

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

Université de Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou Arreridj

Faculté des Sciences et de la technologie

Département Génie de l'environnement

Mémoire

Présenté pour obtenir

LE DIPLOME DE MASTER

FILIERE :

Spécialité : Gestion des changements environnementaux en Méditerranée

Par

- Hammouche aya
- Lazreg hayet

Intitulé

Effet du traitement thermique sur les propriétés mécanique, physique et spectroscopique du polypropylène (pp)

Soutenu le : 29/06/2025

Devant le Jury composé de :

<i>Nom & Prénom</i>	<i>Grade</i>	<i>Qualité</i>	<i>Etablissement</i>
<i>Mme. Maghraoui Nadjah</i>	<i>MCB</i>	<i>Président</i>	<i>Univ-BBA</i>
<i>M. Darradji Dadache</i>	<i>MCA</i>	<i>Encadreur</i>	<i>Univ-BBA</i>
<i>M. Rouabah Farid</i>	<i>Professeur</i>	<i>Co-encadreur</i>	<i>Univ-setif-1</i>
<i>M. Tababouchet Med Yacine</i>	<i>MCB</i>	<i>Examineur</i>	<i>Univ-BBA</i>

Année Universitaire 2024/2025

Remerciements

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

Comme j'exprime aussi mes remerciements à mon encadreur MR DADACHE pour le suivi continu du travail et ses conseils Judicieux, sa patience et sa confiance tout au long de ce travail de recherche.

Merci également aux membres du jury de notre soutenance de mémoire pour avoir accepté

De faire partie du jury. Leurs remarques et suggestions ont été précieuses et permis d'en

Améliorer la qualité.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à tous les professeurs qui nous ont enseigné et qui par leurs compétences nous ont soutenu dans la poursuite de nos études.

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

Dédicace

Avant toute chose, je tiens à remercier Allah, source de toute sagesse et force, sans qui ce travail n'aurait pu voir le jour.

Je dédie ce travail :

A celui qui m'a dit un jour je suis la prunelle de ses yeux, et qui voyait dans mon plus simple succès la plus grande réalisation, à l'homme qui a fait de moi ce que je suis aujourd'hui car il est mon prince père **LAZREG ABDELHAMID**, mon modèle de respect et d'amour d'un père. Grâce à toi j'ai appris à être la fille qui ne casse pas de faire tout pour te rendre heureux et fier.

A mon paradis, à la source de ma joie, la première femme forte, courageuse qui a souffert sans nous laisser souffrir, mon ange gardien ton amour et ta présence dans ma vie ma Mère **ALLOUCHE LAILA**.

A mes deux princes frères **AREZKI** et **ISLAM** qui sont toujours là pour moi que Dieu vous garde pour moi.

A Tous mes amis d'enfance et du long parcours scolaire et

Universitaire :

Spécialement **DANIA**, **YASSMINA**, **RANDA** pour leurs aides et supports dans les moments difficiles.

A Ma chère binôme : **HAMMOUCHE AYA**

A Toute ma famille

Tous ceux qui m'aiment et que j'aime **HAYET**

Dédicace

Avant toute chose, je rends grâce à Dieu Tout-Puissant, source de sagesse et de force, qui m'a accordé la santé, la patience et la persévérance nécessaires pour mener à bien ce travail.

Du profond de mon cœur, je dédie ce travail à tous ceux qui me sont chers :

À celui qui n'a jamais su exprimer ses émotions par des mots, mais dont les actions et les sacrifices parlaient pour lui, à celui qui est toujours là quand j'en ai besoin.

Pardonne-moi pour toute ta fatigue à cause de moi, mon héros **L'AYACHI HAMOUCHE**.

À celle au cœur tendre et au sourire toujours présent, à celle qui m'a appris la patience et le pardon, à celle qui a veillé sur nous et souffert en silence, aucun mot ne saurait exprimer toute ma gratitude. J'aimerais pouvoir te rendre tout ce que tu as donné. Ma mère mon amour **ISMAHEN BEN MAKHLOUFE**.

À ceux qui ont quitté ce monde mais jamais mon cœur : mon grand-père et ma grand-mère **LAHRECH, KHADHRA**

À la source de tendresse et de sagesse, mon modèle de patience et de générosité : mon grand-père **LAHCEN** et ma grand-mère **MALIKA**

À mes piliers dans cette vie, Celles qui donnent à ma vie ses couleurs, sans elles tout serait terne **Amal** et **Ilham**, et à la source de mon bonheur : leurs enfants **MAYS, MARYA, MAYA, MIRA** et **HAÏTHEM**.

À mon soutien indéfectible et mon pilier inébranlable : mon frère **ABED**.

À celles qui ont été bien plus que de simples amies, bien plus que des compagnes de route, à celles qui ont été la lumière illuminant mes chemins dans les moments les plus sombres, Grâce à leurs rires et leur soutien, j'ai appris le vrai sens de l'amitié sincère mes sœur d'amour : **AYA** et **NIAMA**.

À mes meilleures amies : **IMAN** et **RANIA**.

À ceux qui ont été mon soutien à l'université : **RANDA, YASSMINA, HAYET**.

À ma chère binôme : **LAZREG HAYET**.

À toute ma famille.

Bref, à tous ceux que j'aime, ce travail est le vôtre.

Table des matières

Remerciements	
الملخص العام	
Introduction Général	1
Chapitre I.....	3
I.1 Introduction.....	2
I.2 Historique.....	2
I.3 Définition	2
I.4 caractéristiques structurales.....	3
I.5 Différents types de polypropylènes	4
I.6 Synthèse du Polypropylène (polymerisation)	5
I.6.1 Activation du catalyseur	5
I.6.2 Déroulement de la polymérisation.....	5
I.6.3 Refroidissement et solidification	5
I.6.4 Découpe et séchage	5
I.7 Applications du Polypropylène.....	6
I.8 Caractéristiques du PP.....	7
I.8.1 Densité	8
I.8.2 Propriétés thermiques.....	8
I.8.3 Propriétés mécaniques	9
I.8.4 Propriétés électriques	10
I.8.5 Propriétés optiques.....	11
I.9 Conclusion.....	13
Chapitre II	14
II.1 Introduction aux contraintes résiduelles.....	14
II.2 Définition des contraintes résiduelles	14
II.3 Types de contraintes résiduelles.....	15
II.3.1 Selon l'échelle	15
II.3.2 Selon leur origine	15

II.3.3 Principaux phénomènes physiques des contraintes résiduelles.....	22
II.4 Méthodes génératrices des contraintes résiduelles.....	24
II.5 Méthodes de mesure des contraintes résiduelles.....	24
II.5.1 Les méthodes destructives.....	24
II.5.2 Méthodes non destructives.....	26
II.6 Influence des traitements thermiques.....	29
II.6.1 La trempe" Quenching "et son effet.....	29
II.6.2 Le recuit"Annealing " et son effet.....	30
II.7 Inconvénients et avantages des contraintes résiduelles.....	30
II.7.1 Inconvénients.....	30
II.7.2 Avantages.....	31
Chapitre III:.....	32
III.1 Organigramme de la méthodologie expérimentale.....	32
III.2 Introduction.....	33
III.3 Présentation de matériau d'étude.....	33
III.4 Elaboration des échantillons.....	33
III.4.1 Moulage par compression des échantillons.....	33
III.5 Traitement thermique.....	34
III.5.1 Recuit.....	34
III.5.2 Trempe.....	34
III.6 Techniques expérimentales.....	35
III.6.1 Etude spectroscopiques.....	35
III.6.1.1 Spectroscopie infrarouge (IR).....	35
III.6.1.2 Spectroscopie ultraviolet-visible (UV).....	35
III.6.2 Etude physique.....	36
III.6.3 Étude du comportement mécanique.....	3
III.6.3.1 Essai de traction.....	36
III.6.3.2 Essai de choc (Méthode IZOD).....	37
Chapitre IV :.....	39

