REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE HADJ LAKHDAR – BATNA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

MEMOIRE

Pour l'obtention du diplôme :

MAGISTER

Option : Physique des Matériaux Métalliques et Semi conducteur

Présenté par :

Mr BOUREGHDA HICHEM

ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA MISE EN FORME SUR LA CRISTALLISATION & LES PROPRIETES PHYSIQUES DES POLYMERES

Devant le jury :

Pr. BELKASSEM BOUZIDA Aissa	**U. BATNA**	**Président**
Dr. SMAIL Rachid	**U. BATNA**	**Rapporteur**
Dr. DOUIBI Abdelmalek	**U. SETIF**	**Examinateur**
Dr. BENFARHI Said	**U. BATNA**	**Examinateur**
Dr. MAZOUZ Hamoudi	**U. BATNA**	**Examinateur**

Année 2006

Je dédie cette thèse:

À ma mère, mon rayon de soleil, qui m'a guidé tout au long de ma vie avec son amour et ses sacrifices.

À ma petite famille, ma chère épouse et mes enfants **Marya** et **Younes** qui m'ont beaucoup soutenus.

À mes frères et leurs familles, à ma très tendre sœur.

À tous mes amis.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Rhéologie des Matières Plastiques de la faculté des sciences de l'université de Saint-Étienne, sous la direction de monsieur le Professeur Christian CARROT, à qui je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et je le remercie pour ses conseils et sa disponibilité.

Je remercie vivement monsieur Rachid SMAIL, Maître de Conférences à l'université de Batna, pour avoir accepter d'encadrer ce travail, pour son aide scientifique et sa grande disponibilité.

Ma gratitude et mes remerciements à monsieur le professeur Aissa BELKASSEM BOUZIDA de l'université de Batna, qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider ce jury.

Je remercie vivement monsieur Said BENFARHI, Maître de Conférences à l'université de Batna, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger ce travail ainsi que ses conseils très précieux.

Je remercie également messieurs Abdelmalek DOUIBI, Maître de Conférences à l'université de Sétif, et Hamoudi MAZOUZ, Maître de Conférences à l'université de Batna, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE **1**

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I. GENERALITES SUR LES POLYMERES **3**
I.1. UTILISATION DES POLYMERES **4**
I.2. POLYMERES NATURELS ET POLYMERES DE SYNTHESE **5**

II. PROPRIETES DES POLYMERES **6**
II.1. PROPRIETES THERMIQUES **6**
II.2. PROPRIETES MECANIQUES **6**
II.3. AUTRES PROPRIETES **7**

III. CLASSMENT DES POLYMERES D'UN POINT DE VUE PHYSIQUE **8**
III.1. LES POLYMERES AMORPHES **8**
III.2. LES POLYMERES SEMI-CRISTALLINS **8**
III. 3. LES FIBRES **11**
III.4. LES POLYMERES CRISTAUX-LIQUIDES OU MESOMORPHES **12**

IV. COMPORTEMENT MECANIQUE DES POLYMERES SOLIDES **14**
IV.1. COMPORTEMENT MECANIQUE AUX PETITES DEFORMATIONS **14**
IV.2. COMPORTEMENT ELASTIQUE, VISCOELASTIQUE ET PRE PLASTIQUE **16**
IV.3. COMPORTEMENT MECANIQUE AUX GRANDES DEFORMATIONS **18**

V. MORPHOLOGIE ET THERMODYNAMIQUE DE LA CRISTALLISATION DES POLYMERES
V.1. NOTION DE CRISTALLINITE **22**
V.2. MORPHOLOGIE DE BASE DANS LES POLYMERES SEMI-CRISTALLINS **23**
V.3. MORPHOLOGIES CRISTALLINES OBTENUES DANS LES PROCEDES DE MISE EN FORME **24**
V.3.1. Influence d'un écoulement **24**
V.3.2. Influence de la surface des outillages **27**
V.3.3. Influence d'un gradient thermique **27**
V.3.4. Un exemple: le moulage par injection **28**
V.4. CINETIQUE DE LA CRISTALLISATION DES POLYMERES **29**
V.4.1 Théories de la germination **29**

V.4.1.1 Théorie de la germination homogène **30**

V.4.1.2 Théorie de la germination hétérogène **30**

V.4.2. La croissance **31**

V.4.3. Cinétique de cristallisation isotherme **31**

V.4.4. Cinétique de cristallisation anisotherme **32**

V.4.5. Degré de cristallinité **32**

PARTIE EXPERIMENTALE

INTRODUCTION **34**

I. MATERIAUX UTILISES **35**

I.1. LE POLYETHYLENE **35**

I.2. LE POLYPROPYLENE **36**

I.3. LES PEROXYDES **36**

II. PREPARATION DES ECHANTILLONS PEROXYDES **38**

II.1. L'EXTRUSION ET LA GRANULATION **38**

II.2. L'INJECTION **40**

III. PROPRIETES PHYSIQUES **43**

III.1. TEMPERATURE DE FUSION & DE RECRISTALLISATION **43**

III.2. LES ESSAIS DE TRACTION **48**

IV. LA MORPHOLOGIE DES ECHANTILLONS **56**

V. ESSAIS RHEOLOGIQUES : RETICULATION OU COUPURES DE CHAINES **65**

CONCLUSION GENERALE **69**

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES **73**

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Malgré l'intérêt croissant des matériaux polymères synthétiques pour les applications où leurs propriétés physico-chimiques sont mises à profit, les performances mécaniques restent encore leurs atouts majeurs dans les principaux domaines industrielles. Sous forme de fibres, de films ou de pièces techniques massives, les polymères les plus courants (thermoplastiques, thermodurcissables et élastomères) sont soumis en service et /ou lors de leur mise en œuvre à des contraintes plus ou moins complexe où leur géométrie et leurs structures sont modifiées. Dans la pratique courante, le comportement en service des polymères est essentiellement limité à des déformations viscoélastiques faibles.

La dépendance des propriétés viscoélastiques avec la structure est bien établie dans le cas des polymères amorphes en deçà et en delà de la transition vitreuse et dans le cas des polymères semi-cristallins. Cependant, il en va tout autrement pour les structures intermédiaires comme celles rencontrées en cours de cristallisation, où la structure est biphasique.

L'objectif de ce présent travail est l'étude de l'influence des différents paramètres de la mise en œuvre sur la morphologie (cristallisation) et les propriétés physiques de certains polymères, dans le but de maîtriser la production des produits finis avec des caractéristiques physiques bien déterminées.

Notre travail est scindé en deux parties. La première bibliographique, où les points suivants sont illustrés:

- les différents types de polymères ainsi que leurs propriétés mécaniques sont présentés;
- le classement des polymères d'un point vue physique, où on apprend qu'on a deux types de polymères: polymères amorphes et polymères semi-cristallins;
- la cristallisation de ces derniers (polymères semi-cristallins) a été traitée de façon détaillée, où les différentes morphologies obtenues lors de la cristallisation des polymères sont présentées. les étapes de formation des cristaux, ainsi que les conditions de leurs obtentions sont explicitées;
- quelques exemples de l'influence des conditions de mise en forme sur la cristallisation des polymères ont été présentés.

La deuxième expérimentale a été réalisée au Laboratoire de Rhéologie des Matières Plastiques (LRMP), Université Jean Monnet de Saint-Étienne, sous la direction du professeur Christian Carrot.

Les matériaux choisis pour cette étude sont le PEHD et le PP. Le plan de travail initial a prévu l'utilisation pour chaque polymère deux masses moléculaires moyennes différentes. De la discussion entre le Dr. Rachid Smail et le Pr. Christian Carrot, l'idée de l'utilisation d'un peroxyde a germée. Théoriquement le but de l'utilisation du peroxyde est de réticuler le PEHD (augmenter la masse moléculaire moyenne) et de couper les chaînes du PP (diminuer la masse moléculaire moyenne).

Dés la première expérience (l'extrusion du PEHD Peroxydé), l'équipe de recherche a soupçonnée la coupure de chaînes dans le cas du PEHD. En effet, l'extrudat du PEHD Peroxydé est plus souple que celui du PEHD sans peroxyde, ce qui est étonnant pour un polymère, théoriquement réticulé.

Les polymères étudiés (PEHD, PEHD Peroxydé, PP et PP Peroxydé) sont mis en œuvre par injection. Pour chaque polymère, des éprouvettes sont injectées avec deux vitesses d'injection et à deux températures différentes, ce qui nous a donné 16 échantillons à étudier.

Les essais expérimentaux qu'on a effectues sont:

- les essais de traction pour les propriétés mécaniques;
- la calorimétrie à balayage différentiel (DSC : Differential Scanning Calorimetry) pour les températures de fusion et de cristallisation;
- la microscopie optique pour la morphologie;
- la rhéologie pour la vérification de l'effet du peroxyde sur le PEHD.

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I. GENERALITES SUR LES POLYMERES

Les polymères, appelés communément "matières plastiques", sont indissociables de notre environnement et de notre vie pratique. Ils se sont imposés dans tous les domaines de nos activités: des objets les plus banals jusqu'à des applications techniques sophistiquées, en passant par leur utilisation dans les produits d'hygiène ou alimentaires. Le plus souvent synthétiques, quelquefois naturels, ils doivent cet essor à leurs larges gammes de caractéristiques, durs, mous ou élastiques, transparents ou opaques, isolants et quelquefois conducteurs, plus ou moins résistants aux conditions agressives de leur usage, toujours légers. C'est la nature particulière de leurs molécules en forme de chaîne, ainsi que la variété des modes d'assemblage qu'elles adoptent, qui est à l'origine de cette diversité.

Les polymères sont constitués de macromolécules qui sont obtenues par adjonction de petites molécules appelées monomères. Lors d'une réaction de polymérisation, les monomères forment en général de longues chaînes qui peuvent se replier sur elles mêmes et/ou s'enchevêtrer avec les macromolécules voisines (Figure1). Les longues chaînes de polymères peuvent présenter des domaines cristallins et/ou amorphes selon les cas.

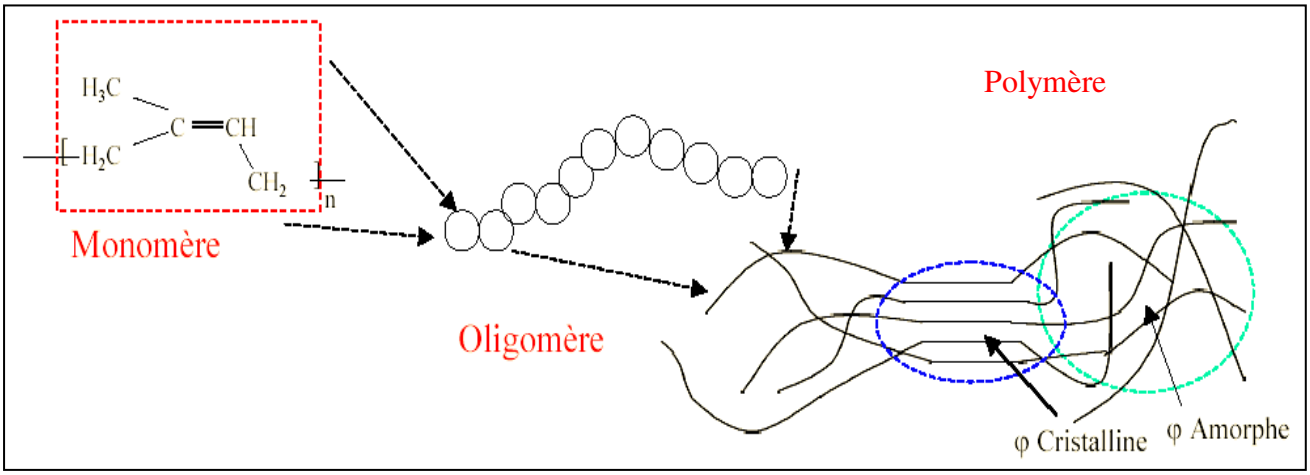
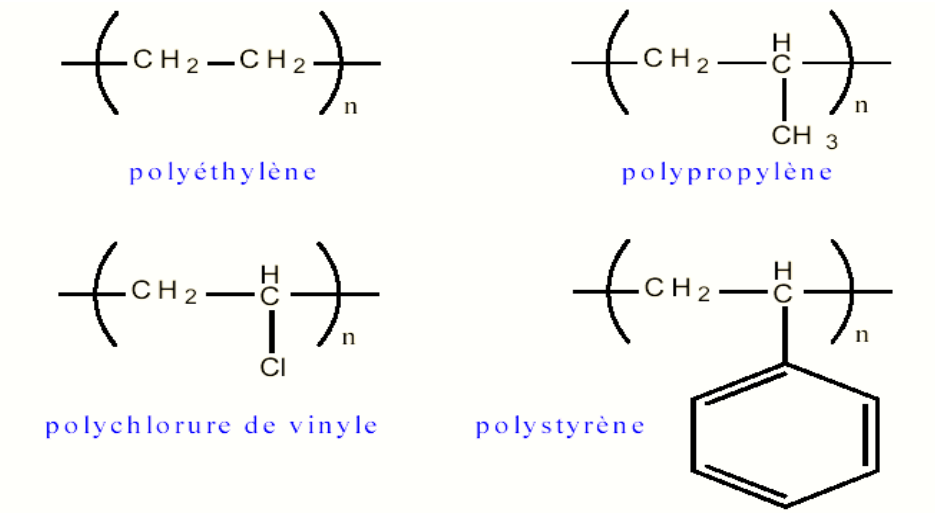


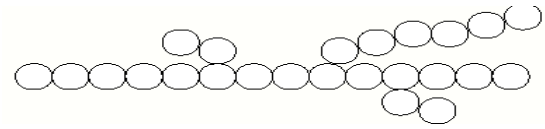
Figure 1: La constitution d'un polymère

Les principaux polymères industriels sont :



Les polymères peuvent être:

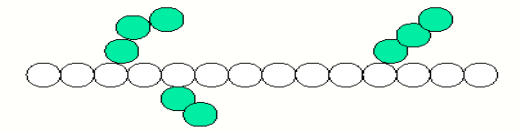
- Linéaire/Branché



- En blocks

- Séquencé

- Greffé



Dans le cas des polymères thermoplastiques industriels, la chaîne contient la plupart du temps des milliers, voir des dizaine de milliers, de motifs monomères.

I.1. UTILISATION DES POLYMERES

On rencontre les polymères dans les petits objets usuels de la maison, les appareils électroménagers, et aussi en tant que matériaux de construction, en revêtements et peintures, dans les emballages, les pneus, les fibres textiles, les produits médicaux, chirurgicaux, prothèses, produits d'hygiène, articles de loisirs, pièces de

structures dans les véhicules de transport, les équipements électriques, les circuits électroniques, les matelas-mousses, les colles. Ils s'infiltrent aussi dans l'alimentation, les produits cosmétiques, le ciment, etc… [1].

Les principaux groupes de polymères sont présentés dans la figure 2

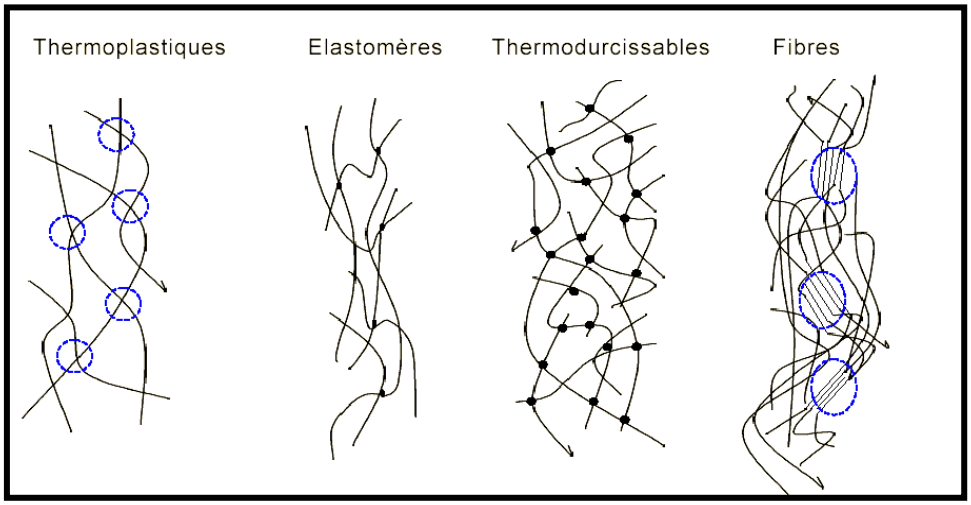


Figure 2: Les principaux groupes de polymères

Leurs applications industrielles majeures sont :

- les thermoplastiques : emballage, automobile …
- les fibres : vêtements, cordes …
- les caoutchoucs : pneus, joints …
- films minces : peintures, adhésifs …

I.2. POLYMERES NATURELS ET POLYMERES DE SYNTHESE

Les polymères qui servent à la fabrication de ces produits et articles sont synthétisés chimiquement à partir du pétrole, mais également du charbon, du gaz naturel et du bois ou d'autres substances végétales.

La nature elle aussi produit des polymères depuis toujours puisqu'on les trouve dans le bois et les végétaux sous forme de cellulose et d'amidon, dans les cheveux, les ongles, etc. L'ADN, les protéines, le collagène, la soie sont des exemples de polymères constitutifs du monde vivant. Lorsqu'on parle de propriété d'un matériau, on se réfère à la façon dont il réagit à une sollicitation. On pourrait aussi la nommer une sensibilité à cette stimulation, ou bien son inverse, la stabilité et la résistance. Ainsi, les propriétés thermiques décrivent le comportement du matériau vis-à-vis de la chaleur.

II. PROPRIETES DES POLYMERES

II.1. PROPRIETES THERMIQUES

On peut classer les polymères en deux types, en fonction de leur réaction à la chaleur: les thermodurcissables et les thermoplastiques.

Les thermoplastique*s* fondent lorsqu'on les chauffe, tout comme la glace ou le beurre. C'est le cas du polyéthylène, du polypropylène, des polyamides, de certains polyesters. L'avantage est que dans l'état fondu, on peut les mouler dans la forme que l'on veut. C'est un procédé industriel employé pour fabriquer des objets à la pièce, en discontinu. Ce procédé est bien connu également pour les métaux, mais les températures de fusion des polymères sont bien plus basses, de l'ordre de 80°C à 300°C. Un autre procédé répandu de mise en forme est l'extrusion qui consiste à faire passer la matière chaude dans une vis qui l'entraîne dans une filière dont le profil permet de produire des fils, des films, des plaques, des tubes, des enrobages de câbles.

Les thermodurcissables durcissent quand on les chauffe. Un exemple connu est celui des colles ou des peintures. Ils sont également très employés comme pièces de structure thermostables, par exemple les résines polyépoxydes, certains polyuréthanes, certains polyesters. On les met en forme lorsqu'ils sont encore dans leur état mou, de la même manière que les thermoplastiques, avant qu'ils ne durcissent sous l'effet de la chaleur et d'additifs chimiques qui induisent la réaction de polymérisation.

II.2. PROPRIETES MECANIQUES

Le succès des polymères provient en partie de la facilité avec laquelle on peut leur donner des formes voulues (d'autant plus à l'état fondu). Ils sont très malléables, très *plastiques*, d'où leur nom. En fait, cette plasticité varie dans une large gamme, des plus rigides, durs et cassants, aux plus mous (pâtes) ou élastiques (élastomères).

Les propriétés mécaniques décrivent leur comportement vis à vis à des sollicitations mécaniques telles que pressions, étirements, torsions, frottements, chocs et sous l'effet de la pesanteur. Certains polymères seront appréciés pour leur bonne stabilité dimensionnelle (par exemple les polyesters aromatiques). D'autres, les élastomères, seront recherchés pour leur élasticité qui leur confère une excellente capacité d'absorption des chocs. On les emploie dans les pneus, les semelles de chaussures, les matelas, les fibres textiles, élasthane(polyuréthane)...

Thermoplastiques et thermodurcissables sont soumis au phénomène de vitrification. Au-dessous de leur température de vitrification, ou transition vitreuse, ils deviennent durs et cassants comme du verre. Au-dessus, ils sont plus souples, plus plastiques. A l'extrême, ils deviennent élastiques.

II.3. AUTRES PROPRIETES

D'autres caractéristiques des polymères sont largement exploitées dans leurs applications.

Leurs propriétés optiques: Transparence (étuis de CD, bouteilles d'eau), translucidité, opacité,coloration.

Leurs propriétés électriques et électro-optiques: Les polymères sont largement utilisés comme isolants électriques, en particulier dans les circuits électroniques et les gaines de câbles électriques. Il existe aussi des polymères conducteurs, soit à l'état intrinsèque, soit parce qu'ils sont chargés de particules de carbone conductrices.

Certaines molécules de polymères, rigides et allongées, sont susceptibles de s'orienter sous l'effet d'un champ électrique. Cet effet est utilisé dans des dispositifs d'affichage comportant des polymères de structure cristal-liquide. Lorsque le champ n'est pas appliqué, les molécules sont en désordre local, le matériau est opaque et d'apparence laiteuse. Lorsque le champ est appliqué, les molécules s'orientent dans la même direction et laissent passer la lumière.

Leurs propriétés de protection physique et chimique: Ces propriétés englobent des caractéristiques diverses: imperméabilité aux liquides et aux gaz, résistance chimique aux solvants, résistance aux rayons ultraviolets. Les polymères sont employés pour la fabrication d'imperméables, d'emballages, de boîtes de conservation, de flacons pour les laboratoires, de citernes, de gaines de câbles, pour l'enduction de tissus, etc...

III. CLASSEMENT DES POLYMERES D'UN POINT DE VUE PHYSIQUE

D'un point de vue physique les polymères peuvent être classés en plusieurs catégories:

III.1. LES POLYMERES AMORPHES

Beaucoup de polymères thermoplastiques ont une structure amorphe: polyéthylène basse densité (PEBD), polystyrène (PS), polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Les macromolécules linéaires y sont entremêlées en pelote comme des nouilles dans un plat. On dit qu'elles sont en désordre, mais c'est là un point de vue qui dépend de la définition de l'ordre. On prendra comme définition générale de l'ordre, le fait de pouvoir attribuer une règle d'arrangement, ou une organisation. Dans la structure amorphe, les macromolécules sont flexibles et disposées sans aucune règle, de façon aléatoire. Mais cela donne quelque chose d'assez homogène.

En général, les polymères amorphes employés sans adjonction d'autres substances sont transparents. C'est le cas, par exemple des films de polyéthylène basse densité, des boîtiers en polyméthacrylate de méthyle, des bouteilles d'eau en polytéréphtalate d'éthylène (PET). Mais le caractère de transparence n'est pas systématique, et inversement, il n'est pas systématiquement relié au caractère amorphe dans la matière. Il suffit de citer l'exemple d'un cristal de quartz.

Les thermodurcissables sont généralement amorphes, par exemple les résines polyépoxydes. En effet, les réticulations et pontages ont lieu dans toutes les directions empêchant tout ordre d'orientation, provoquant l'isotropie du matériau. Cela ressemble à un enchevêtrement de lianes s'accrochant les unes aux autres par des tentacules en de multiples points.

Une autre catégorie d'amorphes est constituée par les élastomères. Ce sont des caoutchoucs tels que le polyisoprène (caoutchouc naturel et synthétique) et le polybutadiène. Leur température de transition vitreuse est en dessous de la température ambiante. Les macromolécules sont emmêlées en pelote, et de plus elles sont reliées de façon assez lâche par des noeuds dont la nature varie selon les types d'élastomères. Lorsqu'on tire sur un élastomère, les molécules se déplient et s'allongent. Le rôle des noeuds est de les empêcher de glisser et de les ramener dans leur position initiale lorsqu'on relâche la tension.

III.2. LES POLYMERES SEMI-CRISTALLINS

La structure cristalline n'est pas réservée au monde minéral. Elle est largement présente dans les polymères thermoplastiques, mais elle se révèle sous des aspects spécifiques aux polymères à cause de leurs longues molécules: les cristallites et les sphérolites. Le polyéthylène en est un bon exemple. Dans une cristallite de polyéthylène, les chaînes macromoléculaires linéaires non ramifiées sont repliées en accordéon. Les parties rectilignes des repliements s'ajustent les unes contres les autres en empilements réguliers (figure

3). C'est la définition même d'un cristal. Sa particularité est qu'une direction d'empilement (ici celle qui est représentée verticalement) est concrétisée par la chaîne elle-même

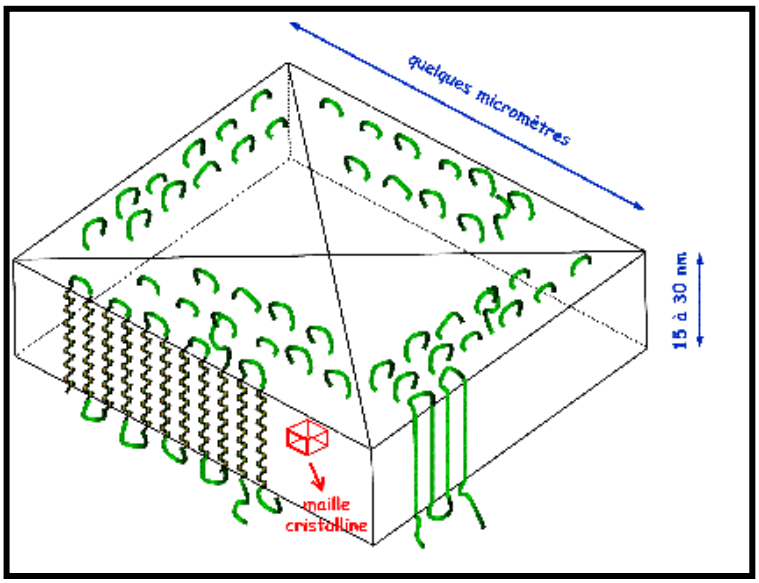


Figure 3: Cristallisation du polyéthylène

Cependant, ces cristaux ne sont pas parfaits. Cela ne veut pas dire qu'ils sont mauvais, mais qu'au regard de notre définition de l'ordre, ils souffrent de défauts aux règles. Par exemple, les chaînes ne sont pas parfaitement alignées et parallèles, ou bien pas vraiment calées les unes contre les autres. Il s'ensuit que les cristaux ne se développent qu'à des tailles très limitées, inférieures au micromètre. C'est ce qu'on nomme cristallites. Les matériaux en polyéthylène et autres thermoplastiques sont constitués de cristallites enrobées de matière amorphe [2] (figure 4). Ils sont dits semi-cristallins.

