " Monoaxial drawing behaviour of isotactic polypropylene quenched at different temperatures ", *Colloid & Polymer Science*, Vol. 265, 1987, pp. 696-703 .
- [19] V. Vittoria, A. Perullo, " Effect of quenching temperature on the structure of isotactic polypropylene films ", *Journal of Macromolecular Science, Part B*, Vol. 25, 1986, pp. 267-281.

[20] M. Pluta, M. Kryszewski, " Influence Of Thermal Treatment On The Crystalline And Supermolecular Structure Of Isotactic Polypropylene ", Acta Polymerica, Vol. 37, 1986 , pp. 726-733.

[21] M.C. Yang, J. S. Preng, " Effect Of Quenching Temperature On The Morphology and Separation Properties Of Polypropylene Microporus Tubular Membranes Via thermally Induced Phase Separation ", Journal of polymer research, Vol. 5, 1998, pp. 213-219.

[22] H. Wu, X. Li ,J. Chen, " Reinforcement And Toughening Of Polypropylene/Organic Montmorillonite Nanocomposite Using B-Nucleating Agent And Annealing ", Composites: Part B , Vol. 44, 2013, pp. 439-445.

[23] J. Williant, J. Robert et al. , "The effect of annealing on the structure and properties of isotactic polypropylene films", Journal of macromolecular science Part B", Vol. 34, 1995, pp. 427-458.

[24] T. Koch, S. Seidler, E. Halwax, " Microhardness Of Quenched And Annealed Isotactic Polypropylene ", Journal of Materials Science & Technology, Vol. 42, 2007, pp. 5318-5326.

Chapitre IV

Matériaux et techniques expérimentales

Chapitre IV : Matériaux et techniques expérimentales

IV-1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons citer les caractéristiques des échantillons destinés à l'étude de l'effet du traitement thermique (trempe à partir de l'état fondu). Par la suite, nous décrirons le procédé d'élaboration des matériaux, ainsi qu'un rappel concernant les principes de mesure et les différentes techniques utilisées.

IV -2 Matériau

Le polymère utilisé dans cette étude est un polypropylène isotactique commercial qui a été obtenu de l'entreprise nationale des plastiques et des caoutchoucs (ENPC, Sétif). Les caractéristiques du PPI sont regroupées dans le tableau IV -1.

Tableau IV -1 : Les caractéristiques du polypropylène isotactique.

Grade	100 -GB25
Densité	0,90 g.cm ⁻³
Indice de fluidité (ISO1133 ,230°C/2.16Kg)	25g .10min ⁻¹
Température de transition vitreuse (T _g)	Proche de 4°C
Température de fusion (T _f)	170 ° C

IV - 2-1 Traitement thermique des échantillons

IV -2-1-1 Trempe

Le polypropylène a été moulé sous forme de granulés dans une presse hydraulique à plateaux de marque « CARVER » par compression, dans un moule d'une épaisseur de 3 mm.

Dans les conditions de travail suivantes :

-Température des plateaux : 200°C

-Temps de préchauffage : 5 min

-Temps de dégazage : 2 min

-Temps de compression : 8 min

Ces conditions sont maintenues constantes durant toute la phase de préparation des éprouvettes. La trempe s'effectue par une immersion rapide des échantillons à partir de l'état fondu dans un bain d'eau à différentes températures (0, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 80° C)

La trempe effectuée à l'air libre considéré comme état de "référence".

Pour la préparation des films destinés à l'analyse par la spectroscopie infrarouge et le rayon X, on a utilisé le même procédé (moulage par compression) et les conditions de travail précédentes.

On a soumis pour chaque test quatre éprouvettes représentatives.



Figure IV. 1: Photo de la presse manuelle utilisée pour la préparation des échantillons.

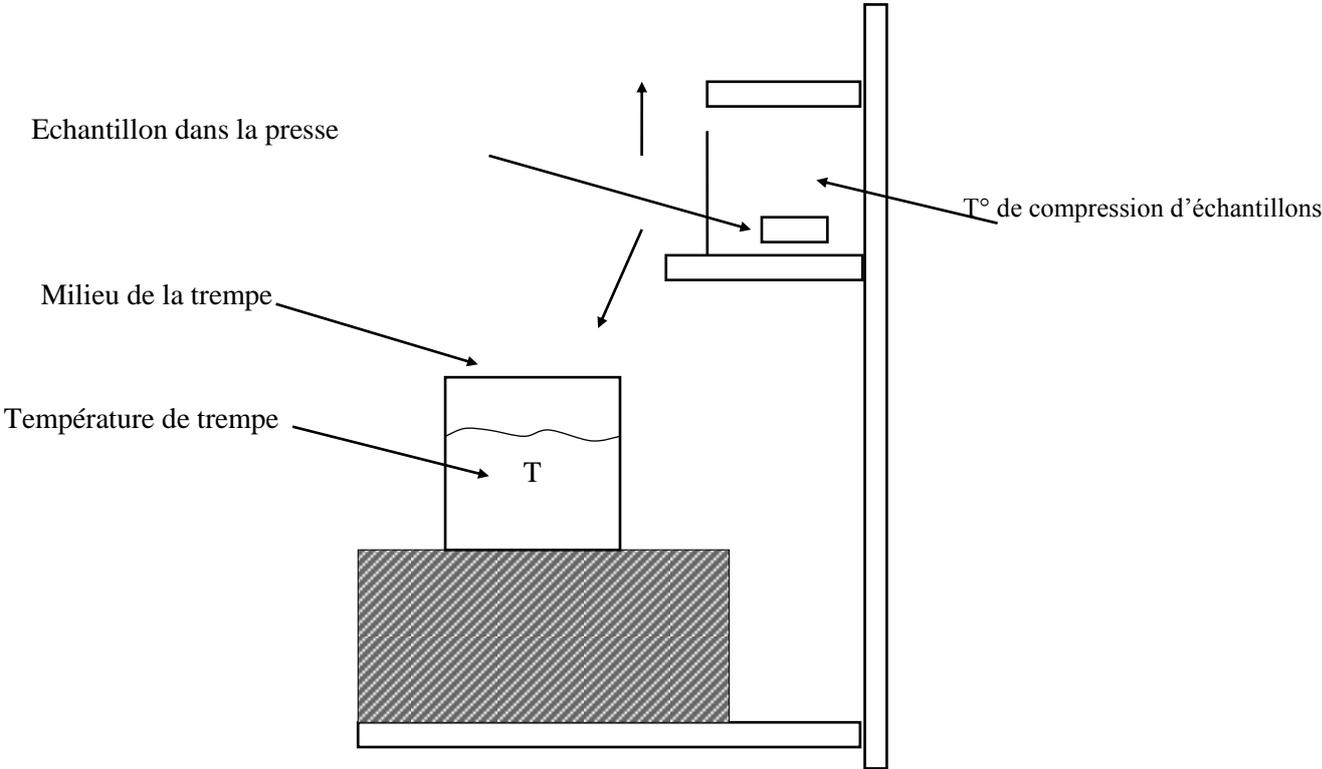


Figure IV. 2 : Schéma de la trempe libre.

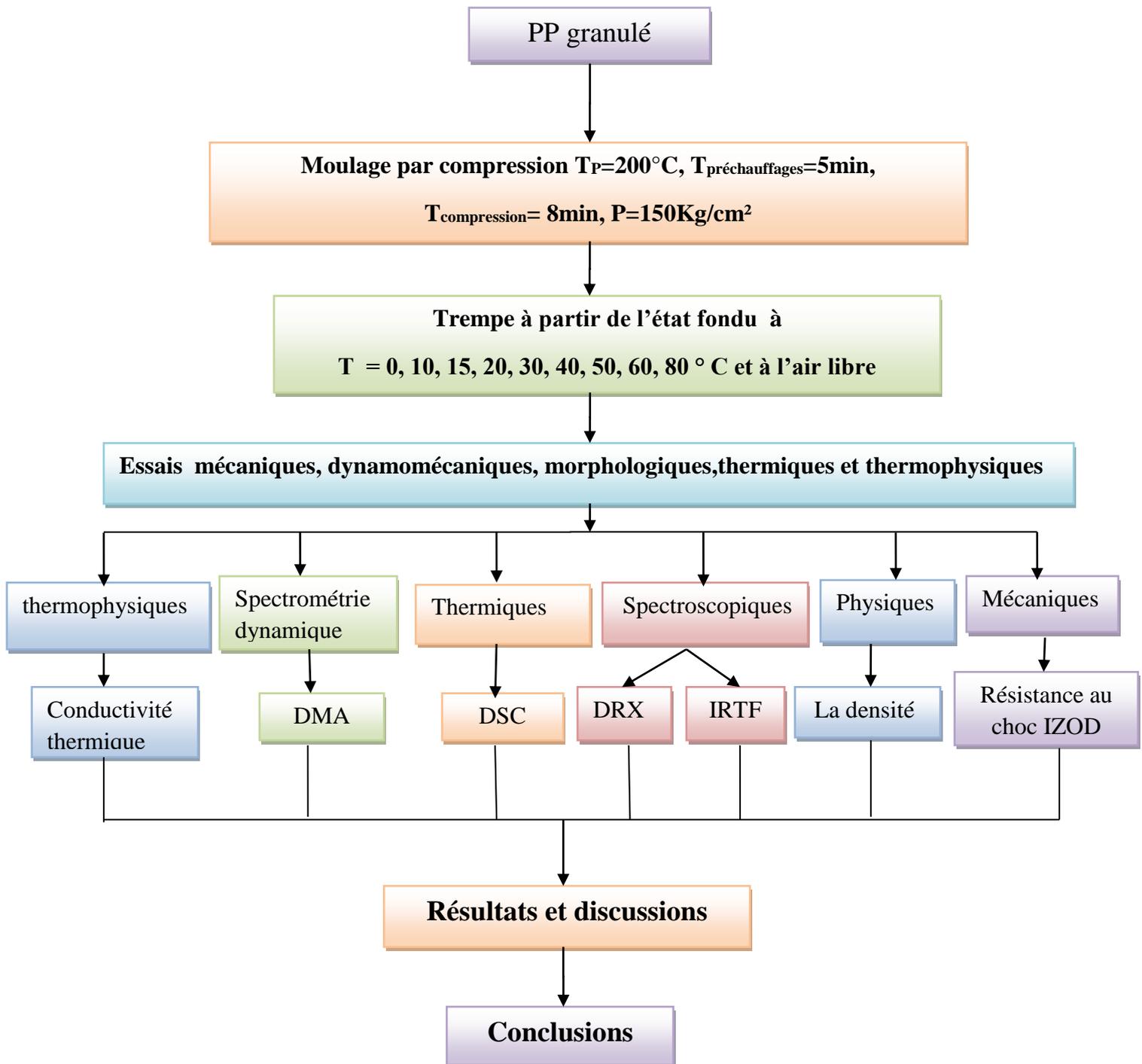


Figure IV.3 : Méthodologie expérimentale

IV -3 Techniques expérimentales

IV -3-1 Essai de choc Izod

Les propriétés de résistance au choc Izod ont été déterminées à la température ambiante avec un appareil de type CEAST 6546/000 muni d'un pendule de 7,5 J selon la norme ASTM D256-73 et en utilisant des éprouvettes de dimensions $(63 \times 12,5 \times 3) \text{ mm}^3$ avec entaille de 0.5 mm de profondeur et d'un angle de 45° , 4 éprouvettes ont été testées et la valeur moyenne a été utilisée.

La résilience a_K est donnée par le rapport de l'énergie de fracture U (J) affiché sur le cadran et de la section de l'éprouvette mesurée selon l'axe de l'entaille S (m^2).

$$a_K = \frac{A_K}{S} \quad [J]/[\text{m}^2] \quad (\text{IV.1})$$

$$S = (L - a)e \quad (\text{IV.2})$$

Où, A_K : L'énergie cinétique absorbée par l'éprouvette entaillée au moment de l'impact en (J).

L : est la largeur de l'échantillon.

a : est la profondeur de l'entaille.

e : est l'épaisseur de l'échantillon.

IV -3-2 Mesure de densité

La densité de l'échantillon a été mesurée à l'aide d'un pycnomètre utilisant de l'eau distillée à 25°C . les échantillons moulés pesaient chaque échantillon par une balance numérique pour obtenir la masse (m). Le volume d'eau initial pris dans le pycnomètre (v_1) puis l'échantillon est immergé dans l'eau, le nouveau volume est v_2 considéré comme le volume final, le différence de volume $\Delta v = v_2 - v_1$ est le volume de l'échantillon.

La densité (ρ) de l'échantillon est calculée par l'intermédiaire de la relation

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (\text{IV.3})$$

Où : m est la masse de l'échantillon (g)

v le volume (cm^3)

IV -3-4 Analyse mécanique dynamique (DMA)

Les propriétés mécaniques dynamiques ont été déterminées à l'aide d'un analyseur de type AR2000 TA Instruments. Des échantillons de dimensions $(50 \times 10 \times 3) \text{ mm}^3$ ont été testés en utilisant une force normale de $2 \pm 1,75 \text{ N}$ et une charge de torsion sinusoïdale contrôlée par déformation d'une amplitude maximale de 0,1% à une fréquence de 1 Hz dans la gamme linéaire viscoélastique.

Les mesures ont été effectuées dans l'intervalle de température -50°C et $+125^\circ \text{C}$ avec une vitesse de chauffe de $3^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Les spectres de relaxation ont été obtenus en enregistrant le module de stockage (G') et le facteur de perte ($\text{Tan } \delta$) dans toute la plage de température.

IV -3-5 Mesure des propriétés thermophysiques

La mesure de la conductivité thermique (λ) a été effectuée à la température ambiante de 20°C pour les différentes températures de trempes.

Une méthode périodique a été utilisée pour estimer simultanément la conductivité thermique dont le dispositif utilisé est schématisé sur la (figure IV.4). Cette méthode est basée sur l'utilisation d'une petite modulation de température dans un échantillon de forme parallèle pipédique $(40 \times 40 \times 3 \text{ mm}^3)$ et qui permet d'obtenir les paramètres thermophysiques pour une seule mesure avec leur limites de confiance statistiques correspondantes [1]. Au cours de l'expérience, l'échantillon est fixé entre deux plaques métalliques. Un bon échange thermique entre les différentes plaques et l'échantillon est assuré par une graisse conductrice. Afin de

contrôler la température moyenne de l'échantillon, un échangeur de chaleur est placé sous le support d'échantillon. Au cours de l'expérience, le côté avant de la première plaque métallique est périodiquement chauffé puis refroidi par un dispositif appelé Delta thermoélectrique en utilisant une somme de cinq signaux sinusoïdaux. Les températures sont ensuite mesurées à l'avant et à l'arrière des plaques métalliques avec des thermocouples [2].

Les paramètres thermophysiques de l'échantillon sont identifiés par comparaison des fonctions expérimentales et théoriques de transfert de chaleur. La fonction de transfert de chaleur expérimentale est calculée à chaque fréquence d'excitation définie comme le rapport entre les températures transformées de Fourier des plaques avant et arrière. Une technique d'estimation de paramètre est alors appliquée pour estimer la conductivité thermique (λ) [3].

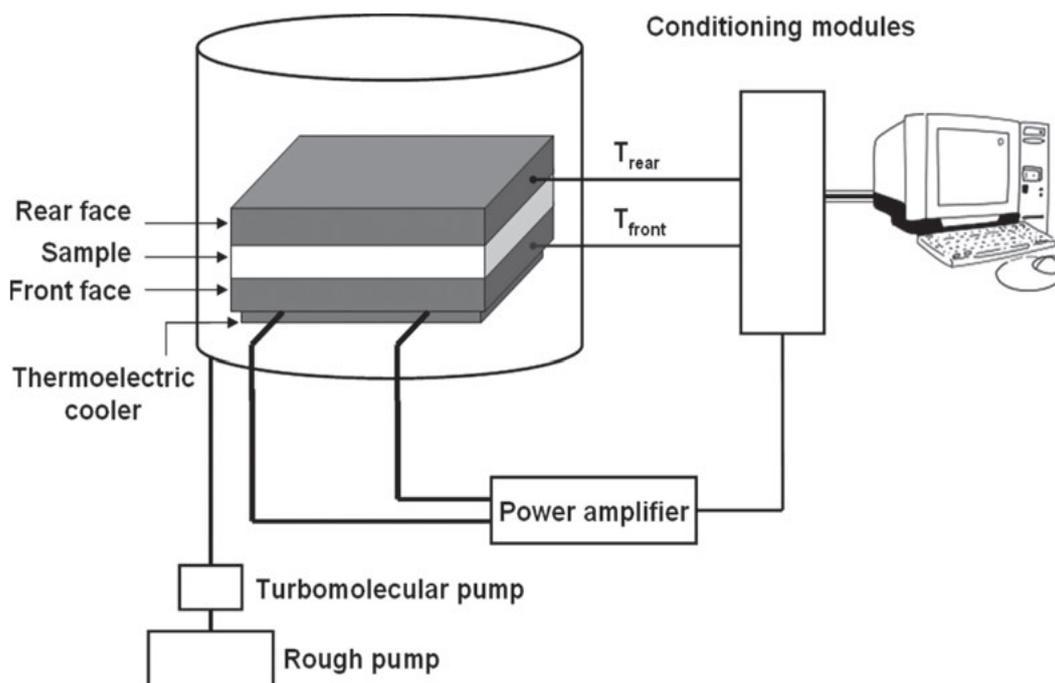


Figure IV.4 : Schéma des dispositifs de mesure des propriétés thermophysiques (DICO)

IV -3-6 Analyse enthalpique différentielle (DSC)

Le taux de cristallinité du PP a été déterminé à l'aide de la technique DSC en utilisant un appareil d'analyse thermique Perkin Elmer Diamond. Les cycles de chauffage et de

refroidissement ont été enregistrés dans la plage de température (-50 à 200 °C) à une vitesse de chauffage de 10 °C / min sous atmosphère d'azote. Le degré de cristallinité (X_c) du PP a été calculé à partir de la chaleur de fusion (ΔH_f) du second cycle de chauffage avec la relation suivante.

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_0} \times 100 \quad (\text{IV.4})$$

Enthalpie ΔH_0 de fusion pour un PP 100% cristallisé, qui a la valeur 170 J / g [4]. Par la suite, les échantillons ont été refroidis à 40 °C avec une vitesse de refroidissement de 10 °C . min⁻¹ et la température de fusion correspondante (T_f), la température de cristallisation (T_c) et le degré de cristallinité ont été enregistrés à partir des courbes de chauffage et de refroidissement.

IV -3-7 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres IR de tous les échantillons ont été mesurés à 25 °C en utilisant un spectrophotomètre Perkin-Elmer. La plage des nombres d'ondes était mesurée de 4000 à 400 cm⁻¹.

À partir de la loi de Beer Lambert et compte tenu d'un pic de cristallisation (a_{cr}) et d'un insensible au point de phase (a_{av}), le taux cristallinité peut être évalué comme suit:

$$X_c = (a_{av} / a_{cr})(A_{cr} / A_{av}) \quad (\text{IV. 5})$$

Et en mesurant les absorbances (A_{cr} et A_{av}) et compte tenu du rapport d'absorptivité (a_{av} / a_{cr}). Pour le polypropylène isotactique, la bande d'absorption à $\nu = 841 \text{ cm}^{-1}$ a été affectée par la teneur de la phase cristalline et la bande à $\nu = 973 \text{ cm}^{-1}$ a été signalée comme étant insensible à la phase cristalline [5, 6]. Pour ces deux bandes, le rapport d'absorptivité a_{av} / a_{cr} est égale à 0,79 [5]. Il convient de noter que la spectroscopie infrarouge (IRTF) ne fait pas de discrimination entre les différentes phases ordonnées (alpha et mésomorphes) et par conséquent, la "cristallinité" obtenue à partir de l'analyse IR doit être considérée comme une

mesure globale des deux phases ordonnées. Cependant, dans la littérature, la valeur de 0,58 est également signalée pour le polypropylène isotactique (PPi) [7].