IV.1	Introduction	39
IV.2	Mécanisme de génération des contraintes thermiques dans la phase amorphe.....	39
IV.3	Effet de la température de trempe à partir de l'état fondu sur la résistance au choc Izod et l'allongement à la rupture.....	41
IV.4	Effet de la température de la première trempe sur le module d'élasticité et la contrainte à la rupture.....	44
IV.5	Effet de la température de la première trempe sur la densité.....	45
IV.6	Effet de la deuxième trempe sur les diverses propriétés du PP	46
IV.6.1	Trempe à partir de l'état fondu:	52
IV.6.2	Trempe à partir de 130 °C	52
IV.6.3	Raisons de ce décalage de 10 °C:	53
IV.7	Conclusion	53
IV.8	Calcul du taux de cristallinité de polypropylène à partir des spectres IR :.....	53
	Conclusion Général:	58

Liste Des Tableaux

Tableau 0 I.1 Propriétés thermiques du polypropylène	8
Tableau 0 I.2 Propriétés mécaniques du polypropylène	9
Tableau I.3 Propriétés électriques du polypropylène	10
Tableau I.4 Propriétés optiques du polypropylène	11
Tableau I.5 Propriétés de surface du polypropylène	12
Tableau II. 1 Origine et niveau des contraintes internes dans les polymères	14
Tableau II.2 Caractéristiques des différentes méthodes de mesures	29
Tableau IV.6.3 Raisons de ce décalage de 10 °C.....	53

Liste Des Figure

Figure I.1: Structure représentative d'une chaîne de polypropylène atactique ..	3
Figure. I.2: Structure représentative d'une chaîne de polypropylène isotactique	3
Figure I.3: Structure représentative d'une chaîne de polypropylène syndiotactique	3
Figure I.4: A gauche: la structure hélicoïdale de polypropylène iso tactique avec des positions «descente» des groupes méthyle (sphères noires). A droite: la représentation de la même hélice dans une barre triangulaire d'après Cowie	5
Figure II.1: Formation des contraintes thermiques (peau-cœur) en fonction du temps	16
Figure II .2 contraction lors du refroidissement	18
Figure II .3 Développement des contraintes résiduelles thermique dans une trempe	20
Figure II.4 Développement des contraintes résiduelles d'écoulement dues au refroidissement pendant les étapes de remplissage et d'empaquetage. (1): refroidissement, cisaillement, et orientation élevée, (2): cisaillement, et zone d'orientation faible	21
Organigramme de la méthodologie expérimentale	32
Figure III. 1: Schéma de la trempe libre	34
Figure IV.1 : Profil de température à travers l'épaisseur d'un matériau	40
Figure IV.2 : Variation de la résistance au choc du PP à partir de l'état fondu en fonction De la température de la première trempe.	42
Figure IV.3: Variation de l'allongement à la rupture de PP à partir de l'état fondu en fonction De la température de la première trempe	43
Figure IV.4 : Variation de module d'élasticité de PP trempé à partir de l'état fondu en fonction de la température de la première trempe	44
Figure IV.5 : Variation de la contrainte à la rupture trempée à partir de l'état fondu de PP en fonction de la température de trempe.	45
Figure IV.6 : Variation de la densité du PP trempé à partir de l'état fondu en fonction de la température de trempe	46
Figure IV.7 : Variation du module d'élasticité à partir de l'état viscoélastique (T=130°C) du PP en fonction de la température de trempe.	47
Figure IV.8: Variation de la contrainte à la rupture trempée à partir de l'état viscoélastique (T=130°C) du PP en fonction de la température de trempe.	48

Figure IV.9: Variation de l'allongement à la rupture du PP trempée à partir de l'état viscoélastique (T=130°C) en fonction de la température de trempe.	49
Figure IV.10 : Variation de la densité à partir de l'état viscoélastique (T=130°C) du PP en fonction de la température de trempe.	50
Figure IV.11 : Variation de la résistance au choc à partir de l'état viscoélastique (T=130°C) du PP en fonction de la température de trempe.....	51
Figure IV.12 Variation du taux de cristallinité déterminée par spectroscopie IR en fonction de la température de trempe à partir de l'état fondu	54
Figure IV.13 Variation du taux de cristallinité déterminée par spectroscopie IR en fonction de la température de trempe à partir de l'état viscoélastique.....	55
Figure IV.14 : Spectre IR du PP trempé à partir de l'état fondu en fonction de la température de trempe	56
Figure IV.15 : IR du PP trempé à partir de l'état viscoélastique en fonction de la température de trempe.	57

الملخص العام

في هذا العمل تم دراسة تأثير التبريد السريع على الخصائص الميكانيكية الفيزيائية الطيفية و البنيوية للبولي البر وبيلان شبه المتبلور مع التركيز على العلاقة بين درجة حرارة التبريد و نسبة التبلور أظهرت النتائج ان درجة حرارة التبريد تلعب دورا محوريا في تحديد خصائص المادة اذ سجلت اقصى درجات الصلابة من خلال ارتفاع كل من معامل يونغ و الاجهاد عند الكسر عند التبريد 30° من الحالة المنصهرة بينما تم الحصول على خصائص مثلى عند التبريد 20° من الحالة اللزجة المرنة و يصاحب هذا التحسن في الصلابة انخفاض في كل من اللبونة و مقاومة الصدمات نتيجة ازدياد نسبة التبلور عند هذه درجات الحرارة تؤكد هذه النتائج أهمية التحكم الدقيق في ظروف التبريد خلال عمليات التصنيع مثل القولبة بالحقن

من اجل تحسين جودة المنتجات النهائية وضمان أدائها وفق المتطلبات التطبيقية

RÉSUMÉ

Dans ce travail, l'effet du refroidissement rapide sur les propriétés mécaniques, physiques, spectroscopiques et structurales du polypropylène semi-cristallin a été étudié, en mettant l'accent sur la relation entre la température de refroidissement et le taux de cristallinité. Les résultats ont montré que la température de refroidissement joue un rôle déterminant dans les propriétés du matériau. En effet, la rigidité maximale, caractérisée par une augmentation du module de Young et de la contrainte à la rupture, a été observée à une température de 30 °C lors du refroidissement depuis l'état fondu. Des propriétés optimales ont été obtenues à 20 °C lors du refroidissement depuis l'état viscoélastique. Cette amélioration de la rigidité s'accompagne d'une diminution de la ductilité et de la résistance aux chocs, due à une augmentation du taux de cristallinité à ces températures. Ces résultats soulignent l'importance d'un contrôle précis des conditions de refroidissement lors des procédés de fabrication, tels que le moulage par injection ou l'extrusion, afin d'améliorer la qualité des produits finis et de garantir leurs performances selon les exigences d'application.