Figure 4: Cristallites dans du polyéther-éther-cétone [2]

Dans certaines conditions favorables de cristallisation, les cristaux ont la liberté de se développer à des tailles beaucoup plus grandes, plusieurs micromètres, et sont visibles au microscope optique[2] (figure 5). On découvre que leur croissance s'est effectuée de façon radiale. Pour cette raison, on les nomme des sphérolites. La structure en sphérolites est particulièrement belle. Cependant, dans les matériaux industriels, il est préférable que les sphérolites restent petits, sinon le matériau est fragile.

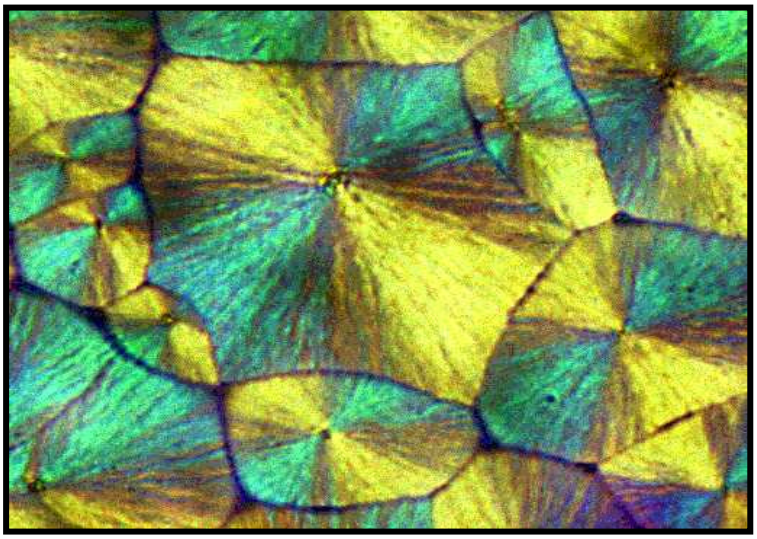


Figure 5: Sphérolites dans du polysulfure de phénylène [2]

Le polyéthylène cristallin dont il a été question précédemment (figure 3) est un polyéthylène haute densité (PEHD) dont les molécules sont parfaitement linéaires. Si par contre les chaînes sont ramifiées, elles ne s'empilent pas en cristallites. On a affaire à un polyéthylène basse densité (PEBD) amorphe. Certains matériaux comme le polytéréphtalate d'éthylène (PET) sont amorphes ou partiellement cristallins selon le mode de fabrication. Même s'il a une bonne tendance à cristalliser lorsqu'on le refroidit à partir de son état fondu, il a besoin de temps pour s'organiser. Un brusque refroidissement (une trempe) le solidifie à l'état amorphe.

III. 3. LES FIBRES

Les fibres naturelles sont connues et employées depuis longtemps en tant que fils textiles et cordages, par exemple le coton, le lin et le chanvre. Leur caractéristique est d'avoir une forme extrêmement allongée dans un sens, et une section toute petite. Elles sont exploitées pour leur teneur mécanique dans le sens de la longueur. Cette propriété provient d'un constituant, la cellulose, polymère naturel du glucose. La soie, la laine sont d'autres exemples de fibres naturelles.

Les polymères synthétiques ont également conquis le domaine des fibres. Le nylon (un polyamide) a été l'un des premiers polymères synthétiques. Les fibres synthétiques ont une longueur pratiquement aussi grande que l'on veut, et sont appelées des filaments. Leur diamètre est très petit, environ 50 à 10 µm, et même moins de 10 µm dans le cas des microfibres. Les filaments sont assemblés en fils (figure 6).

Figure 6: Dans une toile, les fils de coton entrecroisés sont faits de faisceaux de fibres [2]

Les microstructures des fibres sont de toutes sortes. Elles peuvent être amorphes (fibres transparentes en polyméthacrylate de méthyle pour l'optique, fil de pêche en polyamide), quelquefois semi-cristallines. Mais souvent, les molécules s'étirent parallèlement à l'axe de fibre. C'est dans cette configuration que la fibre

possède la meilleure résistance à la traction. De cette façon, on peut fabriquer des fibres ultra-résistantes. A condition toutefois que ces molécules soient solidaires. Cela est réalisé par des enchevêtrements ou par des liaisons hydrogène comme dans le cas du Kevlar, un polyaramide (figure 7).

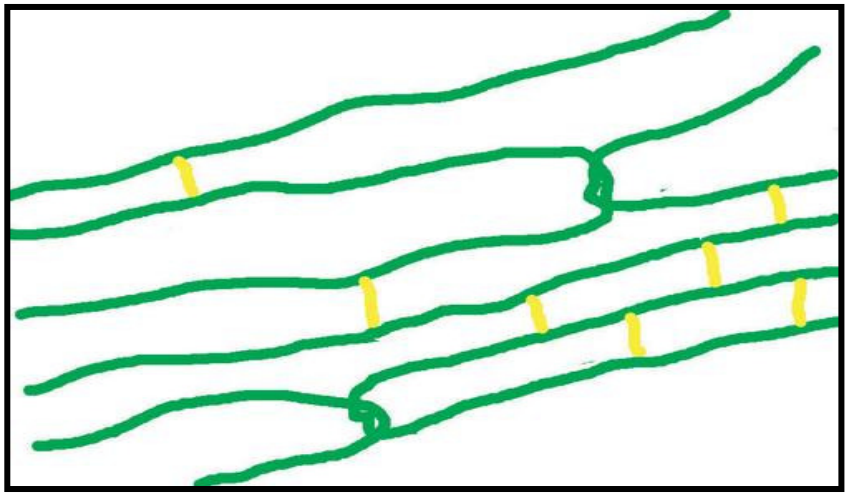


Figure 7: Dans une fibre à haute résistance, les molécules sont parallèles et sont reliées par des noeuds ou par des liaisons hydrogène

III.4. LES POLYMERES CRISTAUX-LIQUIDES OU MESOMORPHES

Les molécules des cristaux-liquides ne sont pas isotropes, elles ont une forme fixe qui possède une orientation privilégiée. Elles sont par exemple rigides et allongées sous forme de bâtonnets. Cela induit une affinité pour des microstructures où ces bâtonnets sont empilés côte à côte, parallèlement les uns aux autres. Par rapport aux structures amorphe et cristalline, un ordre d'orientation a été introduit, une anisotropie dans la structure.

En ce qui concerne les polymères, un exemple d'anisotropie a été donné dans la section précédente avec les fibres à haute résistance. Dans ce cas, les bâtonnets rigides sont les monomères reliés de façon linéaire dans une même chaîne (figure 8).

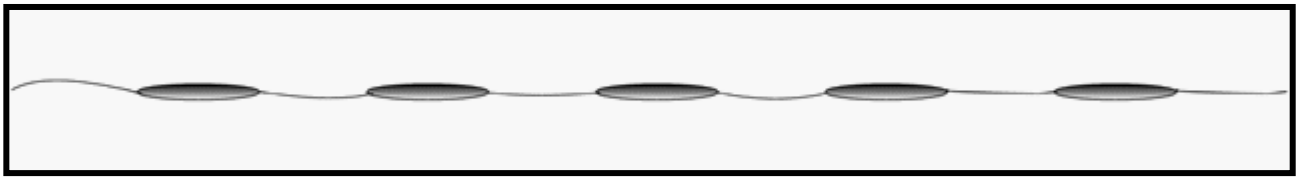


Figure 8: Macromolécule de polymère cristal-liquide linéaire

Une autre façon d'introduire les bâtonnets rigides dans une macromolécule est de les attacher comme pendentifs le long d'une chaîne flexible (figure 9). On obtient des polymères cristaux-liquides en peigne. Ils adoptent naturellement une structure en couches constituées par les "dents" du peigne [2].

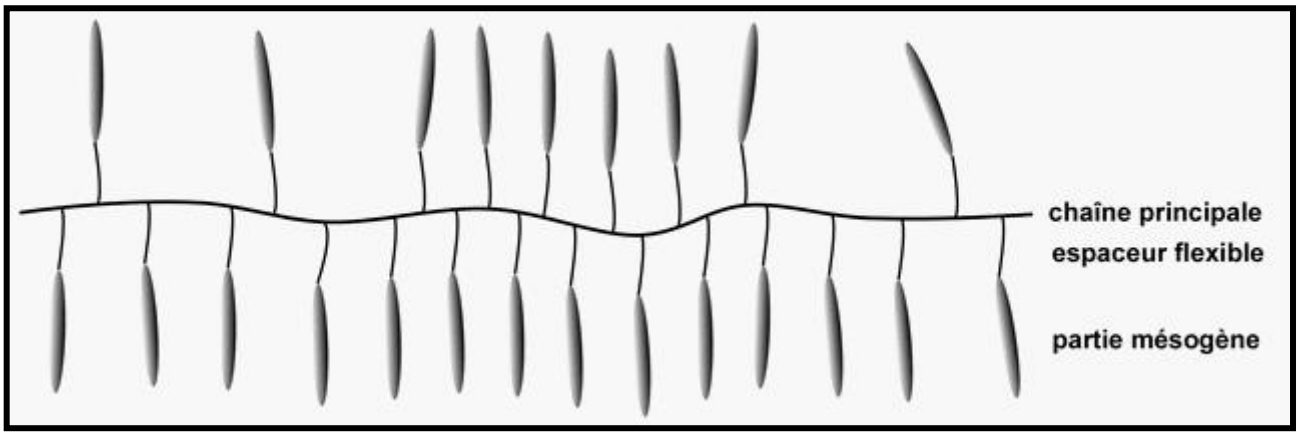


Figure 9: Macromolécule de polymère cristal-liquide en peigne

IV. COMPORTEMENT MECANIQUE DES POLYMERES SOLIDES

Les performances mécaniques des polymères restent encore leur atout majeur dans les principaux domaines industriels. Dans la pratique courante, le comportement en service des polymères est essentiellement limité à des déformations viscoélastiques faibles, l'objectif étant de ne pas dépasser le seuil de plasticité et d'éviter la rupture brutale ou différée. Il est donc important d'analyser avec soin l'influence des paramètres microstructuraux des polymères sur leur comportement pré plastique [3].

Toutefois, la structure macromoléculaire se manifeste essentiellement aux grandes déformations. Cela est évident dans le cas des élastomères, mais aussi pour les polymères rigides pour autant que les précautions soient prises pour maîtriser les phénomènes d'instabilité plastique. En effet, comme l'ont bien montré des articles de revue [4,5,6], la déformation des polymères devient souvent hétérogène après la limite élastique, de sorte qu'il est nécessaire de caractériser finement sa distribution dans une éprouvette afin de déterminer la bonne échelle d'investigation mécanique.

IV.1. COMPORTEMENT MECANIQUE AUX PETITES DEFORMATIONS

Comme les autres classes de matériaux, les polymères peuvent être soumis à différents types d'essais mécaniques (figure10). Certains d'entre eux (traction, compression, flexion) donnent accès essentiellement aux composantes σ_{ii} du tenseur de contraintes, tandis que d'autres (cisaillement, torsion) favorisent les composantes σ_{ij}. Une autre distinction dans la nature intrinsèquement hétérogène des sollicitations en flexion et en torsion, alors que l'on peut obtenir des contraintes et des déformations homogènes en traction, en compression et en cisaillement simple.

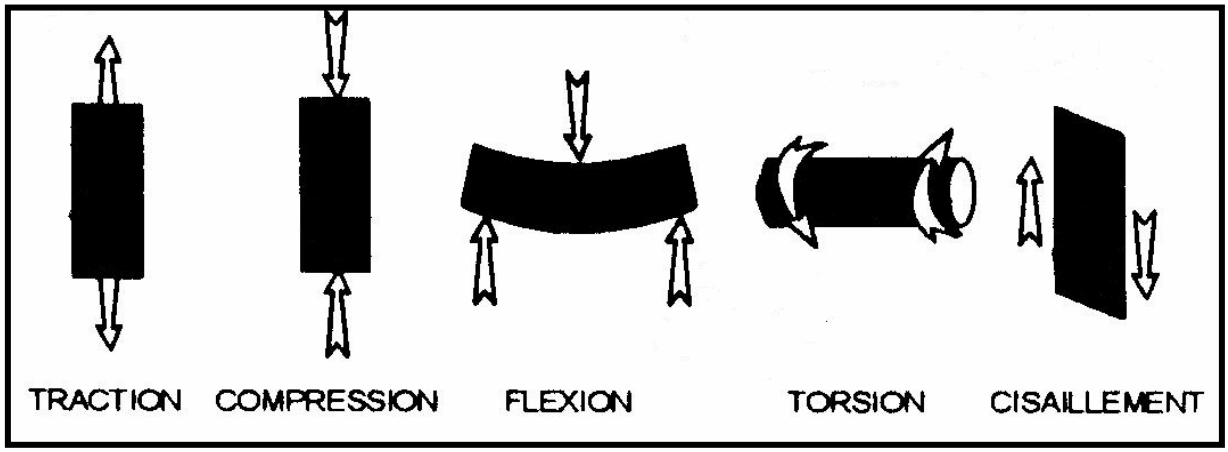


Figure 10 : Différentes géométrie d'essais mécaniques

Des essais moins courants s'ajoutent aux précédents tels que la traction bi axiale ou la compression plane. L'ensemble de ces méthodes, parfois difficiles à mettre en œuvre, donne accès en principe au

comportement mécanique généralisé en chargement multi axiale (figure11). Seul le troisième quadrant est pratiquement impossible à analyser expérimentalement.

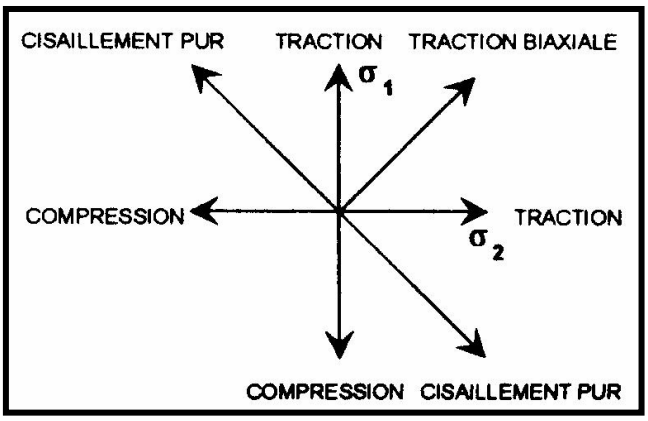


Figure 11: Principaux chemins de chargement (cas ou σ_3=0)

En ce qui concerne les séquences d'essais, elles sont multiples pour chacune des géométries (figure12). Le plus souvent, les tests sont pilotés à vitesse constante et on accède ainsi à la variation de la contrainte en fonction de la déformation $\sigma(\varepsilon)$. Pour l'investigation cinétiques de relaxation, les tests à déformation constante sont préférés, et on obtient les courbes de la contrainte en fonction du temps $\sigma(t)$. Pour estimer la stabilité d'un matériau sous des chargements prolongés, on utilise des essais de fluage à contrainte constante et on enregistre les courbes de la déformation en fonction du temps $\varepsilon(t)$. Enfin, pour accéder aux facteurs d'amortissement ou pour suivre l'endommagement en fatigue, on applique au matériau des sollicitations sinusoïdales [5].

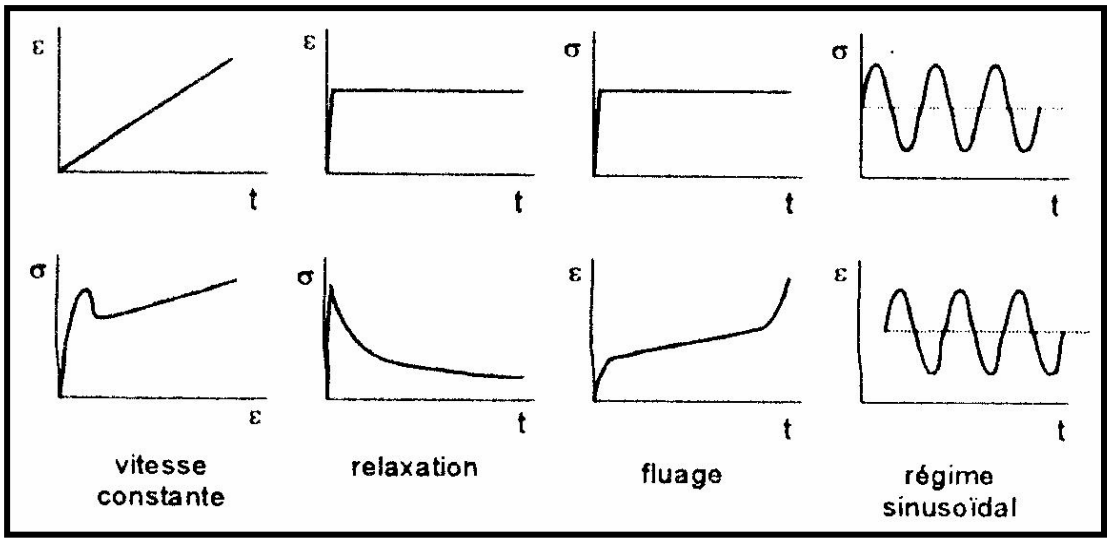


Figure 12: Principaux séquences d'essais mécaniques

IV.2. COMPORTEMENT ELASTIQUE, VISCOELASTIQUE ET PRE PLASTIQUE

Dans les essais mécaniques des polymères à vitesse constante, on vérifie aisément que la contrainte n'est proportionnelle à la déformation que dans un stade initiale très restreint (où l'on détermine le *module élastique*). Même pour des déformations assez faibles, on note une courbe significative, ainsi qu'un phénomène d'hystérésis si la contrainte est relâchée (figure 13).

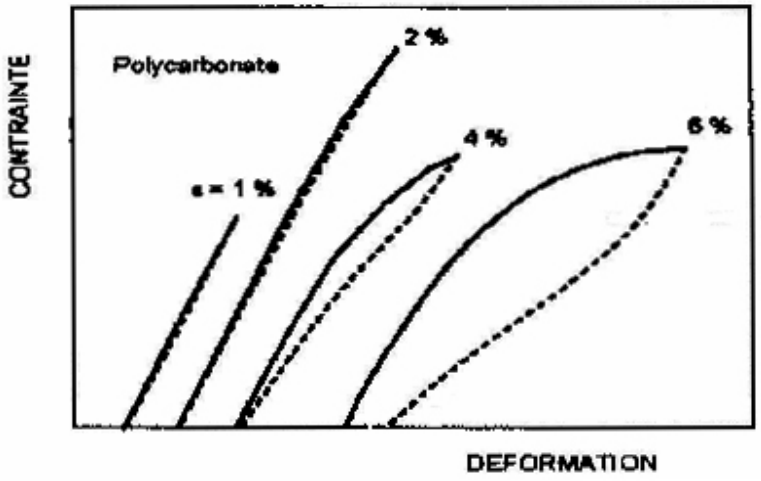


Figure 13: Courbes contrainte- déformation du polycarbonate à la température ambiante [6]

Dans de nombreuses analyses, ces phénomènes ont été abordés à l'aide d'un formalisme de *viscoélasticité*, mettant en jeu des processus de relaxation qui se superposent à une réponse élastique de base. Leur analyse est possible directement à partir des courbes $\sigma(\varepsilon)$, mais une plus grande précision est obtenue à partir d'essais de relaxation à déformation imposée. Comme les processus viscoélastiques s'étendent dans les polymères sur plus de 10 décades de temps, on détermine usuellement la relaxation aux temps très longs à partir d'expériences effectuées à des températures supérieures grâce à une approximation d'équivalence entre la température et le temps (figure 14).

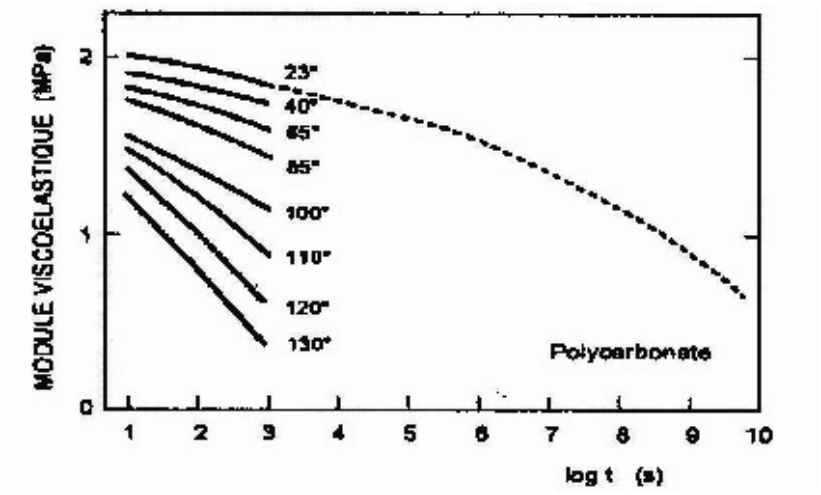


Figure 14: Relaxation viscoélastique du polycarbonate à la température ambiante [7]

De plus en plus, on analyse également le comportement viscoélastique par des essais en régime sinusoïdal à l'aide d'appareillages automatiques d'*analyse mécanique dynamique*. On obtient ainsi directement des courbes donnant le module viscoélastique en fonction de la température (figure 15) ou de la fréquence de sollicitation.

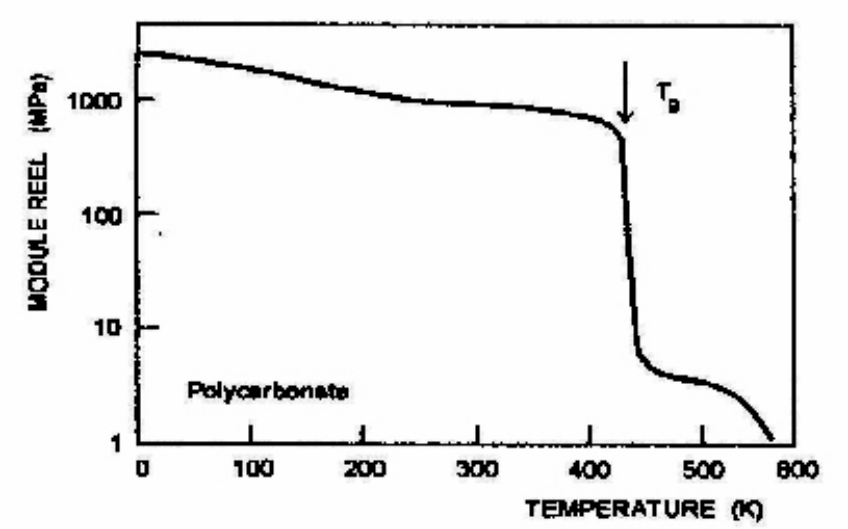


Figure 15: Module viscoélastique réel du polycarbonate à 1 Hz [8].

De nombreuses méthodes théoriques ont été développées pour passer d'un type de sollicitation à un autre. Le plus souvent, les processus viscoélastiques sont au départ, définis en termes des varions du module avec le temps. La réponse viscoélastique de base est celle du modèle de Maxwell $E(t) = \underline{E_0} \exp(-t/\tau)$ où le temps de relaxation caractéristique τ est supposé indépendant du temps et de la déformation (viscoélasticité

dite *linéaire*). Compte tenu de la très longue durée des relaxations dans les polymères, on est amené à considérer une combinaison de processus de type Maxwell :

$$E(t) = \int_0^\infty E_0(\tau)\exp(-\frac{1}{\tau})d\tau$$

Où E_0 (t) représente le spectre de temps de relaxation que de nombreux auteurs ont tenté d'associer à une série de mécanismes macromoléculaires [9,10].

IV.3. COMPORTEMENT MECANIQUE AUX GRANDES DEFORMATIONS

Les courbes typiques de la réponse des polymères aux sollicitations mécaniques aux grandes déformations sont données dans la figure 16.