IV -3-8 Diffraction des rayons X à grande angle (WAXD)

L'utilisation des rayons X dans la science des matériaux est bien connue, à partir des rayons X grand angle et petit angle, une grande variété de caractéristiques morphologiques pour des caractéristiques structurales de différentes tailles peut être élucidée. Dans une expérience de diffraction en rayons X monochromatiques (avec une longueur d'onde λ) est dispersé (diffracté) par le matériau à un angle spécifique θ [8], en raison de la présence de plans réguliers (cristal) dans le matériau séparé par une distance (d). L'angle de diffusion (2θ) est lié à la distance inter-planaire (d) par l'équation de Bragg (IV.6):

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (\text{IV.6})$$

Où n est un nombre entier. L'équation indique une relation réciproque entre la longueur caractéristique d et $\sin\theta$.

- Toutes les expériences effectuées aux rayons X à grand angle (WAXD) ont été effectuées à la température ambiante en utilisant: BRUCKER DB [NI - filtré] rayonnement (Cu K α).

Avec 2θ variant de 6 à 50 °.

L'épaisseur des cristallite (L) a été déterminée en utilisant l'équation suivante:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (\text{IV.7})$$

Lorsque β est l'élargissement du pic avec l'élargissement intrinsèque de l'instrument sous traités, θ est l'angle de Bragg mesuré à la réflexion hkl et K est normalement pris pour 0.9 selon les formes de cristal [9].

REFERENCES

- [1] A. Boudenne, L. Ibos, E. Gehin, Y. Candau , "A simultaneous characterization of thermal conductivity and diffusivity of polymer materials by a periodic method ", J. Phys. D: Appl Phys, Vol. 37, 2004, pp. 132-139.
- [2] A. Boudenne, L. Ibos, Y. Candau, "Analysis of uncertainties on thermo physical parameters of materials obtained from a periodic method", Meas Sci Technol, Vol. 17, 2006, pp. 1870-1876.
- [3] J.J. Moré, "The Levenberg-Marquardt Algorithm: Implementation and Theory, Numerical Analysis", G. A. Watson, Lecture Notes in Mathematics 630, Springer Verlag, 1977,pp. 105-116.
- [4] R. Thomann, J. Kressler, B. Rudolf , R. Mulhaupt, " Morphology and phase behaviour of blends of isotactic and syndiotactic polypropylene:2.Differential scanning calorimetry light transmission measurements, and PVT measurements", Polymer, Vol. 37, 1996, pp. 2627-2634.
- [5] G. Lamberti, V. Brucato, "Real-time orientation and crystallinity measurements during the isotactic polypropylene film-casting process", Journal of polymer science B : Polymer physics, Vol.41, 2003, pp .998-1008.
- [6] H. Tadokoro, M. Kobashi, M. Ukita, K. Yasufuku, S. Urahashi, T. Torii, " Normal Vibrations of the Polymer Molecules of Helical Conformation. V. Isotactic Polypropylene and Its Deuteroderivatives", J. Chem. Phys, Vol. 42, 1965, pp. 1432-1449.
- [7] R . Pantaniw, V. Speranza, I. Coccorullo et al., "Morphology of injection moulded Ipp samples", Macromolecular Symposia , Vol. 185, 2002, pp. 309-326.
- [8] L.E. Alexander, "X-ray Diffraction Methods in Polymer Science", New York, John Wiley& Sons, 1969.

[9] International Table of Crystallography, by The International Union of Crystallography, ed. N.F.M. Henry and K. Lonsdale, The Kynoch Press, Birmingham, England, 1952.

Chapitre V

Résultats et Discussion

Chapitre V: Résultats et Discussion**V-1 Introduction**

Dans le cadre de cette étude nous avons étudié l'effet de la température de trempe à partir de l'état fondu jusqu'aux différentes températures au-dessous et au-dessus de la température de transition vitreuse (T_g) sur les propriétés mécaniques, physiques, spectroscopiques, thermiques et dynamomécaniques du polypropylène isotactique.

V-2 Mécanisme de génération des contraintes thermiques dans la phase amorphe

Les contraintes résiduelles se développent dans la phase amorphe des échantillons trempés librement durant le processus de refroidissement. Pendant l'étape de refroidissement, le polymère se refroidit à différentes vitesses à partir de la surface jusqu'au centre de l'échantillon selon la direction de l'épaisseur.

Des contraintes résiduelles présentent, elles sont attribuées à l'arrêt soudain du mouvement micro-brownien des chaînes macromoléculaires lorsque l'échantillon est refroidi rapidement en dessous de sa température de transition vitreuse T_g . La formation de ces contraintes le long de l'épaisseur de l'échantillon peut être expliquée comme suit : durant la trempe libre, la surface de l'échantillon se rétracte en premier et son retrait s'oppose à une certaine extension dans le centre, qui est encore à sa température initiale (température de traitement). Le cœur est encore chaud, mais la surface est déjà refroidie en dessous de T_g . Le cœur de l'échantillon est fortement capable de s'accommoder à la contraction de la surface froide parce qu'il est encore chaud et se relaxe rapidement. Avec le temps, la température de la partie centrale (cœur) chute aussi au-dessous de T_g et cette partie tente de se contracter, elle est maintenue sous tension par les bordures déjà solidifiées qui l'empêchent de se contracter. Puisque l'échantillon en entier n'est pas exposé aux contraintes externes, la situation finale est donc l'existence des couches de surface sous compression équilibrées par les couches centrales sous tension dans

le cas d'une trempe libre symétrique, à cause de non uniformité du refroidissement des couches externes et centrales, des contraintes compressives et de traction se forment dans le matériau avec deux lignes neutres qui séparent les zones des contraintes situées d'une manière symétrique à quelques pour cent de l'épaisseur de l'échantillon.

Les figures suivantes (figure V.1 (a, b, c, d)), basées sur une distribution parabolique de la température, peuvent être employées pour illustrer des développements des contraintes résiduelles dans un matériau pendant le processus de refroidissement.

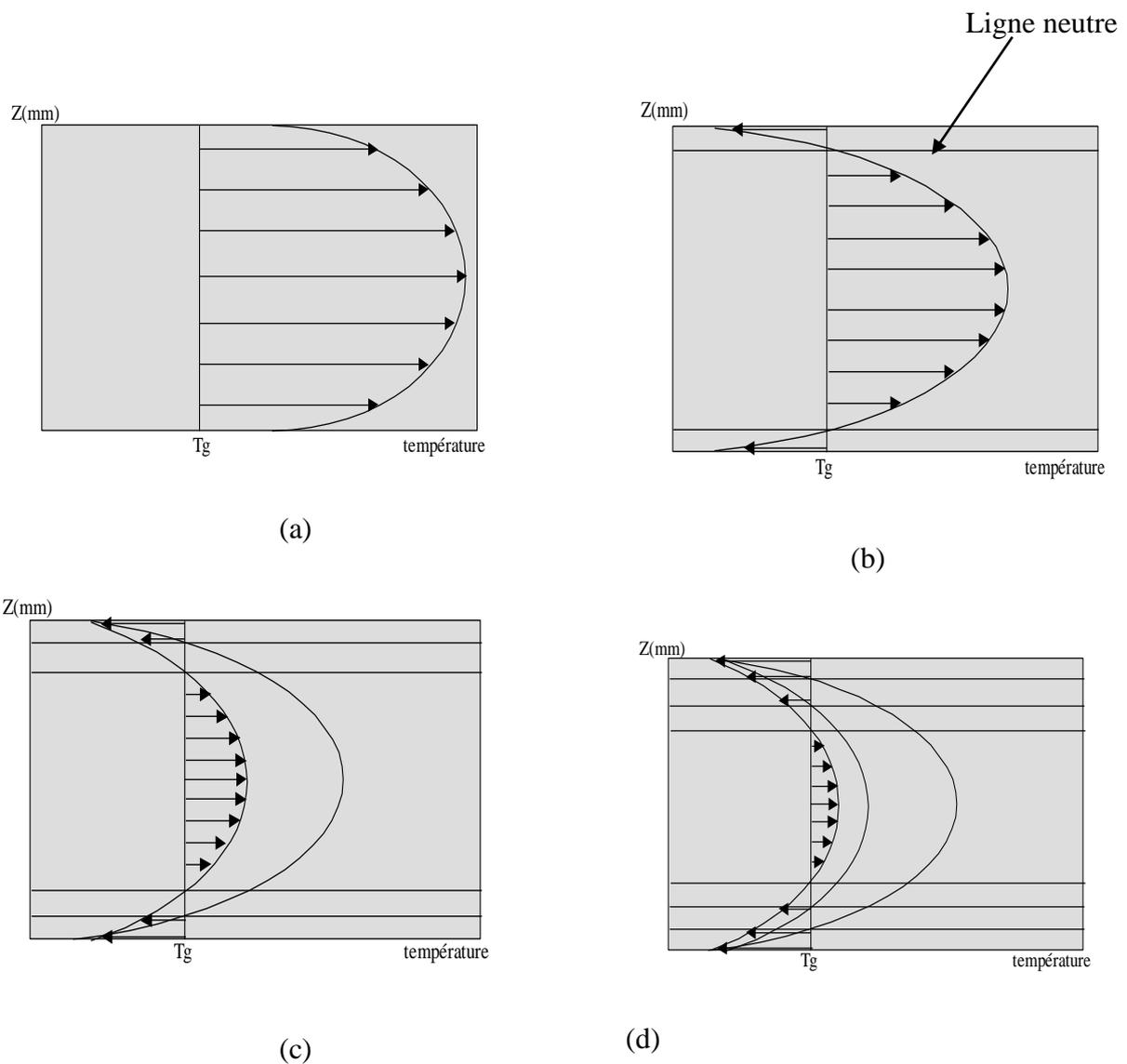


Figure. V.1 Profil de température à travers l'épaisseur (Z_{mm}) d'un matériau dans la phase amorphe (a) au temps t_0 , (b) au temps t_1 , (c) au temps t_2 , (d) au temps t_3 [1].

-Au temps t_0 (fig.V.1.a), le refroidissement commence, la température du matériau à l'état visqueux (caoutchoutique) est au-dessus de la température de transition vitreuse T_g .

-Au temps t_1 (fig.V.1.b), la couche externe commence à se solidifier sans aucune résistance du cœur chaud lorsque sa température diminue jusqu'à la température T_g .

-Au temps t_2 (fig.V.1.c), la deuxième couche commence à se solidifier lorsque sa température diminue jusqu'à T_g . Puisque la couche externe est déjà solidifiée, le rétrécissement de la couche interne est empêché par la couche externe déjà solidifiée, ceci mène à des contraintes de traction dans la couche interne et des contraintes de compression dans la couche externe.

-Au temps t_3 (fig.V.1.d), la troisième couche commence à se solidifier lorsque sa température diminue jusqu'à T_g . L'a encore, le rétrécissement de la couche interne est empêché par les couches externes déjà solidifiées, parce que sa température diminue plus vite que la couche externe, et son rétrécissement est moins important que les autres couches.

De ce fait ; On aura des contraintes de traction au cœur et des contraintes de compression à la surface [1].

V-3 Effet du traitement thermique sur la morphologie interne

V-3-1 Analyse spectroscopique FTIR

L'étude des spectres infrarouges de films du PPI trempé à partir de l'état fondu dans l'eau à différentes températures a permis de montrer l'effet de la température de trempé sur la variation de la phase cristalline du PPI et qui sont représentés dans la figure V.2.

On observe que les intensités de la séquence d'hélice du PPI à 973, 998 841 et 1220 cm^{-1} augmentent, ce qui indique que l'intensité de la bande de régularité caractéristique augmente avec l'accroissement de la température de trempé à partir de l'état fondu. Les bandes de régularité IR des polymères proviennent du couplage intermoléculaire dues aux oscillations de divers groupes atomiques [2]. La bande à 1460 cm^{-1} qui résulte de la vibration de déformation

asymétrique du groupe méthyle et qui ne change pas en fonction de la température de trempe sert d'étalon interne [3].

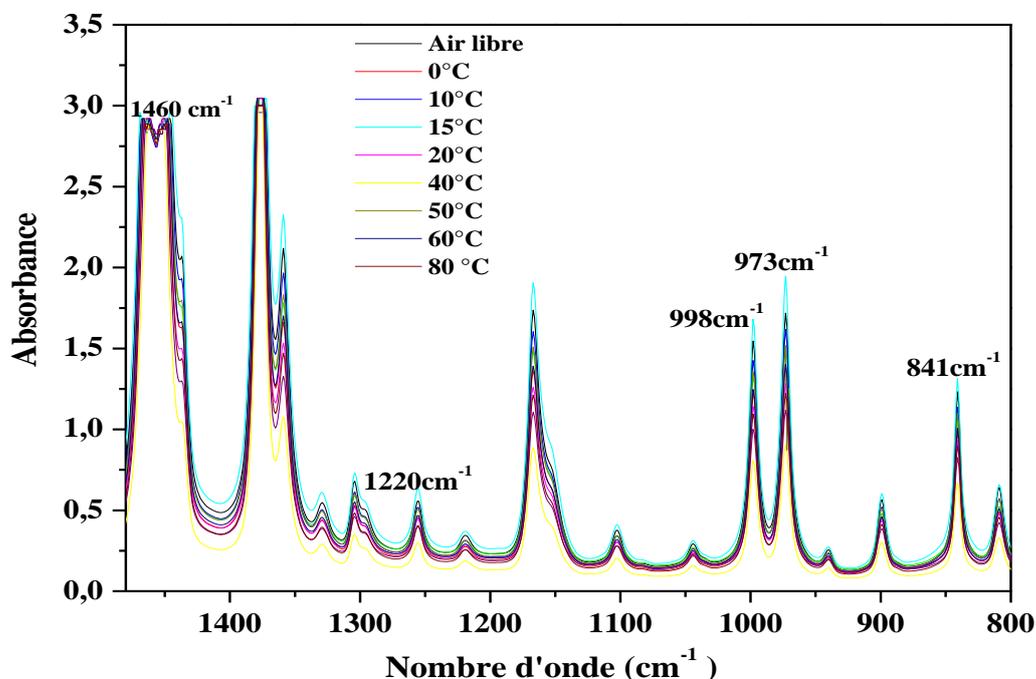


Figure V.2 Spectres infrarouges des films de polypropylène isotactique trempés à partir de l'état fondu dans l'air et dans l'eau à différentes températures

La figure V.3 montre que les tendances de la variation d'intensité (de l'absorbance) de différentes bandes de régularité en fonction de la température de trempe sont similaires. La bande hélicoïdale à 973cm^{-1} est plus importante que les autres bandes hélicoïdales régulières (998cm^{-1} , 841cm^{-1} , 1220cm^{-1}). Indiquant une augmentation de l'intensité de la bande de régularité caractéristique; c'est-à-dire que l'incrément d'intensité est proportionnel aux intensités des bandes de régularité, ce qui montre un classement des séquences d'hélices du PPI par trempe. La longueur de séquence minimale (n) des unités monomères isotactiques 3-4 des unités hélicoïdales à 973cm^{-1} qui domine durant la trempe.

Il a été bien établi que les bandes de régularité d'un polymère proviennent des oscillations de couplage intramoléculaires des différents groupes atomiques [4]. Dans les spectres IRTF, la majeure proportion des molécules PPI se trouvent dans une conformation hélicoïdale 3_1 et les bandes à 1330, 1303, 1220, 1167, 1100, 998, 940, 900, 841 et 808 cm^{-1} appartiennent toutes aux bandes de régularité ou les bandes d'hélice. Ces bandes sont liées aux différentes longueurs hélicoïdales des séquences isotactiques [5]. La longueur de séquence minimale (n) des unités monomères isotactiques suffisantes pour l'apparition des bandes de 973, 998, 841 et 1220 cm^{-1} est respectivement de 3-4, 10, 12 et 14 unités hélicoïdales [6-8]. Apparemment, plus la valeur de n est grande, plus le degré d'ordre des bandes de régularité correspondantes est élevé. Dans l'iPP trempé, les chaînes présentent une conformation hélicoïdale 3_1 , identique à celle du cristal monoclinique α du PPI [8].

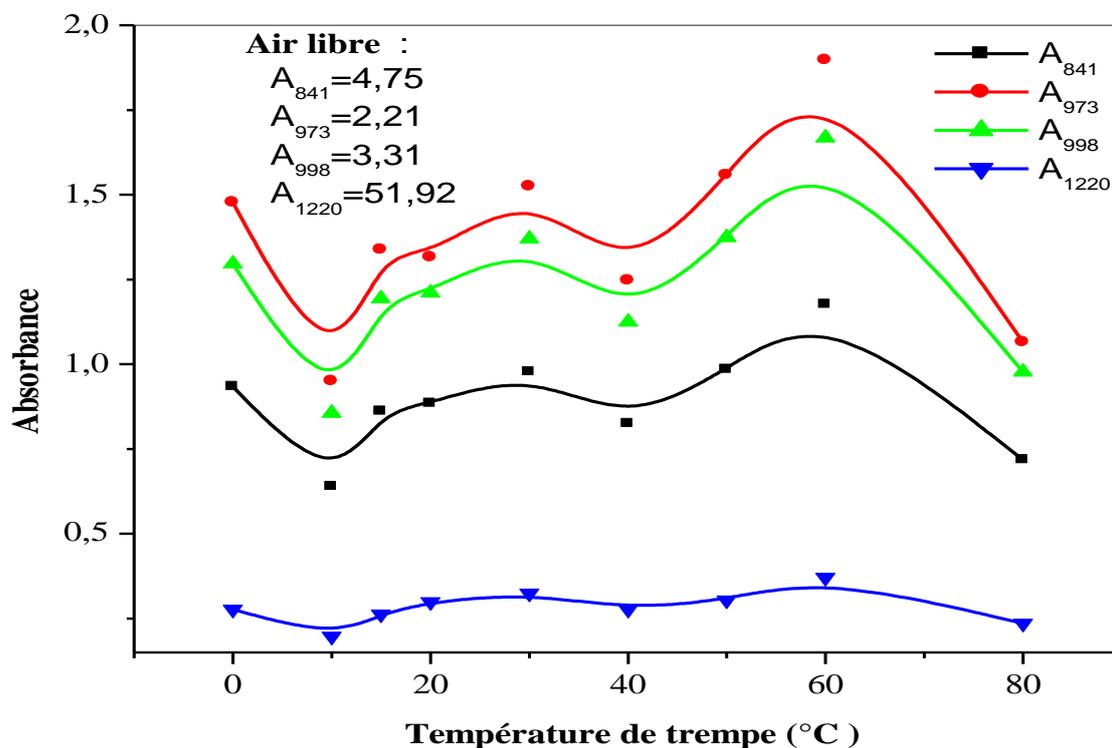


Figure V.3 Variation de l'intensité de différentes bandes de régularité en fonction de la température de trempage à partir de l'état fondu

La figure V.4 montre que le rapport d'intensité relative change légèrement dans l'intervalle de température 0-50°C. Ce fait révèle qu'un changement de structure se produit pour toutes les températures de trempe, cependant qu'on constate que ce rapport des intensités atteint une valeur maximale à la température de trempe de 60 ° C. Les résultats ci-dessus indiquent que le classement conformationnel des séquences hélicoïdales du PPI change avec la température de trempe.