ABSTRACT

In this study, the effect of rapid cooling on the mechanical, physical, spectroscopic, and structural properties of semi-crystalline polypropylene was investigated, with a focus on the relationship between cooling temperature and the degree of crystallinity. The results showed that cooling temperature plays a key role in determining the material's properties. Maximum stiffness, indicated by an increase in both Young's modulus and fracture stress, was observed at 30 °C when cooling from the molten state. Optimal properties were achieved at 20 °C when cooling from the viscoelastic state. This improvement in stiffness is accompanied by a decrease in ductility and impact resistance, due to the increased crystallinity at these temperatures. These findings highlight the importance of precise control over cooling conditions during manufacturing processes, such as injection molding or extrusion, to enhance the quality of final products and ensure their performance meets application requirements.

Introduction

Général

Les polymères occupent une place essentielle dans l'industrie moderne grâce à leur légèreté, leur résistance et leur facilité de transformation. Leur performance finale dépend toutefois fortement des conditions de mise en œuvre, en particulier des traitements thermiques, qui influencent directement leur structure interne et leurs propriétés mécaniques.

Une fois synthétisé, un polymère thermoplastique doit subir un processus de mise en œuvre afin d'être transformé en produit fini. Ce processus implique plusieurs variables susceptibles d'influencer les caractéristiques finales du matériau. Deux facteurs majeurs conditionnent les propriétés du polymère : l'histoire thermique subie lors de la solidification et le poids moléculaire. Le comportement mécanique final dépend également de certaines propriétés physiques fortement influencées par l'organisation structurale du polymère.

Dans le cas des polymères semi-cristallins comme le polypropylène, le transfert de chaleur durant le refroidissement influence fortement la structure cristalline formée, avec des conséquences notables sur les propriétés mécaniques finales. Comprendre et maîtriser l'effet du traitement thermique est donc essentiel pour optimiser les performances du matériau. Plusieurs études ont montré, par exemple, qu'un refroidissement rapide peut améliorer la résistance à la rupture, tandis qu'une cristallinité plus faible peut accroître la ténacité.

Le présent travail est réparti en cinq chapitres :

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

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

Le troisième chapitre présente la méthodologie expérimentale mise en œuvre : préparation des échantillons, traitements thermiques appliqués, et techniques de caractérisation utilisées (essais mécaniques, spectroscopie, mesure de densité...).

Enfin, le dernier chapitre regroupe les résultats expérimentaux et leur interprétation. Il met en évidence l'impact des traitements thermiques sur les propriétés du polypropylène, et

Introduction Général

propose des pistes pour améliorer son comportement en fonction des conditions de transformation.

À travers cette étude, nous visons à mieux comprendre les liens entre procédé, structure et propriétés, afin d'apporter des éléments concrets pour optimiser l'usage du polypropylène dans des applications industrielles exigeantes.

Chapitre I

Le polypropylène

I.1 Introduction

Le polypropylène (PP) est un polymère thermoplastique appartenant à la famille des polyoléfines, qui regroupe les polymères aliphatiques saturés. Il représente environ 21 % de la production mondiale de matières plastiques, ce qui en fait l'un des quatre thermoplastiques les plus couramment utilisés, aux côtés du polyéthylène (PE), du polystyrène (PS) et du poly(chlorure de vinyle) (PVC). Grâce à ses propriétés remarquables, telles que sa légèreté, sa flexibilité, sa résistance chimique, son caractère hydrophobe, sa durabilité et son faible coût de production, le PP est largement employé dans divers secteurs industriels. Il est notamment utilisé pour la fabrication d'emballages alimentaires, de conteneurs, de jouets, de tuyaux et de gaines de câbles, en raison de sa facilité de mise en œuvre et de ses bonnes performances mécaniques. [1]

I.2 Historique

Le polypropylène a été découvert au début des années 1950 grâce aux travaux de plusieurs groupes de recherche. Parmi eux, la société italienne Montecatini, devenue plus tard Monte Dison, a joué un rôle clé avec la contribution du professeur Giulio Natta. Ce dernier a été récompensé en 1963 par le prix Nobel de chimie, qu'il a partagé avec Karl Ziegler. D'autres entreprises, comme le groupe de recherche de Ziegler et la société Philips Petroleum, ont également contribué à cette découverte.

La synthèse du polypropylène repose sur un processus de polymérisation catalysé par un système dit de Ziegler-Natta. Ce catalyseur est constitué d'un sel de métal de transition, généralement du titane (Ti), associé à un composé organométallique de type alkyl aluminium.

La première commercialisation du polypropylène a eu lieu en 1957 sous l'impulsion de Montecatini en Italie. Très vite, la production s'est étendue à d'autres régions du monde, notamment en Europe, aux États-Unis et au Japon. [2]

I.3 Définition

Le polypropylène (PP) est un polymère thermoplastique semi-cristallin appartenant à la famille des polyoléfines. Obtenu par la polymérisation du propylène ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$), il est largement utilisé dans l'industrie et les produits de consommation en raison de sa légèreté, de sa résistance mécanique élevée (traction, flexion, fatigue) et de sa bonne résistance aux chocs et à la déformation. [3]

($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$), formant une structure macromoléculaire répétitive

I.4 caractéristiques structurales

I.4.1 Organisation moléculaire primaire

La structure macromoléculaire du polypropylène (PP) dépend de la répartition des groupements méthyles (CH_3) et des atomes d'hydrogène le long de la chaîne carbonée.

Un polypropylène est dit atactique (figure I.3) lorsque l'agencement des monomères est aléatoire, sans ordre stérique défini. En revanche, un polypropylène isotactique (figure I.4) présente des groupements méthyles disposés du même côté du plan moléculaire. Quant au polypropylène syndiotactique (figure I.5), il se caractérise par une alternance régulière des groupements méthyles de part et d'autre du squelette carboné.

Seules les structures isotactiques et syndiotactiques peuvent s'organiser de manière ordonnée, favorisant ainsi la formation de structures cristallines. [4, 5,6]

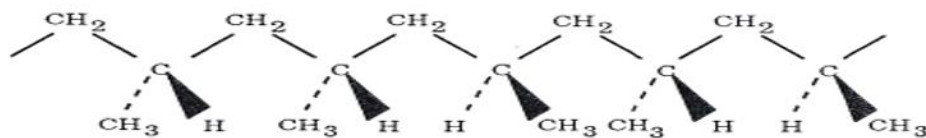


Figure I.1: Structure représentative d'une chaîne de polypropylène atactique [4]

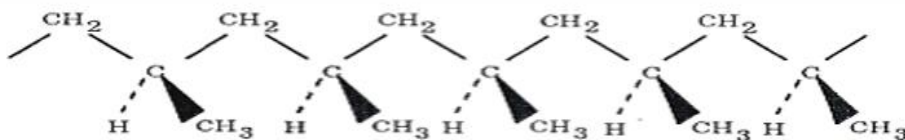


Figure I.2: Structure représentative d'une chaîne de polypropylène isotactique [4]

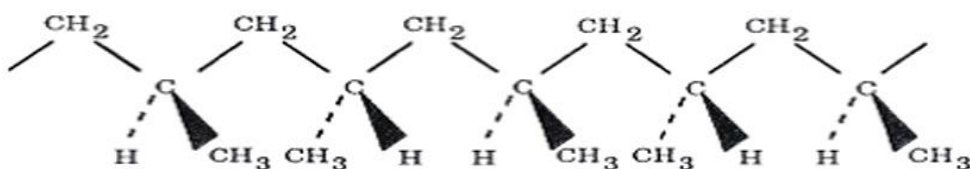


Figure I.3: Structure représentative d'une chaîne de polypropylène syndiotactique [4]

I.4.2 Le niveau secondaire de la structure macromoléculaire

Phases cristallines de Polypropylène : Le polypropylène isotactique est un polymère avec un certain nombre de modifications cristallines [9]. Dans toutes les structures cristallines, la chaîne est emballée dans la lattice comme une hélice de conformation gauche ou droite (ou les deux) - soit avec un «haut» ou la position «bas» des groupes méthyle (voir la figure I.6 pour une hélice avec la position «bas» des groupes méthyle. La figure I.6 montre les contours de l'hélice comme une barre triangulaire. Cette représentation est utilisée dans la description des phases cristallines de polypropylène.