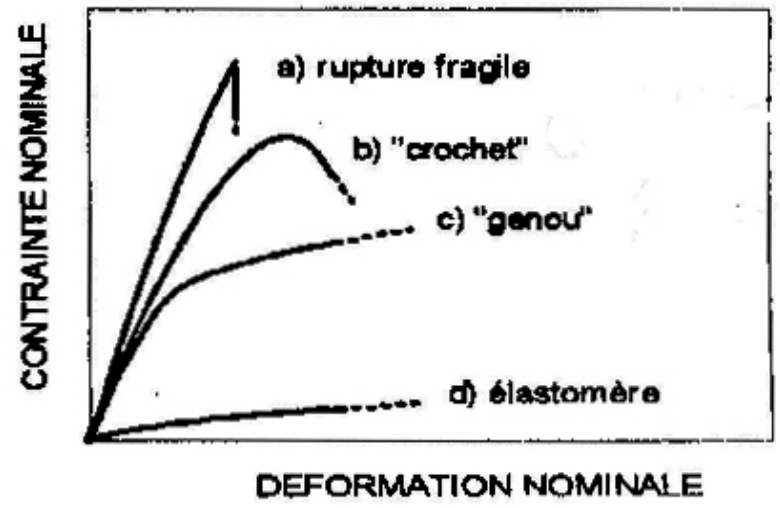


Figure 16: Comportement typique des polymères.

Les courbes de la figure 17, obtenues en traction avec la méthode vidéométrique, montre le comportement plastique aux grandes déformations pour une sélection de polymères amorphes et semi cristallins (PEEK, PA6, PC, PVC, PP, PE, PTFE) à la température ambiante. On constate que le comportement de tous ces polymères est relativement semblable

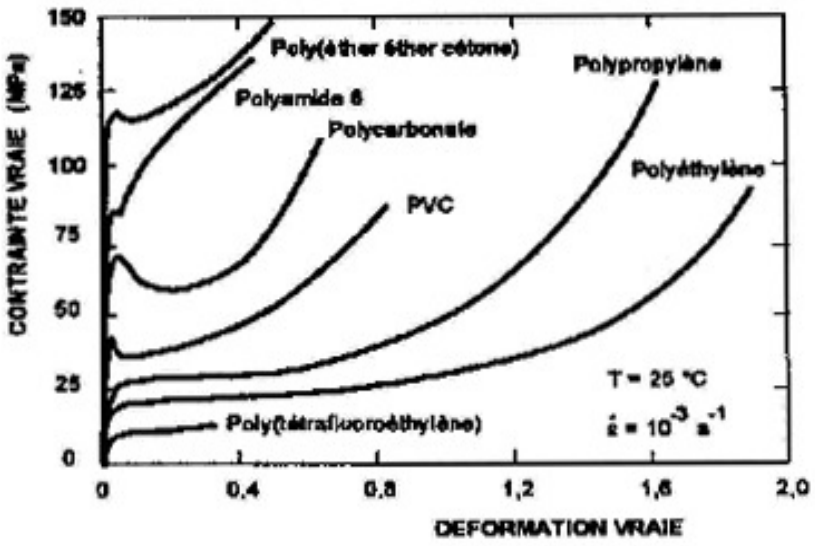


Figure 17 : Courbes contrainte vraie – déformation vrai de divers polymères obtenues à 25° C avec la méthode vidéométrique.

Apres le domaine viscoélastique initial, on observe un comportement transitoire à la limite élastique, et enfin un long stade plastique jusqu'à la rupture. En ce qui concerne la limite élastique, on note qu'elle revêt une forme différente selon les cas, Pour tous les polymères possédant une phase vitreuse (PEEK, PA, PC, PVC), on observe un crochet « crochet de traction », c'est-à-dire un maximum local de la contrainte vraie suivi d'un adoucissement plus ou moins marqué. Au contraire, pour les polymères semi cristallins dont la phase amorphe est caoutchoutique (PE, PP, PTFE), la limite élastique se présente comme un genou arrondi raccordant progressivement les stades viscoélastique et plastique. En fait, c'est bien la loi de plasticité qui caractérise le mieux les solides macromoléculaires. Elle s'étend dans certains cas jusqu'à des déformations voisines de 2, c'est-à-dire un rapport d'allongement supérieur à 7, et présente dans tous les cas une courbure positive manifestant le durcissement progressif du matériau au fur et à mesure que les chaînes polymères s'orientent dans la direction de traction.

La contrainte d'écoulement plastique des polymères est sensible aux conditions de l'essai. Les courbes de la figure 18 montrent par exemple l'influence de la température. Dans le cas du polyéthylène, la limite élastique ainsi que le durcissement diminuent progressivement quand on augmente la température de l'essai. Pour le polycarbonate amorphe, on observe également une diminution de σ quand la température s'approche de T_g.

De plus, l'amplitude du crochet diminue et le durcissement plastique tend vers la courbe caractéristique du comportement hyperèlastique à 150° C. il est intéressant de constater que la loi du comportement d'un verre polymère se transforme progressivement dans la loi de comportement d'un polymère amorphe caoutchoutique au passage de T_g. cette constatation tend à conforter l'idée que le durcissement plastique des polymère vitreux est lié à l'orientation des macromolécules.

En ce qui concerne l'influence de la vitesse de déformation, elle est déterminée à partir d'un ensemble d'essais de traction à différentes vitesses, ou à partir de sauts de vitesse réalises au cours d'un essai donné. Les mêmes allures de courbes ont été obtenues en cisaillement pour des polystyrènes monomoléculaires, en allant des faibles vitesses de cisaillement aux grandes vitesses [9].

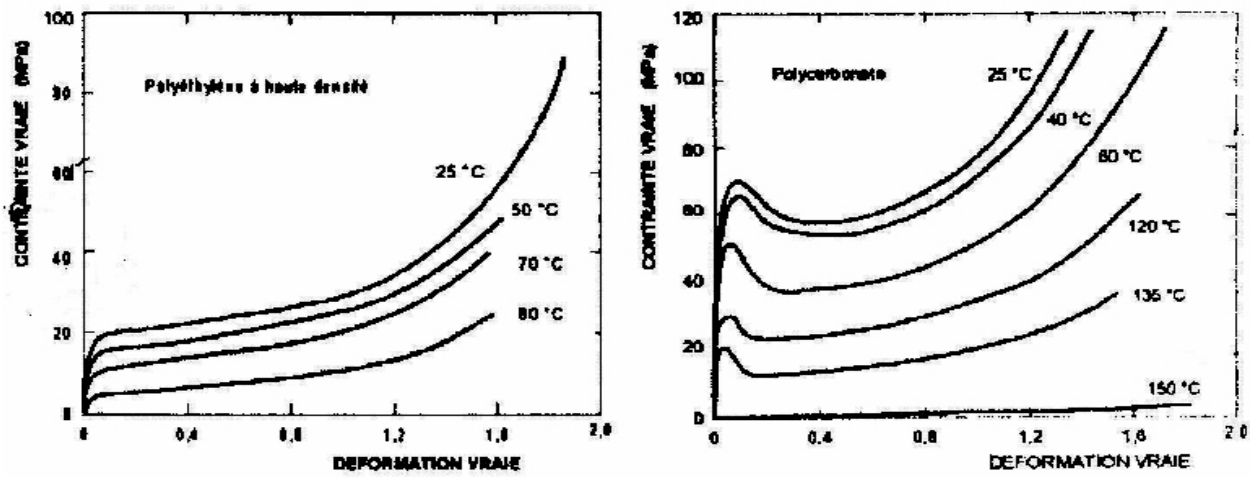


Figure 18: Influence de température sur le comportement plastique du polyéthylène et du polycarbonate ($\dot{\varepsilon} = 10^{-4}\ s^{-1}$).

V. MORPHOLOGIE ET THERMODYNAMIQUE DE LA CRISTALLISATION DES POLYMERES

V.1. NOTION DE CRISTALLINITE

De nombreux polymères peuvent cristalliser. Pour constituer des cristaux, les chaînes macromoléculaires doivent à priori présenter une rigoureuse régularité dans leur structure chimique, puis dans leur structure conformationnelle. Ceci implique en particulier une configuration régulière (isotactique ou syndiotactique) et une conformation globale régulière (zig zag planaire ou hélice).

Comme tout cristal, un cristal polymère est décrit par son réseau et son motif. Le réseau caractérise la périodicité dans les trois directions de l'espace. Pour l'obtenir, on choisit un détail situé en un point particulier de la structure considérée, puis on cherche tous les points ou l'environnement matériel est identique. Ces points géométriques, régulièrement disposés, constituent les nœuds du réseau. On appelle maille élémentaire d'un réseau tout polyèdre ayant aux sommets des nœuds du réseau, et tel que l'empilement de polyèdres identiques puisse remplir tout l'espace sans lacunes, ni recouvrement. On choisit la plupart du temps comme mailles élémentaires des parallélépipèdes construit sur trois vecteurs **a, b et c** non coplanaires du réseau. Le motif cristallographique peut être défini comme la quantité minimale de matière qu'il faut introduire dans la maille, pour que la répétition de cette maille et de son contenu matériel par les translations associées au réseau permettre de reconstituer l'ensemble du cristal. Les motifs des cristaux macromoléculaires sont constitués de fragments de macromolécules. Autrement dit, les mailles de ces cristaux sont des mailles submoléculaires [11, 12].

La cristallinité d'un polymère peut être appréhendée par diffraction de rayon X. Elle se traduit par des pics situés à des angles bien déterminés sur les enregistrements diffractométrique, qui donnent l'intensité recueillie par un compteur en fonction de l'angle d'incidence θ. Au contraire, un matériau amorphe donne lieu à une bosse très étalée, appelée "halo amorphe".

Les polymères ne sont jamais totalement cristallins. C'est pourquoi on les désigne sous le nom de polymères semi-cristallins. Le concept de taux de cristallinité permet de quantifier la proportion de phase cristalline dans un échantillon donné. Il est défini, en masse (x_c) et en volume (α_c), par les relations suivantes:

$$x_c = \frac{M_c}{M} \quad \text{et} \quad \alpha_c = \frac{V_c}{V}$$

où M_c et V_c sont la masse et le volume de la phase cristalline, et M et V la masse et le volume de tout l'échantillon [11].

Les méthodes les plus courantes de mesure du taux de cristallinité sont:

- la diffraction des rayons X : évaluation de l'importance relative des raies cristallines et du halo amorphe;
- les mesures de masse volumique : écriture de lois de mélange;
- la calorimétrie (DSC: differential scatterining calorimetry): $x_c = \Delta H/\Delta H_c$, avec ΔH enthalpie de fusion par gramme d'échantillon et ΔH_c enthalpie de fusion par gramme d'échantillon totalement cristallin.

V.2. MORPHOLOGIE DE BASE DANS LES POLYMERES SEMI-CRISTALLINS

Dans les polymères semi-cristallins synthétiques, les morphologies de base rencontrées dans des cristallisations statiques sont la lamelle cristalline, dont l'épaisseur est de l'ordre de 10 nm, et la sphérolite, à l'échelle du micromètre.

L'existence de lamelles a été mise en évidence d'abord grâce à la préparation de monocristaux à partir de solutions très diluées, puis dans les polymères cristallisés à partir de l'état fondu. Toutefois, à l'état massif, la situation est plus complexe du fait de la coexistence de la phase cristalline et de la phase amorphe. On admet qu'un polymère semi-cristallin est une alternance de lamelles cristallines (épaisseur l_c) et de zones amorphes (épaisseur l_a). La périodicité de cet édifice est la longue période : $L = l_c + l_a$ et le taux de cristallinité en volume vaut $\alpha_c = l_c / L$

Une sphérolite est un arrangement polycristallin, constitué de cristallites radiales séparées par la phase amorphe, qui croissent à partir d'un centre pour occuper tout l'espace offert. Localement, l'arrangement des lamelles cristallines et des zones interlamellaires amorphes et du type décrit ci-dessus. A trois dimensions, une sphérolite à la symétrie sphérique, et à deux dimensions la symétrie cylindrique pour occuper l'espace offert, les cristallites radiales sont amenées à avoir des branchements. L'aspect sphérique ou cylindrique se maintient jusqu'à la rencontre avec d'autres sphérolites. Lorsque la cristallisation est terminée, les sphérolites ont un contour d'aspect polygonal. La direction radiale de croissance correspond toujours à une direction cristallographique particulière (axe **b** de la maille dans le cas du polyéthylène) [13,14].

Les sphérolites de polymère présentent des propriétés optiques particulières, par exemple une extinction en forme de croix de Malte, lors de l'observation par microscopie optique entre polariseurs croisés.

V.3. MORPHOLOGIES CRISTALLINES OBTENUES DANS LES PROCEDES DE MISE EN FORME

Ainsi que nous l'avons indiqué, la morphologie de base résultant de cristallisations statiques à partir de l'état fondu est la sphérolite. De façon générale, elle sera obtenue lors de cristallisations dans un procédé chaque fois que l'on se rapproche des conditions de cristallisation statique, c'est-à-dire lorsque les sollicitations mécaniques (écoulement de matière) ou thermique (vitesses de refroidissement, gradient thermique) sont faibles. C'est le cas par exemple du cœur de pièces assez épaisses réalisées par extrusion ou injection. En revanche, les morphologies cristallines seront profondément modifiées lorsque existent des gradients thermiques importants ou lorsque des étirages sont exercés avant ou pendant la cristallisation. Dans cette partie nous allons décrire l'influence des conditions de mise en forme sur les morphologies cristallines [15].

V.3.1. Influence d'un écoulement

Les polymères thermoplastiques sont constitues de macromolécules flexibles, aisément déformables dans un écoulement. A l'état de pelote statistique, à l'état fondu au repos, ces macromolécules tendent à s'orienter dans le sens de l'écoulement. Cette orientation a les effets suivants sur les phénomènes de cristallisation:

- augmenter le nombre de germes, ce qui entraîne une diminution de la taille des arrangements cristallins;
- disposer les germes en lignes parallèles à la direction de l'écoulement;
- entraîner une croissance anisotrope des cristaux lamellaires. Comme les segments macromoléculaires se déposent sur la surface de croissance des cristaux lamellaires perpendiculairement à la direction de croissance, l'élongation des macromolécules à l'état fondu privilégie la croissance de ces cristaux dans la direction perpendiculaire à l'écoulement.

Comte tenu de ces effets, on peut s'attendre à observer les morphologies suivantes, pour des écoulements d'intensité croissante (Figure 19):

- sphérolites (Figure 19a);
- sphérolites aplatis en ellipsoïdes (Figure 19b);
- « disques » ayant une section axiale en forme de gerbes (Figure 19c);
- « cylindrites » ou modèle de Keller [16].

Deux modèles ont été proposés, en fonction de la contrainte appliquée. Aux contraintes moyennes (Figure 19d), la morphologie peut être considérée comme un empilement de fines tranches sphérolitiques, chaque tranche étant formée de cristallites radiales et torsadées. A forte contrainte, il n'y a plus torsade des lamelles (Figure 19e).

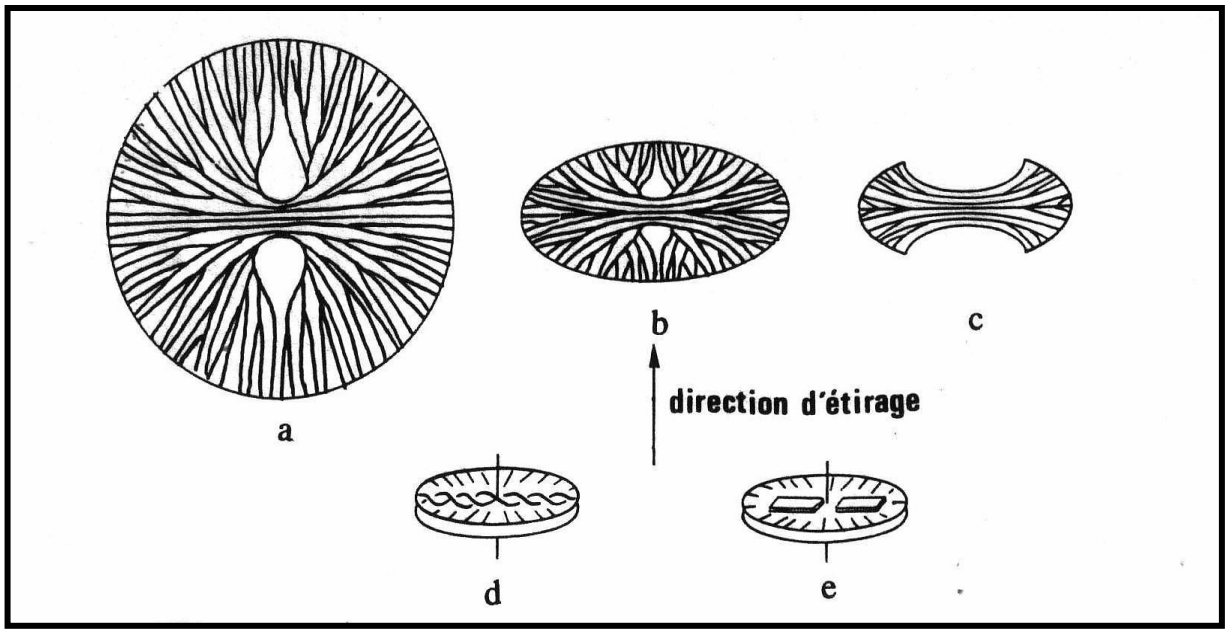


Figure 19: Evolution des morphologies cristallines en fonction de l'intensité de l'écoulement. La direction de l'écoulement est verticale a) Sphérolite b) Sphérolite aplati en ellipsoïde c) Disque en forme de gerbe d) et e) Cylindrites

A titre d'exemple, signalons que des sphérolites aplatis (Figure 19b) sont obtenus dans des films de polypropylène extrudés, étirés sur une courte distance dans l'air et refroidis sur un rouleau thermorégulé. Les gerbes (Figure 19c) et les cylindrites (Figure 19d et e) correspondent aux morphologies classiquement observées dans des gaines soufflées. Enfin, des études d'orientation menées par diffraction des rayons X ont montré que le filage du polyéthylène à des vitesses allant jusqu'à environ 600 m/mn conduit à des morphologies de type cylindrites (Figure 19d et e) [16].

On peut se poser la question de l'existence d'une morphologie fibrillaire, qui « matérialiserait » l'axe des cylindrites. Cette existence est désormais admise et les cylindrites apparaissent comme une combinaison de morphologies lamellaire et fibrillaire. Ceci permet de faire la liaison avec la morphologie en « shish-kebab » qui est analogue, mais avait été initialement obtenue par cristallisation en écoulement à partir de solutions. Cette morphologie consiste également en une morphologie fibrillaire centrale et en excroissances de nature lamellaire (Figure 20) [17].

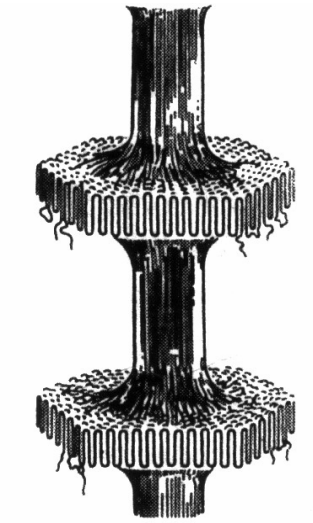


Figure 20: Morphologie en shish-kebab obtenue à partir de solutions

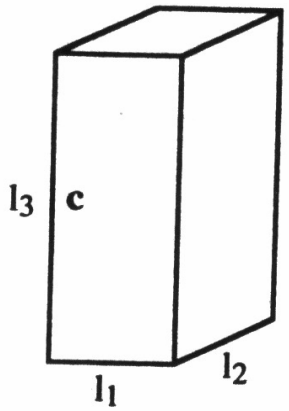


Figure 21: Forme d'une cristallite dans une fibre obtenue par filage à haute vitesse

Nous avons vu ci-dessus que les modèles du type cylindrites peuvent rendre compte des morphologies observées dans des fibres de polyéthylène jusqu'à des vitesses d'appel de l'ordre de 600 m/mn. Dans les procédés industriels de filage de polymères tels que le PET ou le polyamide 6-6, les vitesses d'appel sont bien supérieures, et la morphologie cristalline de base dans les fibres est une cristallite de forme parallélépipédique (Figure 21). Citons à titre d'exemple les dimensions de ces cristallites mesurées dans une fibre de polyamide 6-6 : l_1= 3nm, l_2= 6nm, l_3= 7nm. La dimension l_3 selon la direction d'étirage augmente avec la vitesse d'appel.

V.3.2. Influence de la surface des outillages

La parois des outillages (moule d'injection, rouleau thermostaté, conformateur, plateau de presse,…) joue souvent un rôle important sur les phénomènes de germination. En effet, si un grand nombre de germes est créé en surface, leur proximité ne permet qu'une croissance unidirectionnelle, perpendiculairement à la surface. Fitchmun et Newman [18] ont montré que cet effet géométrique pouvait à lui seul expliquer les phénomènes de transcristallinité, c'est-à-dire la croissance préférentielle, en surface, des entités cristallines perpendiculairement à la surface de l'outillage (Figure 22) [19].

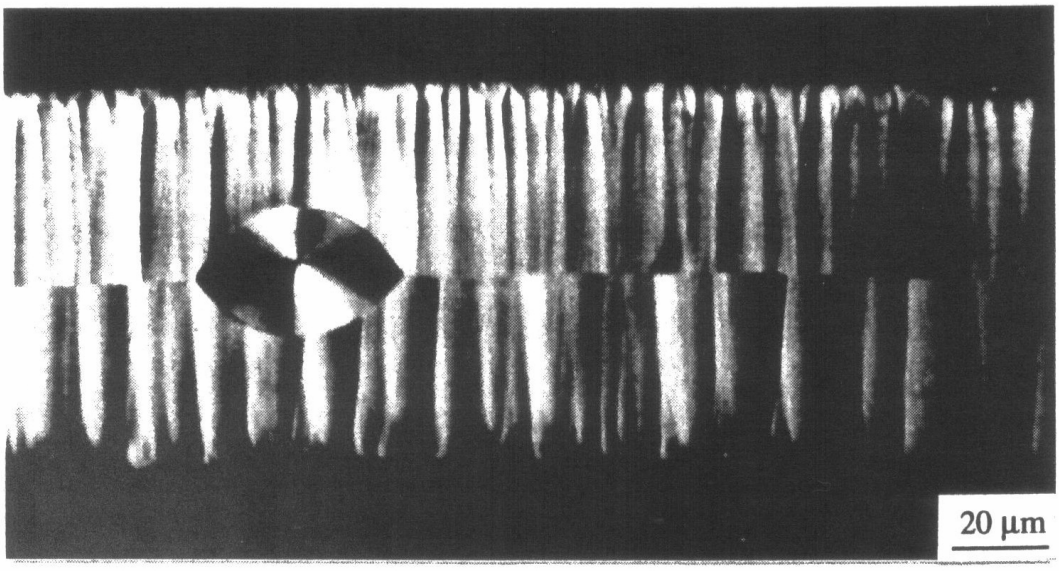


Figure 22: Zones transcristallines formées aux surfaces supérieure et inférieure d'un film de polyamide. Ces zones envahi l'ensemble de l'échantillons, en empêchant la croissance sphérolitique

V.3.3. Influence d'un gradient thermique

Dans un gradient thermique, les cristaux en croissance rencontrent des zones de températures différentes et par conséquent leur vitesse de croissance va varier avec la température. Cette variation de la vitesse de croissance modifie la forme des sphérolites qui tend à devenir parabolique (Figure 23)[19]. Ce phénomène a été décrit et interprété par Lovinger et Gryte [20]. Leur modèle montre que les cristaux croissant dans la direction des températures croissantes s'incurvent peu à peu pour devenir parallèles au gradient thermique. Dans les zones transcristallines, cet effet de croissance parallèlement au gradient thermique peut s'ajouter à l'effet de germination du à la parois de l'outillage.

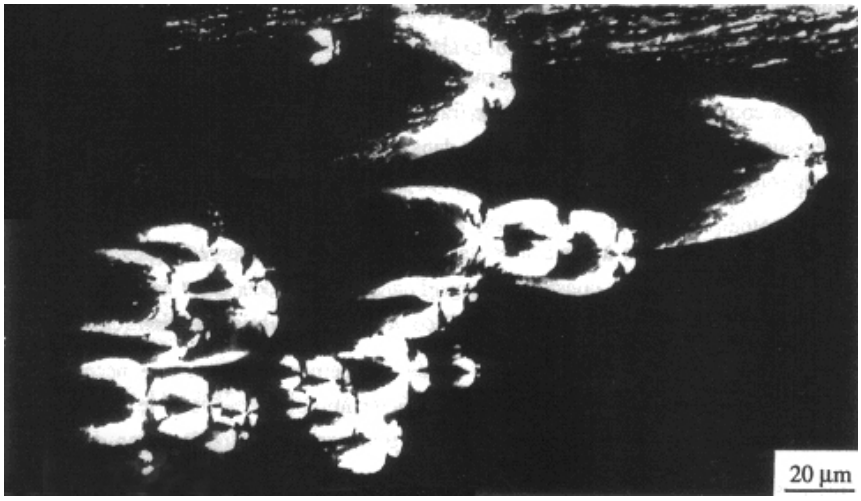


Figure 23: Croissance parabolique de sphérolites dans un gradient thermique

V.3.4. Un exemple: le moulage par injection

La plupart du temps, les conditions mécaniques (écoulement), thermiques (vitesse de refroidissement, gradient thermique) et géométriques (parois des outillages) de la mise en forme sont couplées, ce qui rend délicate l'interprétation des morphologies obtenues dans les procédés. De plus, ces conditions sont susceptibles de varier localement. Dans ce cas, les conditions de cristallisation sont également variables, si bien que les microstructures observées peuvent être hétérogènes. Le moulage par injection fournit un exemple de ce genre de situation.

Dans le procédé de moulage par injection, le polymère liquide est injecté à grande vitesse dans un moule fermé froid (phase de remplissage). Lorsque le moule est rempli, l'application d'une pression élevée permet de continuer à injecter du polymère fondu et de compenser la variation de volume spécifique due à la solidification et au refroidissement (phase de compactage). L'effet de cette pression cesse lorsque l'entrée du moule est solidifiée. La pièce continue alors à se refroidir dans le moule puis, après éjection, à l'extérieur du moule.