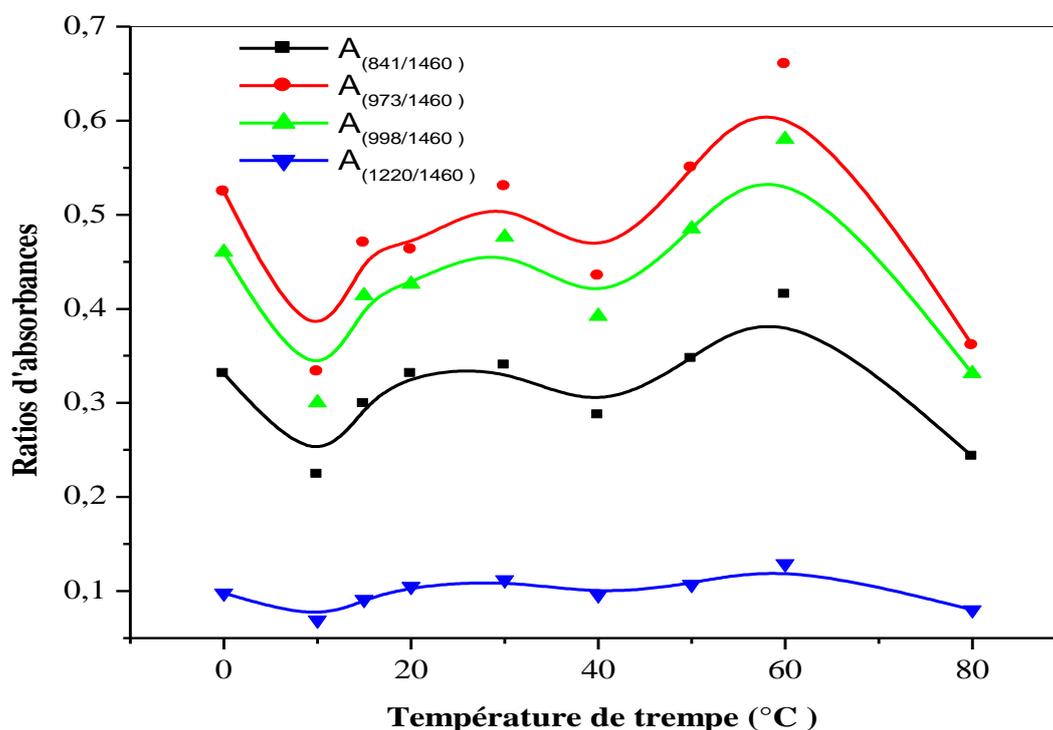


Figure V.4 Courbe du rapport d'intensité pour les différentes bandes de régularité en fonction de la température de trempe.

La figure V. 5 présentes l'évolution des rapports de différentes séquences hélicoïdales avec la température de trempe. On peut considérer que le rapport absorbances des bandes :

(A_{1220} / A_{973}) , (A_{841} / A_{973}) , (A_{841} / A_{998}) , (A_{998} / A_{973}) et (A_{1121} / A_{1167}) , n'a pas de variation significative; c'est-à-dire aucune extension détectable de l'hélice courte qui apparaît pendant la trempe.

Pour obtenir des informations supplémentaires sur les changements de conformation induits par la trempe, nous avons étudié les variations relatives des bandes de régularité à 973, 998, 841, 1129, 1167 et 1220 cm^{-1} . La figure V.5 présente l'évolution des rapports de différentes séquences d'hélice avec la température de trempe. Pour la bande de régularité la plus longue à 1220 cm^{-1} et la bande de régularité la plus courte à 973 cm^{-1} , on peut considérer que le rapport des intensités des bandes à 1220 et 973 cm^{-1} n'a pas de variation significative pendant la trempe. C'est-à-dire qu'aucune extension détectable de l'hélice courte à 973 cm^{-1} sur 1220 cm^{-1} n'apparaît pendant la trempe, ce qui implique que le contenu de la bande de régularité d'ordre supérieur à 1220 cm^{-1} ne peut pas être augmenté au détriment de l'extension de l'hélice courte par le procédé de la trempe.

Il est à noter que la même observation est valable pour les autres rapports d'intensité des bandes (figure V.5).

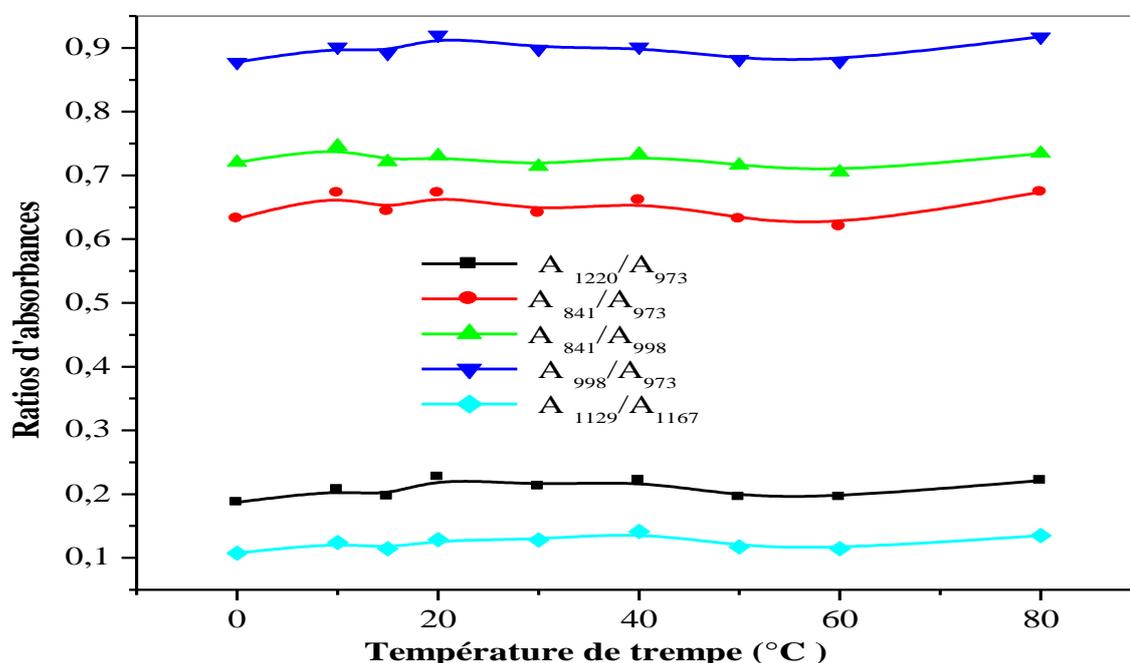


Figure V.5 Courbes du rapport d'intensité pour les différentes bandes de régularité en fonction de la température de trempe à partir de l'état fondu

La figure V.6 montre l'évolution du taux de cristallinité déterminé par spectroscopie IR en fonction de la température de trempe à partir de l'état fondu. On observe que la valeur minimale du degré de cristallinité correspond à la température de trempe de 20°C. Ce comportement a produit une augmentation de la résistance au choc Izod avec entaille et une diminution de la densité (figure V.16 , figure V.17).

La résistance au choc Izod avec entaille diminue avec l'augmentation de la cristallinité. Ceci peut être expliqué par le fait que la structure cristalline du polypropylène, qui possède des sphérolites plus grandes que celles des autres polyoléfines [9].

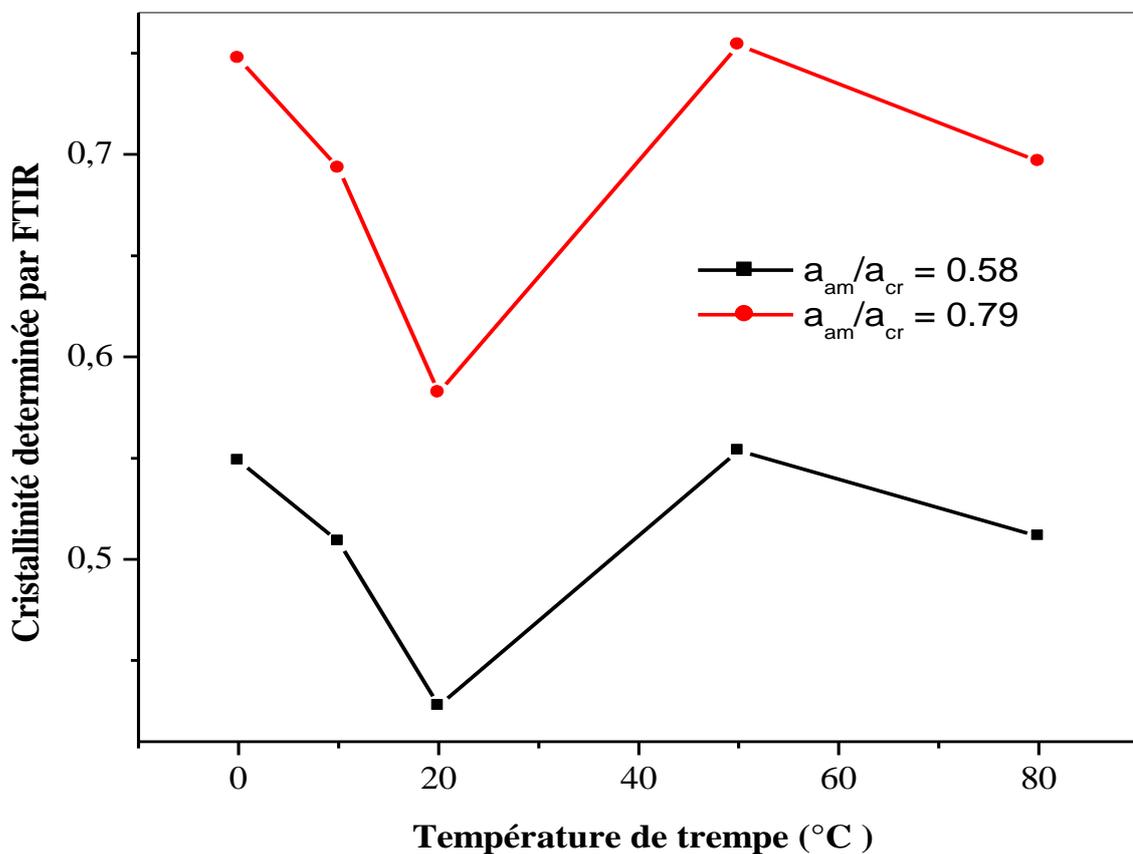


Figure V.6 Variation du taux de cristallinité déterminée par spectroscopie IR en fonction de la température de trempe à partir de l'état fondu.

V-3-2 Analyse par diffraction des rayons X

La figure V.7 montre le diffractogramme d'un film du polypropylène isotactique trempé dans l'air. Les motifs nets et diffus indiquent clairement la présence des régions cristallines et amorphes. Les pics de diffusion des rayons X aux grands angles les plus importants qui apparaissent à $2\theta = 12,3, 17,12, 18,78, 21,25$ et $22,1$ pour PPI sont indexés comme suit: α (110), α (040), α (130), α (111) et α (131) représentant les structures cristallines des phases α [10,11].

L'augmentation de l'intensité du pic α (110) est une preuve de la formation de la structure hachurée du PPI. Il a été rapporté que la structure hachurée peut être créée après traitement thermique en conséquence de la cristallisation de la phase amorphe rigide du polypropylène [12]. La formation de la structure hachurée a été signalée dans différents travaux et associée au traitement thermique [13].

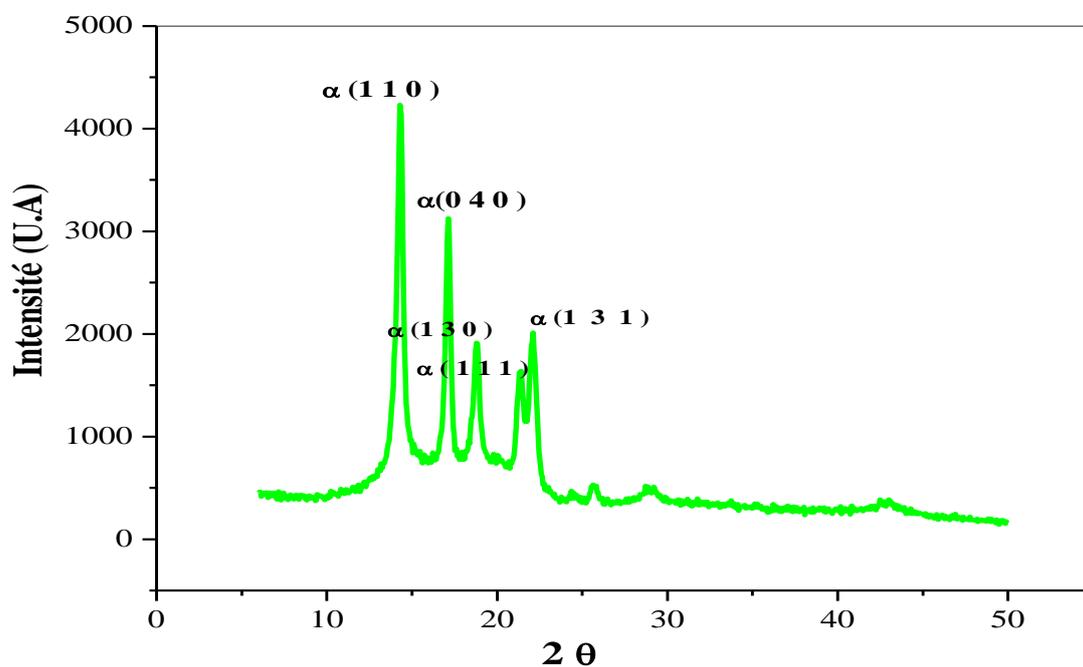


Figure V.7 Diffraction DRX des films du PPI trempés à l'air.

Table V.1 Valeurs en 2θ des pics principaux relatifs aux plans cristallographiques des phases α , β et γ du polypropylène [14-16]

α	β	β	α	α	γ	β	α	α
(110)	(210)	(300)	(040)	(130)	(117)	(301)	(111)	(131)
14 - 14,1°	14,2°	16 - 16,1°	16,9 - 17°	18,5 - 18,6°	20,4 - 21°	21 - 21,2°	21,1 - 21,4°	21,9 - 24,6°

La figure V.8 montre les Diffractions DRX de films de de polypropylène isotactique trempé dans l'air et dans l'eau à différentes températures. On peut observer que les intensités des pics changent considérablement. Le pic le plus intense des plans cristallographiques α (110) a été observé pour l'échantillon trempé dans l'eau à 20 ° C, 30 ° C et 50 ° C.

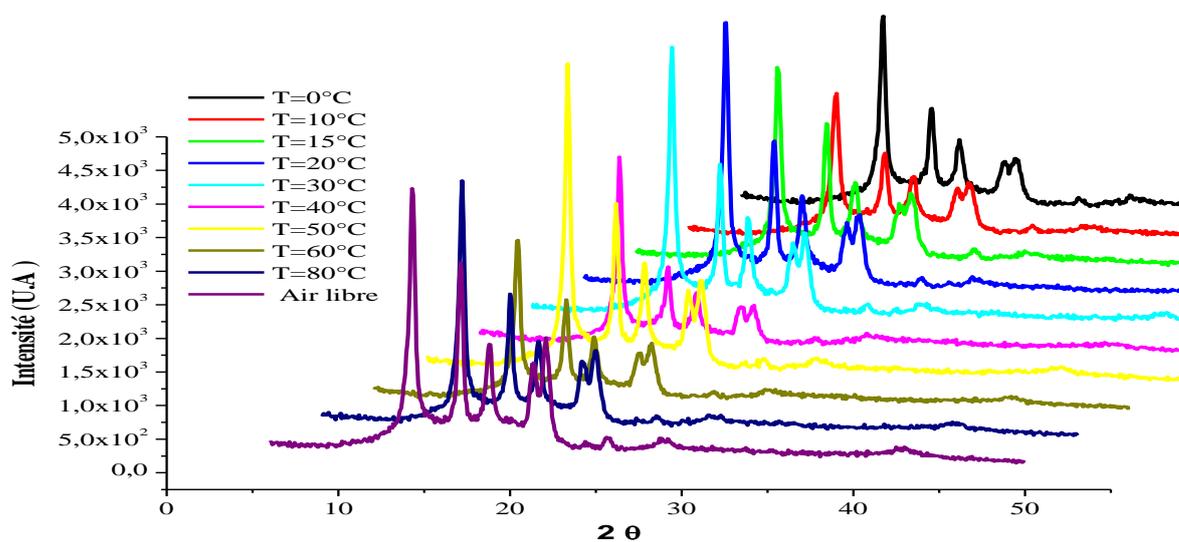


Figure V.8 Diffraction DRX des films de polypropylène isotactique trempés à partir de l'état fondu dans l'air et à l'eau à différentes températures

La diffraction des rayons X du polypropylène isotactique (Figure V.9) est représentée par les plans (hkl) de la partie cristalline, pour l'échantillon trempé dans l'eau à 0, 15, 20 et 50 ° C, il est montré de nouveaux résultats intéressants et des différences remarquables par rapport aux premiers profils (figure V.7) le pic α (110) disparaît complètement et le pic β (210) apparaît à la place pour $2\theta = 14,2^\circ$.

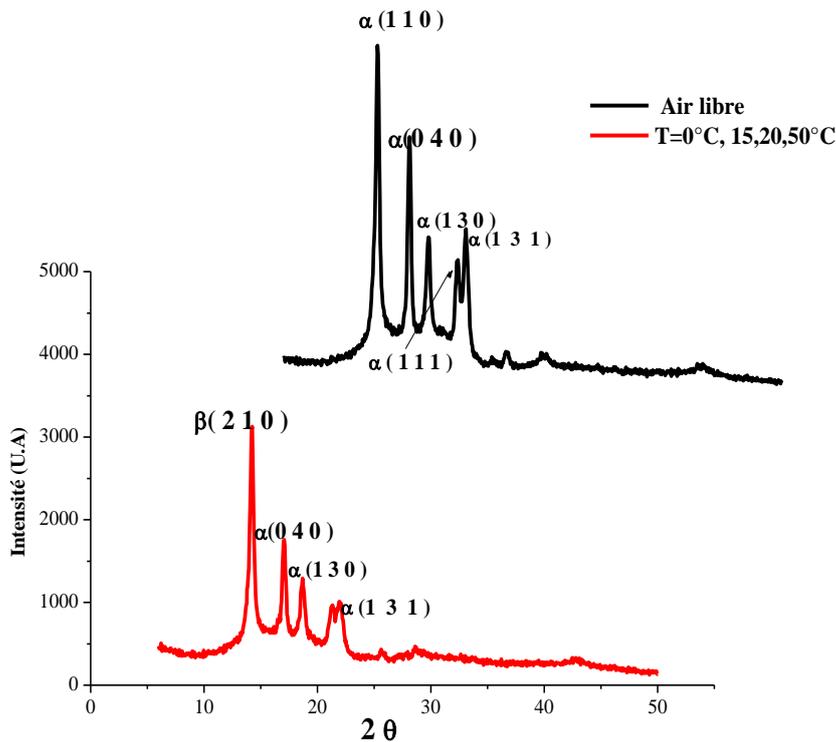


Figure V.9 Diffraction DRX de polypropylène isotactique trempé à partir de l'état fondu dans l'air et dans l'eau ($T=0, 15, 20$ et 50°C)

La figure V.10 montre un pic moins intense à $2\theta = 21,2^\circ$ et $2\theta = 21,25^\circ$ et qui représentent le pic β (301) à la température de trempé 30 et 40°C . Ce résultat indique que ces échantillons se cristallisent dans un mélange de formes cristallines mixtes α et β .

En fait, les phases α et β présentent respectivement quatre et cinq grands profils de réflexion bien définis dans la même plage angulaire d'analyse.

L'augmentation de l'intensité du pic α (110) explique la croissance de la valeur de la résistance au choc Izod pour l'échantillon trempé dans l'intervalle de température de 10 à 60 °C.