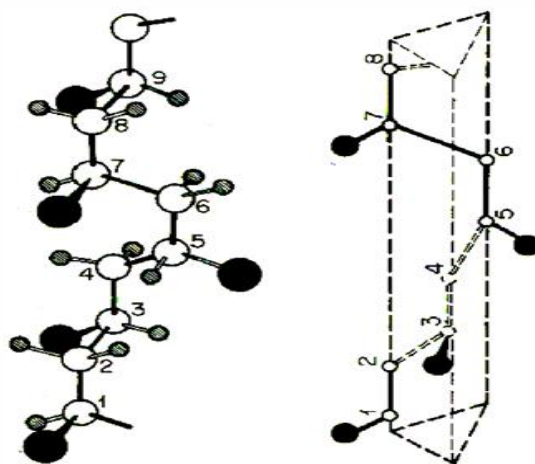


Figure I.4: A gauche: la structure hélicoïdale de polypropylène iso tactique avec des positions «descente» des groupes méthyle (sphères noires). A droite: la représentation de la même hélice dans une barre triangulaire d'après Cowie [7]

I.5. Différents types de polypropylènes

Grâce aux avancées en catalyse et en procédés de fabrication, trois principaux types de polypropylène (PP) peuvent être produits :

a) Homopolymères

Les homopolymères sont obtenus par la polymérisation exclusive du monomère de propylène. Ils se distinguent par leur grande rigidité, mais présentent une faible résistance aux chocs à basse température. Les grades à forte cristallinité sont généralement plus coûteux. Toutefois, un taux d'iso tacticité de 96 % est souvent suffisant, la rigidité pouvant être renforcée par l'ajout d'agents énucléant, comme les dérivés du diméthyle sorbitol, qui améliorent également la transparence et les propriétés optiques.

b) Copolymères aléatoires

Ces copolymères résultent de la copolymérisation du propylène avec d'autres monomères, principalement l'éthylène, mais aussi le butène ou l'hexane. L'arrangement des monomères dans la chaîne polymérique est aléatoire, ce qui confère à ces copolymères une plus grande souplesse que les homopolymères. Ils offrent de bonnes propriétés optiques sous forme de films et une résistance moyenne aux chocs lorsqu'ils sont moulés par injection.

c) Copolymères séquencés (ou à blocs)

Ces copolymères, dits hétérophasiques, sont fabriqués par polymérisation successive du propylène puis de l'éthylène. Ils sont constitués d'une matrice iso tactique (taux d'iso tacticité $\geq 97\%$), dans laquelle est dispersée une phase élastomère (EPR – éthylène-propylène Ruben). Une troisième phase de polyéthylène peut être présente sous forme de sous-inclusions dans l'EPR ou sous une forme col-continue avec celui-ci, améliorant ainsi leur résistance aux chocs et leur flexibilité. [13]

I.6 Synthèse du Polypropylène (PP) (polymérisation)

La polymérisation est l'étape initiale dans la production du polypropylène. Elle repose sur la réaction chimique du propylène gazeux, qui permet la formation de longues chaînes constituées d'unités répétitives appelées monomères. Le processus de polymérisation du polypropylène comprend plusieurs étapes essentielles :

I.6.1 Activation par le catalyseur (Initiation)

L'initiation de la réaction nécessite l'emploi de catalyseurs spécifiques, qui favorisent la polymérisation. Ces catalyseurs peuvent être de nature acide ou basique, leur sélection dépendant des caractéristiques du polymère recherché et de la technologie employée dans le procédé.

I.6.2 Déroulement de la polymérisation (propagation)

Sous l'effet d'une température et d'une pression élevée, le propylène réagit en présence du catalyseur choisi. Ce processus entraîne la formation de longues chaînes

macromoléculaires, où les monomères de propylène s'assemblent pour constituer le polypropylène.

I.6.3 Refroidissement et solidification (terminaison)

Une fois la polymérisation achevée, le polymère obtenu est refroidi afin de se solidifier. Cette étape peut être réalisée à l'aide de différentes techniques, comme l'utilisation d'un flux d'eau froide ou d'air réfrigéré.

I.6.4 Découpe et séchage

Après solidification, le matériau est fragmenté en petits granulés à l'aide de dispositifs de découpe spécifiques. Ces fragments sont ensuite séchés pour éliminer toute trace d'humidité résiduelle.

Une fois ce processus terminé, le polypropylène est prêt à être utilisé dans diverses applications de transformation des plastiques. [3]

I.7 Applications du Polypropylène

Le polypropylène ne désigne pas un seul polymère, mais plutôt une famille de polymères aux caractéristiques variées. Grâce à la diversité de ses propriétés, il trouve de nombreuses applications dans différents domaines. Cette section présente les usages les plus significatifs du polypropylène.

A. Fibres et Tissus

Les fibres de polypropylène sont fabriquées par différents procédés d'extrusion, notamment la production de membranes fendues ou de rubans fendus. Ce matériau présente plusieurs avantages, tels qu'une faible densité, permettant d'obtenir un volume plus important pour un poids donné, ainsi qu'une bonne résistance mécanique, chimique et aux taches. Les fibres de polypropylène sont utilisées dans diverses applications, notamment le film fendu, la fibre centrale, les tissus non tissés et le mono filament. [14]

b. Film

Le polypropylène (PP) est un matériau très polyvalent pour la fabrication de films, grâce à ses excellentes propriétés mécaniques et chimiques. Ces caractéristiques en font une option privilégiée pour de nombreuses applications industrielles et commerciales. [3]

Les films en polypropylène sont largement utilisés dans divers domaines, notamment l'emballage alimentaire, l'étiquetage, les enveloppes à bulles, les sacs et les films agricoles. Ses propriétés mécaniques, thermiques et optiques font du PP un matériau de référence pour ces applications. [14]

C. Feuilles et Thermoformage

Les feuilles de polypropylène (PP) sont couramment employées dans le thermoformage, un procédé de fabrication qui consiste à chauffer une feuille de plastique jusqu'à ce qu'elle devienne malléable, puis à la mouler sur une forme pour obtenir une pièce en trois dimensions. [15]

Le polypropylène est particulièrement apprécié pour cette technique en raison de sa résistance thermique, de sa rigidité, de sa légèreté et de sa transparence. Il est utilisé pour produire divers objets, tels que des plateaux de service, des couvercles, des boîtes de rangement, des supports de présentation, des blisters, des plateaux de semis et des panneaux de signalisation.

En résumé, les feuilles de PP sont largement exploitées dans le thermoformage en raison de leurs propriétés avantageuses et de leur compatibilité avec les usages alimentaires. Ce procédé permet la fabrication d'une grande variété de pièces destinées aux secteurs industriel et commercial. [16]

I.8 Caractéristiques du PP

Le polypropylène est un polymère thermoplastique reconnu pour ses propriétés uniques, qui le rendent adapté à de nombreuses applications. Il se distingue par sa légèreté, sa résistance aux chocs et aux produits chimiques, ainsi que par sa bonne flexibilité. De plus, il est facile à transformer et à recycler, ce qui en fait un matériau largement utilisé dans les industries de l'emballage, de l'automobile et du textile:

I.8.1 Densité

Le polypropylène (PP) se distingue par sa faible densité, avoisinant $0,9 \text{ g/cm}^3$, ce qui en fait le thermoplastique le plus léger parmi les matériaux couramment utilisés. Cette légèreté permet aux fabricants d'optimiser la production en réalisant un plus grand nombre d'articles à partir d'une même quantité de polymère, ce qui en fait une solution économiquement avantageuse.