De part la nature même du procédé, la morphologie des pièces est hétérogène est composée de plusieurs couches. Le nombre de couches entre la surface et le cœur des pièces varie de deux à cinq, suivant les auteurs et les matériaux étudiés[21]. Lorsqu'elles sont nombreuses, ces couches sont en général regroupées en deux ou trois zones : une zone médiane, ou cœur, et une zone de surface, ou peau, éventuellement séparées par une zone intermédiaire [21]:

- la zone de cœur possède en général une morphologie sphérolitique;

- dans la zone intermédiaire, la morphologie des entités cristallines est très sensible à la nature du polymère et aux conditions d'injection;
- dans la zone de peau, la couche en contact avec la paroi ne présente pas, en général, de morphologie discernable à l'échelle du microscope optique, mais présente une biréfringence importante, indiquant une orientation des chaînes macromoléculaires dans la direction de l'écoulement.

Indépendamment du regroupement des couches en zones, un certain nombre de morphologies typiques ont été décrites:

- les empilements de lamelles à texture monocristalline, observés dans la zone de peau, résultant des effets combinés des phénomènes de transcristallinité, d'un gradient thermique important, et de l'écoulement;
- les sphérolites à contour parabolique sont dus à la croissance dans un gradient thermique;
- le passage de sphérolites à des sphérolites aplatis, puis à des morphologies en gerbes et à des empilements de lamelles, constaté lorsque l'on se déplace du cœur vers la périphérie de la pièce, traduit manifestement les effets de l'écoulement sur la cristallisation.

V.4. CINETIQUE DE LA CRISTALLISATION DES POLYMERES

La cinétique globale de cristallisation d'un polymère fait intervenir une phase de germination, un phénomène de croissance et une géométrie de croissance due à l'arrangement de cristaux [11,22].

V.4.1 Théories de la germination

Une germination est dite homogène, lorsque les germes sont directement formés du polymère à partir du liquide surfondu. Ce type de germination ne nécessite pas la présence d'un substrat. A l'opposé, dans une germination hétérogène, les sphérolites ou les monocristaux se forment sur des germes préexistants dans le milieu (impuretés, résidus de catalyseurs...).

V.4.1.1 Théorie de la germination homogène

Le germe est généralement représenté par un parallélépipède à base carrée défini par sa longueur (l) et la largeur de sa base (a). A ces germes sont associés deux types d'énergie de surface : L'énergie de surface latérale (σ) et l'énergie de surface d'extrémité (σ_e). L'enthalpie libre d'activation de ce germe s'écrit :

$$\Delta G = 32\, \sigma^2\, \sigma_e / (\Delta g)^2$$

avec : $\Delta g = \Delta H\, \Delta T / T_{F0}$

où : T_{F0} : température de fusion à l'équilibre thermodynamique,

ΔH : enthalpie de fusion par unité de volume,

$\Delta T = T_{F0} - T$

V.4.1.2 Théorie de la germination hétérogène

La germination hétérogène est le type de germination le plus souvent rencontré dans les polymères. Le traitement de la germination hétérogène, observée expérimentalement, nécessitent d'abord de définir la nature du substrat. Deux types de substrats sont envisagés : substrat plan et substrat avec marche (figure 24).

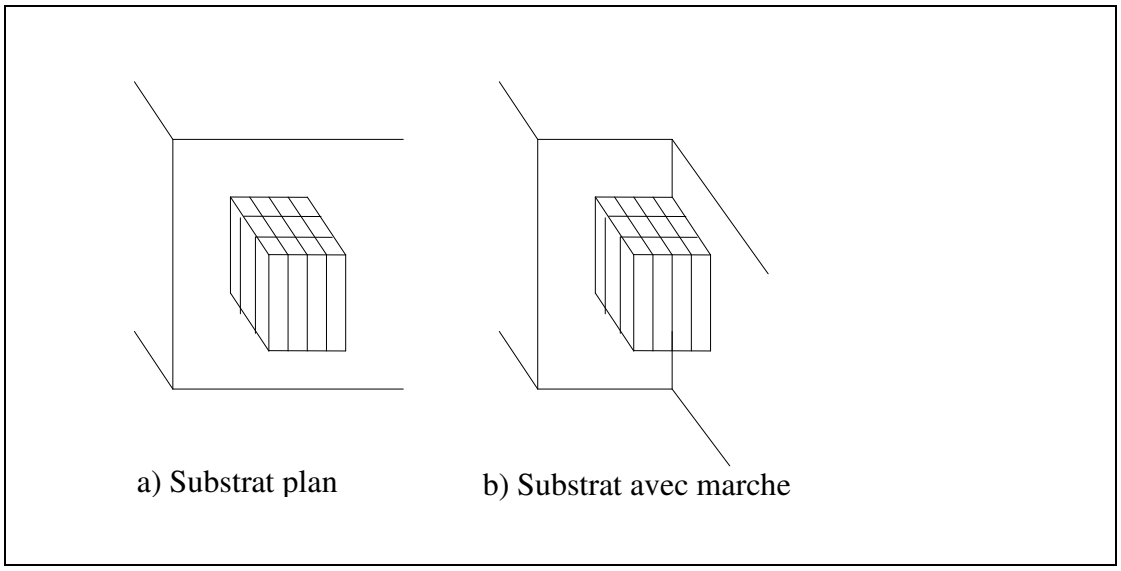


Figure 24 : Géométrie sur substrat et énergie de surface.

La théorie donne l'évolution de l'enthalpie libre d'activation G* des germes hétérogènes par unité de volume en fonction de $\Delta\sigma$:

$\Delta\sigma = \sigma + \Delta\sigma_{gs} - \Delta\sigma_{ms}$

avec : σ : énergie de surface latérale,

σ_{gs} : énergie de surface entre le germe et le substrat,

σ_{ms} : énergie de surface entre le liquide et le substrat.

Dans le cas d'un substrat plan pour une couche monomoléculaire d'épaisseur b_0 :

$\Delta G^* = (4b_0\, \sigma\sigma_e) / (\Delta g - (\Delta\sigma/b_0))$

où b_0 représente la largeur de la base du parallélépipède.

Dans celui d'un substrat avec marche : $\Delta G^* = (8(\Delta\sigma)^2\sigma_e) / (\Delta g)^2$

V.4.2. La croissance

Pour que la taille des sphérolites soit importante, il faut que le polymère soit amené pendant un certain temps à une température élevée T*, généralement supérieure à la température de fusion à l'équilibre thermodynamique T_{F0}. Ce maintien permet d'éliminer les sites de nucléation et par conséquent permet une croissance maximale[11, 22].

V.4.3. Cinétique de cristallisation isotherme

La cristallisation des polymères implique deux étapes : la formation des germes et leur croissance. Lorsqu'un polymère est refroidi en diminuant sa température à une température inférieure à sa température de fusion T_F, des germes apparaissent dans la masse. Ces germes peuvent apparaître d'une façon instantanée au début de la cristallisation (germination sporadique ou homogène) ou ils peuvent préexister dans le milieu (germination instantanée ou hétérogène). La croissance des germes peut ainsi se faire en une, deux ou trois dimensions donnant des bâtonnets, des disques ou des sphères. Pour décrire qualitativement le développement de la cristallinité dans les polymères, une première approche a été proposée par Avrami [23]:

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-kt^n)$$

où $\alpha(t)$ est la fraction transformée au temps t, k est la constante cinétique à température constante, qui dépend de la germination et de la vitesse de croissance, n est un entier variant de 1 à 4 dépendant de la germination (homogène ou hétérogène) et de la géométrie de croissance (mono, bi ou tridimensionnelle) (Tableau 1).

Germination sporadique dans le temps : Les germes sont activés tout au long de la cristallisation. C'est le cas de la germination homogène, mais aussi de certains cas de germination hétérogène (les germes apparaissent petit à petit).

Germination initiale ou instantanée : les germes sont activés dès le début de la cristallisation. C'est souvent ce qui se passe dans la germination hétérogène.

Géométrie de croissance	Germination instantanée	Germination sporadique
Bâtonnets	1	2
Disques	2	3
Sphères	3	4

Tableau 1 : Valeurs du coefficient d'Avrami [23].

V.4.4. Cinétique de cristallisation anisotherme

En pratique, la cristallisation se fait souvent sous des conditions anisothermes. Ozawa [24] a décrit la cinétique de cristallisation lors d'un refroidissement à vitesse constante ν. Ce modèle est une généralisation de la théorie d'Avrami. La fraction volumique transformée α est exprimée en fonction de la température T et de la vitesse de refroidissement ν:

$$\alpha (T, \nu) = 1 - \exp (- X(t)/ \nu^n)$$

où n est le coefficient d'Avrami, et X (t) une fonction qui dépend de la géométrie des entités et de l'évolution avec la température des paramètres quantifiant la germination et la croissance.

V.4.5. Degré de cristallinité

La quantité de la partie cristalline peut être mesurée par dilatométrie, calorimétrie différentielle (DSC), analyse enthalpique différentielle (ATD), par diffraction X ou par mesure de densité. Cette quantité est connue sous le nom de degré de cristallinité.

Par exemple par mesure de densité, le degré de cristallinité est :

$$\chi = [(\rho-\rho_a) / (\rho_c-\rho_a)] (\rho_c/\rho)$$

où χ est le taux de cristallinité massique, ρ_a et ρ_c sont respectivement les masses volumiques de l'échantillon totalement amorphe et totalement cristallin. ρ est la masse volumique mesurée.

La fraction transformée à un instant t est : $\alpha(t) = [(\rho(t)-\rho_a) / (\rho_c-\rho_a)]$.

PARTIE EXPERIMENTALE

Introduction :

Il est admis sans discussion que les propriétés d'un objet en matière plastique dépendent de la nature chimique des molécules qui le constituent, de leurs masses moléculaires et de la fonction de distribution de ces masses. Il est tout aussi facilement admis que ces mêmes propriétés dépendent des additifs ajoutés à la résine de base : lubrifiants, plastifiants, stabilisants, ignifugeants, colorants, charges renforçantes, etc….Par contre il ne paraît pas évident que les conditions de mise en œuvre puissent avoir une influence déterminante sur ces propriétés. Et pourtant tout transformateur sait qu'un récipient réalisé par rotomoulage, n'a pas les mêmes propriétés que celui fabriqués par extrusion soufflage ou par injection, même si dans les trois cas on se servait de la même matière. Il connaît également l'importance pour une technique de transformation donnée, des réglages des températures, pressions, durées de chaque phase du cycle de mise en œuvre sur la qualité de l'objet final.

Le but de ce présent travail est d'étudier l'influence des différents paramètres de la mise en œuvre sur la cristallisation et les propriétés physiques des polymères étudiées.

Les polymères choisis pour cette étude sont des polyoléfines : le Polyéthylène Haute Densité (PEHD) et le Polypropylène. La peroxydation, l'extrusion et l'injection des polymères étudiées ont servi d'étapes de préparation des échantillons pour l'étude des propriétés physiques et les morphologies des polymères.

I. MATERIAUX UTILISES

I.1. LE POLYETHYLENE

Les polyéthylènes sont des polymères (macromolécules) qui font partie de la famille des polyoléfines. Ils sont issus de la polymérisation de l'éthylène gazeux :

$$n\ H_2C{=}CH_2 \quad \longrightarrow \quad -[-CH_2-CH_2-]_n-$$

Les polyéthylènes (PE) font partie des thermoplastiques. Ils ont des propriétés qui leur confèrent une malléabilité à chaud et une thermoplasticité réversible.

Ils sont de natures différentes selon les modes de polymérisation :

- à partir d'une méthode à haute pression, on obtient un polymère très ramifié appelé le polyéthylène basse-densité PEBD (tableau 2).
- à l'inverse on utilise un procédé à basse pression pour obtenir le polyéthylène haute densité PEHD (tableau 2) linéaire donc plus compact que le précédent.

Il existe par ailleurs un autre type de PE, le PEMD (moyenne densité), mais c'est en réalité un intermédiaire entre les 2 formes et n'a pas de caractéristiques particulières ou intéressantes qui méritent d'être développées.

	PEbd	**PEhd**
Structure	ramifiée	linéaire
Aperçu		
Masse volumique	0.915-0.935	0.945-0.960
Taux de cristallinité	55%-70%	65%-80%
Température max. de service	70°C	80°C
Température de fusion	110-120°C	128-135°C
Transition vitreuse	env. -110°C	env. -110°C
Indice de réfraction	1.51	1.54
Permittivité à 1MHz	2.2-2.35	2.3-2.4
Résistivité (Ω.cm)	10^{15}-10^{18}	10^{15}-10^{18}

Tableau 2: Propriétés physiques du PEHD et le PEBD

Le PEBD et le PEHD sont de plus en plus remplacés par le polyéthylène réticulé (PER) dans les câbles électriques. Cette préférence pour le PER est du à ses meilleures performances mécaniques et thermiques et à ces bonnes propriétés électriques [25, 26, 27].

I.2. LE POLYPROPYLENE

Le polypropylène se trouve sous trois formes, selon la répartition des groupements méthyles (CH_3) et des atomes d'hydrogène par rapport à l'axe de la chaîne carbonée. Un PP est dit atactique s'il n'a pas de tacticité, c'est à dire pas d'ordre stérique, les monomères étant disposés statistiquement dans l'espace les uns par rapport aux autres. Un PP est dit isotactique si les radicaux méthyles sont situés du même coté du plan. Un PP est dit syndiotactique si les radicaux méthyles sont répartis alternativement de part et d'autre du plan du squelette. Seules les chaînes isotactiques et syndiotactiques ont la possibilité de s'ordonner les unes par rapport aux autres pour former un cristal.

I.3. LE PEROXYDE

Les peroxydes sont des composés chimiques, organiques ou inorganiques, qui se caractérisent par leurs propriétés oxydantes et comburantes, ainsi que par une grande instabilité.

Les propriétés des peroxydes sont essentiellement dues à la présence de deux atomes d'oxygène voisins liés entre eux (-O-O-), qui constituent le groupement « peroxy ». Il est en effet propre à former des radicaux libres pour initier des réactions chimiques contrôlées, mais également très instable et propre à une décomposition rapide et explosive.

Les peroxydes sont mélangés aux polymères pour modifier leurs masses moléculaires moyennes, soit par coupure de chaînes soit par réticulation.

Le Peroxyde utilisé dans cette présente étude est le tertio-butyl cumyl TBCP, sa température de fusion est de 6°C. A 25°C, il se présente sous la forme d'un liquide jaune. Cette molécule de peroxyde se décompose et peut former trois différents radicaux (figure 25):

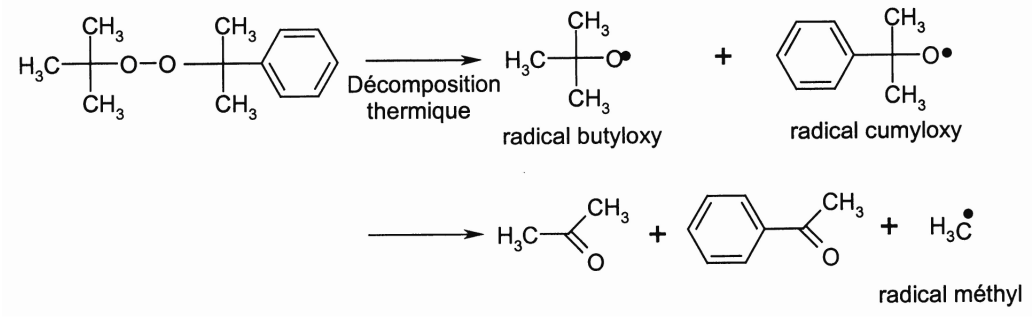


Figure 25 : Mécanisme de décomposition du Tertio-Butyl Cumyl Peroxyde

II. PREPARATION DES ECHANTILLONS PEROXYDES

La peroxydation des polymères est obtenue par l'ajout de 1,033 g (0,1%) du peroxyde Tertio Butyl Cumyl (TBCP) à chaque 1Kg de PEHD et 1,064g du TBCP (0,1%) à chaque 1Kg du PP.

Le peroxyde est mélangé aux polymères, à température ambiante, pendant 15 minutes. A cette température le peroxyde n'est pas encore actif.

II.1. L'EXTRUSION ET LA GRANULATION

L'extrusion est de loin le procédé le plus important dans la transformation des plastiques, la plupart des polymères passent au moins une fois dans une extrudeuse, ne serait-ce que pour être granulés. Une extrudeuse monovis est constituée d'une vis sans fin en rotation à l'intérieur d'un fourreau chauffé (Figure 26). Ce système, issu de l'industrie alimentaire et de l'industrie du caoutchouc, assure les trois fonctions suivantes :

- une fonction de convoyage : le polymère descendant de la trémie sous forme de poudre ou de granulés est compacté et convoyé : c'est le principe de la vis d'Archimède ;
- une fonction de plastification : le passage de l'état solide à l'état liquide est réalisé progressivement grâce à la fois à la chaleur fournie par conduction et à la dissipation d'énergie de cisaillement ;
- une fonction de pompage: le diamètre de la vis augmente entre la zone d'alimentation et la zone terminale de l'extrudeuse, ce qui aboutit à mettre le polymère liquide en pression pour obtenir un débit régulier dans la filière [21].

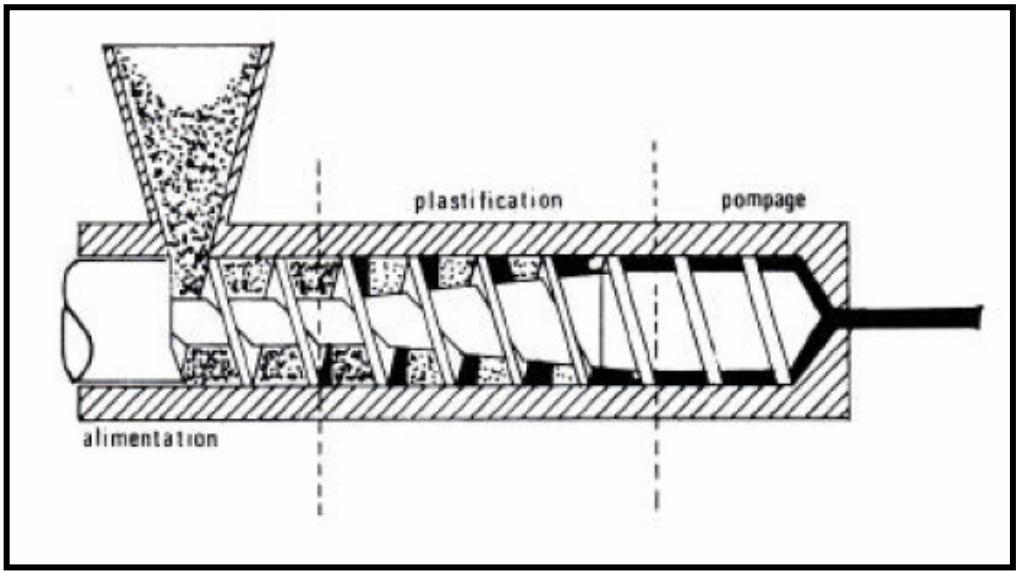


Figure 26: Schéma de principe d'une extrudeuse monovis

Dans notre cas, la matière (mélange du polymère et du peroxyde) est amené, préalablement mélangé, sous forme de granulés. La première partie de la vis, après la trémie d'alimentation, opère la fusion et la

chaleur est fournie par le fourreau chauffé de l'extérieur et par le travail mécanique de la vis contre les granulés. La matière complètement fondu est pompée vers une filière dont la forme est en relation avec la forme finale du futur produit solide (dans notre cas c'est un jonc).

La granulation du jonc obtenu par extrusion a pour but de préparer les polymères peroxydés à l'injection des éprouvettes de traction.

L'extrusion des polymères, préalablement mélangés au peroxyde, à 190°C avait pour but d'homogénéiser le mélange polymer-peroxydé ainsi que l'activation de ce dernier. Théoriquement, le peroxyde sert à réticulé le PEHD et à couper les chaînes du PP [21,27]. L'utilisation du peroxyde avait pour but d'avoir des échantillons (peroxydés) de masses moléculaires différentes des échantillons de départ (polymères sans peroxyde).

L'extrudeuse monovis utilisée (Figure 27) avec une température de four de 190°C et une vitesse de 45 tour/min, les files du polymère se coupe en granulé.

Figure 27: Extrudeuse Monovis VM30, LRMP

Comme on la mentionné précédemment le peroxyde doit servir (théoriquement) à la coupure des chaînes du PP et la réticulation des chaînes du PEHD. Mais l'observation de l'extrudât du PEHD peroxydé (moins visqueux que le PEHD sans peroxyde), en sortie de filière, nous a amené à penser que le PEHD lui aussi a subit des coupures de chaînes. Cette réflexion sera discutée à la fin de cette partie expérimentale (essais rhéométriques).

II.2. L'INJECTION

Le procédé d'injection permet de fabriquer des pièces de géométrie complexe en une seule opération. Les différentes phases du cycle d'injection se déroulent de la manière suivante (Figure 28):

- Le polymère est fondu dans un dispositif vis-fourreau semblable à celui de l'extrudeuse monovis, mais dans lequel la vis possède une possibilité de mouvement supplémentaire.
- Dans un premier temps, la buse à l'extrémité du fourreau étant obturée, la vis tourne en reculant et le polymère fondu s'accumule en tête de vis.
- Une fois que la quantité de polymère nécessaire à la fabrication de la pièce a été fondue, la buse s'ouvre et la vis se transforme en piston qui injecte à grande vitesse le polymère chaud dans un moule fermé et froid : c'est la phase de remplissage.
- Le refroidissement du polymère est lent du fait de sa faible conductivité thermique. Il est donc possible de compenser en partie la variation de volume spécifique du polymère en continuant à injecter du polymère liquide sous forte pression : c'est la phase de compactage.
- Une fois que le canal reliant la buse de la presse à injecter au moule est solidifié, il n'y a plus de compactage possible. La pièce continue à se refroidir dans le moule puis, après éjection, à l'extérieur du moule [21].

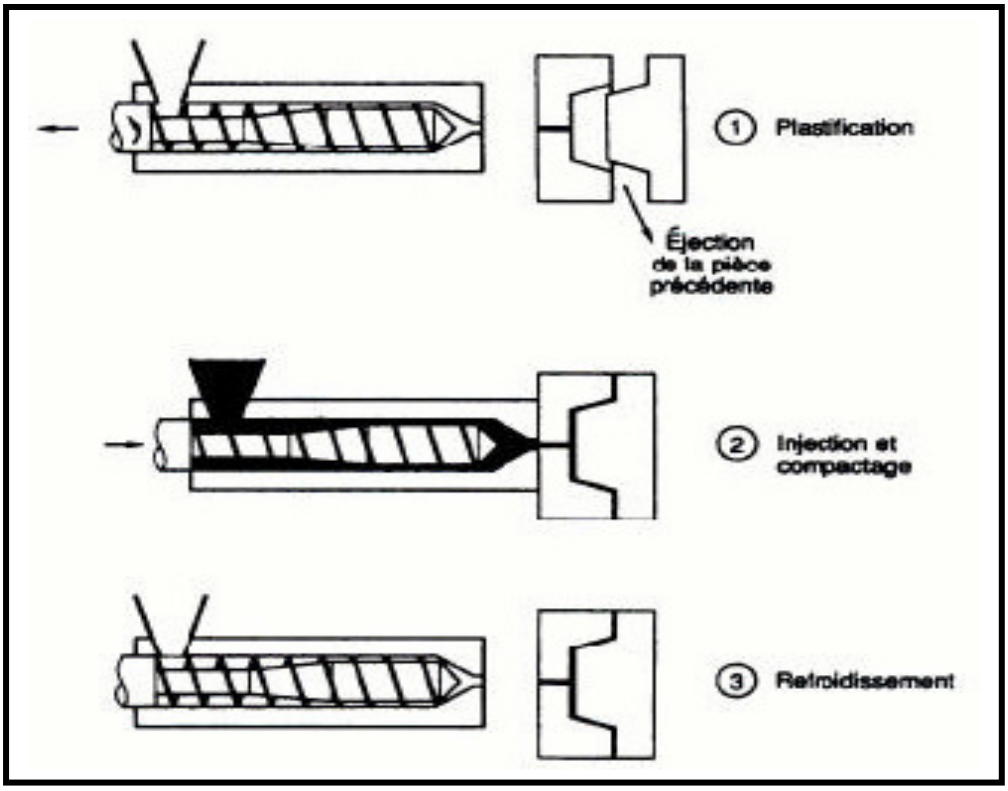


Figure 28: Les différentes phases du cycle d'injection

On injecte des éprouvettes de traction avec deux variables: la vitesse d'injection et la température. La presse à injecter de marque Babyplast (figure 29) est une presse à injection piston, une petite machine, c'est pourquoi on n'a pas de vitesse d'injection précise. La machine est réglée sur une pression d'injection de 55 Bars, une pression de fermeture de 125 Bars et une vitesse d'injection Vmin ou Vmax. Les températures d'injection pour le PEHD et le PEHD Peroxydé sont 180° et 220° respectivement, et 190° et 230° pour le PP et le PP Peroxydé respectivement. Le temps d'injection de 10s et le temps de cycle 28,5s.