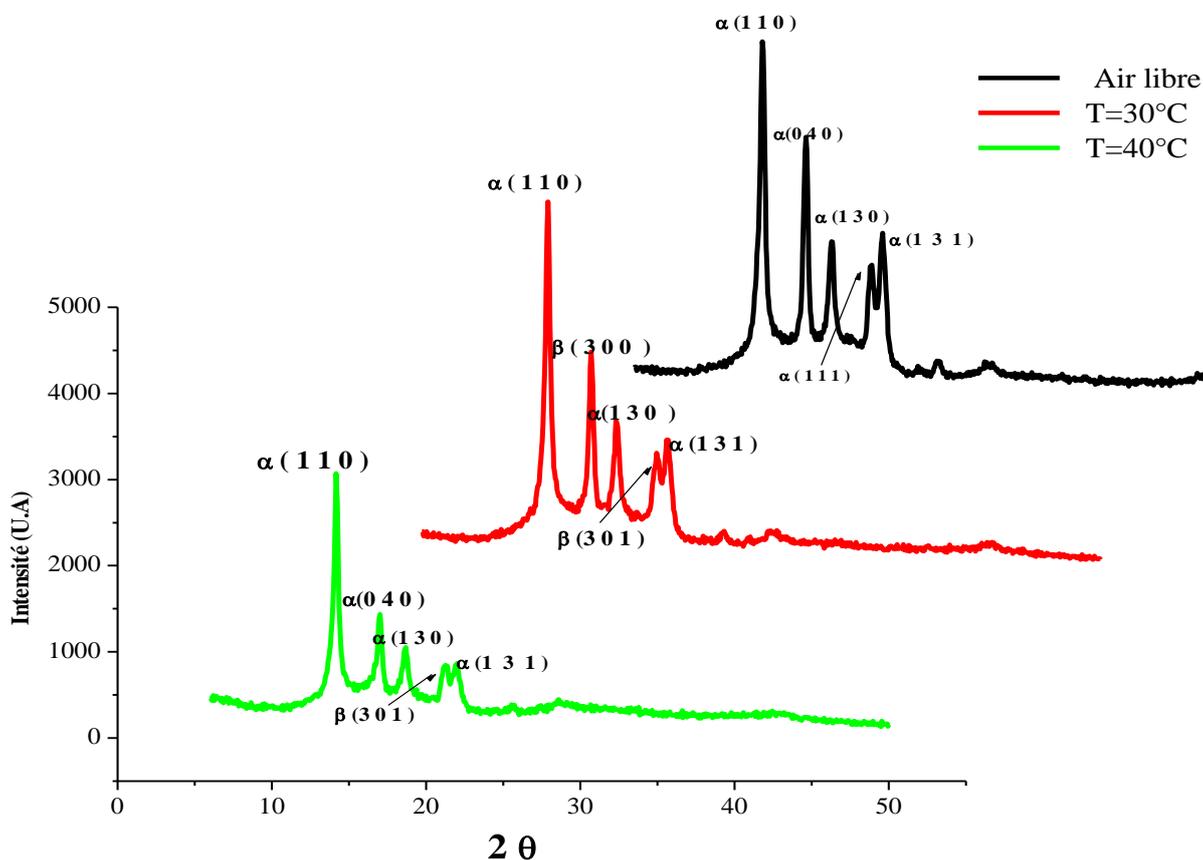


Figure V.10 Profils de l'intensité de polypropylène isotactique trempé à partir de l'état fondu dans l'air et dans l'eau aux températures 30 et 40°C.

Le tableau V.2 présente les caractéristiques des valeurs déterminées par les diffractogrammes affichées par des échantillons trempés dans l'air et dans l'eau à différentes températures 0,10,15,20,30,40,50,60 et 80 °C. Il est noté que la distance entre les cristallites (d) est presque constante pour tous les échantillons étudiés, et que la valeur maximale de l'épaisseur de la

cristallite L_c correspond aux échantillons trempés à la température de trempage $40\text{ }^\circ\text{C}$. Ceci s'accompagne de la formation de la forme α de cristallites avec des dimensions importantes.

Tableau V.2 Distance (d) et l'épaisseur (L_c) de la phase cristalline du polypropylène isotactique trempé à l'air et à différentes températures

La température de trempage ($^\circ\text{C}$)	d (A°)	L (A°)
0	0,7944	2,9779
5	0,7939	3,5735
10	0,7956	2,6003
15	0,7942	3,2843
20	0,7944	2,6874
30	0,7940	3,2836
40	0,7940	4,0218
50	0,7942	3,2836
60	0,7947	3,0385
80	0,7940	3,6566
Air libre	0,7946	2,7756

V-4 Effet du traitement thermique sur les propriétés thermiques

V-4-1 Analyse enthalpique différentielle (DSC)

Dans une première étape, ce travail a été effectué sur des échantillons de polypropylène isotactique pris en surface des échantillons trempés à différentes températures et ayant des

masses comprises entre 6 et 8,5 mg. Les résultats sont présentés dans la figure (V.11) et les valeurs correspondantes dans le tableau (V.3).

Tous les échantillons ont été étudiés dans la plage de température de -50 à 200 °C et à une vitesse de chauffage de 10 °C / min. Le polypropylène isotactique étant un polymère semi-cristallin, il possède une température de fusion ainsi qu'une température de transition vitreuse. La fusion se manifeste en DSC par un pic endothermique alors que la transition vitreuse se manifeste par un saut de la chaleur spécifique (C_p). La transition vitreuse n'est pas visible ici en DSC. On observe sur toutes les courbes un double pic de fusion dont l'onset se situe autour de 152 °C.

La figure V.11 montre les thermogrammes DSC de polypropylène isotactique trempé à 0 °C, 10 °C, 20 °C, 50 °C et 80 °C.

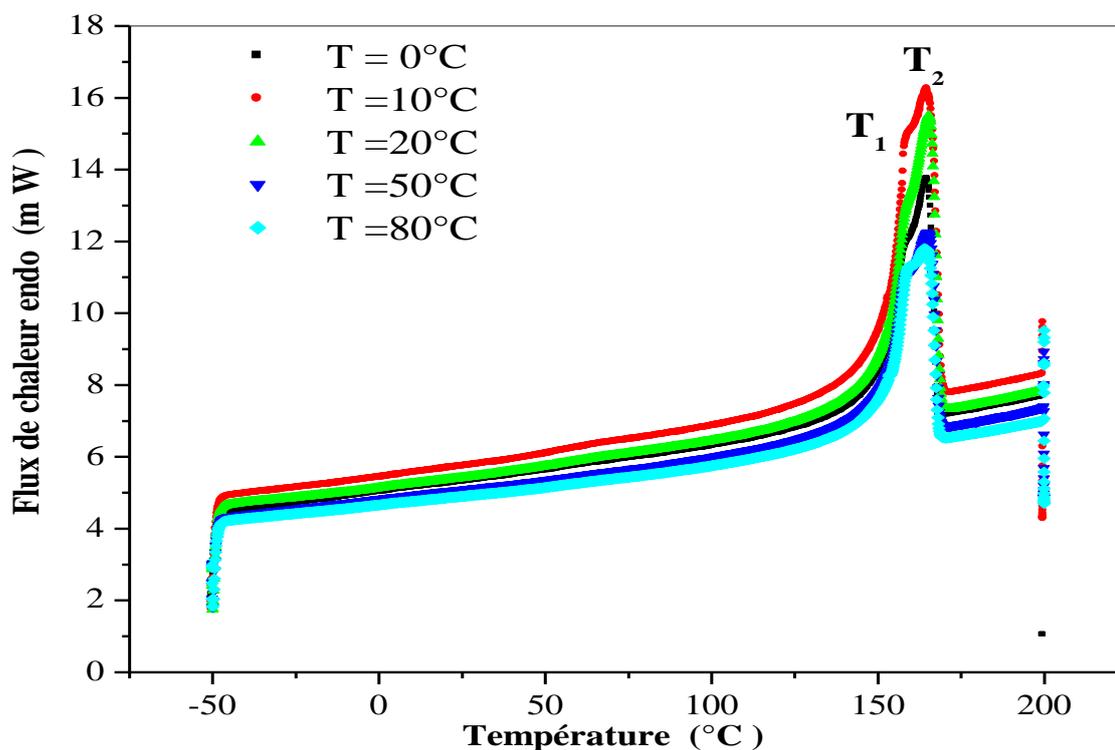


Figure V.11 Thermogrammes DSC de polypropylène isotactique trempé à partir de l'état fondu à 0 , 10 , 20 , 50 et 80 °C.

Tableau V.3 : Variations de (masse, T_f et ΔH_f) en fonction des différentes températures de trempé du polypropylène isotactique pris en surface (S) lors de la première chauffe.

La température de trempé (°C)	Masse (mg)	$T_f = T_{onset}$	T_f	ΔH_f (J/g)
0	6,00	151,64	165,12	90,79
10	8,46	154,91	164,95	91,95
20	7,58	151,43	165,29	89,96
50	5,20	152,05	165,12	92,36
80	5,20	152,68	163,95	92,49

Tous les thermogrammes des échantillons trempés à partir de l'état fondu dans l'eau à différentes températures (figure V.11) ont une forme bimodale et présentent deux pics définis comme T_1 , T_2 . Le pic à basse température est un épaulement du pic à la température plus élevée. Un pic endothermique (T_1) indiquant le début de la fusion est situé dans la plage de température de 151-154°C et un grand pic endothermique (T_2) situé à environ 165°C correspond à la fusion de α cristalline monocliniques. Le comportement à double fusion des films de polypropylène isotactiques trempé pourrait être dû à la présence de deux populations initiales de cristallites, comme cela a été suggéré pour de nombreux autres polymères [17-19] présentant un comportement de fusion complexe similaire.

Suivant Stein et al [20] les deux pics de fusion s'expliquent par deux morphologies différentes où les cristallites de plus faible épaisseur et qui sont incapables de se réorganiser pour fondre à haute température, fondent à basse température. Par contre la fusion des cristallites épaisses se fait à haute température.

Woo [21] a montré que ce phénomène de "double fusion" observé dans le PET et dans le PEEK pourrait être qualifié de "fusion multiple", car durant le refroidissement les polymères semi-cristallins développent une série de petits pics endothermiques entre T_g et T_f .

En utilisant l'équation de Gibbs-Thompson (équation V.1), Woo et al [21] ont expliqué le phénomène de "fusion multiple" du PEEK et du PET par la présence de plusieurs distributions de taille de lamelles [21, 22, 23].

$$T_f = T_f^\circ \left(1 - \frac{2\gamma_c}{\Delta H_f \cdot L} \right) \quad (\text{V.1})$$

T_f° : le point de fusion d'un cristal parfait infini

γ_c : l'énergie de surface des cristaux.

ΔH_f : chaleur de fusion

L : l'épaisseur lamellaire

Logiquement, la température de trempe (ou la vitesse de refroidissement) peut avoir une influence sur le degré de cristallinité du polypropylène isotactique, ce qui signifie que plus la température de trempe est élevée, plus la vitesse de refroidissement est lente et plus la cristallinité est grande. Cependant, nous n'avons pas observé une diminution du degré de cristallinité en augmentant la température de trempe.

De plus, afin de déterminer si le même degré de cristallinité est obtenu lorsque tous les échantillons sont refroidis de la même manière, les échantillons ont été testés par DSC par chauffage, refroidissement et chauffage successivement entre -50 et 200 °C à 10 °C/ min.

Nous avons donc analysé les spectres obtenus lors du refroidissement des échantillons.

Le taux de cristallinité moyen obtenu était de $57,9 \pm 0,34\%$ (variation relative de 0,6%) pendant le refroidissement à $10\text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$. Ce degré de cristallinité est cohérent avec celui mesuré au cours du deuxième chauffage. Un seul pic de fusion a été observé avec une cristallinité moyenne de $56,9 \pm 30,71\%$ (variation relative de 1,2%) après refroidissement à $10\text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ entre 200 et $-50\text{ }^\circ\text{C}$ (Tableau V.4).

Tableau V.4 : Variation de (masse, T_f et ΔH_f) à différentes Températures de trempe du polypropylène isotactique pris en surface (S) lors de la deuxième chauffe.

La température de trempe ($^\circ\text{C}$)	Masse (mg)	$T_f = T_{\text{onset}}$	ΔH_f (J/g)
0	6,00	157,21	97,6
10	8,46	156,87	98,7
20	7,58	156,59	96,3
50	5,20	156,43	95,6
80	5,20	157,04	95,2

Les courbes obtenues lors du premier chauffage ont des pics doubles tandis que ceux obtenus au cours du deuxième chauffage ont un pic unique. La position de la température du pic indique que le polypropylène isotactique est cristallisé par la forme α (monoclinique) dont la température de fusion varie habituellement entre 160 et $175\text{ }^\circ\text{C}$. Le polypropylène isotactique peut également se cristalliser en forme β (hexagonale) et la température de fusion correspondante varie alors entre 145 et $160\text{ }^\circ\text{C}$. On constate également que l'énergie de fusion ΔH_f est légèrement supérieure pour le second chauffage en le comparant avec la première. La vitesse de refroidissement imposée dans DSC à $10\text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ était probablement inférieure à la vitesse de refroidissement lors de la trempe des échantillons dans l'eau.

En tenant compte du deuxième chauffage, et des courbes obtenues, on notera que la masse de chaque échantillon du polypropylène isotactique influence la hauteur du pic. Plus la masse est élevée, plus la hauteur du pic est grande et plus la température du pic maximal sera déplacée vers des valeurs plus élevées. Le pic de la double fusion observé pendant le premier chauffage est intéressant. Il est probablement dû à la présence de cristaux de différentes tailles ou cristaux étant plus ou moins parfaits. La hauteur de chacun des deux pics varie en fonction du traitement thermique.

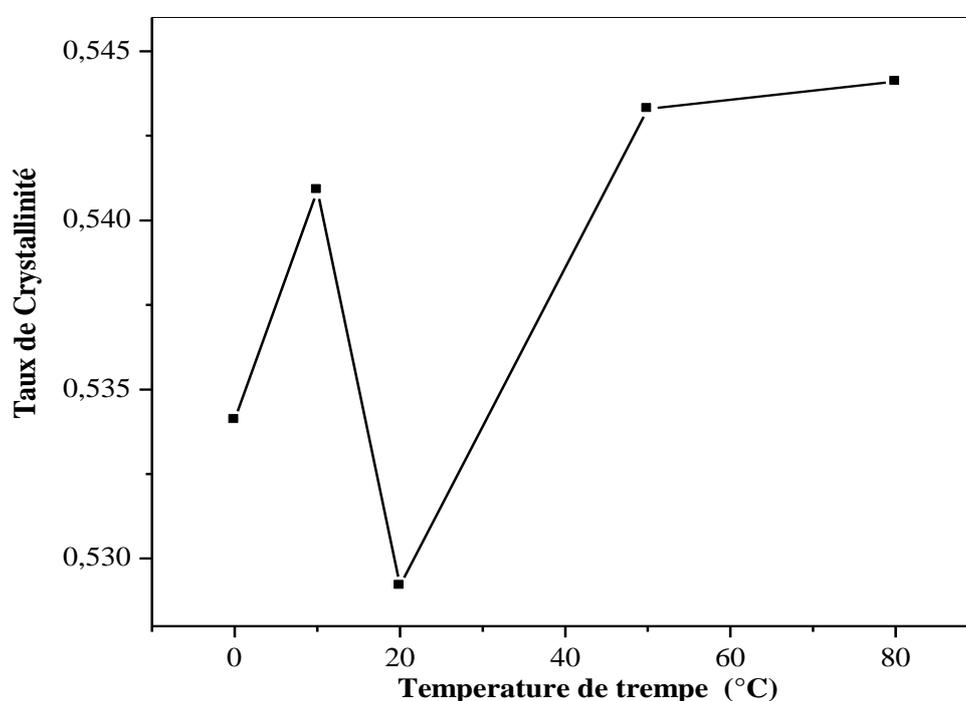


Figure V.12 Taux de cristallinité déterminée par DSC.

La figure V.12 présente le taux de cristallinité déterminée par DSC, en fonction d'une température de trempe croissante.

D'après la figure V.12, on constate que le taux de cristallinité atteint une valeur minimale pour les échantillons trempés à 20°C. Il est donc proposé que les microcristallites deviennent de plus en plus épaisses à cette température de trempe. En ce qui concerne la cristallisation du

polypropylène isotactique, il a été observé que la morphologie cristalline pourrait être différente en fonction de la façon dont le polymère est cristallisé. La cristallisation du polypropylène isotactique trempé à partir de l'état fondu, présente une morphologie sphérolitique [24].

Argon et al [25] ont réalisé une série d'expériences portant sur des polymères hautement cristallisables comme le nylon 6 ,le PEHD ,le POM et le PET, dans ces matériaux la phase amorphe est dispersée et allongée entre la phase cristalline .Ils ont trouvé que la phase cristalline se déforme par glissement cristallographique ,car la phase amorphe permet un glissement actif à longue distance dans les cristallites . Les cristaux lamellaires se détruisent en se fragmentant en blocs cristallins plus petits, qui sont reliés à la phase amorphe par des macromolécules étirées.

V- 5 Analyse mécanique dynamique (DMA)

La variation du module de conservation G' et le facteur d'amortissement $\tan\delta$ par rapport à la température sont représentés respectivement sur les figures (V.13) et (V.14) pour les échantillons trempés à 0, 10, 20, 50 et 80°C.

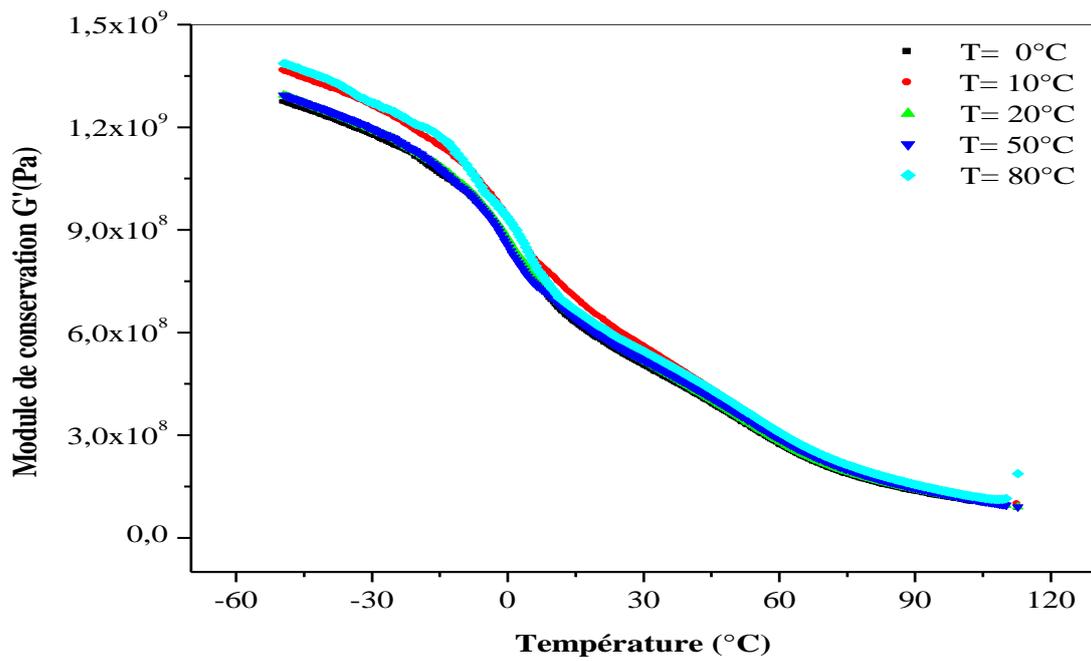


Figure V.13 Module de conservation G' en fonction de la température pour les échantillons PPI trempés à partir de l'état fondu à 0, 10, 20, 50 et 80 °C.

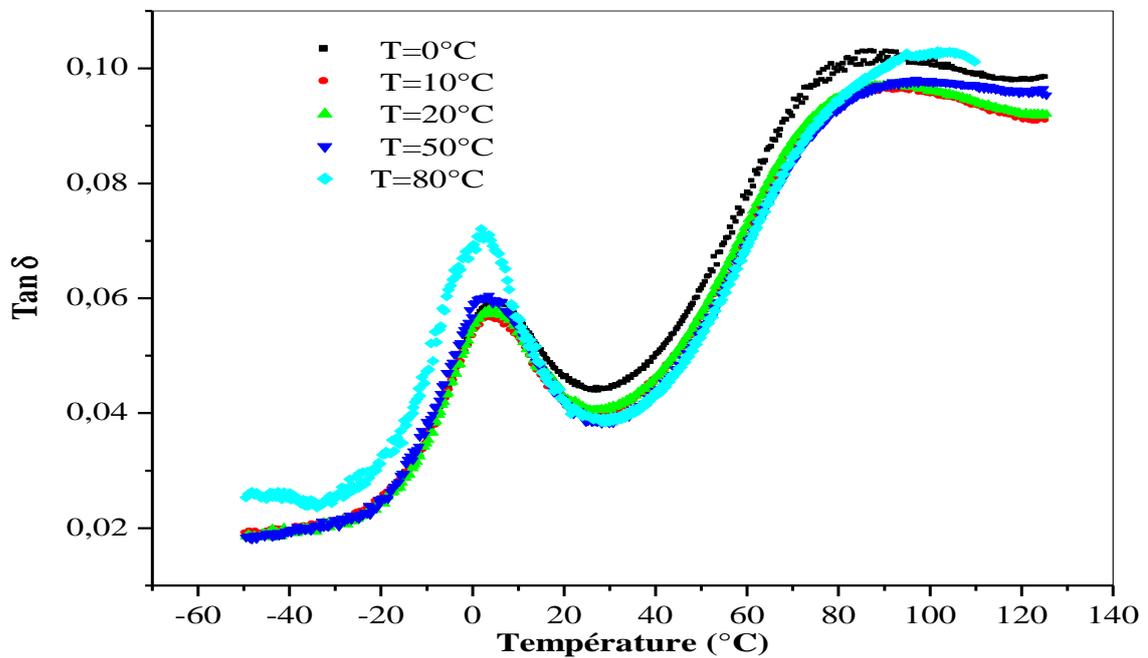


Figure V.14 $\text{Tan } \delta$ en fonction de la température pour les échantillons PPI trempés à partir de l'état fondu à 0, 10, 20, 50 et 80°C.