Sa densité reste relativement constante, que ce soit pour les homopolymères ou les copolymères, avec peu de variations dues au degré de cristallinité. Toutefois, les polymères aléatoires présentent une densité légèrement inférieure à celle des homopolymères. Par ailleurs, l'ajout de charges ou de renforts peut modifier cette propriété.

En définitive, la densité du PP joue un rôle clé dans le choix de son utilisation, car elle influence le poids, la résistance et les performances du produit fini. [18].

I.8.2 Propriétés thermiques

Le polypropylène (PP) est un polymère thermoplastique dont les propriétés thermiques varient en fonction de sa structure moléculaire, des conditions de traitement et des additifs utilisés. Parmi ses principales caractéristiques thermiques, on peut citer :

Tableau I .1 Propriétés thermiques du polypropylène

Propriétés Thermiques	Définition de la propriété
Température de transition vitreuse	La température de transition vitreuse du PP se situe généralement entre -10 °C et -20 °C . En dessous de cette température, le PP est à l'état vitreux et est relativement cassant. Au-dessus de cette température, le PP devient plus souple et caoutchouteux.
Température de Fusion	La température de fusion du PP est d'environ 160°C à 170°C , ce qui est relativement bas par rapport à d'autres thermoplastiques. Cette faible température de fusion rend le PP facile à traiter et à mouler dans diverses formes.
Température de déflexion thermique	La température de déflexion thermique est la température à laquelle un matériau plastique se déforme sous une charge spécifiée. L'HDT du PP peut varier d'environ 60°C à 100°C , selon les conditions de traitement et les additifs utilisés.
Conductivité	Le PP est un conducteur relativement pauvre de la chaleur, ce qui

Thermique	signifie qu'il a une faible conductivité thermique. Cette propriété peut être bénéfique dans certaines applications où l'isolation est importante.
Expansion Thermique	Le PP présente un coefficient de dilatation thermique relativement élevé, ce qui signifie qu'il se dilate et se contracte considérablement avec les changements de température. Cette propriété peut être importante à prendre en compte dans les applications où la stabilité dimensionnelle est critique.

I.8.3 Propriétés mécaniques

Le polypropylène est un polymère thermoplastique largement employé dans la fabrication de nombreux produits grâce à ses excellentes propriétés mécaniques. Il se distingue par sa résistance aux chocs, sa rigidité modulable et sa bonne résistance à la fatigue.

Voici un aperçu des principales propriétés mécaniques du polypropylène :

Tableau I.2 Propriétés mécaniques du polypropylène [18]

PROPRIETES MECANIQUES	Définition de la propriété
RESISTANCE A LA TRACTION	Le PP a une excellente résistance à la traction, avec une résistance typique de 30 à 45 MPA.
RESISTANCE A LA FLEXION	Le PP est également résistant à la flexion, avec une résistance typique de 30 à 45 MPA.
MODULE D'ELASTICITE	Le PP a un module d'élasticité élevé, ce qui signifie qu'il peut résister à des charges importantes sans se déformer de manière permanente. Le module d'élasticité typique du PP est de 1500 à 2000 MPA.
DURETE	Le PP est relativement dur, ce qui signifie qu'il résiste à l'abrasion et à l'usure. Sa dureté varie généralement entre 60 et 90 Shore D.
TENACITE	Le PP est également tenace, ce qui signifie qu'il peut absorber des chocs importants sans se briser. Sa ténacité varie généralement entre 10 et 20 kJ/m ²

Il est important de souligner que ces propriétés mécaniques peuvent fluctuer en fonction de plusieurs facteurs, notamment la formulation spécifique du polypropylène, son degré de cristallinité, le procédé de transformation employé ainsi que les conditions d'utilisation. [18].

I.8.4 Propriétés électriques

Le polypropylène est un polymère thermoplastique couramment employé dans divers secteurs industriels et domestiques. Concernant ses propriétés électriques, voici quelques aspects essentiels à considérer :

Tableau I.3 Propriétés électriques du polypropylène [19].

Propriétés Electriques	
Résistance électrique Elevée	Le polypropylène a une résistance électrique élevée, ce qui signifie qu'il peut résister à un courant électrique élevé sans se dégrader. Sa résistance électrique est de l'ordre de 10^{16} ohms-cm, ce qui est élevé par rapport à d'autres matériaux polymères.
Faible constante Diélectrique	Le constant diélectrique est une mesure de la capacité d'un matériau à stocker une charge électrique. Le polypropylène a une constante diélectrique relativement faible de 2,2 à 2,3, ce qui signifie qu'il ne stocke pas beaucoup de charges électriques et ne se polarise pas facilement en présence d'un champ électrique.

I.8.5 Propriétés optiques

Le polypropylène est un polymère thermoplastique qui se distingue par plusieurs propriétés optiques remarquables. Parmi celles-ci, on peut citer

Tableau I.4 Propriétés optiques du polypropylène [20].

Propriétés optiques	Définition de la propriété
Transparence	Le polypropylène est transparent, ce qui signifie qu'il laisse passer la lumière sans la diffuser. Cependant, la transparence dépend de la qualité du polymère, de son épaisseur, de sa couleur et de son état de surface.
Indice de réfraction	L'indice de réfraction du polypropylène est d'environ 1,49, ce qui le rend légèrement plus réfringent que l'air. Cette propriété peut être utilisée pour fabriquer des lentilles optiques.
Dispersion de la lumière	Le polypropylène présente une faible dispersion de la lumière, ce qui signifie que les différentes longueurs d'onde de la lumière se propagent à peu près à la même vitesse dans le matériau. Cela permet d'éviter les aberrations chromatiques dans les lentilles optiques.
Polarisation de la lumière	Le polypropylène est un matériau non polaire, ce qui signifie qu'il ne polarise pas la lumière. Cette propriété peut être utilisée pour fabriquer des films optiques polarisants.

I.8.6 Propriétés de surface

Le polypropylène est un polymère thermoplastique largement employé dans divers secteurs industriels grâce à ses excellentes propriétés mécaniques et chimiques. Ses caractéristiques de surface peuvent être influencées par plusieurs facteurs, notamment les traitements appliqués, l'ajout d'additifs et les conditions d'utilisation. Voici quelques-unes de ses principales propriétés de surface [21]

Tableau I.5 Propriétés de surface du polypropylène [21].

Propriétés de surface	Définition de la propriété
Tension de surface	La tension de surface est une mesure de l'énergie nécessaire pour étendre la surface d'un matériau. La tension de surface du polypropylène est généralement faible, ce qui le rend difficile à mouiller. Cependant, en utilisant des traitements de surface tels que la flamme, la corona ou le traitement au plasma, la tension de surface peut être augmentée pour améliorer l'adhérence.
Résistance à l'abrasion	Le polypropylène a une bonne résistance à l'abrasion, ce qui le rend résistant à l'usure et à la dégradation de la surface lorsqu'il est soumis à des conditions d'utilisation difficiles.
Rugosité de surface	La rugosité de surface du polypropylène dépend du processus de fabrication et de la méthode de traitement de surface. Les surfaces rugueuses peuvent offrir une meilleure adhérence et une meilleure

	liaison, tandis que les surfaces lisses peuvent être plus faciles à nettoyer.
Hydrophobie	Le polypropylène est un matériau hydrophobe, ce qui signifie qu'il repousse l'eau. Cela peut être bénéfique dans certaines applications, telles que la fabrication de bouteilles d'eau, où il est important de garder le contenu sec.
Résistance aux UV	Le polypropylène a une résistance élevée aux rayons UV, ce qui le rend approprié pour une utilisation en extérieur et dans des conditions de forte exposition au soleil.