Figure 29: Presse à Injection BABYPLAST, LRMP

A la fin de cette étape, on obtient 16 échantillons à étudier (tableau 3):

PEHD 180°C, Vmin	PEHD 180°C, Vmax	PEHD 220°C, Vmin	PEHD 220°C, Vmax
PEHD Peroxydé 180°C, Vmin	PEHD Peroxydé 180°C, Vmax	PEHD Peroxydé 220°C, Vmin	PEHD Peroxydé 220° Vmax
PP 190°C, Vmin	PP 190°C, Vmax	PP 230°C, Vmin	PP 230°C, Vmax
PP Peroxydé 190°C, Vmin	PP Peroxydé 190°C, Vmax	PP Peroxydé, 230°C, Vmin	PP Peroxydé 230°C, Vmax

Tableau 3: les échantillons à étudier en fonction des paramètres d'injection**.**

III. PROPRIETES PHYSIQUES

III.1. TEMPERATURE DE FUSION & DE RECRISTALLISATION

La calorimétrie à balayage différentiel (DSC : Differential Scanning Calorimetry) est une technique utilisée pour étudier ce qui arrive aux polymères lorsqu'ils sont chauffés. Cette technique sert à étudier les transitions thermiques d'un polymère. Les transitions thermiques sont les changements qui interviennent dans un polymère quand vous le chauffez. La fonte d'un polymère cristallin ou la transition vitreuse en sont des exemples.

Le polymère est chauffé dans un dispositif qui ressemble à celui de la Figure 30:

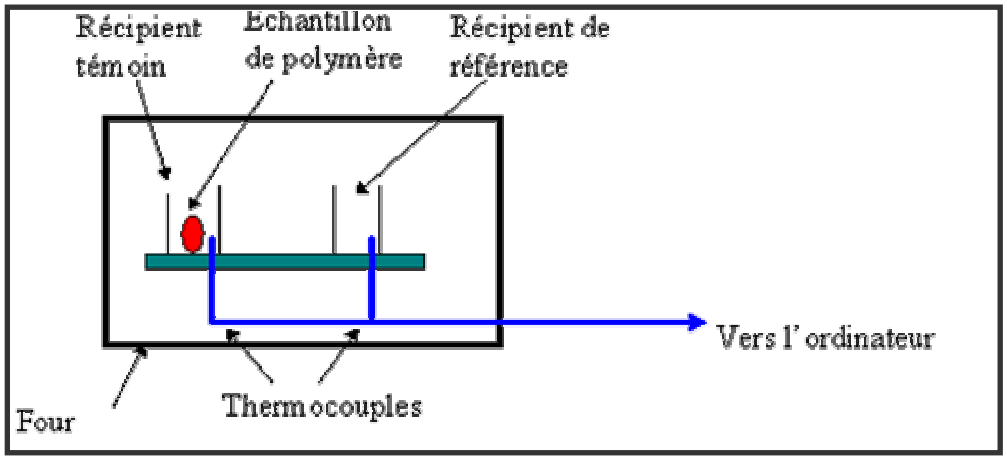


Figure 30: Schéma de principe du DSC

Il y a deux récipients. Dans l'un des deux, le récipient témoin, on met l'échantillon à étudier. L'autre, vide, est le récipient de référence. Les deux récipients se trouvent dans un four qui chauffe habituellement à quelque chose comme 10°c/minute. Chaque récipient contient un thermocouple relié à un ordinateur. L'ordinateur fait la différence entre la température de l'échantillon et celle de référence, et les convertit en flux de chaleur.

Pourquoi les deux récipients n'auraient-ils pas la même température? C'est simple : ils sont différents. L'un contient le polymère et l'autre pas. L'échantillon de polymère représente de la matière supplémentaire dans le récipient témoin par rapport au récipient de référence. La présence de cette matière supplémentaire et son "inertie thermique" font que le récipient témoin ne sera pas à la même température que le récipient de référence.

Mesurer la quantité de chaleur supplémentaire à fournir au récipient témoin est ce que nous mesurons lors d'une manipulation DSC (Figure 31). Sur l'axe des abscisses nous traçons la température (du four). Sur l'axe des ordonnées nous traçons la différence de chaleur entre les deux récipients, témoin et référence.

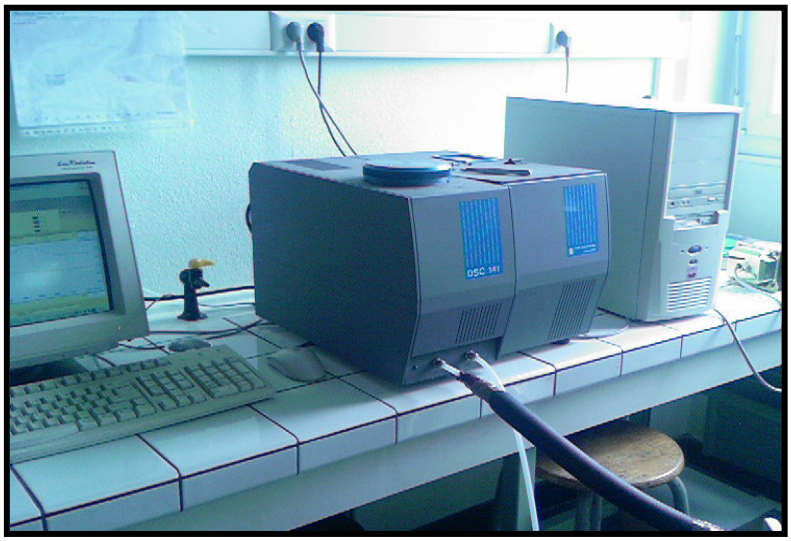


Figure 31: La DSC SETARAM 141, LRMP

On utilise le DSC (la calorimétrie différentielle à balayage) pour accéder aux températures de fusion et de recristallisation de nos échantillons, pour les PEHD et le PP on monte la température de 20°C à 200°C et on descend de 200°C à 20°C avec une vitesse de 10°C/min. Les résultats de la DSC (températures de fusion et de cristallisation en °C) sont résumés dans le tableau 4.

Les figures 32 et 33 et le tableau 4 montrent les résultats des différents échantillons du PEHD et du PP (différentes vitesses d'injection et différentes températures). La principale conclusion de la DSC, pour nos échantillons sans peroxyde, est que leurs températures de fusion et de cristallisation ne varient pas avec les paramètres de la mise en forme (injection).

La même conclusion peut être tirée du premier passage des échantillons peroxydés (figures 34 et 35 et tableau 4). Mais on remarque par contre pour les PEHD peroxydé et le PP peroxydé qu'au deuxième passage les températures de fusion sont différentes de celle du premier passage, et les températures de cristallisation restent pratiquement les mêmes. Cette différence de température de fusion est due à la nouvelle activité du peroxyde (de nouvelles coupures de chaînes au deuxième passage) et la suppression au deuxième passage du procédé de l'histoire thermique de notre polymère.

	Température de fusion	*Température de cristallisation*	*2eme Température de fusion*	*2eme Température de cristallisation*
PEHD 180°Vmin	**171**	**123**		
PEHD 180°Vmax	**171**	**124**		
PEHD 220° Vmin	**169**	**123**		
PEHD 220°Vmax	**169**	**123**		
PEHD Peroxydé 180° Vmin	**170**	**121**	**165**	**122**
PEHD Peroxydé 180° Vmax	**171**	**123**	**166**	**123**
PEHD Peroxydé 220° Vmin	**171**	**123**	**165**	**123**
PEHD Peroxydé 220° Vmax	**171**	**123**	**166**	**123**
PP 190° Vmin	**167**	**117**		
PP 190° Vmax	**167**	**118**		
PP 230° Vmin	**168**	**117**		
PP 230° Vmax	**169**	**118**		
PP Peroxydé 190° Vmin	**168**	**119**	**162**	**119**
PP Peroxydé 190° Vmax	**167**	**119**	**161**	**120**
PP Peroxydé 230° Vmin	**169**	**118**	**161**	**117**
PP Peroxydé 230° Vmax	**167**	**119**	**162**	**118**

Tableau 4: Résultats de la DSC

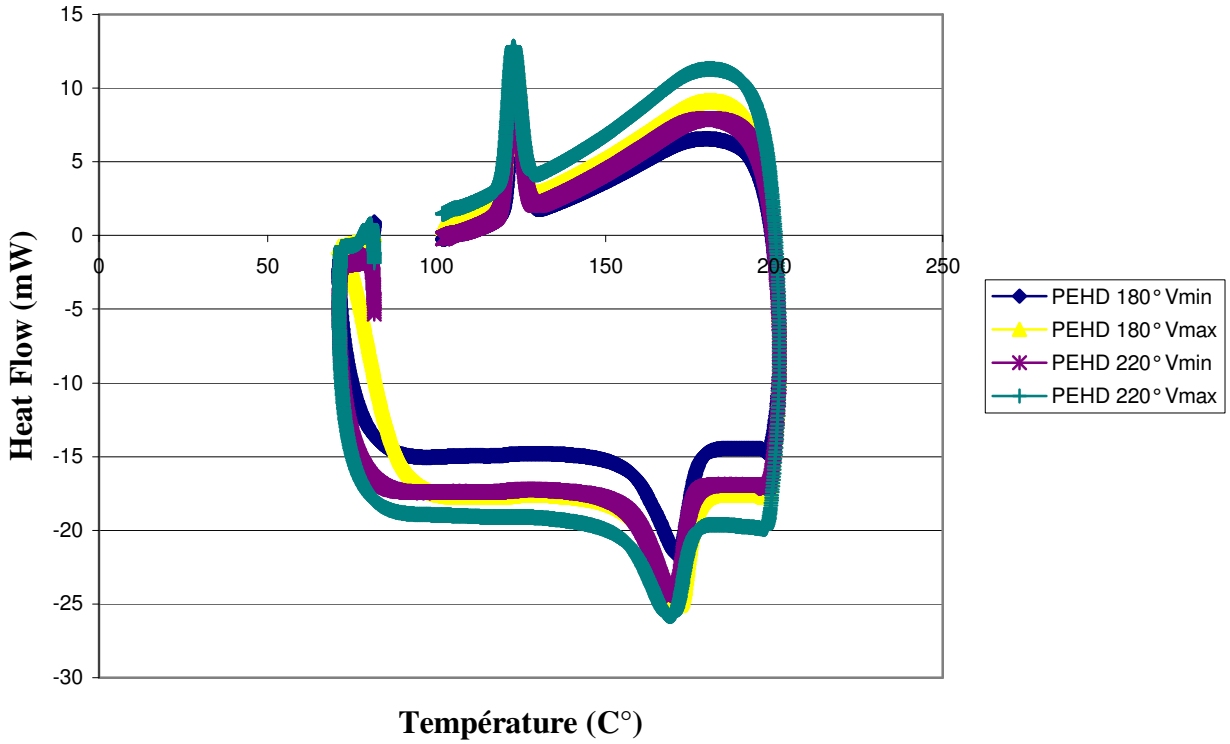


Figure 32 : Résultats DSC du PEHD

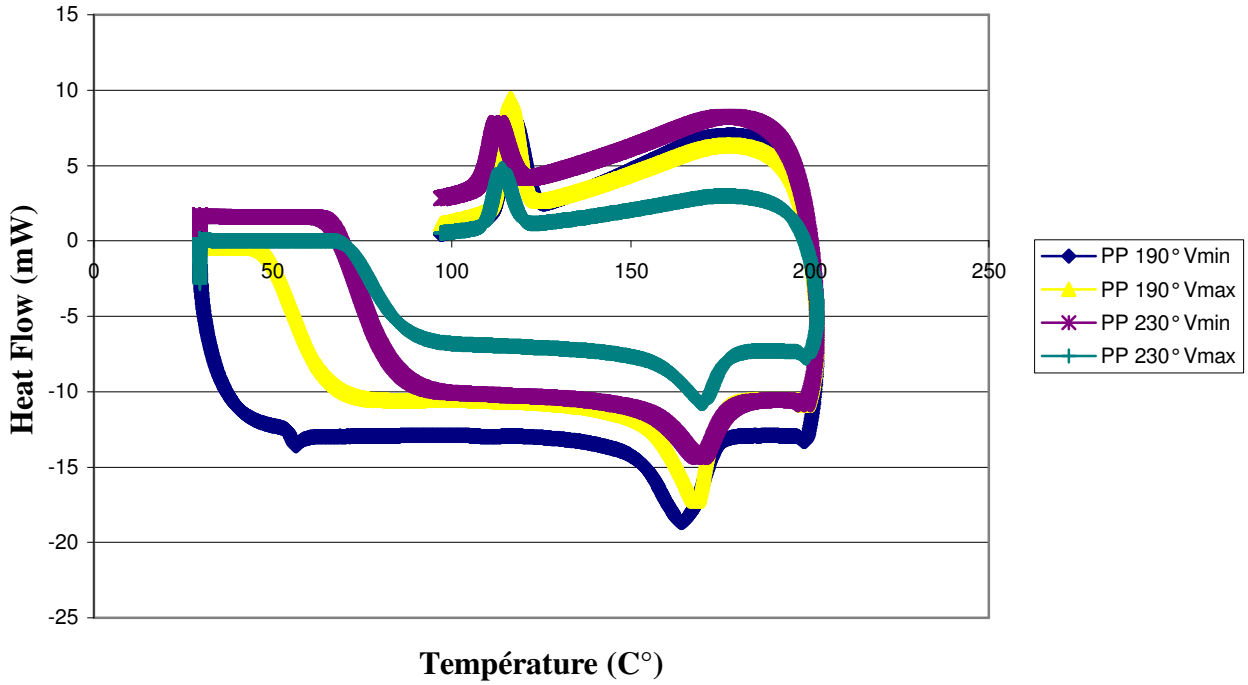


Figure 33: Résultats DSC du PP

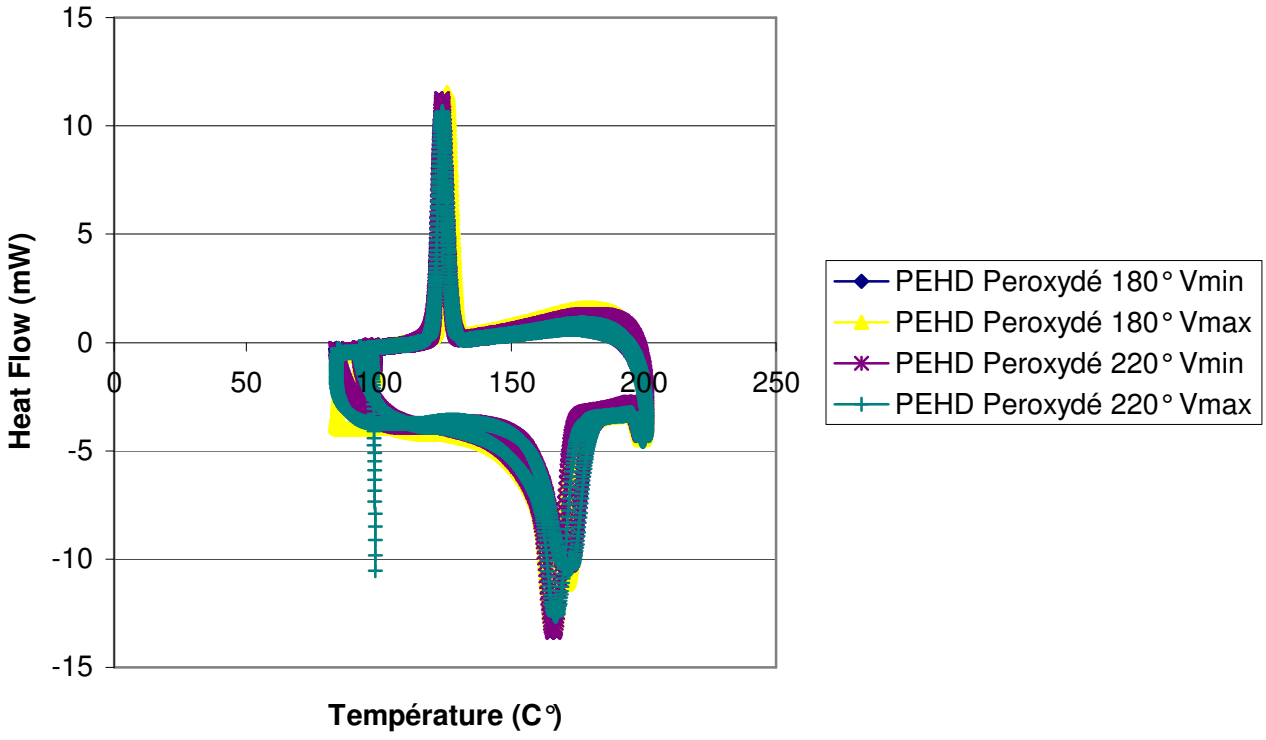


Figure 34: Résultats DSC du PEHD Peroxydé

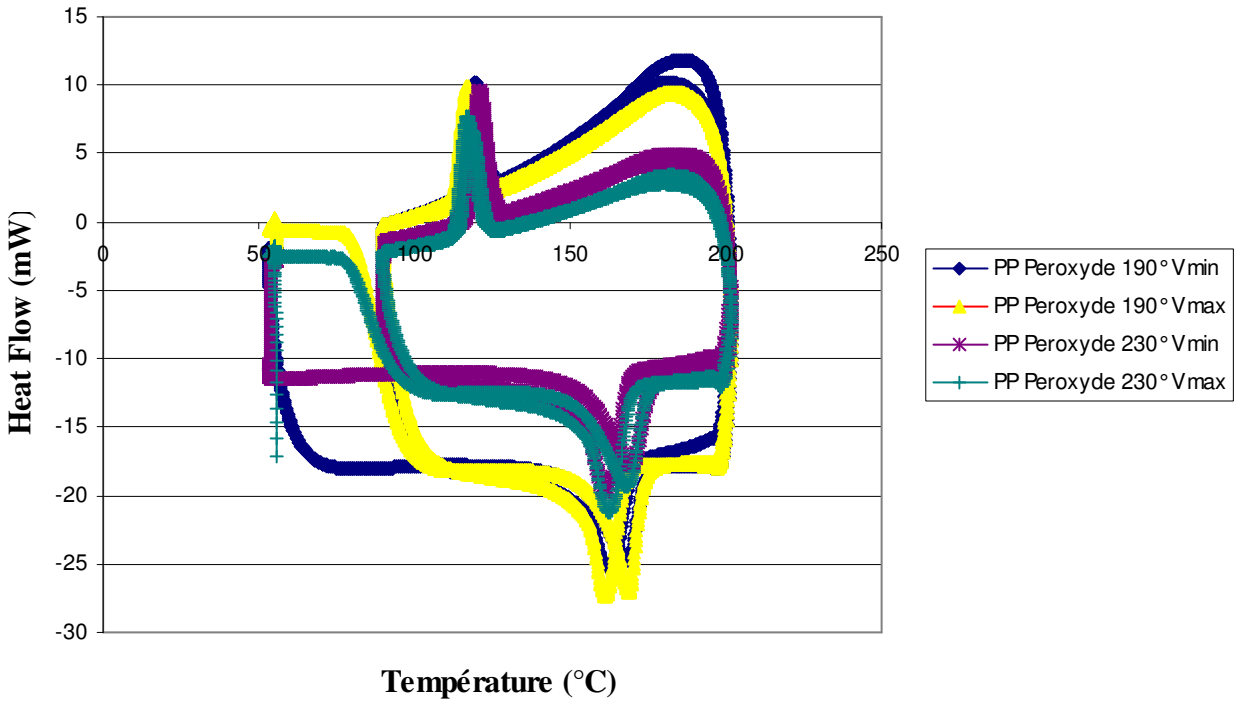


Figure 35: Résultats DSC du PP Peroxydé

III.2. LES ESSAIS DE TRACTION

Une éprouvette est sollicitée en traction uniaxiale jusqu'à rupture pour déterminer ses caractéristiques mécaniques (figure 36). Les paramètres déterminés après chaque essai sont :

- charge maximale de l'essai
- charge apparente à limite d'élasticité
- charge ultime à l'instant de rupture
- A% l'Allongement

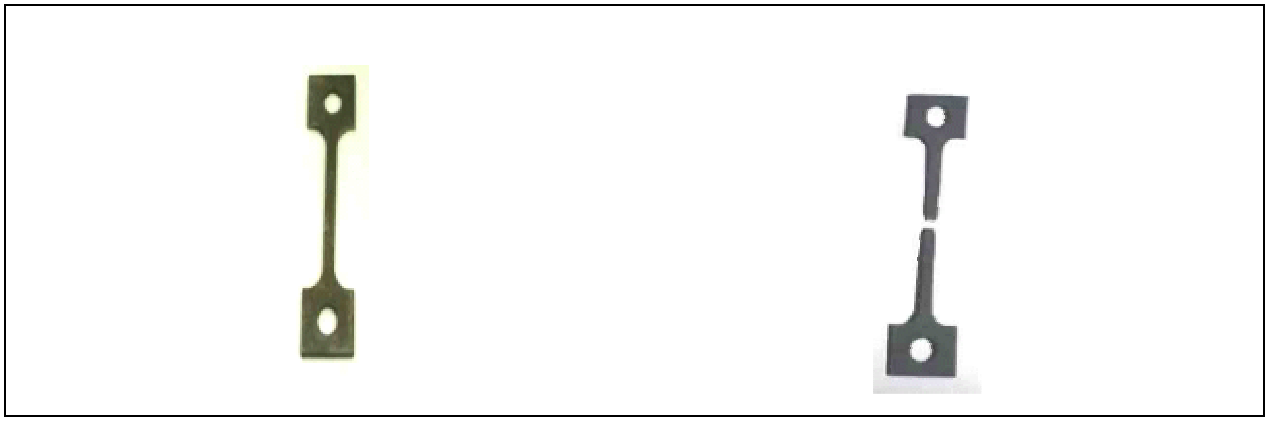


Figure 36: Traction uniaxiale de l'éprouvette jusqu'à la rupture

Dix tests ont été pratiqués pour chaque échantillon sur la machine de traction uniaxiale (dynamomètre). Avec une force de 50 daN et une vitesse de déformation de 50mm/min, l'appareil de traction DY22 (figure 37) est couplé à un ordinateur, pour le traitement des mesures à l'aide du logiciel Autotrac. Ce logiciel permet d'obtenir les valeurs de contrainte maximale, de contrainte à la rupture ainsi que les valeurs d'allongements à la rupture et le module de Young, il calcule d'autre part, la moyenne des essais pour les valeurs précédentes.

Figure 37 : Dynamomètre DY22, LRMP

Les valeurs moyennes, des différents paramètres, obtenues sont résumées dans le tableau 5.

Deux formes des courbes de traction ont été obtenues (figures 38 à 43) : dans les deux types de courbes les parties suivantes sont présentes :

La première partie 0A de la courbe correspond, à la déformation de caractère élastique (c'est à dire entièrement récupérable). Le point A correspond sensiblement au seuil d'élasticité.

La partie AB correspond au début de la modification des structures du matériau.

La partie BC correspond à une déformation de type plastique il y a alors orientation progressive des chaînes macromoléculaires dans le sens de la charge.

Les deux types de courbes obtenues se diffèrent dans les parties CD (exemple : courbe bleue du figure 38 (premier type) et courbe bleue du figure 39 (deuxième type)) : Dans le premier type le matériau subit une fatigue avant de se rompre (point D). Dans le deuxième type le point C correspond à un matériau où toutes les chaînes sont orientées, on a alors un nouveau matériau, une réaugmentation de la contrainte est enregistrée et la rupture interviendra au point D'.

	Contrainte Max (Mpa)	Déformation (%)	Contrainte rupture (Mpa)	Déformation rupture (%)	Module (Mpa)
PEHD 180°Vmin	30,16	14,24	10,76	359,75	578,73
PEHD 180°Vmax	28,83	15,60	12,54	635,88	530,33
PEHD 220° Vmin	27,85	15,67	10,94	727,33	547,03
PEHD 220°Vmax	28,72	15,52	12,82	680,17	563,51
PEHD Peroxyde 180° Vmin	24,47	13,61	18,49	728,78	479,13
PEHD Peroxyde 180° Vmax	24,12	13,41	18,42	719,71	464,48
PEHD Peroxyde 220° Vmin	23,74	13,36	18,41	633,20	464,22
PEHD Peroxyde 220° Vmax	23,73	14,34	24,73	907,06	458,24
PP 190° Vmin	39,04	16,20	16,68	133,57	739,77
PP 190° Vmax	38,37	17,30	16,28	190,59	649,23
PP 230° Vmin	33,71	19,19	19,83	210,48	566,13
PP 230° Vmax	35,24	18,48	19,27	201,66	578,51
PP Peroxyde 190° Vmin	31,35	18,39	29,67	916,94	548,91
PP Peroxyde 190° Vmax	30,61	19,32	31,09	942,57	539,03
PP Peroxyde 230° Vmin	31,85	18,40	28,85	915,36	564,33
PP Peroxyde 230° Vmax	31	18,14	32,15	996,20	541,49

Tableau 5: Les résultats des essais de traction (valeurs moyennes).

De la figure 38 (PEHD sans peroxyde : courbes du premier type) on peut conclure que :

- Le pic de contrainte (contrainte maximale) est obtenu à la même déformation pour les quatre échantillons.
- L'alignement des chaînes se fait à la même vitesse (même pente) déformation pour les quatre échantillons.
- La fatigue du matériau intervient plus tôt (à des déformations plus faibles) à 180°C qu'à 220°C.
- La même remarque est valable que précédemment pour la rupture du matériau.