Deux modes de relaxation moléculaire sont observés et sont appelés α et α' situés à haute et basse température respectivement. Comme il est observé habituellement, chaque mode de relaxation visible sur les courbes de $\text{Tan}\delta$ correspond à une chute du module de conservation. La chute associée à la relaxation α' (à 80°C) est observée entre 25°C et 120°C .

La relaxation α

La relaxation principale de polypropylène isotactique est généralement située entre -25 et 25°C pour une fréquence de 1 Hz . Il caractérise la mobilité moléculaire à longue distance des chaînes de la phase amorphe, en tenant compte la mobilité de 20 à 50 atomes de carbone [26, 27]. Ce mode de relaxation a une énergie d'activation comprise entre 400 et 850 kJ/mol [28]. Le pic de relaxation α apparaît plus large dans un polymère semi-cristallin que dans un polymère amorphe pur qui a souvent été interprété comme la superposition de deux modes de relaxations correspondant à deux régions dans la phase amorphe: la couche «amorphe» libre (lointain des lamelles cristallines) et la couche amorphe étroite (lamelles proches de lamelles cristallines) [29].

La relaxation α'

La relaxation α' est également étendue et situé entre 25 et 120°C pour une fréquence de 1 Hz . L'origine de cette relaxation reste cependant controversée. En effet, certains auteurs l'associent à la phase cristalline [30], tandis que d'autres la relie à un mécanisme associant les phases amorphe et cristalline [26]. En tout cas, cette relaxation nécessite un mouvement moins coopératif que la relaxation α , comme l'indique son énergie d'activation inférieure ($\sim 150\text{ kJ/mol}$).

Tableau V.5 : Les températures de transition du polypropylène isotactique trempé à partir de l'état fondu déterminées par DMA.

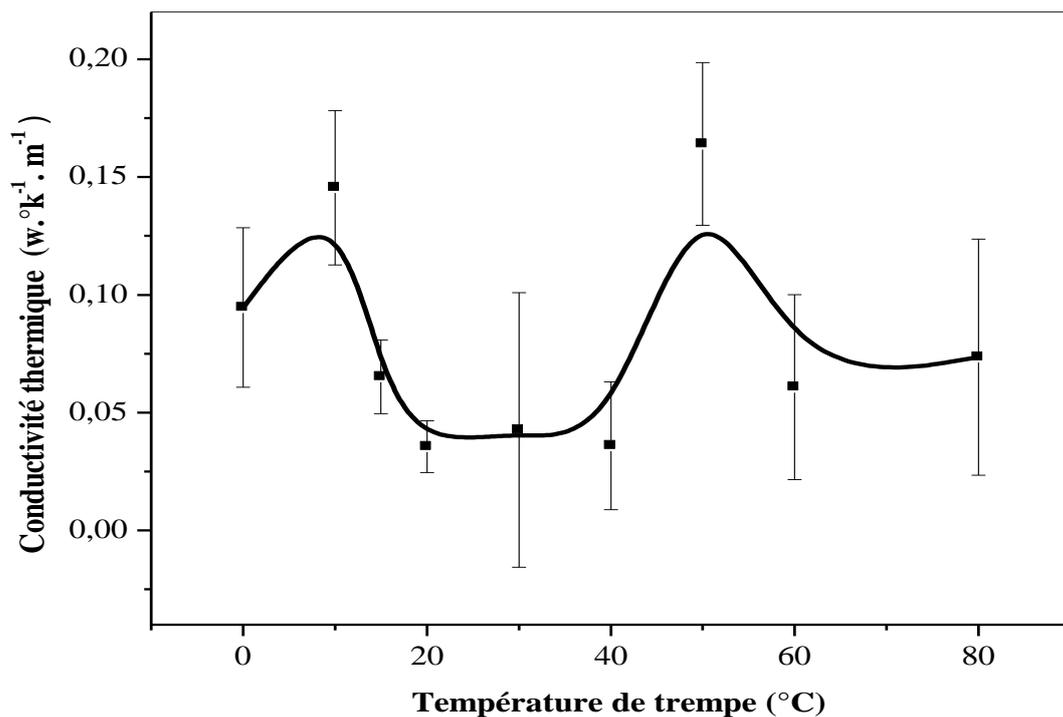
La température de trempage (°C)	T_{α} (°C)	$T_{\alpha'}$ (°C)
0	4,93	87,30
10	4,93	87,70
20	4,93	88,02
50	4,93	88,40
80	3,63	101,61

Les températures correspondantes à chaque transition sont affichées dans le tableau (V.5). La température de transition vitreuse (T_{α}) n'est pas affectée par la température de trempage de 0°C à 50°C. Cependant, l'échantillon trempé à $T = 80^{\circ}\text{C}$ présente une valeur inférieure de T_{α} qui témoigne de la relaxation de la phase amorphe du polypropylène isotactique. Un résultat intéressant est observé pour la relaxation: en effet, une augmentation de T_{α} est notée avec l'accroissement de la température de trempage. Elle est associée à la relaxation d'une partie de la phase amorphe du polypropylène isotactique qui est influencée par la phase cristalline et a un certain degré d'ordre. L'observation de transition α' dépend aussi de la morphologie cristalline du polypropylène [31]. Pour le traitement thermique de la morphologie α' sphérolitique, on améliore la perfection des surfaces des sphérolites, ce qui entraîne une augmentation importante de la température associée à la transition α' .

V-6 Effet du traitement thermique sur la conductivité thermique

La conductivité thermique dépend de nombreuses propriétés d'un matériau, notamment sa structure. Par exemple, les substances cristallines pures présentent des conductivités thermiques très différentes selon les différents axes de cristal.

La figure V.15 montre l'évolution de la conductivité thermique de polypropylène isotactique en fonction de la température de trempé. On a constaté que la valeur de la conductivité thermique atteint deux valeurs maximas à la température de trempé 10et50°C respectivement. La variation de la conductivité thermique des polymères semi-cristallins est liée à l'augmentation du degré de cristallinité (figure V.6 et figure V.12) et à la variation du volume libre. L'élévation de la température de trempé provoque l'augmentation de la mobilité des chaînes qui peut conduire à la variation de la conductivité thermique. Cependant, les difficultés de déplacement des macromolécules résultant de la présence et de la disposition irrégulière de groupes volumineux peuvent expliquer la faible variation de la conductivité du polypropylène isotactique.



FigureV.15 Variation de la conductivité thermique du polypropylène isotactique en fonction de la température de trempé.

V-7 Effet du traitement thermique sur la résistance au choc Izod avec entaille

L'essai de résilience a pour objet de déterminer la résistance des matériaux à la rupture sous l'effet d'un choc. La résistance au choc est gouvernée par l'absorption d'énergie qui dépend du volume libre et des contraintes résiduelles déterminés par l'entité mobile (relaxation moléculaire) impliquée durant le processus de la trempe.

Il est bien connu que la résistance à l'impact de nombreux thermoplastiques tels que le PS, le PVC, le PMMA, le PP, le HDPE et le POM sont liées aux relaxations secondaires, qui se produisent à des températures plus basses (processus local ayant lieu sous la température de transition vitreuse).

La figure (V.16) Présente la variation de la résistance au choc Izod en fonction la température de trempe, montre que celle-ci passe un maximum avant de chuter brusquement. Cela peut être attribué à la variation de la cristallinité qui se forme lors du processus de trempe car la diminution du taux de cristallinité provoque l'augmentation de la résistance au choc. Bessel et al. [32] ont étudié l'effet de la structure et de la morphologie sur les propriétés mécaniques du nylon6 (PA6). Ils ont aussi constaté que le comportement dépend du taux de cristallinité et ils ont observé que les échantillons avec une cristallinité supérieure (40%) étaient fragiles cependant, l'échantillon avec une cristallinité (30%) était ductile. Ragosto et al. [33] ont étudié la corrélation entre les conditions de cristallisation et la structure, en fonction de la résistance au choc, et ont constaté que cette dernière diminue linéairement avec l'augmentation de l'épaisseur de la lamelle cristalline. On a également constaté que les valeurs de la résistance aux chocs pour différentes températures de trempe sont moins importantes que des échantillons trempés à l'air. Il est bien connu que les propriétés mécaniques sont en corrélation avec les conditions de cristallisation, c'est-à-dire après trempe à partir de l'état fondu, des sphérolites à petits grains sont formées, mais lors du refroidissement, de longues

sphérolites de taille plus grande sont formées et cela justifie les faibles valeurs de la résistance au choc Izod obtenues.

La résistance au choc est associée au développement de la phase cristalline qui apparaît pendant le traitement thermique. La résistance au choc diminue avec l'augmentation de la cristallinité.

La comparaison entre les valeurs de la résistance au choc Izod avec entaille pour les échantillons trempés à partir de l'état fondu dans l'air libre ($T=23^{\circ}\text{C}$) et pour les échantillons trempés à l'eau à température ambiante ($T=22^{\circ}\text{C}$) montrent un écart important entre les valeurs de la résistance au choc Izod. La plus petite valeur $63,6 \text{ KJ/m}^2$ et la valeur la plus grande $86,00 \text{ KJ/m}^2$ sont obtenues dans deux milieux différents: eau, air libre.

Ceci, nous a montré que le milieu trempé a un effet très important sur la valeur des contraintes résiduelles et du volume libre qui peuvent être générés dans la phase amorphe du PPI et par conséquent sur la valeur de la résistance au choc. On peut attribuer cette variation à la différence de conductivité thermique de l'air et celle de l'eau ($\lambda_{\text{air}} = 0,026 \text{ W/m.K}$ et $\lambda_{\text{eau}} = 0,505 \text{ W/m.K}$). Ceci peut être dû au fait que c'est l'effet de la vitesse de refroidissement de la phase amorphe (génère plus de contrainte et du volume libre) qui domine un peu l'effet de la cristallisation de la phase cristalline.

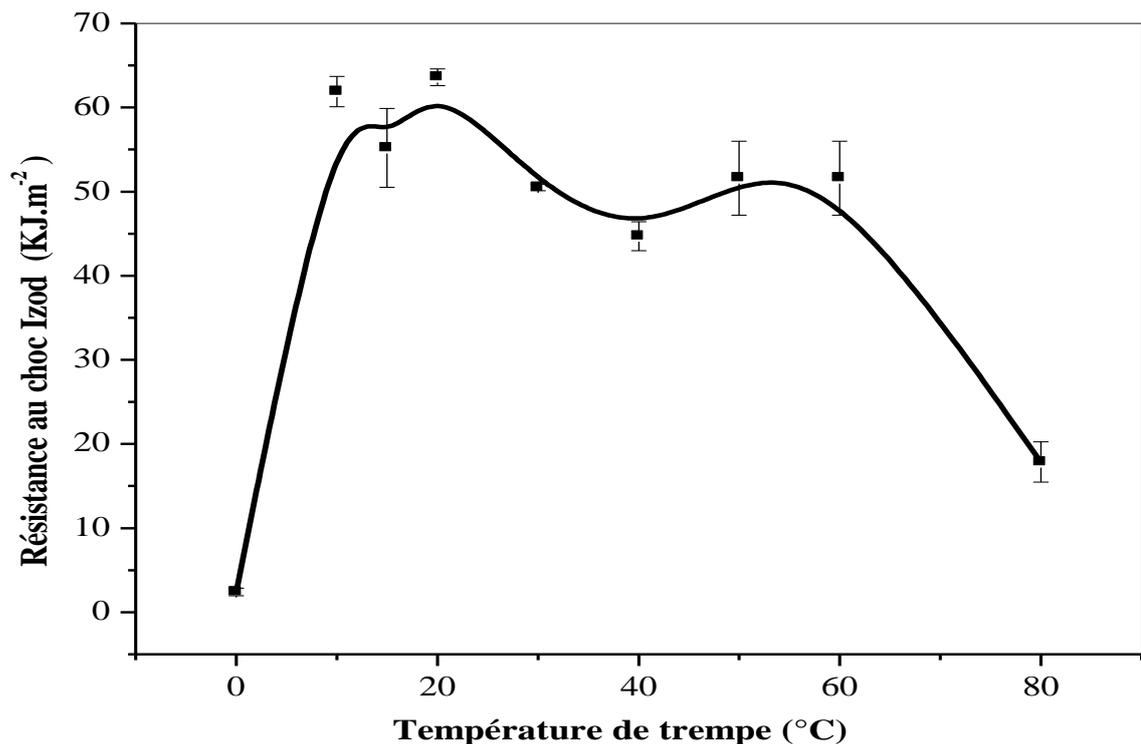


Figure V.16 Variation de la résistance au choc Izod avec entaille en fonction de la température de trempe.

V-8 Effet du traitement thermique sur la densité

La mesure de la densité indique que l'évolution de la microstructure au cours du traitement thermique.

La variation de la densité en fonction de la température de trempe est indiquée à la figure (V.17). La densité passe par un minimum pour les échantillons trempés dans l'intervalle de 10-20°C et à la température de trempe de 60°C. Ce résultat pourrait être dû au fait qu'à ces températures, les chaînes macromoléculaires nécessitent moins de temps à se réorganiser. Cela induit une augmentation du volume libre qui conduit à une mobilité moléculaire plus élevée et donc à une densité plus faible.

Il a également été signalé que le volume libre est régit par deux effets: le taux de variation de la température et des contraintes thermiques. Selon Van Krevelen [34], la densité est liée au module d'élasticité. Cela signifie que les échantillons qui ont une densité plus faible, ont également un module d'élasticité de valeur moindre.

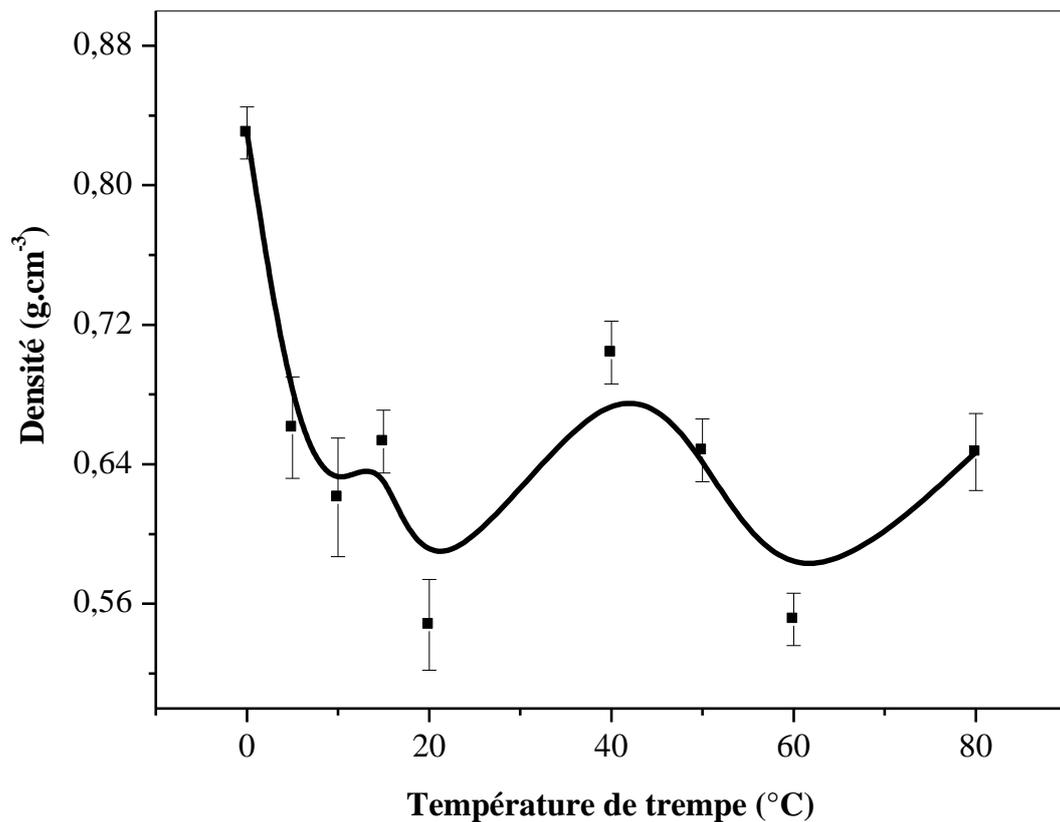


Figure V.17 Variation de la densité en fonction de la température de trempe.

REFERENCES

- [1] C.G. Wast, D. C. Bogue, "Stress optical behavior in polystyrene; residual stresses and birefringences in large, quenched samples", *J. Appl. Polym Sc.*, Vol .28, 1983 , pp. 1931-1947.
- [2] L.A. Hanna, P.J. Hendra, W. Maddams, H.A. Willis, V .Zichy, "Vibrational spectroscopic study of structural changes in isotactique polypropylene below the melting point", *polym. J.*, Vol . 29 , 1988, pp.1843-1847.
- [3] Y.V. Kissin, V.I. Tsvetkova, N.M. Chirkov, "The stereoregularity of polypropylene from i.r. and nmr data", *Eur. Polym. J*, Vol. 8, 1972, pp. 529-537.
- [4] B. Li, L. Li, L. Zhao, WK. Yuan, "In situ FT-IR spectroscopic study on the conformational changes of isotactic polypropylene in the presence of supercritical CO₂", *Eur .Polym J*, Vol. 44, 2008, pp. 2619-2624.
- [5] X.Y. Zhu, DY. Yan, H.X. Yao, P.F. Zhu, "In situ FTIR spectroscopic study of the regularity bands and partial-order melts of isotactic poly(propylene) ", *Macromol Rapid Commun* ,Vol. 21, 2000, pp. 354-357.
- [6] Y.V. Kissin, "Structures of copolymers of high olefins", *Adv Polym Sci* , Vol. 15, 1974, pp. 91-155.
- [7] L.A. Hanna, P.J. Hendra, W. Maddams, H.A. Willis, V. Zichy, M.E.A. Cudby, "Vibrational spectroscopic study of structural changes in isotactic polypropylene below the melting point", *Polymer* ,Vol. 29, 1988, pp. 1843-1847.
- [8] C. Passingham, P.J. Hendra, M.E.A. Cudby, V. Zichy, M. Weller , The re-evaluation of multiple peaks in the DSC melting endotherm of isotactic polypropylene, *Eur. Polym. J*, Vol. 26, 1990, pp. 631-638.

- [9] M. Glotin, R.R. Rahalkar, P.J. Hendra, M.A. Cudby and H.A. Willis, "Some crystallization kinetics of isotactic polypropylene" , Polym. J., Vol. 22, 1981, pp.731-735.
- [10] J. Karger-Kocsis, J. Varga, "Polypropylene: Structure, Blends and Composites". In: "Structure and Morphology", London , Chapman et Hall, 1995.
- [11] IA .Al-Raheil, A .Qudah, M. Al-Share, " Isotactic polypropylene crystallized from the melt. II. Thermal melting behavior", J. Appl. Polym. Sci ., Vol. 7,1998, pp. 1261–1271.
- [12] C. Hedesiu, DE .Demco, R. Kleppinger, PG. Vanden, W .Gijbers, B. Blümich , et al ., "Effect of temperature and annealing on the phase composition, molecular mobility, and the thickness of domains in isotactic polypropylene studied by proton solid-state NMR, SAXS, and DSC", Macromolecules , 2007,pp. 3977-3989.
- [13] Y.Lin, H .Chen, C .Chan, J. Wu, "High impact toughness polypropylene/CaCO₃ nanocomposites and the toughening mechanism", Macromolecules, Vol. 41, 2008, pp. 9204-9213.
- [14] R. Mendoza, "Morphologies induced in the molded polyolefin parts by injection", thèse PhD, National School of Arts and Crafts, 2005.
- [15] A. Weidinger, PH. Hermans, "On the determination of the crystalline fraction of isotactic polypropylene from X-Ray Diffraction", Die Makromolekulare Chemie, Vol. 50, 1961, pp. 98-115.
- [16] R. Pantani, I .Coccorullo, V .Speranza , and G .Titomanlio, "Modeling of morphology thermoplastic polymers", Progress in Polymer Science, Vol. 30, 2005, pp. 1185-1222.
- [17] N. Alberola, M. Fugier, «Microstructure of quenched and annealed films of isotactic polypropylene", J. Mater. Sci., Vol. 30, 1995, pp. 1187-1195.
- [18] N. Alberola, " Time-temperature-transformation diagram of polyethylene: origin of the double population of lamellae", J. Mater .Sci, Vol. 26, 1999, pp .1856-1860.