I.9 Conclusion

Le polypropylène est l'un des polymères les plus largement utilisés dans les secteurs de l'emballage et des profilés, en raison de sa légèreté et de ses excellentes propriétés mécaniques. Toutefois, son usage intensif entraîne une accumulation importante dans les décharges, faisant ainsi du recyclage une solution essentielle pour limiter son impact environnemental.

Chapitre II

Contraintes résiduelles et effet du traitement sur les propriétés de polymère semi cristallins

II.1 Introduction aux contraintes résiduelles

Les pièces en thermoplastique fabriquées par moulage par injection présentent souvent des contraintes résiduelles, c'est-à-dire des tensions internes présentes avant même leur utilisation. Ces contraintes apparaissent principalement à cause d'un refroidissement inégal pendant le procédé, dû à un profil de température non uniforme. Même si elles sont courantes dans les matériaux polymères, il est souvent difficile d'en estimer l'ampleur, car elles dépendent de nombreux facteurs comme la conception du moule, le type de matériau utilisé et les paramètres de fabrication. Ces contraintes peuvent sérieusement compromettre la durée de vie du produit, en provoquant par exemple des déformations ou des fissures sous contrainte dans certaines conditions [22,23].

II.2 Définition des contraintes résiduelles

Les contraintes résiduelles sont des tensions internes qui restent présentes dans un matériau après sa fabrication ou sa transformation, même en l'absence de toute force extérieure ou variation de température. Elles sont réparties de manière équilibrée sur l'ensemble de la section du matériau et participent à son énergie potentielle. Ces contraintes peuvent aussi apparaître au cours de l'utilisation d'un composant, par exemple lorsqu'il subit une déformation plastique localisée sous l'effet d'une charge. On distingue généralement deux types de contraintes résiduelles : les contraintes à l'échelle macroscopique et celles à l'échelle microscopique. Il est d'ailleurs fréquent que les deux coexistent dans une même pièce [24,25].

Tableau II. 1 Origine et niveau des contraintes internes dans les polymères

Source	Origine	Paramètre	Niveau
Propriétés intrinsèques du matériau			
Anisotropie	Expansion thermique	dl/dT	Meso
Hétérogénéité	Expansion volumique	dV / dT	Micro
Conditions de mise en œuvre			
Gradient thermique Peau-cœur	Volume change avec le temps	dV / dT	Macro
Morphologie Peau-cœur	Changement du volume total	$(dV / dT)_{total}$	Macro
Conditions environnementales			
Expansion thermique	Gradient de température	dT/dz	Macro

II.3 Types de contraintes résiduelles

Les contraintes résiduelles peuvent être classées en fonction de l'échelle à laquelle elles s'équilibrent (types I, II ou III), ou bien selon leur origine, qu'elle soit thermique, mécanique (écoulement), ou élastique.

II.3.1 Selon l'échelle

II.3.1.1 Contraintes de type I : contraintes résiduelles macroscopiques

Les contraintes macroscopiques (type I) apparaissent généralement à cause de déséquilibres entre différentes zones d'une pièce. Ces déséquilibres peuvent s'étendre sur des zones relativement vastes, comme c'est le cas lors d'une déformation plastique non uniforme, par exemple dans une barre coudée. On peut également retrouver ce type de contrainte à la suite de variations thermiques importantes, notamment lors d'opérations telles que le soudage, le traitement thermique, ou encore lors du refroidissement après moulage par injection, où la pression de maintien joue aussi un rôle [26].

II.3.1.2 Types II et III : contraintes résiduelles microscopiques

Les contraintes résiduelles microscopiques se manifestent à l'échelle du grain (contraintes inter granulaires de type II) ou au niveau atomique (type III). Dans ces cas, les zones d'inadaptation sont très petites, à la fois microscopiques ou sub-microscopiques. Les contraintes de type II, de faible intensité, sont presque toujours présentes dans les matériaux poly cristallins, simplement parce que les propriétés élastiques et thermiques des grains voisins, orientés différemment, varient. Des contraintes plus fortes apparaissent au niveau du grain lorsque la microstructure comporte plusieurs phases distinctes ou lorsque des transformations de phase se produisent. Le type III regroupe les contraintes dues à la cohérence des interfaces et aux champs de contraintes créés par les dislocations. Ce phénomène est notamment observé lors du durcissement des pièces en matériaux thermodurcissables [26].

II.3.2 Selon leurs origines

II.3.2.1 Contraintes résiduelles d'origine thermique

Les contraintes thermiques apparaissent lorsqu'une pièce ne peut pas se dilater ou se contracter librement sous l'effet de la température. Dans le cas des polymères, ces contraintes résultent généralement de plusieurs facteurs :

- un refroidissement non uniforme de la matière fondue,
- des variations de température appliquées à la pièce une fois fabriquée,
- un déséquilibre entre les phénomènes de dilatation et de contraction,
- ou encore une différence de coefficients de dilatation thermique, notamment dans les assemblages de matériaux différents [26].

Lors de la mise en forme des thermoplastiques, la pièce est refroidie depuis une température bien supérieure à celle de ramollissement jusqu'à atteindre la température ambiante. La zone externe (ou "zone de peau"), en contact avec les parois du moule ou l'air ambiant après le démoulage, refroidit en premier. Elle atteint rapidement l'état vitreux, ce qui entraîne une hausse de son module d'élasticité : elle devient donc plus rigide et se détend plus lentement. En parallèle, la zone interne (ou "zone de cœur"), qui refroidit plus lentement, subit une contraction thermique plus importante. Ce déséquilibre engendre des contraintes résiduelles de traction dans le cœur de la pièce, tandis que la peau est soumise à des contraintes de compression [26]. La figure I.1 illustre ce phénomène de formation des contraintes thermiques.

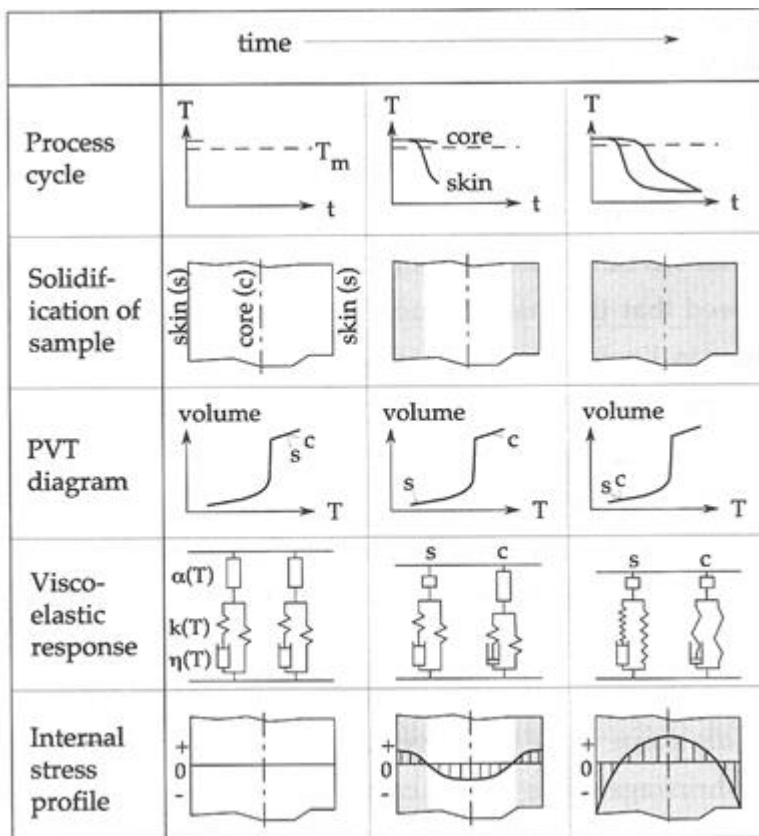


Figure II.1: Formation des contraintes thermiques (peau-cœur) en fonction du temps.