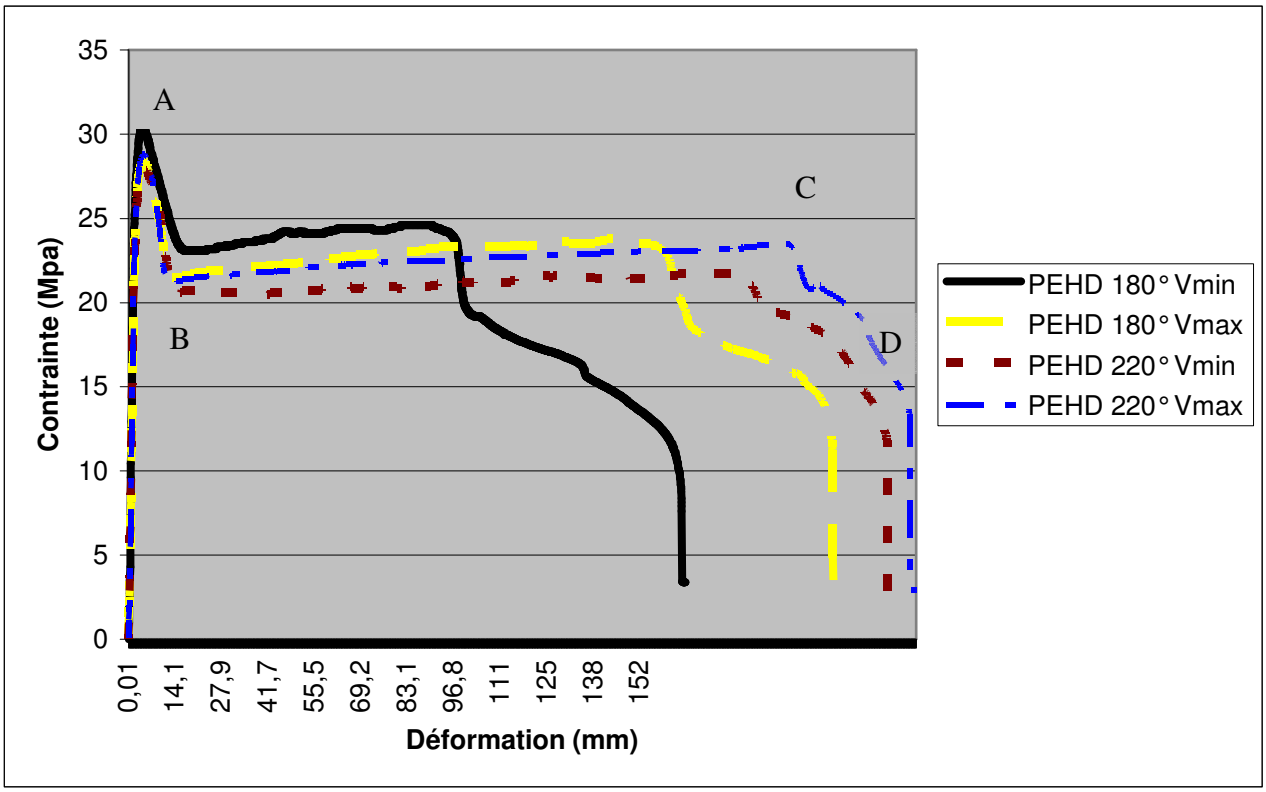


Figure 38: Essai de Traction du PEHD

Les mêmes remarques précédentes (du PEHD) peuvent être faite pour le PEHD peroxydé (figure 39), la nouveauté est que les échantillons injectés à la vitesse Vmax subissent un durcissement au cours de la traction (courbe du deuxième type).

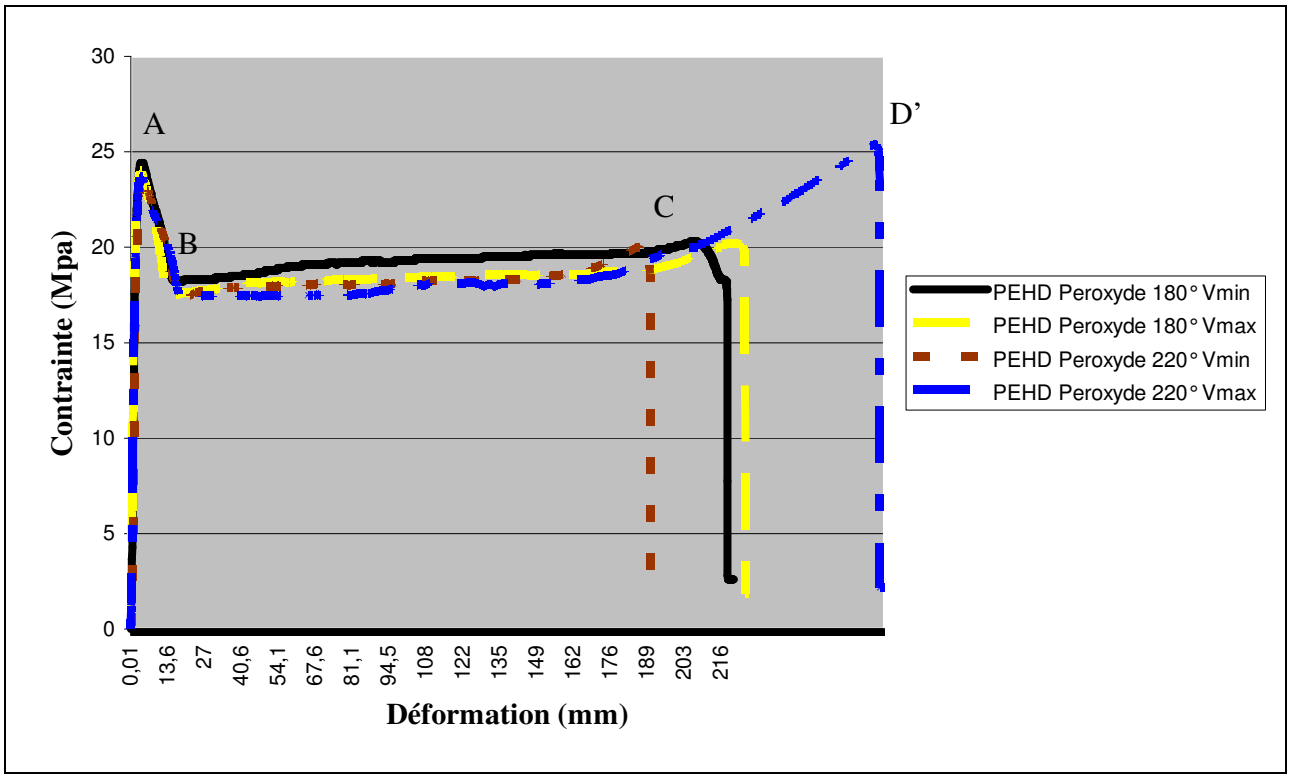


Figure 39: Essais de Traction du PEHD Peroxydé

La comparaison des échantillons du PEHD sans peroxyde et les échantillons PEHD peroxydés (injectés à la même vitesse) est donnée dans les figures 40 (Vmin) et 41(Vmax). Les principales remarques de ces comparaisons sont :

- La contrainte maximale, ainsi que le module de Young sont plus importants dans le cas du PEHD que dans le cas du PEHD peroxydé (perte jusqu'à 21% de la contrainte maximale).
- Les allongements à la rupture sont plus importants à 180°C pour le PEHD peroxydé, et la tendance s'inverse à 220°C.
- La fatigue est observée dans le cas du PEHD, mais pas dans les échantillons du PEHD peroxydés.

Le durcissement des contraintes est observé dans le cas des PEHD peroxydés injectés à la vitesse Vmax.

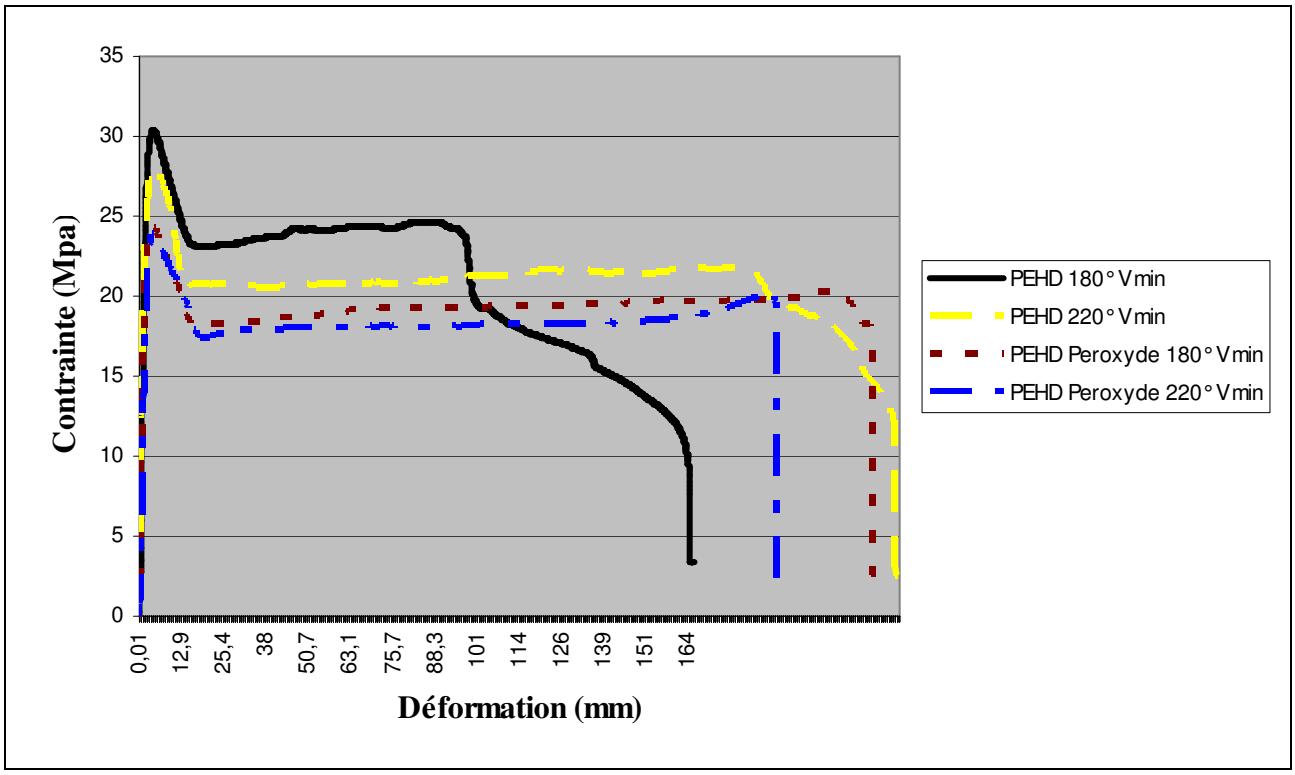


Figure 40: Essai de traction du PEHD, PEHD Peroxydé (Vmin)

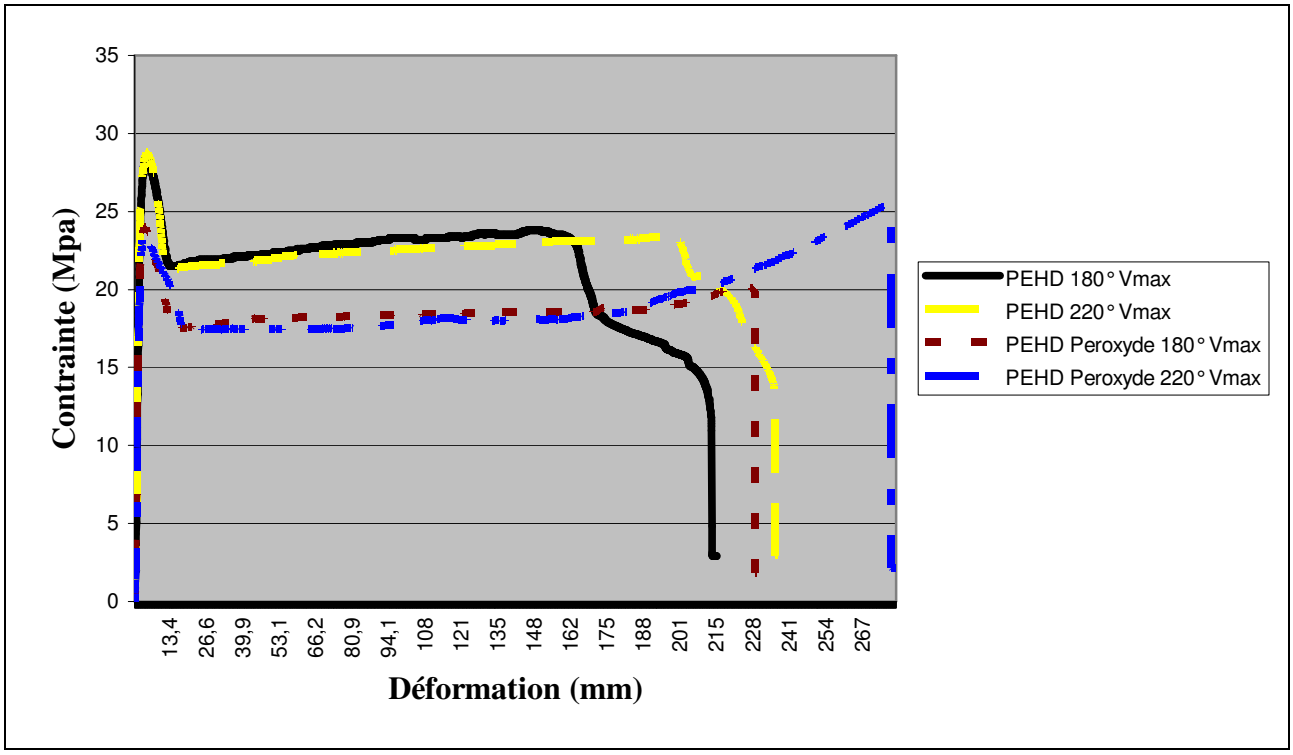


Figure 41: Essai de traction du PEHD, PEHD Peroxydé (Vmax)

Les mêmes phénomènes observés dans le cas du PEHD (figure 38) sont observés dans le cas du PP (figure 42) sauf que la fatigue des échantillons est observée à 190°C et pas à 230°C.

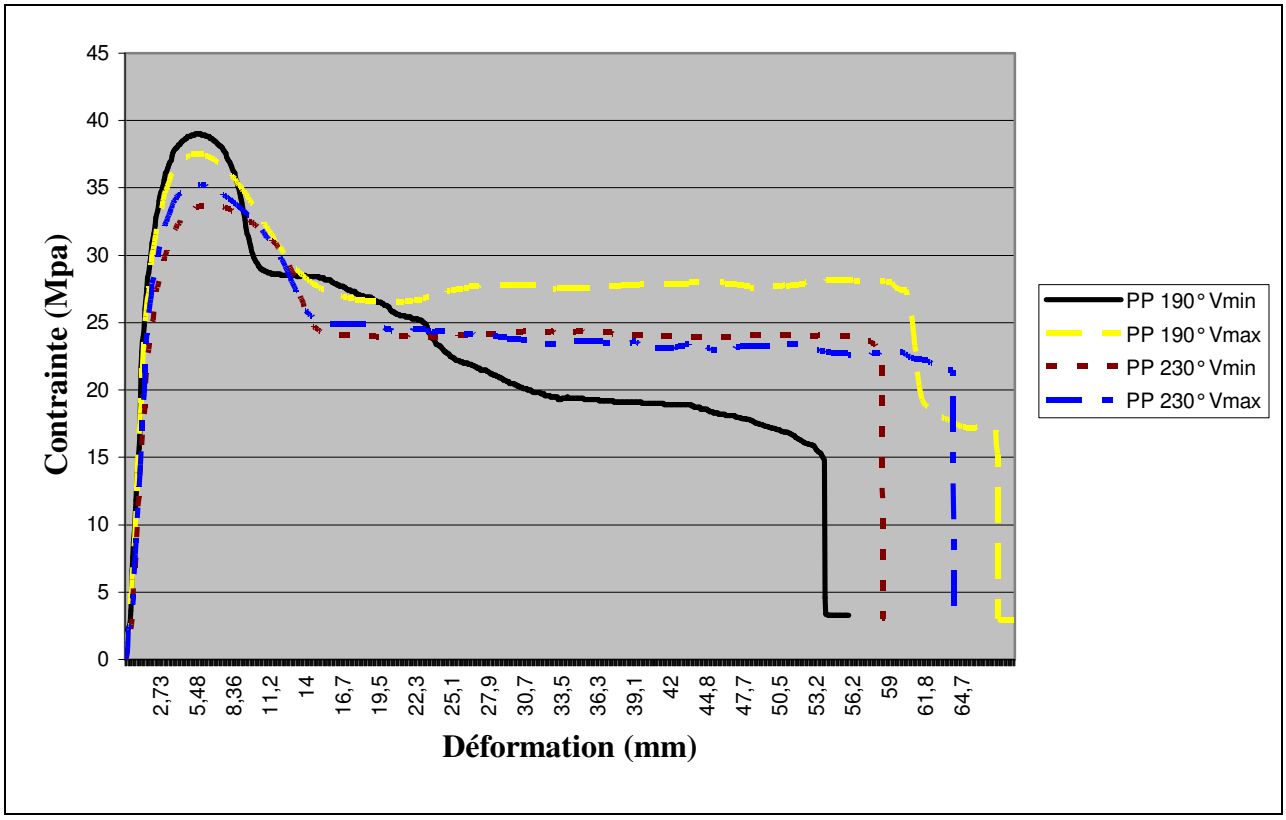


Figure 42: Essais de Traction du PP

Pour le PP peroxydé (figure 43), le durcissement des contraintes est observés pour les quatre échantillons quelque soit la température et la vitesse d'injection. Nous rappelons que ce phénomène, pour le PEHD peroxydé (figure 39), est observé uniquement pour les échantillons injectés à la vitesse Vmax.

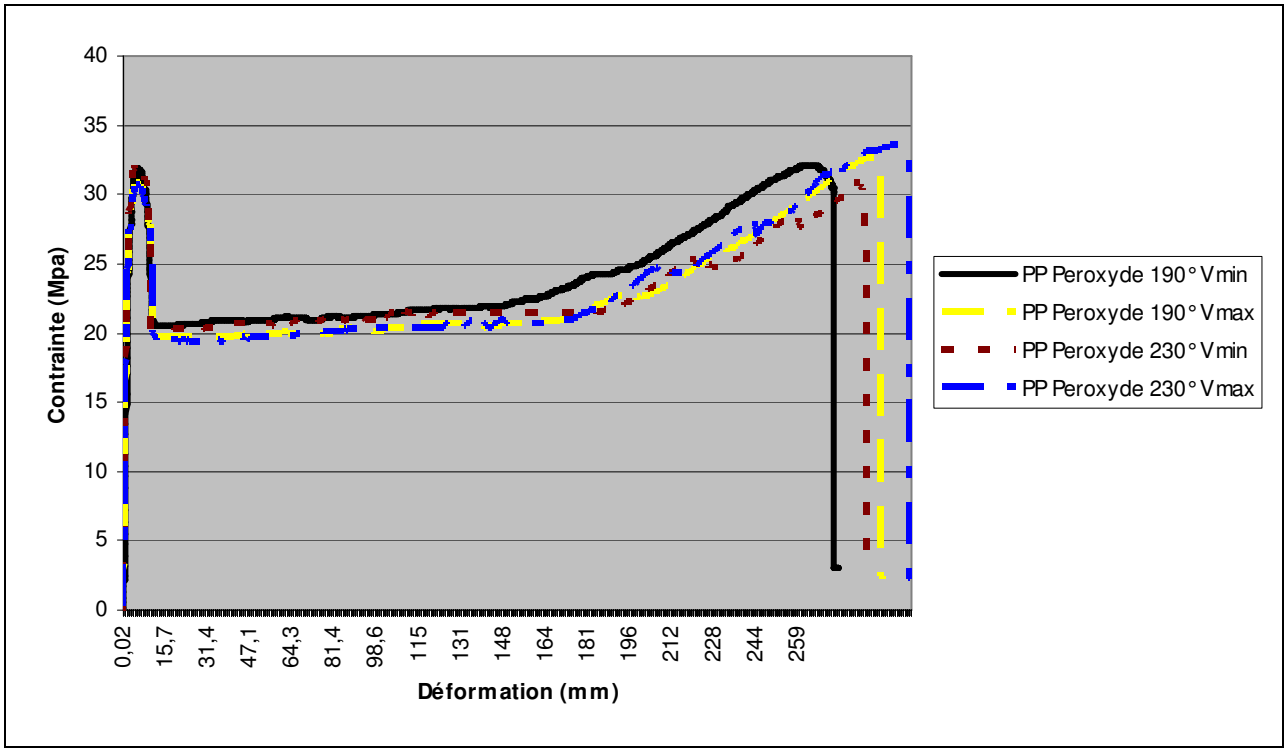


Figure 43: Essais de traction de PP Peroxyde

Les essais de traction ont montrés que les propriétés mécaniques des échantillons étudiés sont influencées par les paramètres de la mise en œuvre (température et vitesse d'injection) :

- La fatigue intervient aux basses températures (effet de la température d'injection) pour le PEHD;
- Le durcissement de contraintes est observé avec les PEHD peroxydés injectés à la vitesse Vmax, mais pas avec ceux injectés à la vitesse Vmin (effet de la vitesse d'injection);
- Le module de Young est plus faible dans le cas des échantillons peroxydés que dans le cas des échantillons non peroxydés (même tendance pour la contrainte maximale), effet peroxydation (masse moléculaire moyenne);

IV. LA MORPHOLOGIE DES ECHANTILLONS

Avec un microscope optique (Figure 44) on a pris de chaque échantillon des lamelles de 10µm en surface et le cœur des éprouvettes, et on a pris des photos de leurs morphologies, et pour peut être voir les sphérolites

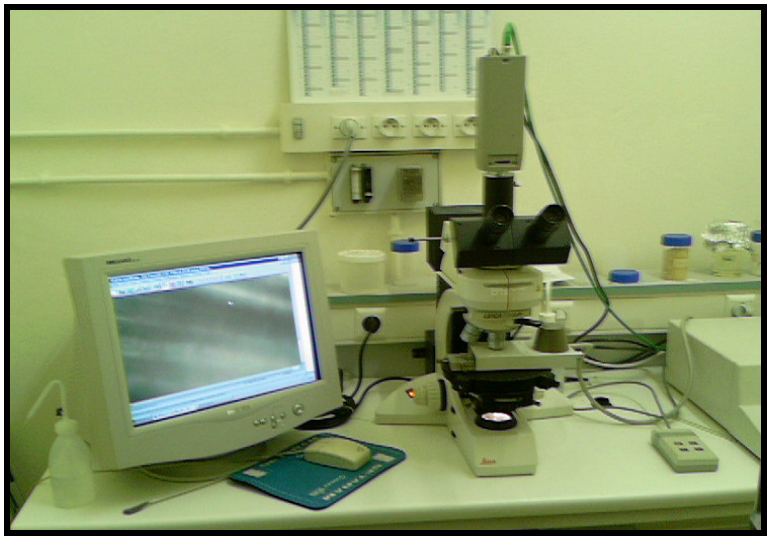
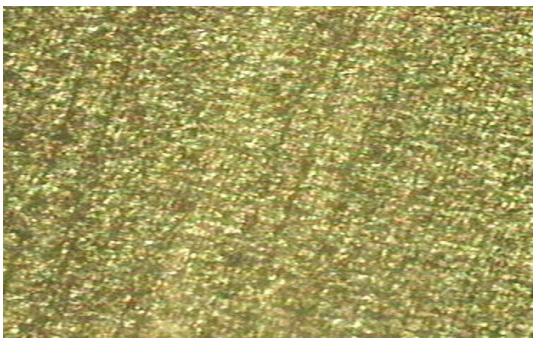


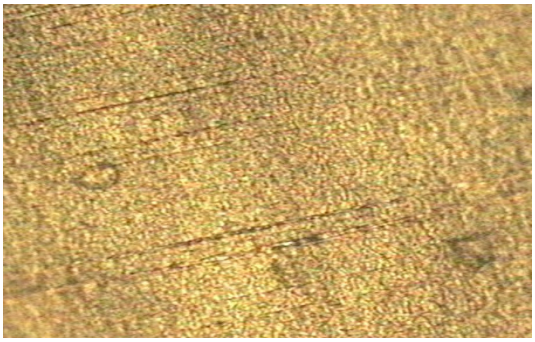
Figure 44: Microscope optique LEICA, LRMP

Les images obtenues (figures 45, 46, 47 et 48), nous nous ont rien montré et nous n'avons pas pu voir les formes attendues (les sphérolites). Ce résultat est peut être du à la limite de la technique utilisée (microscopie optique).

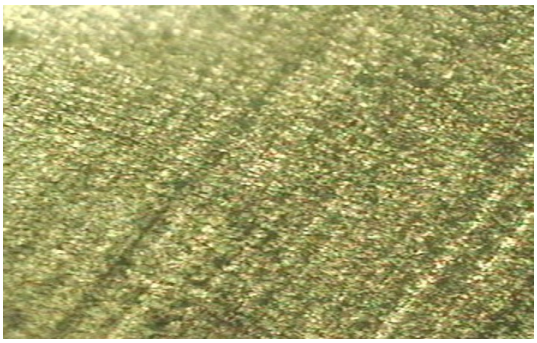
Pour résoudre ce problème inattendu, nous avons pensé à passer nos lamelles au microscope électronique (plus précis). Malheureusement, faute de temps (stage effectué entre 19 juin et 15 juillet 2006 : fin de l'année universitaire et début des vacances d'été) et l'indisponibilité des deux microscopes électroniques que nous pouvons utilisés. Le premier, au niveau da la faculté de médecine de l'université Jean Monnet de Saint-Étienne, indisponible pendant la période du stage et le deuxième, au niveau du département d'agronomie de l'université de Batna, en panne depuis un certain temps.