- [19] M.P. Lattimer, J.K. Hobbs, M.J. Hill, P.J. Barham, "On the origin of the multiple endotherms in PEEK", *Polym. J.*, Vol. 33, 1992, pp. 3971-3973.
- [20] D. Brown, " Polymer Synthesis: theory and practice ", Germany, Springer Verlag, 2005.
- [21] G.M. Woo, T.Y. Ko, "Transitions in PEEK ", *J. Polym. Sci*, Vol.12, 1992, pp. 2267-2272
- [22] P. Combette, I. Ernoult, "Physique des polymères I", Paris, Hermann, 2005
- [23] G. Williams, "Effect of pressure on the dielectric β relaxation in PET", *Trans Farad Soc.*, 1966, vol. 64, pp. 1321-1328.
- [24] N. Mestres do, E. Daniel, A. Luiz, " Effect of thermal treatment on impact resistance and mechanical properties of polypropylene/calcium carbonate nanocomposites", *Composites Part B*, Vol. 91, 2016, pp. 228-234.
- [25] A.S. Argon, M.I. Bessonov, "Plastic deformation in polyimides with new implication on the theory of plastic deformation of glassy polymers", *Philos. Mag.*, vol. 35, 1977, pp. 917-933.
- [26] E. Passaglia, " Mechanical and dielectric relaxation of crystalline polymers in relation to degree of crystallinity and morphology", *S.P.E.*, Vol. 4, 1964, pp. 169-177.
- [27] E. Passaglia, G.M. Martin, " Dependance of mechanical relaxation on morphology in isotactic polypropylene", *Journal Research of the national Bureau of Standards. A. Phys. and Chem.*, Vol. 68, 1964, pp. 519-527.
- [28] C. Jourdan, J.Y. Cavallé, J .Perez, "Mechanical relaxations in polypropylene: a new experimental and theoretical approach", *J. Mater .Sci. Part B*, Vol. 27, 1989, pp. 2361- 2384.
- [29]R.H. Boyd, "Relaxation processes in crystalline polymers: experimental behavior – a review", *Polym. J.*, Vol. 26, 1985, pp. 323-347.
- [30] N.G. Mccrum, "A study of internal friction in copolymers of tetrafluoroethylene and hexafluoropropylene", *Makromol. Chem.*,Vol. 34, 1959, pp. 50-66.

[31] M. Kryszewski, M .Pluta, "Studies of a relaxation process in spherulitic and nonspherulitic samples of isotactic polypropylene with different molecular ordering", *Acta. Polym*, Vol. 38, 1987, pp. 42-52.

[32] T.J. Besselt, D. Hull, J.B. Shortallc, "The effect of polymerization conditions and crystallinity on the mechanical properties and fracture of spherulitic nylon 6", *J. Mater. Sci.*, Vol. 10, 1975, pp. 1127-1136.

[33] R. Gerco, P .Musto, G. Ragosta, F .Riva, "Correlation between degree of crystallinity, morphology, glass temperature, mechanical properties and biodegradation of poly (3-hydroxyalkanoate) PHAs and their blends", *Makromal. Chem. Rapid .Comm.*, Vol. 9, 1988, pp. 92-101.

[34] D.W. Van Krevelen, "Properties of Polymers", Amsterdam, Elsevier, 1972.

Conclusions Et Perspectives

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les travaux présentés s'inscrivent dans le cadre général de la contribution à l'étude de la trempe libre à partir de l'état fondu dans le cas du polypropylène isotactique et de ses effets sur les propriétés mécaniques, physique, thermiques, spectroscopique et dynamomécanique. Ces travaux ont porté sur la compréhension de l'effet de la trempe libre à partir de l'état fondu et des contraintes structurales sur les différentes propriétés physiques, mécaniques, spectroscopique et dynamomécanique du PPI en fonction de la température de trempe. Pour atteindre nos objectifs nous avons combiné plusieurs techniques de caractérisation. Un intérêt particulier a été porté à la mesure du taux de cristallinité par analyse enthalpique différentielle (DSC) et par spectrophotométrie infrarouge à transformé de fourrier. Cet intérêt était dicté par l'effet de cette dernière sur les propriétés mécaniques du PPI qui est largement utilisé et qui peut être considéré comme un candidat potentiel dans le cas où la ductilité est largement souhaitée et qui est inversement proportionnel au taux de cristallinité. En effet, l'effet de la température de trempe a été étudié plus en détail, en utilisant différentes techniques de caractérisation, surtout que le PPI est fortement affecté par la trempe. En plus des tests mécaniques, nous avons choisi l'analyse enthalpique différentielle (DSC) et la spectrophotométrie infrarouge pour une caractérisation physico-chimique, et enfin l'analyse mécanique dynamique pour caractériser la mobilité moléculaire.

La trempe est un moyen simple mais très efficace pour générer des contraintes résiduelles et structurales qui peuvent améliorer certaines propriétés du matériau

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

notamment les propriétés mécaniques telles que la résistance au choc Izod. On doit tout simplement noter que la présence de deux phases en sein de la matrice du PPI, ont rendu le processus de cristallisation et l'évolution des contraintes résiduelles et structurales très complexe.

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

Les variations du taux de cristallinité créés pendant la trempe nécessite un effort pour expliquer des relations (microstructure /contraintes résiduelles).

En effet, des changements importants des propriétés sont obtenus lors de la trempe à partir de l'état fondu, d'où les conséquences sur le comportement à court terme doivent être sérieusement prises en considération durant ses applications. Le test de la résistance au choc Izod confirme sa sensibilité aux contraintes résiduelles. Les contraintes compressives produites dans les couches superficielles des zones amorphes du matériau induisent un accroissement de la résistance au choc Izod. Les conséquences de ces changements de propriétés sont également reliées aux variations du volume libre confirmées par les mesures de densité et le suivi de l'évolution de la température de transition vitreuse.

- ✓ Les températures de trempe dans l'air à température ambiante et dans l'eau dans l'intervalle de température 10 ° C- 20 ° C ont entraîné une augmentation de la résistance au choc Izod accompagnée d'une diminution de la densité.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

- ✓ La comparaison entre les valeurs de la résistance au choc Izod avec entaille pour les échantillons trempés à partir de l'état fondu dans l'air libre ($T=23^{\circ}\text{C}$) et pour les échantillons trempés à l'eau à température ambiante ($T=22^{\circ}\text{C}$) montrent un écart important entre les valeurs de la résistance au choc Izod. On peut attribuer cette variation à la différence de la conductivité thermique de l'air et celle de l'eau.
- ✓ les changements de conformation induits par la trempe permettent de conclure que le rapport des intensités des bandes à 1220 et 973 cm^{-1} n'a pas de variation significative pendant la trempe.
- ✓ Les résultats de la DSC et du FTIR ont révélé une diminution du taux de cristallinité à la température de trempe 20°C .
- ✓ L'étude par diffraction aux rayons X a révélé que la structure α dominait la morphologie principale du PPI.
- ✓ Les résultats obtenus à partir de l'analyse DMA, montrent que la température de transition vitreuse (T_{α}) demeure inchangée dans l'intervalle de température de trempe $0^{\circ}\text{C} - 50^{\circ}\text{C}$ et diminue pour l'échantillon trempé à la température de trempe 80°C .
- ✓ Les courbes DMA ont montré la présence de deux relaxations α , α' pour tous les échantillons étudiés.
- ✓ Le pic de relaxation α apparaît plus large dans un polymère semi-cristallin en comparaison avec celui d'un polymère amorphe pur qui a souvent été interprété comme la superposition de deux modes de relaxations

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

correspondant à deux régions dans la phase amorphe: la couche «amorphe» libre (lointain des lamelles cristallines) et la couche amorphe étroite (lamelles proches de lamelles cristallines)

- ✓ La conductivité thermique des échantillons de PPI trempés a été mesurée à l'aide d'une méthode périodique et il a été constaté qu'elle est maximale aux températures de trempe 10 ° C et 50 ° C.

Ces résultats peuvent servir comme référence de base aux industrielles qui utilisent le PPI pour optimiser l'étape finale du refroidissement durant le processus du moulage par injection dans le but d'améliorer ces propriétés mécaniques.

Perspectives

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

- ❖ Approfondir la caractérisation du matériau par d'autres techniques qui n'ont pas fait partie de notre étude expérimentale, susceptibles de nous fournir plus de connaissances concernant la mesure des contraintes résiduelles par la méthode d'enlèvement de couche et la mesure du volume libre par Analyse thermomécanique(ATM).
- ❖ Ceci permettra aussi d'améliorer les conclusions sur ce sujet et d'appuyer le choix optimal des conditions de trempe pour induire des contraintes structurales et résiduelles et du volume libre qui permettront d'améliorer certaines propriétés mécaniques et thermophysiques du polypropylène isotactique.
- ❖ Il sera également intéressant d'élargir l'effet de la trempe avec plus de détails avec d'autres polymères semi-cristallins.
- ❖ L'utilisation de la microscopie électronique à balayage (MEB) afin de pouvoir visualiser les changements morphologiques et structuraux.
- ❖ Génération de la phase mésomorphe sous des conditions de refroidissement sévères (trempe en dessous de T_g) et voir les conséquences possibles sur les propriétés mécaniques du PPI pour favoriser davantage le comportement mécanique (ductilité) du PPI.
- ❖ La réalisation de la trempe forcée est également souhaitable.

ANNEXE**Tableau A.1:** Valeurs de la résistance au choc Izod avec entaille a_k (kJ. m⁻²) du PPI en fonction de la température de trempé.

Température de trempé (°C)	a_k (kJ. m ⁻²)
0	2,4 ± 0,442
10	61,9 ± 1,8
20	63,6 ± 1
30	50,5 ± 0,4
40	44,7 ± 1,7
50	51,6 ± 4,4
60	51,6 ± 4,4
80	17,85 ± 2,4
Air libre	86,00 ± 2.473

Tableau A.2: Valeurs de la densité d (g. cm⁻³) du PPI en fonction de la température de trempé.

Température de trempé (°C)	d (g. cm ⁻³)
0	0,653 ± 0,085
10	0,621 ± 0,0621
20	0,548 ± 0,0346
30	0,722 ± 0,0319
40	0,704 ± 0,0348
50	0,648 ± 0,0238
60	0,0551 ± 0,0305
80	0,647 ± 0,092
Air libre	0.7 ± 0.02

Tableau A.3: Valeurs de la conductivité thermique ($w.^{\circ}k^{-1}.m^{-1}$) du PPI en fonction de la température de trempé.

Température de trempé ($^{\circ}C$)	Conductivité thermique ($w.^{\circ}k^{-1}.m^{-1}$)
0	$0,09459 \pm 0,0338$
10	$0,14546 \pm 0,0327$
20	$0,03557 \pm 0,011$
30	$0,04265 \pm 0,0583$
40	$0,03592 \pm 0,0271$
50	$0,16401 \pm 0,0346$
60	$0,06083 \pm 0,0392$
80	$0,07354 \pm 0,0501$
Air libre	0.12 ± 0.02

Résumé

Dans ce travail, les effets de la trempe libre à partir de l'état fondu sur les comportements mécaniques, physiques, morphologiques, thermique, spectroscopiques et thermophysiques du polypropylène isotactique (PPi) ont fait l'objet de notre étude. Les résultats ont montré qu'une amélioration de la résistance au choc Izod est obtenue après une première trempe à l'air libre. Par contre une trempe effectuée dans un bain d'eau dans l'intervalle de température 10-20°C améliore également la résistance au choc. Une corrélation entre les propriétés mécaniques, morphologique et physiques est observée. En effet, les résultats de la DSC et du FTIR ont montré une diminution du taux de cristallinité du PPi à la température de trempe 20° C.

L'étude par diffraction aux rayons X a révélé que la structure de la phase α domine la morphologie principale du PPi. Les résultats de l'analyse mécanique dynamique ont indiqué que le traitement thermique affecte la rigidité de la phase amorphe du PPi.

Mots clés : Polypropylène isotactique, Traitement Thermique, Trempe à partir de l'état fondu.

Abstract

The effects of free quenching from the melt state on the mechanical, physical, morphological, thermal and thermophysical behavior of isotactic polypropylene were studied. The results showed that an improvement in Izod impact strength obtained after a first air quenching. On the other hand, quenching in a water bath in the temperature range 10-20 ° C also improves the Izod impact strength. A correlation between the mechanical, morphological and physical properties is observed. Indeed, the results of DSC and FTIR showed a decrease in the crystallinity rate of iPP at the quenching temperature of 20 ° C.

The X-ray diffraction study revealed that the structure of the α phase dominates the main morphology of iPP. Dynamic mechanical analysis results indicated that heat treatment affects the stiffness of the amorphous phase of isotactic polypropylene.

Key words: Isotactic polypropylene, Heat treatment, Quenching from the melt state.

ملخص

تمت دراسة آثار السقي الحر من حالة الذوبان على السلوك الميكانيكي، الفيزيائي، البنيوي (المورفولوجي)، الحراري والفيزيائي الحراري من مادة البولي بروبيلين ايزوتاكتيك. وأظهرت النتائج أن تحسنا في مقاومة تأثير الصدم تم الحصول عليها بعد السقي الأول في الهواء. من ناحية أخرى، التبريد في حمام مائي في درجة حرارة تتراوح بين 10-20 درجة مئوية يحسن أيضاً من مقاومة الصدم. ويلاحظ وجود علاقة بين الخواص الميكانيكية، البنيوية (المورفولوجية) والفيزيائية. أظهرت نتائج DSC و FTIR انخفاضاً في بلورة البوليمر عند درجة حرارة السقي البالغة 20 درجة مئوية. كشفت دراسة حيود الأشعة السينية أن هيكل المرحلة α يهيمن على التشكل الرئيسي ل PPi. أشارت نتائج التحليل الميكانيكي الديناميكي إلى أن المعالجة الحرارية تؤثر على صلابة المرحلة غير المتبلورة من مادة البولي بروبيلين ايزوتاكتيك. **الكلمات الدالة:** بولي بروبيلين ايزوتاكتيك، المعالجة الحرارية، السقي من حالة الذوبان.

Heat treatment of isotactic polypropylene: the effect of free quenching from the melt state

S. Merabet, F. Rouabah & M. Fois

To cite this article: S. Merabet, F. Rouabah & M. Fois (2019) Heat treatment of isotactic polypropylene: the effect of free quenching from the melt state, International Journal of Polymer Analysis and Characterization, 24:4, 313-325, DOI: [10.1080/1023666X.2019.1594619](https://doi.org/10.1080/1023666X.2019.1594619)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/1023666X.2019.1594619>



Published online: 03 Apr 2019.



Submit your article to this journal [↗](#)



Article views: 6



View Crossmark data [↗](#)

Heat treatment of isotactic polypropylene: the effect of free quenching from the melt state

S. Merabet^a, F. Rouabah^a, and M. Fois^b

^aLaboratoire de Physico-chimie des Hauts Polymères, Université Ferhat Abbas Sétif -1, Sétif, Alegria; ^bCERTES, Université Paris-tes Créteil Val de Marne, Créteil Cedex, France

ABSTRACT

Studying the effect of quenching from the melt state on the structure and impact resistance of Isotactic polypropylene (iPP) was the major aim of this work. Various tests were applied to confirm changes that occur to iPP, namely impact tests, WAXD, FTIR, and the density. The quenching from the melt state to different temperatures decreased the values of Izod impact strength for all the quenching temperatures. The FTIR result showed a decrease in the crystallinity of the polymer at the free quenching temperature of 20 °C. The X-ray diffraction study revealed that the α structure dominates the main morphology of iPP.

ARTICLE HISTORY

Received 6 January 2019
Accepted 5 March 2019

KEYWORDS

Isotactic polypropylene;
heat treatment; Quenching;
FTIR; WAXD

Introduction

Once a thermoplastic polymer has been synthesized, it must be submitted to processing to obtain a finished product. This process includes different variables, which influence the final characteristics of the product. The two most important factors are the thermal history given to the polymer during the solidification process and the molecular weight.^[1] The final mechanical behavior can be ruled by some physical properties which are strongly influenced by the structural organization.^[2,3]

Since thermal treatment impacts the structure organization, understanding the relationship between structure and processing is crucial. When semi-crystalline polymers are used in the manufacturing process of finished products, heat transfer taking place during solidification influences the crystallinity degree of the finished product and thus its final properties.

Therefore, the effect of thermal history on polymers should be studied in detail due to the fact that since the degree of crystallinity reached by these polymers depends on this history, the degree of crystallinity, in turn, governs the mechanical properties including tenacity, rigidity, resistance, etc.^[4–7]

On the other hand, the development of a suitable method to characterize and study the influence of thermal history given to a plastic product, consisting of semi-crystalline polymers, at the time of its manufacture, will help to optimize processing cycles and design a proper control of the thermal parameters involved. Brown et al.^[8] studied the influence of the thermal history on the fracture and deformation behavior of polyethylene and found that fast cooling and high molecular weight increased the break resistance. In addition, Mandell et al.^[9] found an increase in the tenacity and a decrease in the crystallinity.

Albano et al.^[10] studied the influence of thermal history and molecular weight on the mechanical properties of polypropylene (PP). They concluded that the degree of crystallinity tends to increase as the rate of the solidification process decreases. However, larger variations in cooling rates are necessary to observe significant differences in crystallinity.

The method used to induce crystallization in isotactic polypropylene mainly affects crystalline morphology.^[11] In previous works, Muratoglu et al.^[12] and Bartczak et al.^[13] confirmed that spherulitic morphology could be obtained in polypropylene when crystallized from the melt state, whereas non-spherulitic morphology is obtained when quenched. Furthermore, other works in the literature^[14,15] confirmed the correlation between thermal treatment and crystallization of isotactic polypropylene.

If the polymer structure is described by a three-phase model composed of an amorphous phase, a rigid amorphous phase, and a crystalline phase, then there are evidence that annealing leads to an increase in crystallinity due to the enhanced mobility of the amorphous phase at high temperatures. As a result of this enhanced mobility, the amount of the crystalline phase is increased at the expense of the amorphous phase.

The quenching of isotactic polypropylene (iPP) from the melt state can lead to a mesomorphic state having an intermediate crystalline order, known as smectic^[16] paracrystalline,^[17] or condiscrystal.^[16] The exact nature of this state is very controversial in the literature.

As the X-ray diffraction analysis of quenched isotactic polypropylene film displays two broad and diffuse diffraction profiles, it is suggested that the quenched polymer is a two-phase system, i.e., amorphous and paracrystalline phases.^[17]

In addition to the well-known α , β , and γ crystallization modifications, a fourth state can be generated after a quick quenching of the iPP from the melt state.^[18,19]

The investigation of the calorimetric properties of isotactic polypropylene quenched from the melt state and successively annealed at different temperatures has different benefits: not only one can obtain some thermodynamic data for the polymer, much of which is already available in the literature,^[20,21] but also a better understanding of the crystallization mechanism from an amorphous-like (or possibly para crystalline) to a highly crystalline one,^[22,23] and the interpretation of more than one characteristic endothermic peak, already discussed in other works.^[24,25]

The objective of this work is to investigate the effect of the quenching temperature from the melt state on the physical and mechanical properties of iPP and make an attempt to improve some of these properties. The purpose of the present contribution is to give extensive experimental results that may lead to a better understanding of residual stresses (RS) and their relations to some properties of iPP. Therefore, it is necessary and important to study the effect of the cooling rate on the final crystallinity degree of the polymer and, in turn, on the mechanical, spectroscopical, structural, and thermal properties of isotactic polypropylene.