Les contraintes thermiques apparaissent lorsqu'un matériau ne peut pas se dilater ou se contracter librement au cours des variations de température. Ces contraintes trouvent leur origine dans plusieurs phénomènes, parmi lesquels :

- une différence de coefficients de dilatation thermique lorsqu'on combine plusieurs matériaux,
- un déséquilibre entre les phases de dilatation et de contraction [27,28],
- une variation de température sur la pièce une fois fabriquée,
- ou encore une répartition inégale de la chaleur lors du refroidissement de la matière fondue.

Dans le cas des thermoplastiques, au cours du processus de mise en forme, la pièce est refroidie depuis une température très élevée (supérieure à la température de ramollissement) jusqu'à atteindre la température ambiante. La zone externe, appelée "zone de peau", située à proximité des parois du moule ou exposée à l'air après le démoulage, refroidit en premier. Elle atteint ainsi rapidement l'état vitreux, ce qui se traduit par une hausse du module d'élasticité. Cette zone devient alors plus rigide, et sa relaxation se fait plus lentement [29,30].

La zone centrale, ou "zone de cœur", met plus de temps à refroidir. La contraction thermique y est donc plus prononcée, ce qui engendre des contraintes internes : des tensions (ou tractions) apparaissent au centre de la pièce, tandis que la peau est soumise à des contraintes de compression.

Dans les thermoplastiques semi-cristallins, plusieurs effets s'additionnent pendant le refroidissement. À cause du refroidissement rapide en surface, la cristallisation dans la zone de peau est freinée. En revanche, dans la zone de cœur, le refroidissement lent permet un taux de cristallinité plus élevé, ce qui entraîne une augmentation significative de la masse volumique. Cette densification — qui correspond à une réduction de volume — génère des contraintes internes supplémentaires.

Un traitement thermique, ou recuit, réalisé à une température inférieure à celle de fusion, peut favoriser une cristallisation secondaire dans la zone de peau. Ce processus permet de détendre la matière, réduisant ainsi les contraintes de compression à la surface et, par

compensation, les contraintes de traction au cœur de la pièce. Cette post-cristallisation peut également induire une croissance des cristallites, une augmentation de la masse volumique et une modification de la structure interne, parfois marquée par l'apparition de cavités autour des sphéricités.

Ces transformations superficielles peuvent s'accompagner du développement de micro contraintes de traction entre les sphéricités. Enfin, il est important de souligner que les contraintes internes de refroidissement les plus importantes se forment généralement lors du moulage par injection, notamment lorsque le moule est froid [31,32].

II.3.2.2.1 Formation des contraintes résiduelles thermiques

Les contraintes résiduelles thermiques se forment principalement sous l'effet de deux conditions réunies lors du refroidissement d'une pièce :

- l'existence d'un gradient de température à l'intérieur du matériau,
- une évolution des propriétés rhéologiques avec la température, impliquant donc un comportement mécanique variable à travers l'épaisseur de la pièce.

Lorsque la température baisse, les différentes zones du matériau tendent à se rétracter. Or, cette rétraction n'est ni uniforme ni simultanée : certaines zones se refroidissent et se contractent plus vite que d'autres. Ce déséquilibre empêche une déformation libre et homogène, ce qui conduit à l'apparition de contraintes internes dans la matière.

Pour mieux illustrer ce phénomène, imaginons que la pièce soit constituée d'un ensemble d'éléments cubiques de taille identique, disposés de manière continue dans l'espace (voir Figure II .14). Cette représentation simplifiée permet de mieux visualiser la manière dont les différences de température et de comportement mécanique entre les zones provoquent l'apparition de ces contraintes résiduelles.

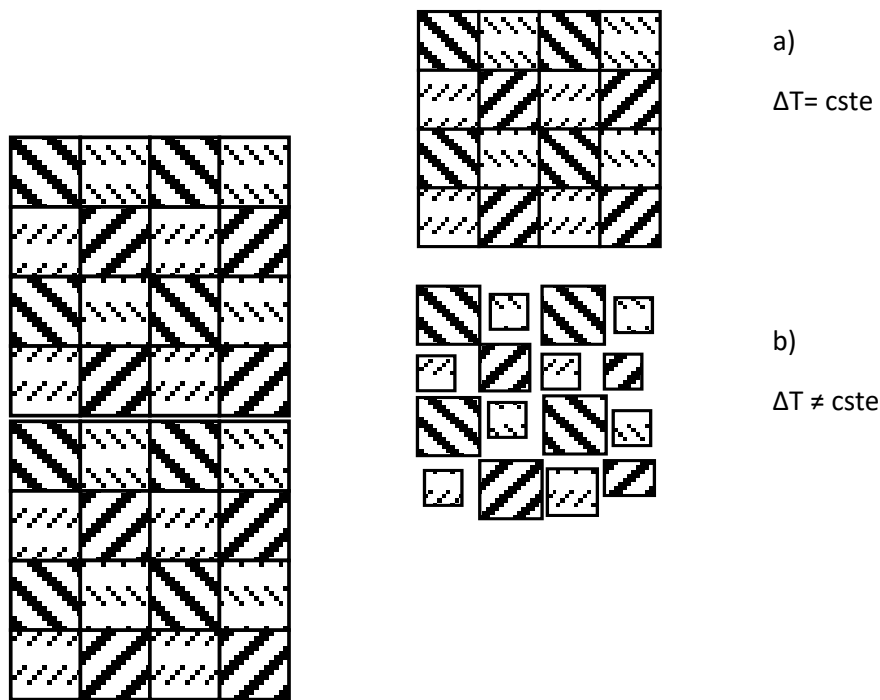


Figure II .2 : contraction lors du refroidissement [33]

a) Si la température du corps diminue de manière uniforme et que les surfaces extérieures restent libres, chaque élément du matériau se contracte de façon identique. Les éléments, initialement cubiques et de même taille, restent alors ajustés les uns aux autres pour former un corps continu. Aucune contrainte interne ne se développe dans ce cas, car aucune incompatibilité de déformation n'apparaît.

b) En revanche, si la température diminue de manière non uniforme, chaque élément du matériau se contracte en fonction de sa propre variation thermique. Si ces éléments pouvaient se déformer librement, l'ensemble perdrait sa continuité : le matériau se déformerait de manière désordonnée. Or, pour maintenir la cohésion du corps, chaque élément est contraint de limiter la déformation de ses voisins, ce qui engendre des contraintes résiduelles internes.