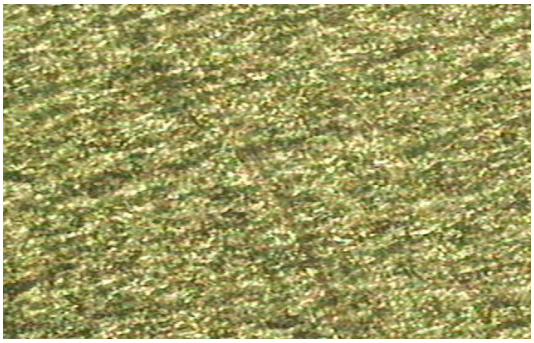
PEHD 180° Vmin



PEHD 180° Vmax



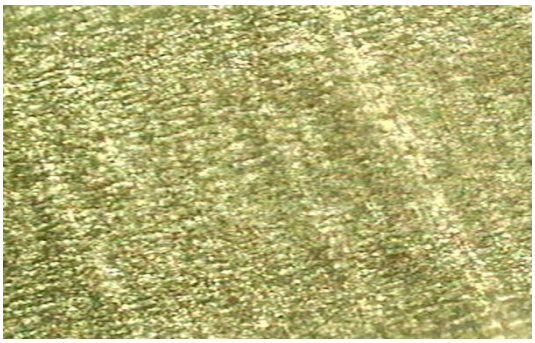
PEHD 220° Vmin



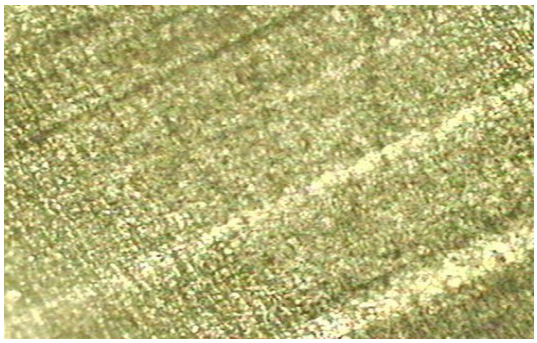
PEHD 220° Vmax

10µm

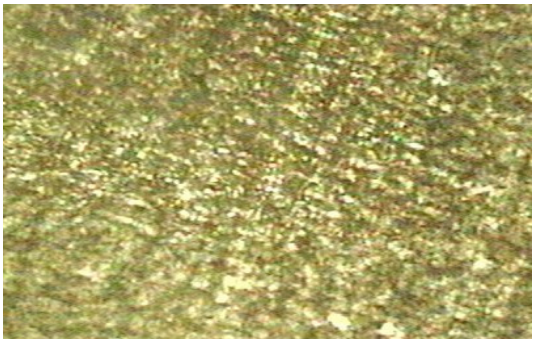
Figure 45: Image microscope optique du PEHD



PEHD Peroxyde 180° Vmin



PEHD Peroxyde 180° Vmax

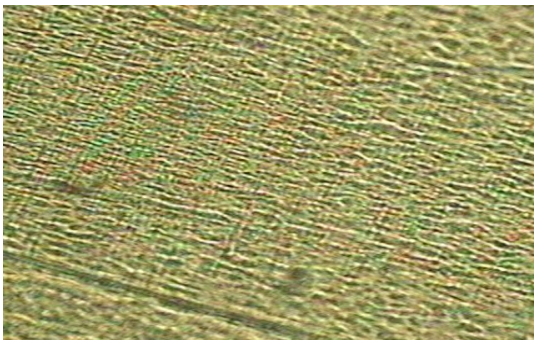


PEHD Peroxyde 220° Vmin

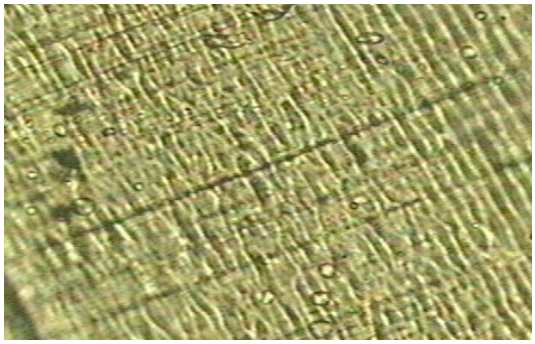
PEHD Peroxyde 220° Vmax

10 µm

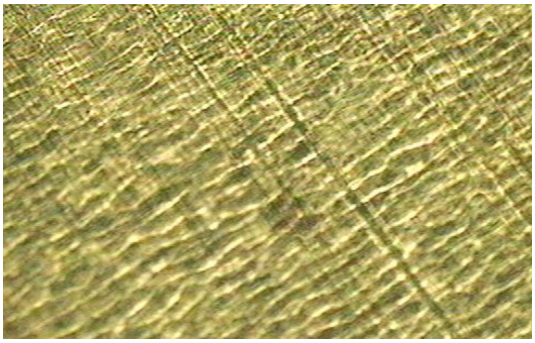
Figure 46: Image microscope optique du PEHD Peroxydé



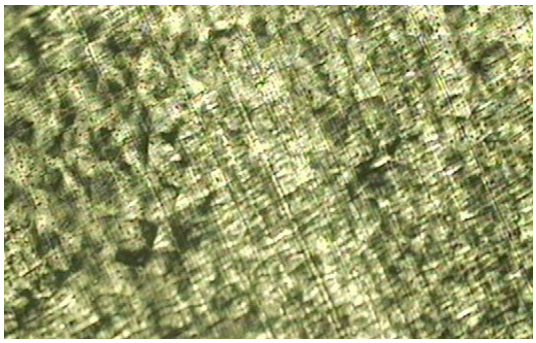
PP 190° Vmin



PP 190° Vmax



PP 230° Vmin

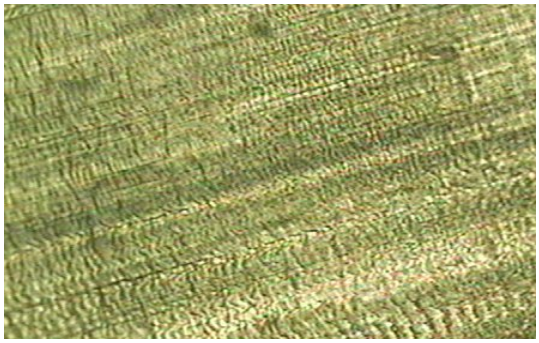


PP 230° Vmax

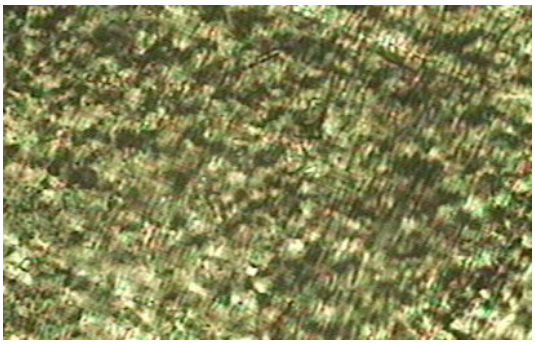
10 µm

Figure 47: Image microscope optique du PP

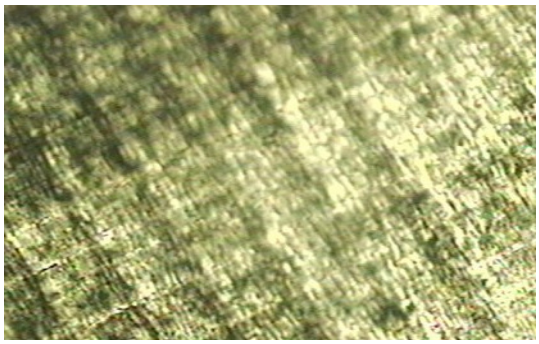
PP Peroxyde 190° Vmin



PP Peroxyde 190° Vmax



PP Peroxyde 230° Vmin



PP Peroxyde230° Vmax

10 µm

Figure 48 : Image microscope optique du PP Peroxydé

L'idée qui a germée après avoir analysé les photos des figures précédentes est d'étudier la recristallisation des échantillons avec ou sans peroxyde. Avec cette manipulation les influences de la mise en œuvre sont supprimées. Mais cela nous permet d'avoir une idée sur la cristallisation de nos échantillons. La recristallisation est pratiquée par la montée en température de 20°C à 200°C et une redescente de 200°C à 20°C à raison de 10 °C/mn. Les photos de la recristallisation des PEHD et PEHD Peroxydé sont présentées dans les figures 49 et 50 respectivement.

Les photos de la recristallisation du PEHD (figure 49), montrent que la germination commence autour de 170°C (autour de la température de fusion du PEHD: voir tableau 4)

- les sphérolites prennent forme autour de 110°C ;
- les sphérolites atteignent leurs tailles maximales autour de 90°C ;
- deux zones de recristallisation sont apparus, une première où il n'y a que la phase cristalline (sphérolites) et la deuxième où une phase amorphe subsistent entre les sphérolites.

Pour le PEHD Peroxydé (figure 50), les photos de sa recristallisation montrent:

- deux phases de cristallisation dés le début de la prise des photos ;
- la germination commence à une température inférieure à 170°C. La montée en température pendant la recristallisation active le peroxyde (plus de chaînes coupées) ce qui donne un PEHD de température de fusion inférieure à 170°C ;
- l'apparition des germes et plus nettes à 120°C par rapport a ceux du PEHD à la même température ;
- les sphérolites sont plus grosses que celles du PEHD à 110°C ;
- la densité des sphérolites est très différente dans les deux phases de cristallisation.

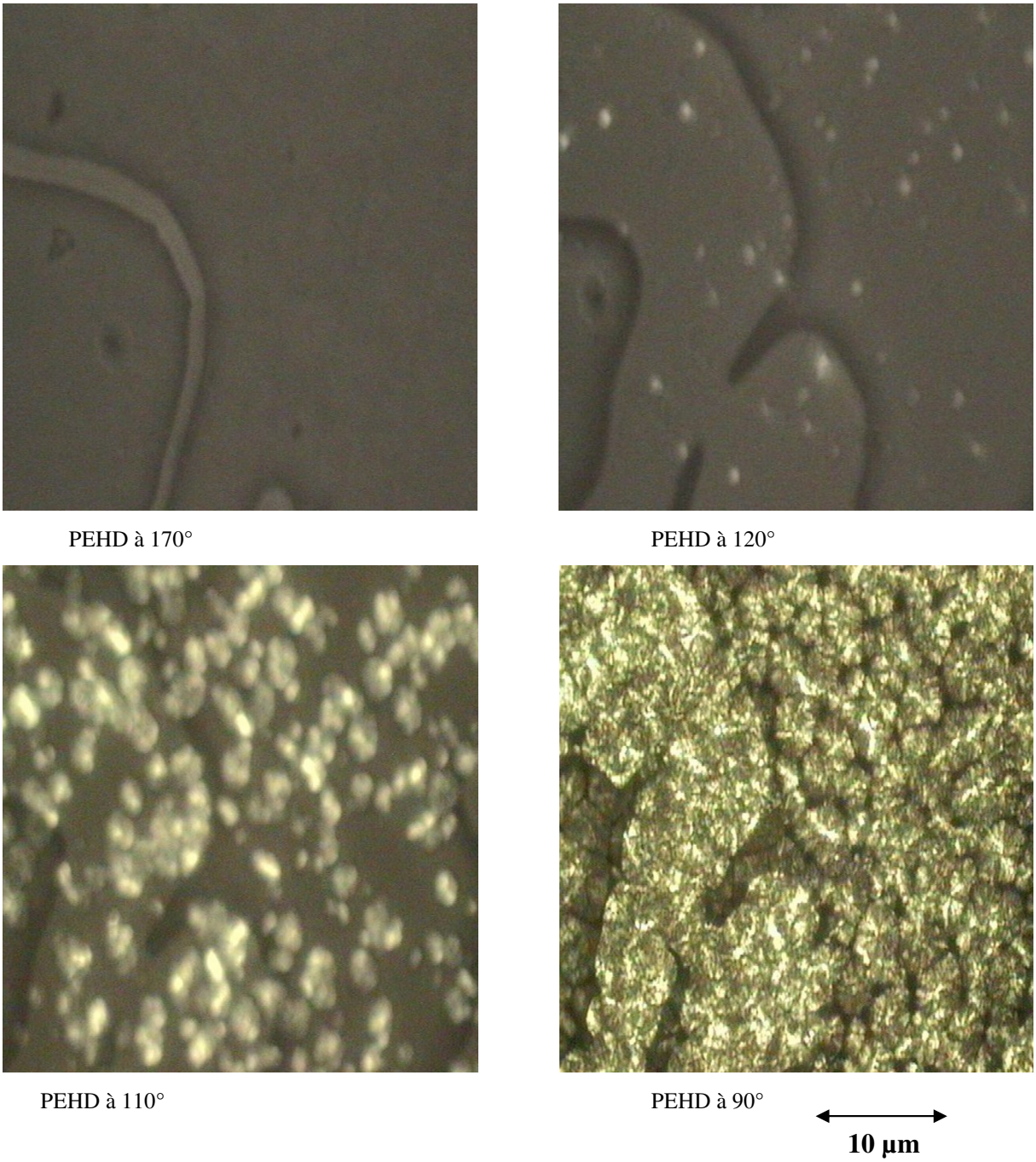


Figure 49: Recristallisation du PEHD

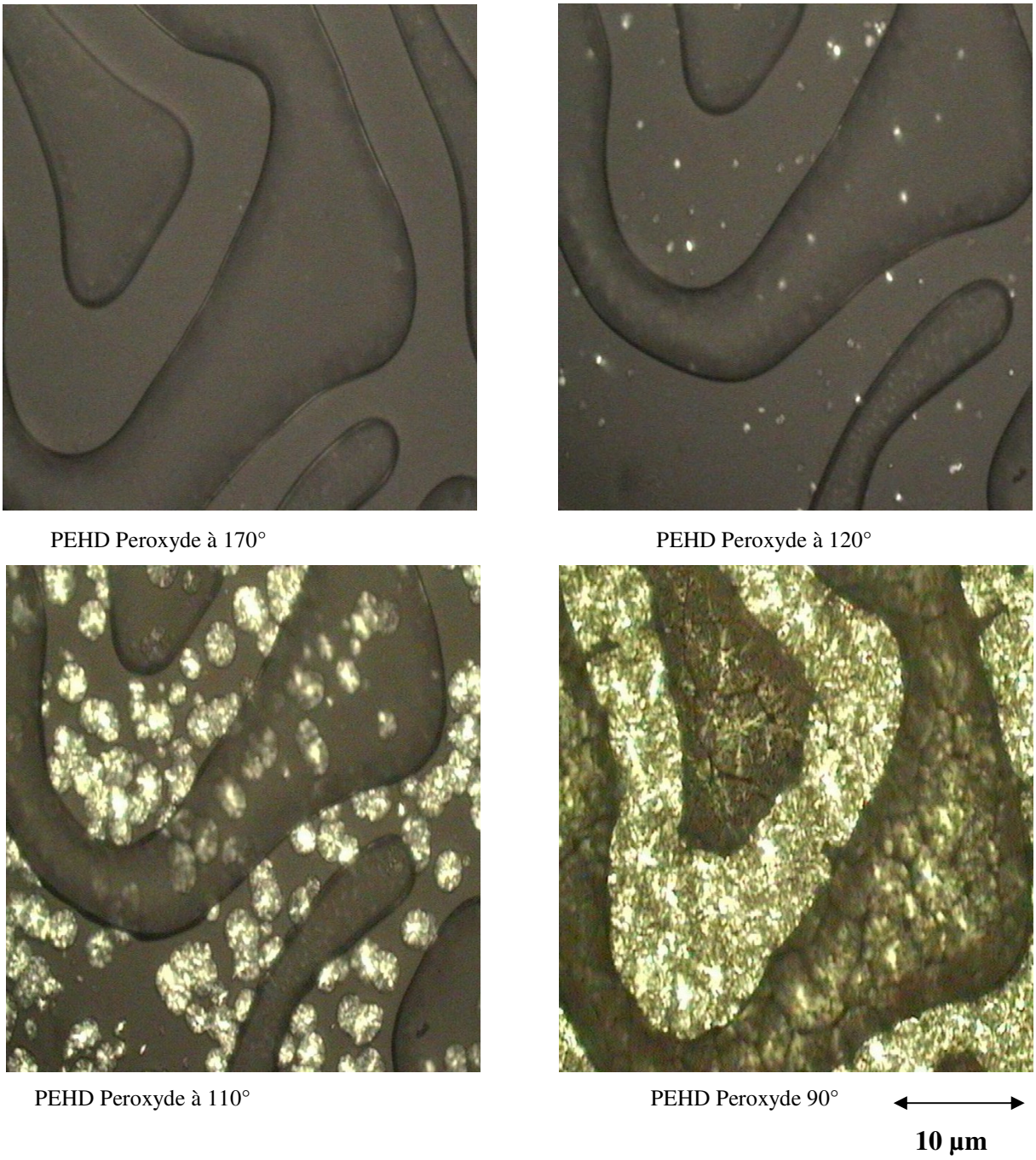


Figure 50: Recristallisation du PEHD Peroxydé

Les photos de la recristallisation des PP et PP Peroxydé sont présentées dans les figures 51 et 52 respectivement.

Pour le PP, la figure 51 montre:

- que les germes apparaissent vers 120°C
- la taille maximale des sphérolites est atteinte à 105°C

Les mêmes phénomènes observés pour le PP Peroxydé (figure 52), sauf que les sphérolites sont de tailles moins importantes que celle du PP.

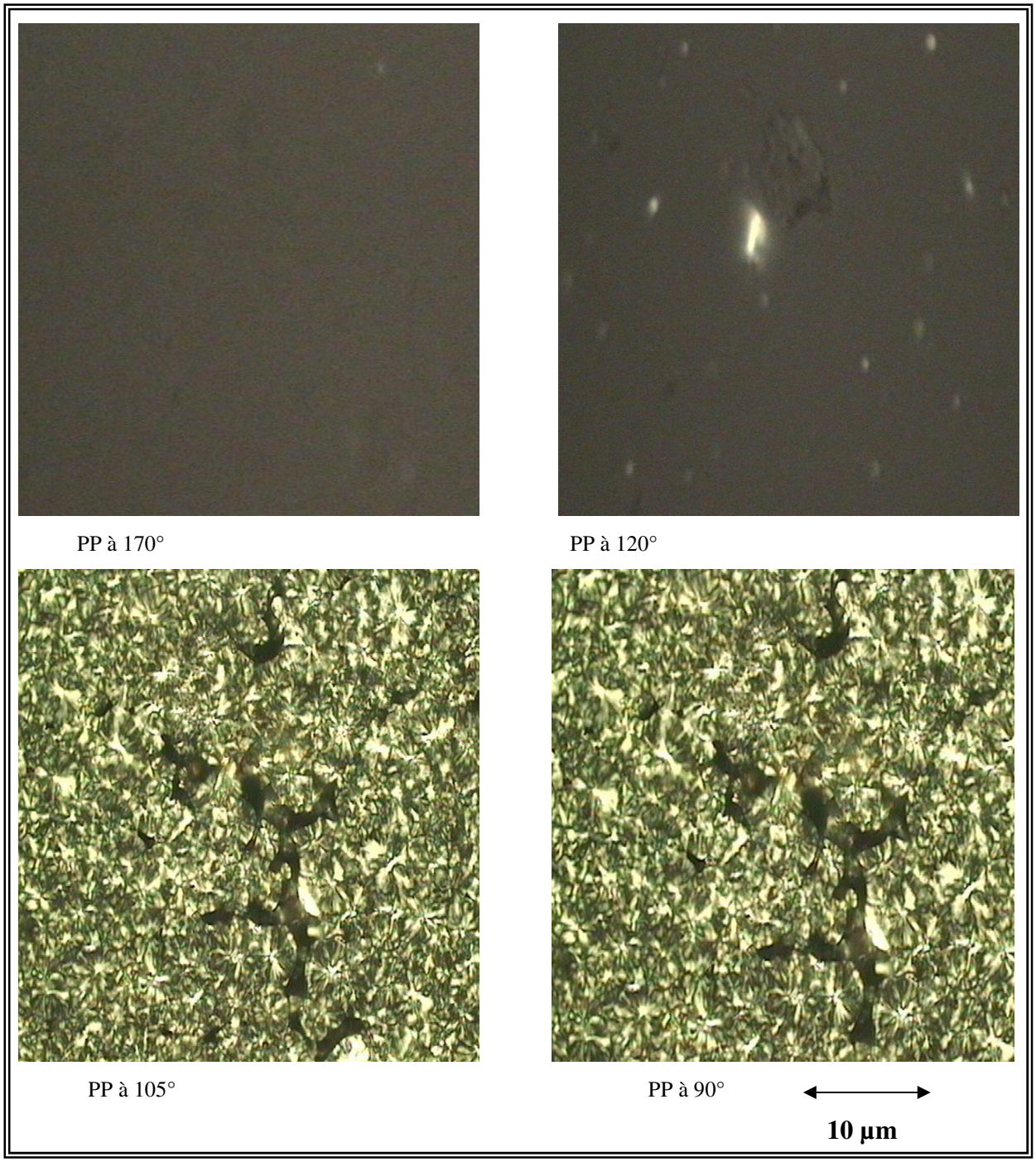


Figure 51: Recristallisation du PP

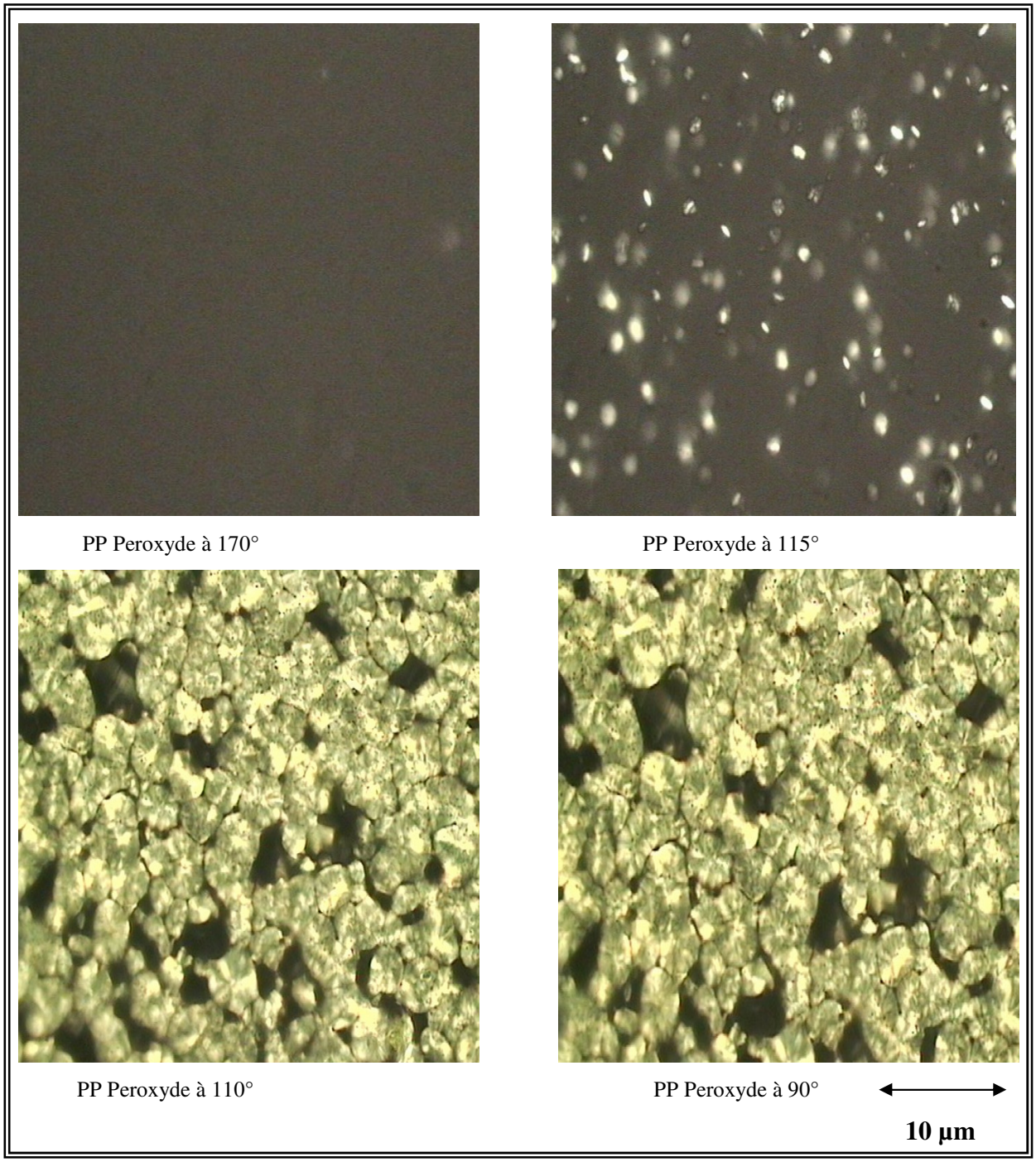


Figure 52: Recristallisation du PP Peroxyde

La comparaison de la cristallisation finale dans Les figures 49 et 50 nous laisse pensé que le PEHD peroxydé est moins cristallin que le PEHD. La même remarque est valable par la comparaison des quatrièmes photos des figures 51 et 52 concernant le PP et le PP peroxydé. Ce qui explique les phénomènes

observés lors des essais de traction, les échantillons peroxydés sont plus souples que ceux non peroxydés (Module de Young et contrainte maximale plus faibles et déformation à la rupture plus importante). Cette souplesse peut être expliquée par la présence d'une phase amorphe (phase souple) plus importante et non pas à la souplesse des chaînes elles-mêmes.