In order to investigate the effect of thermal treatment on the properties of iPP, several tests have been conducted; namely impact strength, FTIR, wide-angle X-ray diffraction, and density.

Experimental

Materials

The polymer used in this study is a commercial isotactic polypropylene supplied by ENPC (Sétif, Algeria) with a density of about (0.90 g.cm^{-3}). Its melt index at 230°C is 25g/10 min, melting temperature is 170°C and its glass transition temperature is near 4°C .

Quenching procedure

Raw iPP Pellets were placed in the rectangular-shaped cavities of a compression mold and pressed at 25 bars for 8 min at a molding temperature of 200 °C. Then, the samples were immediately quenched from molding temperature into water baths at different temperatures (0, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, and 80 °C). The sample quenched from the melt in air was considered as “reference.”

Unnotched Izod impact strength

Izod impact strength properties were determined at room temperature with a CEAST 6546/000 machine provided with a 7.5-J pendulum according to the ASTM D256-73 specifications and using specimens with $63 \times 12.5 \times 3 \text{ mm}^3$ dimensions. Some specimens were molded with a notch radius of 0.5 mm. For the other specimens, a notch of radius 0.5 mm was machined. At least five specimens were tested and the average value was used for the data plot.

Density measurement

The density of the specimen was measured by means of a pycnometer using distilled water at 25 °C. The densities of the cast samples were weighing each sample on the digital weighing scale to obtain the mass (m). The volume of water used was measured as v_1 then the sample was immersed in the water and the new volume was measured as v_2 . The final volume (v) of water used was determined and densities (ρ) were calculated using Equation (1):

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (1)$$

$$\text{And, } v = v_1 - v_2$$

The infrared spectroscopy (FTIR)

IR spectra of all samples were measured at 25 °C using a Perkin-Elmer spectrophotometer. The measured wave number range was 4000–400 cm^{-1} .

Starting from Lambert and Beer's law and considering a crystalline peak (cr) and a peak insensitive to phase content (av), the crystalline content can be evaluated as follows:

$$X_c = (a_{av} / a_{cr})(A_{cr} / A_{av})$$

And by measuring the (A_{cr} and A_{av}) absorbencies and considering the known value of the absorptivity ration (a_{av}/a_{cr}). For isotactic polypropylene, the absorption band at $\nu = 841 \text{ cm}^{-1}$ has been assigned to the crystalline phase content and the band at $\nu = 973 \text{ cm}^{-1}$ was reported as being insensitive to the crystalline phase.^[26,27] For these two bands, the absorptivity ratio a_{av}/a_{cr} was found to be 0.79.^[26] It should be noted that FT-IR does not discriminate between different ordered phases (alpha and mesomorphic) and as a consequence, the “crystallinity” obtained from IR analysis has to be considered as an overall measure of both ordered phases. However, in the literature, the value of 0.58 is also reported for i-PP.^[28]

Wide-angle X-ray diffraction (WAXD)

The use of x-ray in materials science is well known. From wide-angle x-ray and small-angle x-ray, a wide variety of morphological characteristics for structural features with different sizes can be elucidated. In an x-ray experiment, a monochromatic x-ray beam (with a wavelength λ) is

scattered (diffracted) by the material at a specific angle θ ,^[29] due to the presence of regular (crystal) planes in the material separated by a distance (d). The scattering angle (2θ) is related to the inter-planar distance (d) by the Bragg Equation (2):

$$2d \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (2)$$

where n is an integer. The equation indicates a reciprocal relationship between the characteristic length d and $\sin\theta$.

All WAXD experiments were performed at room temperature using: BRUCKER DB [NI – filtered] Cu K α radiation, with 2θ varying from 6 to 50°.

The lamellae thickness was determined by using the following equation:

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (3)$$

where β is the peak broadening with the inherent instrument broadening subtracted out, θ is the Bragg angle measured at hkl reflection. K is normally taken to be 0.9 or unity, depending on the crystal shapes.^[30]

Results and discussion

FTIR analysis

The study of infrared spectra of films prepared at various conditions made it possible to demonstrate the effect of quenching temperature on the crystalline phase. The Infrared spectra of PP films quenched in water at different temperatures are shown in Figure 1.

It is observed that the intensities of iPP helix sequence at 973, 998, 841, and 1220 cm^{-1} are enhanced, indicating that the content of the relevant regularity band increases with temperature increase. The IR regularity bands of the polymers originate from the intermolecular coupling of the oscillations of various atomic groups.^[31] The band at 1460 cm^{-1} which results from the asymmetric deformation vibration of the methyl group serves as an internal standard.^[32]

Figure 2 shows that the trends for the intensity variation of different regularity bands with quenching temperature are similar. The helical band at 973 cm^{-1} is higher than the other regular helical bands (998 cm^{-1} , 841 cm^{-1} , and 1220 cm^{-1}). Indicating an increase of the content of the relevant regularity band; that is to say, the intensity increment is in proportion to the content of

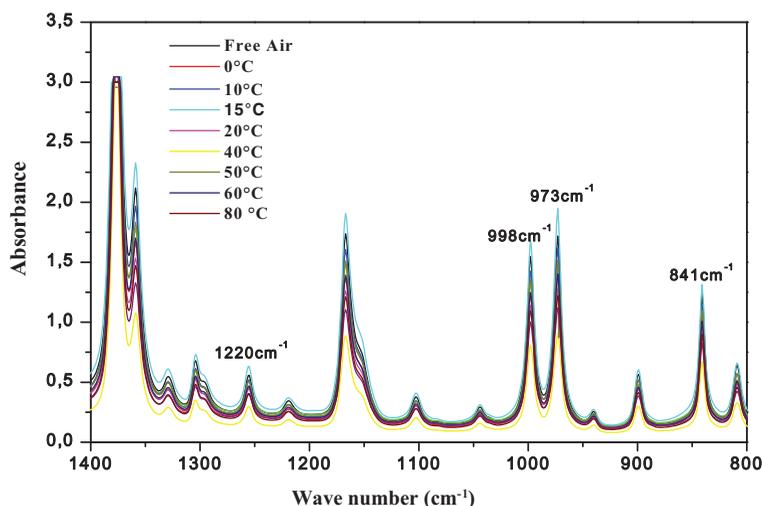


Figure 1. Infrared spectra of iPP films quenched in water at different temperatures.

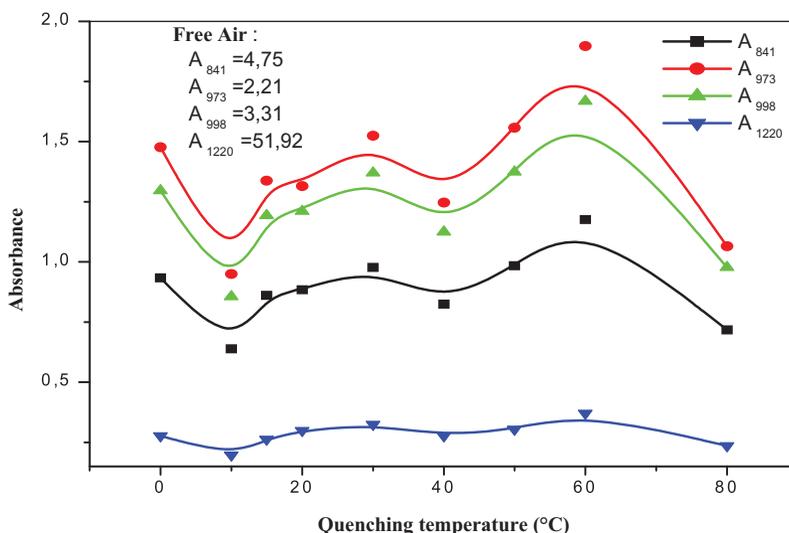


Figure 2. Intensity variation of different regularity bands as a function of the quenching temperature.

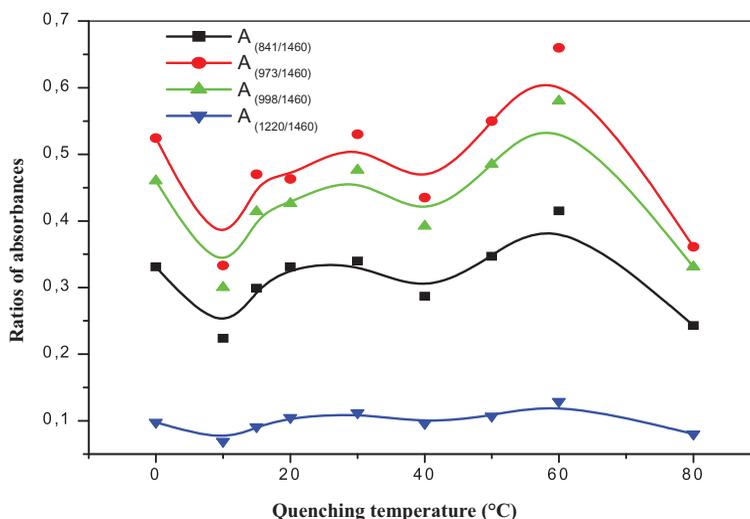


Figure 3. Plot of the ratio of intensity for various regularity bands as a function of the quenching temperature.

the regularity bands, which shows an ordering of iPP helix sequences by quenching. Figure 3 shows the plot of the ratio of intensity for various regularity bands with quenching temperature.

From Figure 3, it is observed that the relative intensity changes slightly. This fact reveals that a structural change occurs for all the quenching temperatures show that the ratio of intensity reaches a maximum value at the quenching temperature of 60 °C. The above results indicate that the conformational ordering of the helical sequences of isotactic polypropylene (iPP) changes with the quenching temperature.

Figure 4 presents the evolution of the ratios of different helix sequences with quenching temperature. It can be considered that the ratio of band absorbances has no evident variation; that is to say no detectable extension of short helix at 973 cm^{-1} into 1220 cm^{-1} , 841 cm^{-1} to 973 cm^{-1} , 841 cm^{-1} to 998 cm^{-1} , 841 cm^{-1} to 998 cm^{-1} , and 1129 cm^{-1} to 1167 cm^{-1} appears during

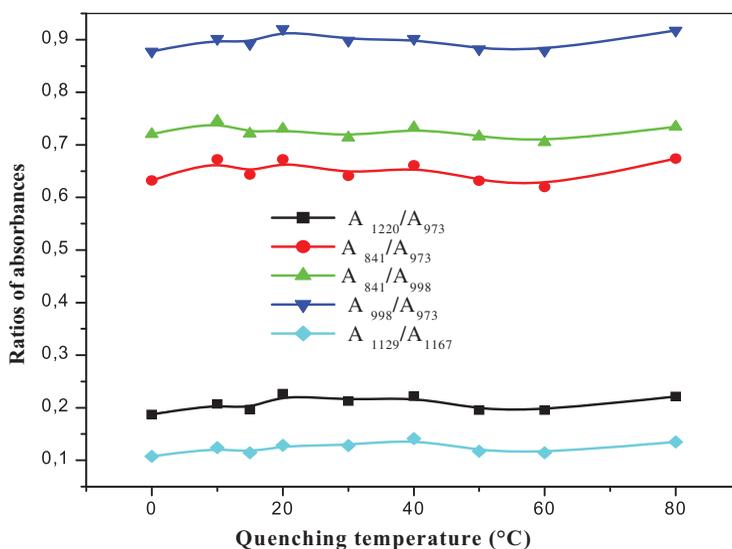


Figure 4. Plot of the ratio of intensity for various regularity bands as a function of the quenching temperature.

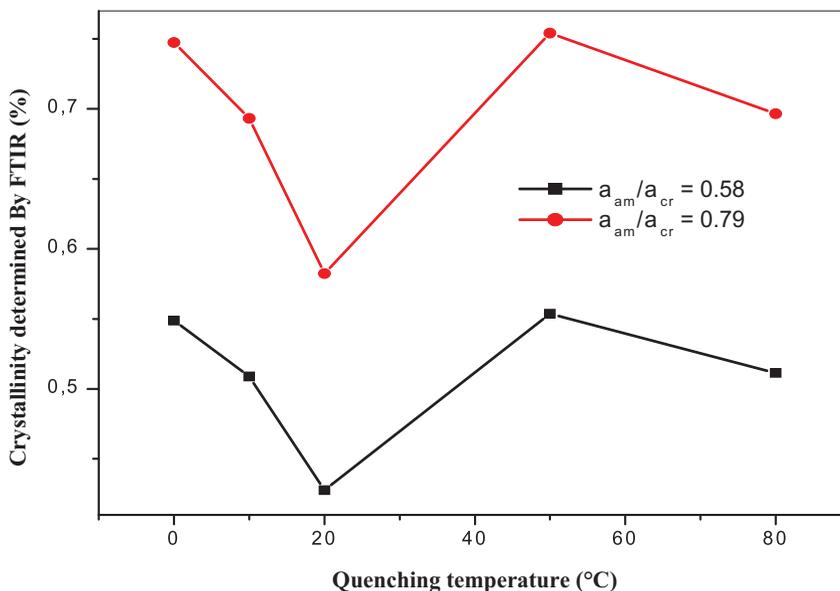


Figure 5. Overall crystallinity degree as assessed by IR spectroscopy.

heating which implies that the content of higher order regularity band at 1220 cm^{-1} cannot be increased at the expense of extension of short helix by quenching.

In summary, changes in the structure of initially quenched mesophase iPP during heating investigated in this study can give us new insights on the mesomorphic-to-monoclinic phase mechanism.

Figure 5 shows the overall crystallinity degree as assessed using IR spectroscopy. It is observed that the minimum value of the degree of crystallinity corresponds to the quenching temperature of $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. This behavior produced an increase of the impact strength and a decrease of the density as will be discussed later.

The impact strength decreases with increasing crystallinity. This is due to the crystalline structure of polypropylene, which has spherulites larger than those of the other polyolefines.^[33]

X-ray diffraction analysis

Figure 6 shows the diffractograms of iPP film quenched in air reveals sharp diffraction peaks on the diffuse halo. The sharp and diffuse patterns clearly indicate the presence of both the crystalline and amorphous regions. The most prominent wide-angle X-ray scattering peaks that appear at $2\theta = 12.3, 17.12, 18.78, 21.25,$ and 22.1 for iPP are indexed as α (110), α (040), α (130), α (111), and α (131), representing crystal structures of α phases.^[34–36]

The increase in the intensity of the peak α (110) is evidence of the formation of the cross-hatched structure of iPP. It has been reported that the cross-hatched structure may be created after thermal treatment as a consequence of the crystallization of rigid amorphous phase of polypropylene.^[34] The formation of the cross-hatched structure has been reported in different works and associated with thermal treatment.^[37]

Figure 7 shows the diffractograms of iPP films quenched in air and in water at different temperatures. It can be observed that the intensities of the peaks change significantly. The most intense peak of the crystallographic planes (110) was observed for the sample quenched in water at $20^\circ\text{C}, 30^\circ\text{C},$ and 50°C .

The X-ray diffraction of PP (Figure 8) represented by the (hkl) planes of the crystalline part, for the sample quenched in water at $0, 15, 20,$ and 50°C points out interesting new results and conspicuous differences in comparison to the first profiles (Figure 6), the α (110) peak completely disappears and the β (210) peak appears in $2\theta = 14.2^\circ$.

Figure 9 shows a less intense peak at $2\theta = 21.2^\circ$ and $2\theta = 21.25^\circ$ and represents the β form in the plane (301) to $T = 30^\circ\text{C}$ and $T = 40^\circ\text{C}$. This result indicates that these samples crystallize in a mixture of both α and β crystal forms.

In fact, α and β phases show respectively four and five main well-defined reflection profiles in the same analysis angular range. The increase in the intensity of the α (110) peak explains the increase of the value of the unnotched Izod impact strength for the sample quenched in the temperature range of $10\text{--}60^\circ\text{C}$.

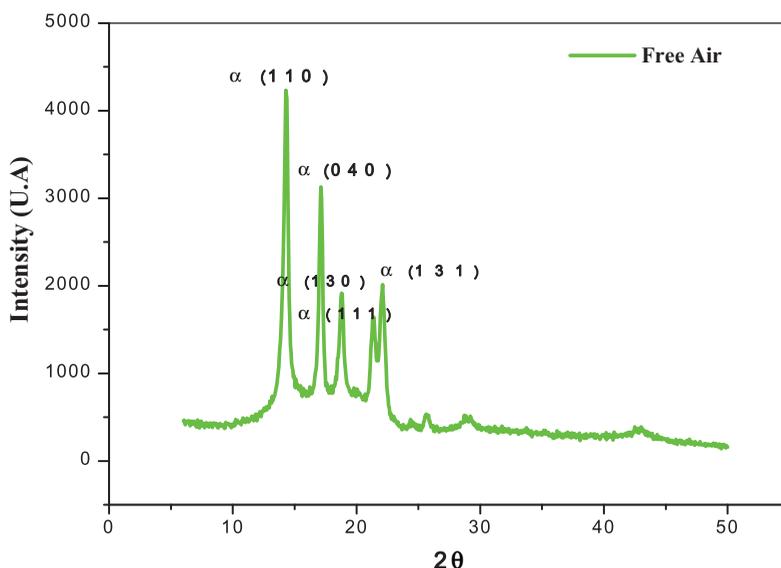


Figure 6. X-ray diffractogram of isotactic polypropylene.

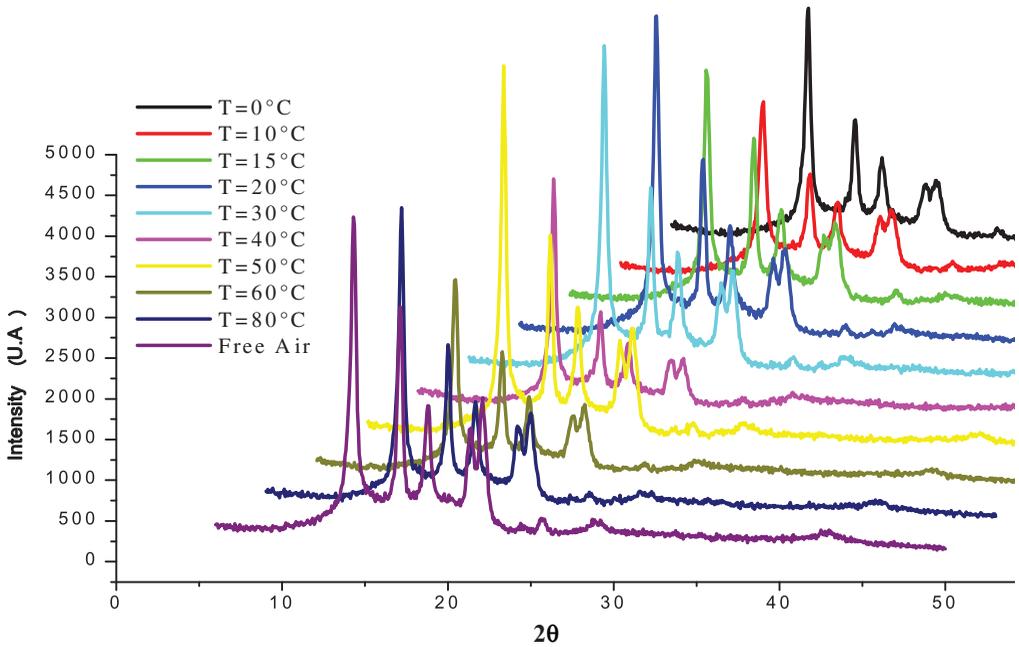


Figure 7. X-ray diffractograms of iPP films quenched in air and in water at different temperatures.

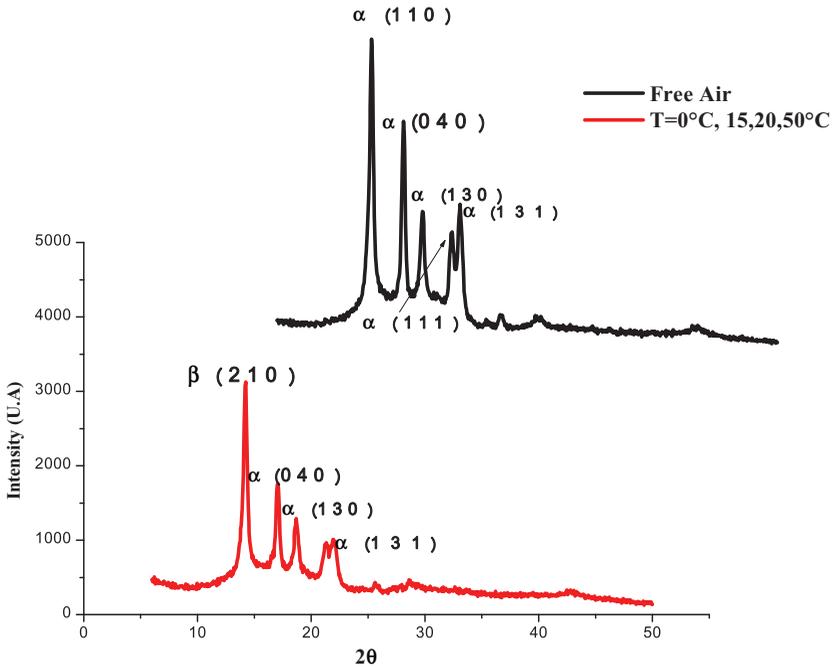


Figure 8. Thermograms of quenched iPP in air and in water (T = 0°C, 15°C, 20°C and 50°C)

Table 1 presents the characteristic values determined for diffractograms displayed by quenched samples in air and in water at various temperatures 0, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, and 80°C. It is noted that the distance (d) is almost constant for all the samples studied and the maximum value of the thickness L_c of the crystallite corresponds to the quenched samples at the

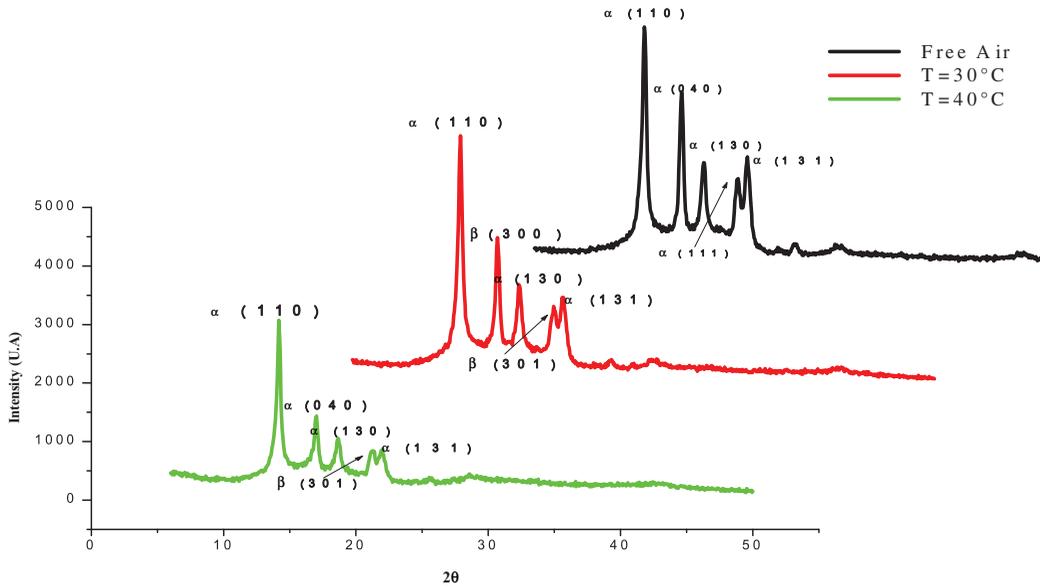


Figure 9. Intensity profiles of iPP quenched in air and in water ($T = 30^{\circ}\text{C}$ and $T = 40^{\circ}\text{C}$)

Table 1. Values of the key 2θ peaks relating to crystallographic planes of α -phase, β and γ of Polypropylene.^[41–43]

α (110)	β (210)	β (300)	α (040)	α (130)	γ (117)	β (301)	α (111)	α (131)
14–14.1°	14.2°	16–16.1°	16.9–17°	18.5–18.6°	20.4–21°	21–21.2°	21.1–21.4°	21.9–24.6°

Table 2. Distance (d) and thickness (L) for the crystalline phase of the iPP quenched in air and in water at different temperatures.

Quenching temperature ($^{\circ}\text{C}$)	d (Å)	L (Å)
$T = 0^{\circ}\text{C}$	0.7944	2.9779
$T = 5^{\circ}\text{C}$	0.7939	3.5735
$T = 10^{\circ}\text{C}$	0.7956	2.6003
$T = 15^{\circ}\text{C}$	0.7942	3.2843
$T = 20^{\circ}\text{C}$	0.7944	2.6874
$T = 30^{\circ}\text{C}$	0.7940	3.2836
$T = 40^{\circ}\text{C}$	0.7940	4.0218
$T = 50^{\circ}\text{C}$	0.7942	3.2836
$T = 60^{\circ}\text{C}$	0.7947	3.0385
$T = 80^{\circ}\text{C}$	0.7940	3.6566
Free air	0.7946	2.7756

quenching temperature of $T = 40^{\circ}\text{C}$. This is accompanied by the formation of the α form of crystallites with dimensions important.

Unnotched Izod impact strength

It is well known that the impact strength of many thermoplastics such as PS, PVC, PMMA, PP, HDPE, and POM are related to the secondary relaxations, which occur at lower temperatures (local process under glass temperature from dynamic mechanical loss).

Figure 10 presents the variation of the unnotched Izod impact strength with quenching temperature, which shows that this property goes through a maximum before it abruptly falls down.

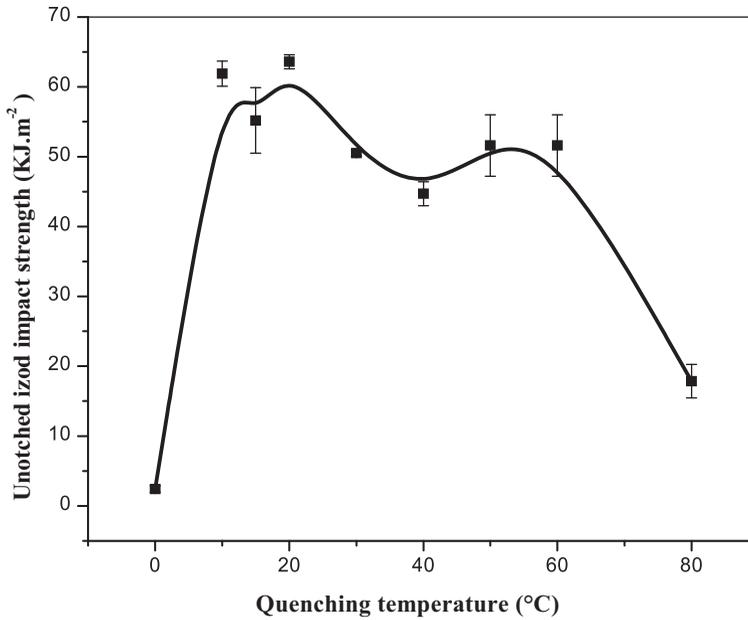


Figure 10. Unnotched impact strength as a function of quenching temperature of iPP (Quenched in air, $a_k = 86.00 \pm 2.473 \text{ kJ.m}^{-2}$).

This can be attributed to the change in the degree of crystallinity which is formed during the quenching process since decreasing the degree of crystallinity increases the impact strength. Bessel et al.^[38] investigated the effect of structure and morphology on the mechanical properties of dry nylon 6 (PA6). They found that the behavior depends on the degree of crystallinity and they observed that the samples with higher crystallinity (40%) were brittle, and the sample with (30%) crystallinity was ductile. Ragosto and coworkers^[39] investigated the correlation between crystallization conditions and structure, with impact strength, and found that it decreased linearly with increasing crystalline lamellae thickness. It was also found that the values of the impact strength for different quenching temperatures are less important than those of samples quenched in air. It is well known that the mechanical properties correlate with the crystallization conditions, i.e., after quenching from the melt, small grain spherulites are formed, but upon cooling slowly large crack spherulites are formed and this justifies the low values of the Izod impact strength obtained.

The property of impact resistance is associated with the transition of the absorption mechanism and the crystalline phase that develops during heat treatment. The impact resistance decreases with increasing crystallinity.

Density

The variation of density as a function of the quenching temperature is shown in Figure 11. The density is at minimum for the samples quenched in the interval 10–20 °C and at the quenching temperature of 60 °C. This result could be due to the fact that at these temperatures the macromolecular chains have less time to reorganize. This induces an increase of free volume which leads to a higher molecular mobility and therefore a lower density.

It was also reported that the free volume is governed by two effects: the rate of variation of the temperature and thermal stresses. According to Van Krevelen,^[40] the density is related to the

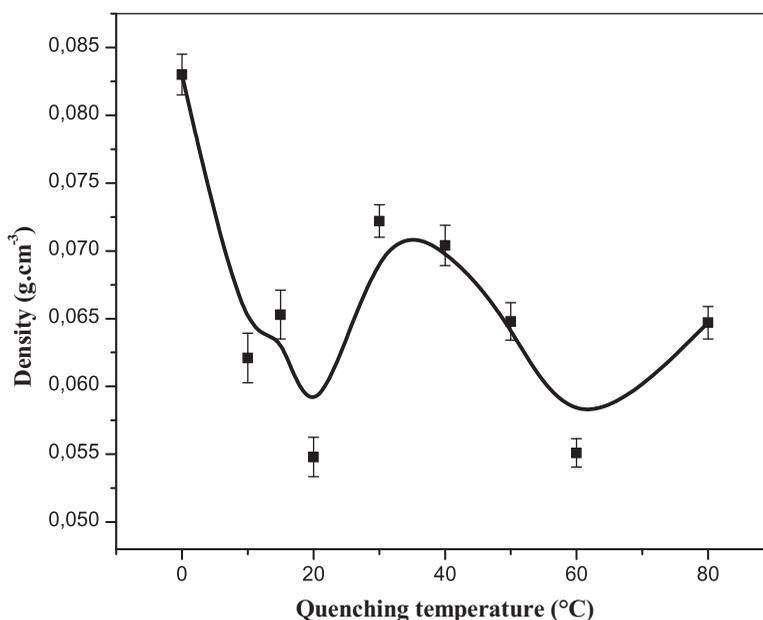


Figure 11. Density as a function of quenching temperature of iPP (Quenched in air $d = 0.07 \pm 0.002 \text{ g.cm}^{-3}$).

modulus of elasticity. This means that the samples that have a lower density also have a lower modulus of elasticity.

Conclusion

This study focused on the spectroscopic and mechanical characterization of isotactic polypropylene at different cooling rates. The effect of the quenching temperature from the melt state of a compression molded semi-crystalline polymer, isotactic polypropylene enabled us to conclude that although the quenching procedure is simple, it is a very important and effective way to improve its properties. The results of the FT-IR spectroscopy showed that the content of the higher-order regularity band at 1220 cm^{-1} remains almost invariable. Furthermore, it is easier for the 998 cm^{-1} band to extend into a long one than that of 973 cm^{-1} . The FTIR result revealed an increase in the crystallinity at a quenching temperature of 20°C . The quenching temperatures of 10°C and 20°C resulted in an increase of the impact strength accompanied by a decrease in the density. This complete characterization of isotactic Polypropylene may allow modeling the mechanical and thermal response of this material upon cooling during injection molding.

References

- [1] Velisaaris, C. N., and J. C. Seferis. 1988. Heat transfer effects on the processing-structures based relationships of polyether ether ketone (PEEK Composite). *Polym. Eng. Sci.* 28:583–591.
- [2] Ward, I. M. 1975. *Structure and Properties of Ltd, Oriented Polymers*. London: Applied Science Publishers. Ch. 1.
- [3] Candia, D. F., G. Romano, R. Russo, and V. Vittoria. 1987. Monoaxial drawing behaviour of isotactic polypropylen quenched at different temperatures. *Colloid Polymer Sci.* 265:696–703.
- [4] Kamal, M. R., and E. Chu. 1983. Isothermal and non isothermal crystallization of polyethylene. *Polym. Eng. Sci.* 23:27–31.
- [5] Cebe, P., and S. Hong. 1988. Application of the parallel, Avrami model to crytallization of poly(etheretherketone). *Polym. Eng. Sci.* 28:1192–1197.
- [6] Nielsen, L. E. 1974. *Mechanical Properties of Polymers and Composites*. New York: Marcel Dekker.

- [7] Albano, C., S. R. Ciamanna, and R. Gonzalez. 1999. Modeling and simulation mechanical properties of PP according to the thermal history imparted. ANTEC'99, New York, NY.
- [8] Brown, N., and I. M. Ward. 1983. The influence of morphology and molecular weight on ductile brittle transitions in linear polyethylene. *J. Mater. Sci.* 18:1405–1420.
- [9] Mandell, J. F., D. F. Roberts, and F. J. McGarry. 1983. Plane strain fracture toughness of polyethylene pipe. *Polym. Eng. Sci.* 23:404–411.
- [10] Albano, C., R. Sciamanna, D. Kaiser, and G. Delgado. 2001. Influence of thermal history and molecular weight on mechanical properties of polypropylene (PP). *Revista de la Facultad de Ingeniería de la U.C.V.* 69–78.
- [11] Kryszewski, M., and M. Pluta. 1987. Studies of α relaxation process in spherulitic and nonspherulitic samples of isotactic polypropylene with different molecular ordering. *Acta. Polym.* 38:42–52.
- [12] Muratoglu, O. K., A. S. Argon, R. E. Cohen, and M. Weinberg. 1995. Toughening mechanism of rubber-modified polyamides. *Polym. J.* 36:921–930.
- [13] Bartczak, Z., A. S. Argon, R. E. Cohen, and M. Weinberg. 1999. Toughness mechanism in semicrystalline polymer blends: I. High-density polyethylene toughened with rubbers. *Polym. J.* 40:2331–2346.
- [14] Hedesi, C., D. E. Demco, R. Kleppinger, G. V. Poel, W. Gijsbers, B. Blümich, K. Remerie, and V. M. Litvinov. 2007. Effect of temperature and annealing on the phase composition, molecular mobility, and the thickness of domains in isotactic polypropylene studied by proton solid-state NMR, SAXS, and DSC. *Macromolecules* 40:3977–3989.
- [15] Hedesi, C., D. E. Demco, R. Kleppinger, G. V. Poel, K. Remerie, V. M. Litvinov, B. Blümich, and R. Steenbakkens. 2008. Aging effects on the phase composition and chain mobility of isotactic poly(propylene). *Macromol. Mater. Eng.* 293:847–857.
- [16] Grebowicz, J., I. F. Lau, and B. W. Underlich. 2007. The thermal properties of polypropylene. *J. Polym. Sci. C Polym. Symp.* 71:19–37.
- [17] Miller, R. L. 1960. On the existence of near-range order in isotactic polypropylenes. *Polym. J.* 1:135–143.
- [18] Natta, G., and P. Corradini. 1960. Structure and properties of isotactic polypropylene. *Nuovo Cim.* 15: 40–51.
- [19] Hsu, C. C., P. H. Geil, H. Miyaji, and K. Asai. 1986. Structure and properties of polypropylene crystallized from the glassy state. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 24:2379–2401.
- [20] Krichbaum, W. R., and I. Uematsu. 1965. Hydrophobic bonding in vinyl polymers. *J. Polym. Sci. C* 3: 767–769.
- [21] Gee, D. R., and T. P. Melia. 1975. Crystallization and melting simulations of oligomeric α 1 isotactic polypropylene. *Makromol. Chem.* 123:195–200.
- [22] Zannetti, R., A. Fichera, G. Celotti, and A. Ferrer. 1968. A study of the order zones in isotactic polypropylene — III: General interpretation of the small angle x-ray diffraction spectra. *Eur. Polym. J.* 4:399–404.
- [23] Zannetti, R., G. Celotti, A. Fichera, and R. Francesconi. 1969. The structural paracrystal–crystal transition in isotactic polypropylene. *Makromol. Chem.* 128:137–142.
- [24] Roberts, R. C. 1969. Poly(ethylene terephthalate) I—heat of fusion. *Polym. J.* 10:113–116.
- [25] Gurato, G., A. Fichera, F. Zilio, R. Zannetti, and P. Canal. 1974. Crystallinity and polymorphism of 6-polyamide. *Makromol. Chem.* 175:953–975.
- [26] Boudenne, A., L. Ibos, E. Gehin, and Y. Candau. 2004. Simultaneous characterization of thermal conductivity and diffusivity of polymer materials by a periodic method. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37:132–139.
- [27] Lamberti, G., and V. Brucato. 2003. Real-time orientation and crystallinity measurements during the isotactic polypropylene film-casting process. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 41:998–1008.
- [28] Tadokoro, H., M. Kobayashi, M. Ukita, K. Yasufuku, S. Murahashi, and T. Torii. 1965. Normal vibrations of the polymer molecules of helical conformation. V. Isotactic polypropylene and its deuteroderivatives. *J. Chem. Phys.* 42:1432–1449.
- [29] Pantani, R., V. Speranza, I. Coccorullo, and G. Titomanlio. 2002. Morphology of injection moulded iPP samples. *Macromol. Symp.* 185:309–326.
- [30] Alexander, L. E. 1969. *X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science*. New York: John Wiley & Sons.
- [31] International Table of Crystallography. 1952. *The International Union of Crystallography*. England: N.F.M. Henry and K. Lonsdale; Birmingham: The Kynoch Press.
- [32] Hanna, L., P. Hendra, W. Maddams, H. Willis, V. Zichy, and M. Cudby. 1988. Vibrational spectroscopic study of structural changes in isotactic polypropylene below the melting point. *Polym. J.* 29:1843–1847.
- [33] Kissin, Y. V., V. I. Tsvetkova, and N. M. Chirkov. 1972. The stereoregularity of polypropylene from i.r. and NMR data. *Eur. Polym. J.* 8:529–537.
- [34] Glotin, M., R. R. Rahalkar, P. J. Hendra, M. A. Cudby, and H. A. Willis. 1981. Some crystallization kinetics of isotactic polypropylene. *Polym. J.* 22:731–735.
- [35] Karger-Kocsis, J., and J. Varga. 1995. Polypropylene: structure, blends and composites. In *Structure and Morphology*, ed. J. Karger-Kocsis. London: Chapman & Hall.

- [36] Al-Raheil, I. A., A. Qudah, and M. Al-Share. 1998. Isotactic polypropylene crystallized from the melt. II. Thermal melting behavior. *J Appl. Polym. Sci.* 66:1261–1271.
- [37] Lin, Y., H. Chen, C. Chan, and J. Wu. 2008. High impact toughness polypropylene/CaCO₃ nanocomposites and the toughening mechanism. *Macromolecules* 41:9204–9213.
- [38] Besselt, T. J., D. Hull, and J. B. Shortallc. 1975. The effect of polymerization conditions and crystallinity on the mechanical properties and fracture of spherulitic nylon 6. *J. Mater. Sci.* 10:1127–1136.
- [39] Gerco, R., P. Musto, G. Ragosta, and F. Riva. 1988. Correlation between degree of crystallinity, morphology, glass temperature, mechanical properties and biodegradation of poly (3-hydroxyalkanoate) PHAs and their blends. *Makromal. Chem. Rapid. Comm.* 9:92–101.
- [40] Van Krevelen, D. W. 1972. *Properties of Polymers*. Amsterdam: Elsevier.
- [41] Mendoza, R. 2005. Morphologies induced in the molded polyolefin parts by injection, PhD thesis. National School of Arts and Crafts.
- [42] Weidinger, A., and P. H. Hermans. 1961. On the determination of the crystalline fraction of isotactic polypropylene from X-Ray Diffraction. *Die Makromolekulare Chemie* 50:98–115.
- [43] Pantani, R., I. Coccorullo, V. Speranza, and G. Titomanlio. 2005. Modeling of morphology thermoplastic-polymers. *Progress in Polymer Science* 30:1185–1222.