V. ESSAIS RHEOMETRIQUES: RETICULATION OU COUPURES DE CHAINES

Théoriquement l'emploi d'un peroxyde sert dans le cas du PEHD a réticulé le polymère [24,25]. Mais les observations expérimentales citées précédemment dans les différentes étapes expérimentales, nous ont poussées à faire un autre type d'expérience pour confirmer ou non nos conclusion concernant les coupures de chaînes dans le cas du PEHD Peroxydé.

Le type d'expérience choisis est la rhéometrie, où les paramètres mesurés sont le module élastique G' et le module visqueux G" en cisaillement

Les essais rhéometriques ont été réalisés à l'aide d'un rhéomètre dynamique en utilisant une géométrie plan-plan et des plateaux de 25 mm de diamètre. L'entrefer de 2 mm est choisi de manière à être inférieur à 10% du diamètre des plateaux pour limiter les problèmes de bords. Le système plateau-matière peut être schématisé par la figure 53.

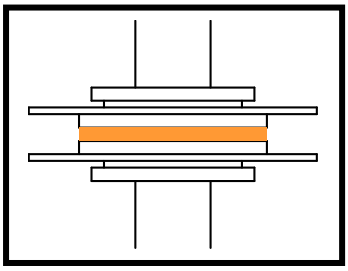


Figure 53 : Schéma des plateaux du rhéomètre contenant la matière

Le rhéomètre dynamique du LRMP est le SR 5000, pour le PEHD et le PEHD Peroxyde on a utilisé une température pour les essais de 190°C, et une contrainte maximale de 200 Pa et une fréquence 1rad/s (Figure 54):

Figure 54: Le rhéomètre dynamique Rheometrics SR 5000, LRMP

Les courbes du PEHD et du PEHD peroxydé sont données dans les figures 55 et 56 où les variations des deux parties du module de cisaillement réelles (G') et imaginaires (G") pour le PEHD et le PEHD peroxydé respectivement sont représentées. La comparaison de ces deux figures montre que dans le premier cas (PEHD) l'existence de l'intersection entre G' et G", et dans le deuxième cas, cette intersection est absente, ce qui prouve que la masse moléculaire moyenne du PEHD est supérieure à celle du PEHD Peroxydé à cause des coupures de chaînes par le peroxyde.

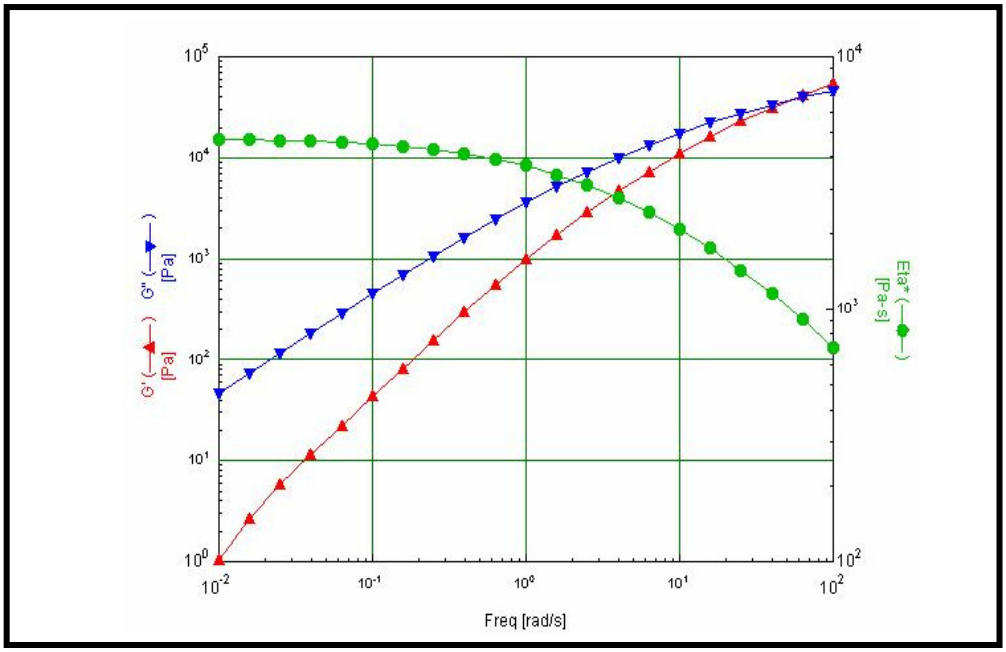


Figure 55: Essai rhéometrique du PEHD

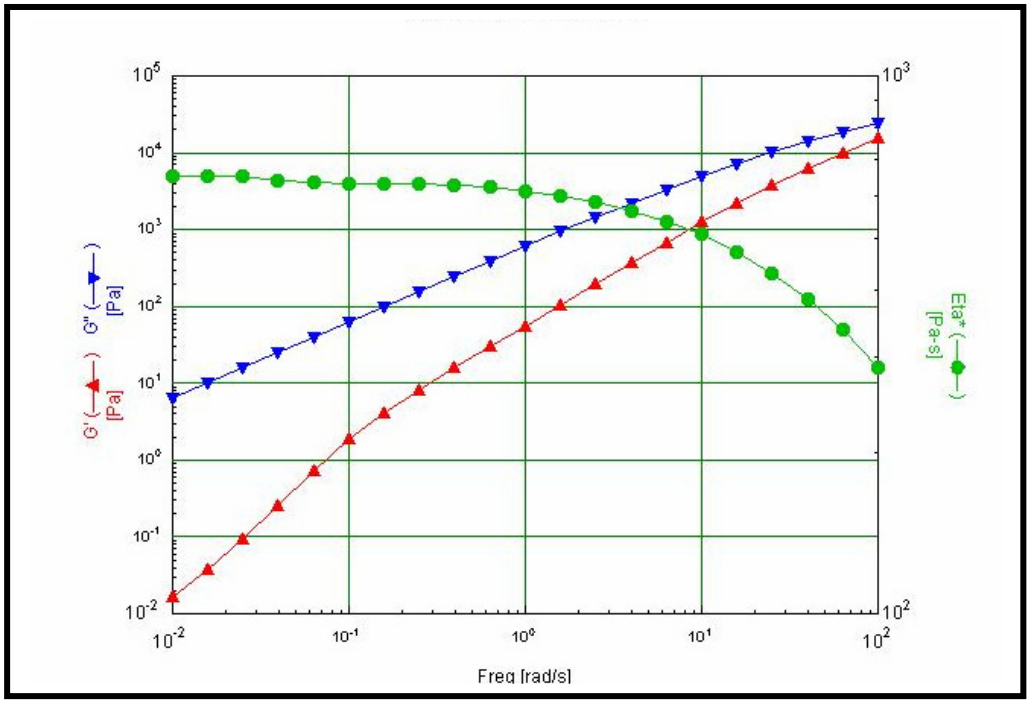


Figure 56: Essai rhéometrique du PEHD Peroxydé

Les mêmes phénomènes sont observés dans le cas du PP (existence de l'intersection (figure 57)) et du PP Peroxydé (figure 58: l'absence de l'intersection). Dans le cas du PP, le plateau caoutchoutique est bien présent dans le domaine de fréquences accessibles expérimentalement, alors qu'il n'existe pas dans le cas du PP peroxydé.

Les résultats de calcul, à partir des données rhéologiques à 190°C, des masses moléculaires moyennes en nombre (M_N), en poids (M_W) et les indices de polymolécularités ($I_P = M_W/M_N$) sont donnés dans le tableau 7. Le calcul de ces paramètres a été fait par le programme de calcul développé au niveau du Laboratoire de Rhéologie des Matières Plastiques[28]. Les résultats obtenus montrent (diminution des masses moléculaires) que le peroxyde utilisé a coupé les chaînes des deux polymères étudiés.

Echantillon	***PEHD***	***PEHD Peroxydé***	***PP***	***PP Peroxydé***
M_N ***(g/mol)***	12500	6900	66600	56500
M_W ***(g/mol)***	100000	60100	327000	148000
$I_P = M_W/M_N$	8	8,7	4,9	2,6

Tableau 7: Caractéristiques moléculaires des différents échantillons

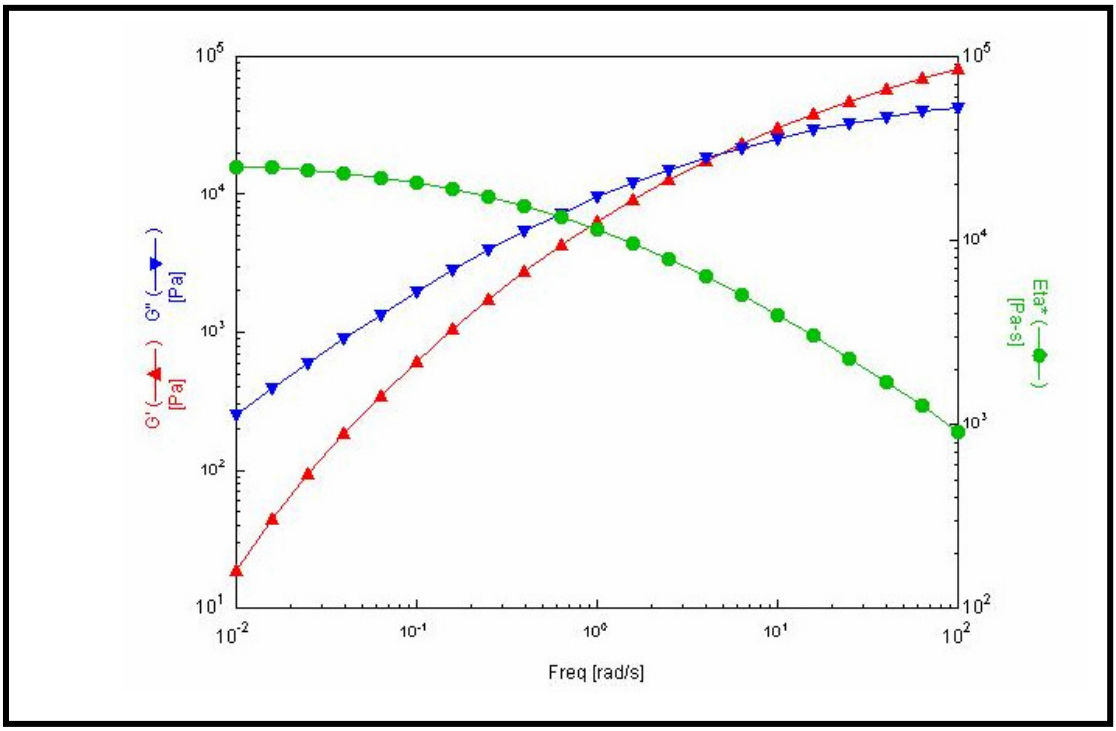


Figure 57: Essai rhéometrique du PP

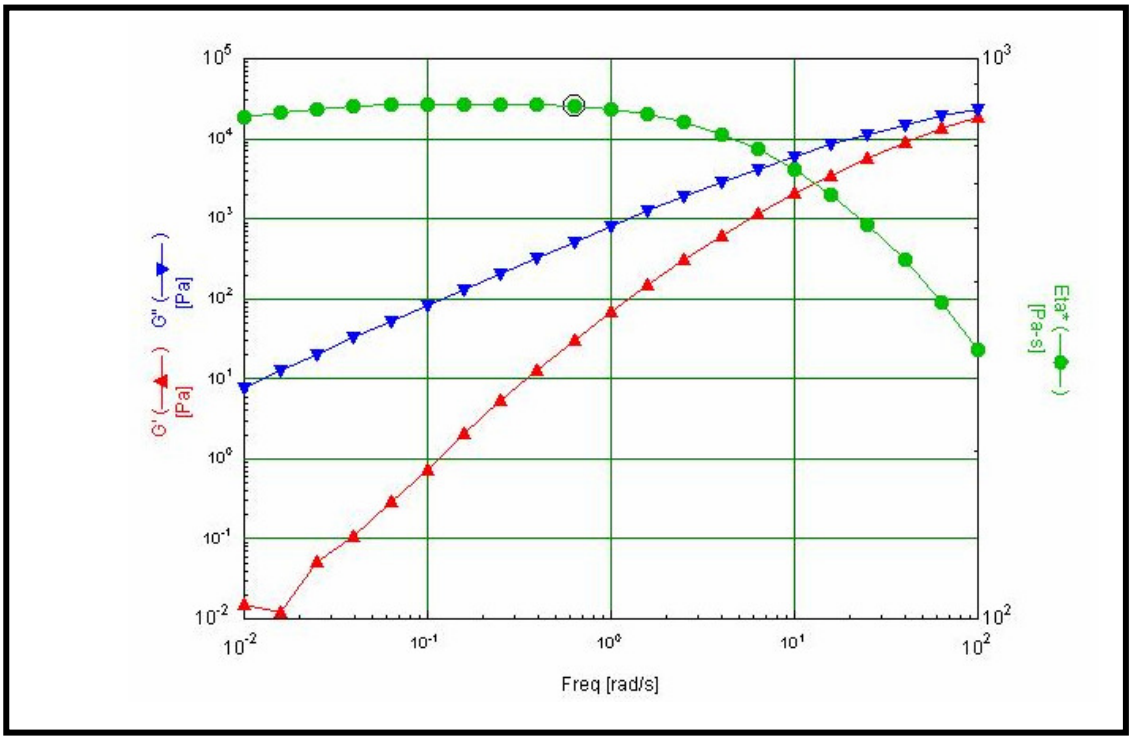


Figure 58: Essai rhéometrique du PP Peroxydé

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

La synthèse d'un polymère avec des caractéristiques bien précises est un travail qui demande rigueur et patience. La maîtrise des paramètres de transformation de ce polymère en un produit fini ou semi fini nécessite un comportement de fourmi. Il faut varier les paramètres de la mise en œuvre un par un et avec un pas de nourrisson pour essayer de comprendre et de maîtriser l'influence de ces différents paramètres sur les propriétés du produit final souhaité.

Ce présent travail est un essai de contribution à la compréhension de l'influence des conditions de mise en œuvre sur la morphologie (cristallisation) et les propriétés physiques des polymères.

Les polymères choisis pour cette étude sont des polyoléfines: le PEHD et le PP. Au début, on a pensé à utiliser deux échantillons de masses moléculaires moyennes différentes pour chaque polymère et l'idée qui a pris naissance pendant la préparation du plan expérimentale de ce travail est d'utiliser un peroxyde pour modifier les masses moléculaires moyennes de nos polymères. L'utilisation du peroxyde avait pour but de réticuler le PEHD (augmentation de sa masse moléculaire moyenne) et de couper les chaînes du PP (diminution de sa masse moléculaire moyenne).

A la sortie de la filière d'extrusion, l'extrudât du PEHD Peroxydé nous a paru plus souple que celui du PEHD ce qui est anormal pour un polymère supposé réticulé. De cette constatation, on a compris qu'on aura un travail supplémentaire à faire: La vérification du rôle que joue le du peroxyde sur les chaînes du PEHD (réticulation ou coupure des chaînes).

Les résultats expérimentaux obtenus en traction ont confirmés nos soupçons. Les paramètres de traction (σ maximale, module de Young, déformation à la rupture…) sont plus faibles dans le cas du PEHD Peroxydé que ceux du PEHD.

L'autre technique qui a été utilisée pour confirmer le résultat est la rhéometrie. Les courbes ont révélées le début du plateau caoutchoutique pour le PEHD et son absence pour le PEHD Peroxydé ce qui indique que la masse moléculaire moyenne du premier est supérieur à celle du deuxième.

Les variations des paramètres de mise en œuvre ont été réalisées lors de l'injection des éprouvettes de traction. Les paramètres étaient la vitesse d'injection (deux vitesses) et la température d'injection (deux températures), ce qui nous a permis d'avoir 16 échantillons à étudier.

L'étude des variations des températures de fusion et de cristallisation a été réalisée par la DSC :

- la principale conclusion tirée des résultats de la DSC, pour nos échantillons sans peroxyde, est que leurs températures de fusion et de cristallisation ne varient pas avec les paramètres de la mise en forme (injection);
- La même conclusion peut être faite pour le premier passage des échantillons peroxydés. Par contre, les températures de fusion diminuent lors du deuxième passage et les températures de cristallisation restent inchangées. Cette différence de température de fusion est due à la nouvelle activité du peroxyde (de nouvelles coupures de chaînes au deuxième passage). Les températures de cristallisation ne sont pas influencées par la présence du peroxyde parce que la cristallisation concerne les chaînes polymériques et les petites molécules du peroxyde n'interviennent pas dans les arrangements des chaînes du polymère.

Les essais de traction ont révélé les points suivants :

- La fatigue intervient aux basses températures dans le cas des polymères non peroxydés (effet de la température d'injection);
- Le durcissement de contraintes est observé avec les PEHD peroxydés injectés à la vitesse Vmax, mais pas avec ceux injectés à la vitesse Vmin (effet de la vitesse d'injection);
- Le module de Young est plus faible dans le cas des échantillons peroxydés que dans le cas des échantillons non peroxydés (même tendance pour la contrainte maximale: effet peroxydation (masse moléculaire moyenne))

L'influence des paramètres de mise en œuvre sur la morphologie de nos échantillons n'a pas été réalisée à cause de la limite de la technique utilisée (microscopie optique) pour l'observation de la morphologie de nos échantillons. On a choisi d'étudier la recristallisation de nos échantillons, tout en sachant que la pratique de la recristallisation élimine l'histoire thermique subite par le polymère. Malgré ce désagrément, des résultats intéressants ont été obtenus :

- les photos de la recristallisation du PEHD ont montrées que la germination commence autour de 170°C (autour de sa température de fusion);
- les sphérolites prennent forme autour de 110°C;

- les sphérolites atteignent leurs tailles maximales autour de 90°C
- deux zones de recristallisation sont apparus, une première où il n'y a que la phase cristalline (sphérolites) et la deuxième où une phase amorphe subsistent entre les sphérolites

Pour le PEHD Peroxydé, les images de sa recristallisation ont montrées:

- deux phases de cristallisation dés le début de la prise des photos;
- la densité des sphérolites est très différente dans les deux phases de cristallisation;
- la germination commence à une température inférieure à 170°C. La montée en température pendant la recristallisation active le peroxyde (plus de chaînes coupées) ce qui donne un PEHD de température de fusion inférieure à 170°C;
- l'apparition des germes et plus nettes à 120°C par rapport à ceux du PEHD à la même température;
- les sphérolites sont plus grosses que celles du PEHD à 110°C.

Pour le PP, les principaux résultats de sa cristallisation sont:

- les germes apparaissent vers 120°C;
- la taille maximale des sphérolites est atteinte à 105°C;

Les mêmes phénomènes observés pour le PP Peroxydé, sauf que les sphérolites sont de tailles moins importantes que celle du PP.

Comme tout travail de recherche, notre travail nous a ouvert d'autres horizons, plusieurs phénomènes observés méritent plus de réflexion et plusieurs questions restent sans réponses, notamment:

1. le rôle du peroxyde: réticulation ou coupure des chaînes?
2. nature du peroxyde: si on change le peroxyde, est-ce- que les résultats seront les mêmes?
3. pourcentage du peroxyde: 0,1% nous a donné coupure des chaînes du PEHD: la réticulation intervient-elle à des pourcentages plus élevés?
4. technique d'observation de la morphologie: Les résultats de la microscopie électronique seront-ils plus exploitables que ceux de la microscopie optique?

Toutes ces questions méritent des réponses, ce que nous allons essayer de faire dans la suite de ce travail pour une thèse de doctorat en partenariat avec le Laboratoire de Rhéologie des Matières Plastiques, Saint Etienne et la collaboration du professeur C.CARROT.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] F. RENIERS, J.P. LICKES, Y. GEERTS, *Cours de Chimie générale*, (2002-2003). Site Intenet : WWW.ULB.ac.be/Sciences

[2] A. BOUDET, *Voyage au coeur de la matière plastique,* CNRS Editions Paris (2003).

[3] A.S. ARGON, *A theory for the low-temperature plastic deformation of glassy polymers*, Phil. Mag 28 (1973).

[4] C. G'SELL, *Instabilités de déformation pendant l'étirage des polymères solides*, Rev. Phys. Appl., 23 (1988).

[5] A. DAHOUN, C. G'SELL, A. MOLINARI et G. CANOVA, *Plastic behavior and deformation textures of poly(ether ether ketone) under uniaxial tension and simple shear*, Edition ASME New York (1993).

[6] N. BROWN, *yield behaviour of polymers*, in "Failure of plastics", Ed. W. Brostow et R.D. Corneliussen, Hanser, Munich (1986).

[7] Yannas, travail non publié cité par N.P. Suh et A.P.L. Turner, *Elements of the mechanical properties of solids*, Scripta books (Washington, DC) et McGraw Hill, New-york (1975).

[8] W.M. DAVIS et C.W. MACOSKO, *Non-linear mechanical moduli for polycarbonate and PMMA*, Journal of Rheology, 22 (1978).

[9] R. SMAIL, *Comportement viscoélastique linéaire et non linéaire en cisaillement de fraction de polystyrène: prévisions de quelques modèles issus de la dynamique moléculaire*. Thèse de doctorat, Université de Jean-Monnet, Saint-Étienne (1997).

[10] R. SMAIL, C. CARROT et J. GUILLET, *Physically meaningful discrete relaxation spectrum : Rheological behaviour of monodisperse polymer melts,* Macromol.Theory Simul, 5 (1996).

[11] K. BOUTAHAR, *Comportement rhéologique de polyoléfines au cours d'une cristallisation isotherme à partir de l'état fondu. Relation entre la fraction transformée et les modules dynamiques*, Thèse de doctorat, Université de Jean-Monnet, Saint-Étienne (1997).

[12] J.F. AGASSANT, P.AVENAS, J.Ph. SERGENT, B.VERGNES et M. VINCENT, *La Mise en Forme des Matières Plastiques*, Techniques et Documentation 3ème Edition (1996).

[13] C. G'SELL et J.M. HAUDIN, *Introduction à la mécanique des polymères*, Presses de l'Institut National Polytechnique de Lorraine Nancy (1995).

[14] J.M. HAUDIN et F. MONTHEILLET, *Notions fondamentales sur les matériaux. Déformation plastique et essais mécaniques*, Société Nouvelle de Publications Médicales et Dentaires, Paris (1989).

[15] J.M.HAUDIN, A. PIANA, B. MONASSE et B. GOURDON, *Etude des relations entre mise en forme, orientation et rétraction dans des films de polyéthylène basse densité réalisés par soufflage de gaine. III. Orientation de la phase amorphe*, Ann. Chim. Sci. Mat., vol. 25, pp 53-64 (2000).

[16] M.J. HILL et A. KELLER, *Effect of shearing on crystallisation*, J. Macromol. Sci. Phys., part B3 (1) (1969).

[17] A. KELLER et J.W.H. KOLNAAR, *Introductory lecture : Aspects of polymer gels*, Progr. Colloid Polym. Sci., 92 (1993).

[18] D.R. FITCHMUN et S. NEWMAN, *Shear induced β form crystallisation in isotactic polypropylene*, J. Polym. Sci., Part A2, 8 (1970).

[19] P. AVENAS, J.B. BERHAUT, J.M. HAUDIN, B. MONASSE, F. MONTHEILLET, B. PLANTAMURA et E. WEYNANT, *La cristallisation et la mise en forme des polymères*, édité par P.Avenas et J.M Haudin, Centre de mise en forme des matériaux, Ecole des mines de paris, Sophia antipolis (1978).

[20] A.J. LOVINGER et C.C. GRYTE, *Studies on the a and b forms of isotactic polypropylene by crystallisation in temperature gradient*, J. Appl. Phys., 47 (1976).

[21] J.F. AGASSANT et J.M. HAUDIN, *Mise en forme des polymères thermoplastiques*, in M. Carrega et Coll., *Matériaux industriels. Matériaux polymères, Dunod, Paris* (2000).

[22] B.MONASSE, *Les théories de la cristallisation des polymères*, Ann. Chim. Fr (1990).

[23] M. AVRAMI, *Kinetics of phase changes, I : General theory*, J. Chem. Phys., 4 (1939).

[24] T. OZAWA, *Kinetics of non-isothermal crystallisation*, Polymer, 12 (1971).

[25] J.M.HAUDIN, *Introduction à la mécanique des polymères*, édité par C.G'sell et J.M. Haudin, Presse de l'institut national polytechnique de Lorraine, Nancy (1995).

[26] T.K. KANG, C.S. HA, *Effect of processing variables on the crosslinking of HDPE by peroxyde*, Polymer Testing, 19 (2000).

[27] A. SMEDBERG, T. HJERBERG, B. GUSTAFSSON, *Effect of molecular structure and topology on network formation in peroxide crosslinked polyethylene*, Polymer, in press.

[28] C. CARROT, J. GUILLET, *From dynamic moduli to molecular weight distribution: a study of various polydisperse linear polymers*, Journal of Rheology, 41 (1997).