Bien que la température soit généralement homogène au début et à la fin du cycle thermique, l'apparition de contraintes résiduelles est due au fait que les propriétés mécaniques du matériau (sa rhéologie) évoluent différemment selon la température. Ainsi, si la rhéologie était parfaitement uniforme durant tout le refroidissement, ces contraintes ne se formeraient pas.

La déformation totale à chaque point du corps est composée de trois contributions distinctes :

Une contraction thermique uniforme, proportionnelle à la baisse de température. Cette contraction, étant égale dans toutes les directions, génère uniquement des déformations normales sans cisaillement.

Des déformations d'ajustement, nécessaires pour maintenir la continuité du corps. Ces déformations sont directement liées aux contraintes internes via la loi de comportement du matériau.

Des déformations dues aux efforts extérieurs, qui apparaissent pour équilibrer les sollicitations mécaniques. Lorsque le matériau présente une loi de comportement thermo-dépendante, les zones qui se sont refroidies plus rapidement deviennent plus rigides. Cela conduit à des concentrations de contraintes dans ces régions précocement solidifiées.[33] [La figure II 15.représente le développement des contraintes résiduelles d'origine thermique

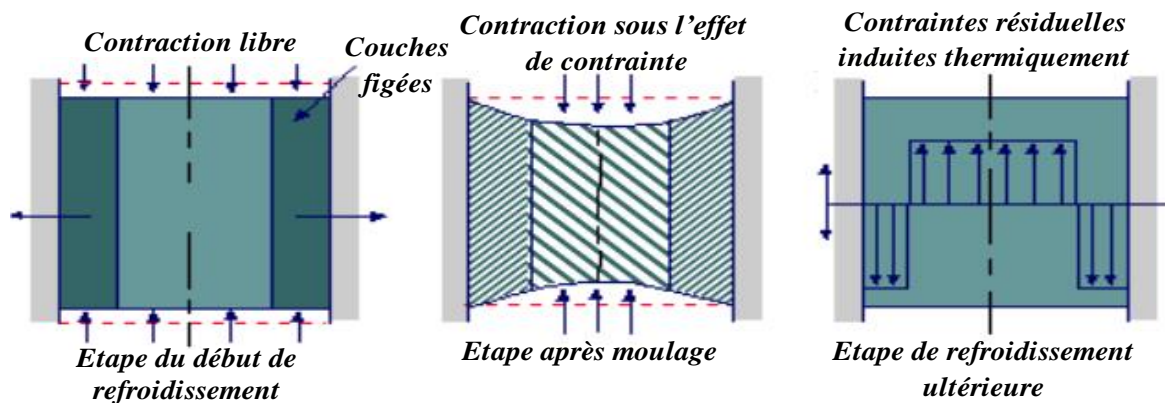


Figure II .3 : Développement des contraintes résiduelles thermique dans une trempe

II.3.2.3 Contraintes résiduelles d'écoulement

Dans les pièces obtenues par moulage par injection, des contraintes d'écoulement apparaissent généralement dès la phase de remplissage sous pression de la cavité du moule. À l'avant de la masse fondue, le polymère subit une extension, entraînant la formation de contraintes dites d'extension. À l'arrière de cette zone, un fluage du matériau se produit, générant quant à lui des contraintes de rupture.

Les contraintes d'extension se développent principalement dans les zones du moule où la géométrie change, que ce soit graduellement ou de façon abrupte, une fois la cavité remplie. La masse fondue est alors rapidement refroidie, ce qui limite la relaxation des contraintes et favorise leur concentration, notamment au cœur de la pièce produite.

En général, les contraintes résiduelles d'écoulement ne sont pas mesurées directement. Toutefois, lorsqu'elles induisent une orientation moléculaire, il est possible de les estimer indirectement par la mesure de la biréfringence tridimensionnelle, indicateur de cette orientation.

Lors du procédé de transformation, les macromolécules s'alignent dans la direction de l'écoulement, sous l'effet des contraintes de cisaillement. Si la solidification intervient avant que les chaînes moléculaires n'aient eu le temps de se relaxer, cette orientation est alors figée au sein de la pièce [34, 30, 31].

Il est possible de réduire ces contraintes par un recuit effectué à une température proche de celle du ramollissement. Cette élévation de température favorise la relaxation des macromolécules.

Néanmoins, la distribution thermique dissymétrique dans le moule — due au refroidissement par conduction — rend difficile l'élimination complète des contraintes internes. Une solution envisageable, notamment pour les thermoplastiques, consiste à adopter un procédé de fabrication assurant, d'une part, une température homogène et stable de la matière fondue dans le moule, et d'autre part, une élévation de la température de cristallisation au-delà de celle de fusion. L'application d'une certaine pression vise alors à éviter tout contact direct entre zones fondues et zones déjà solidifiées, réduisant ainsi significativement le développement des contraintes internes [34]. La figure II .16 illustre le développement des contraintes résiduelles d'écoulement dues au refroidissement

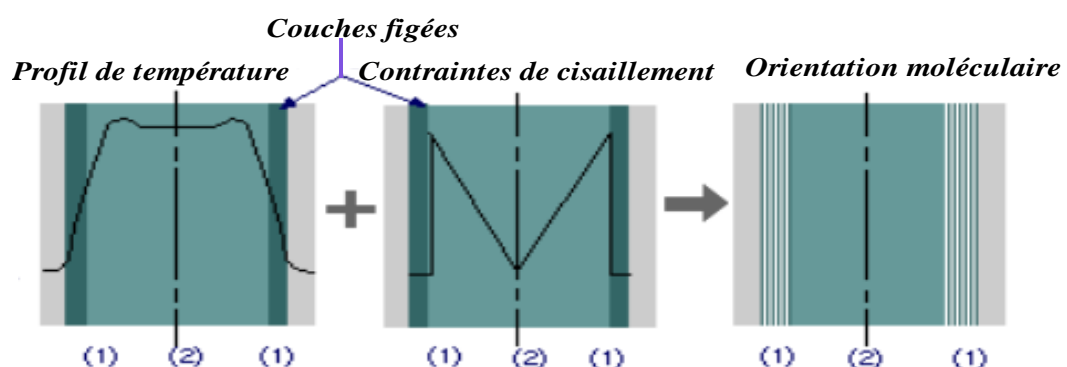


Figure II.4 Développement des contraintes résiduelles d'écoulement dues au refroidissement pendant les étapes de remplissage et d'empaquetage. (1): refroidissement, cisaillement, et orientation élevée, (2): cisaillement, et zone d'orientation faible

II.3.2.4 Contraintes internes d'origine structurale

Ces contraintes apparaissent à la suite de transformations structurales, telles que des réactions chimiques de réticulation ou des processus de cristallisation.

Dans le cas des thermoplastiques semi-cristallins ou des matériaux thermodurcissables peu réticulés, il existe un risque que la post-cristallisation ou la post-cuisson génère de nouvelles contraintes internes.

Pour limiter ce phénomène lors de la fabrication de pièces en thermoplastiques semi-cristallins, il est recommandé d'utiliser une température de moule plus élevée que celle habituellement utilisée. Cela permet d'atteindre, dès le moulage, un taux de cristallinité maximal, qui restera ensuite stable [31].

II.3.3 Principaux phénomènes physiques des contraintes résiduelles

II.3.3.1 Retrait thermique

Il s'agit du principal facteur à l'origine des contraintes résiduelles d'origine thermique, autrement dit, des phénomènes de retrait.

II.3.3.2 Cas d'une trempe libre

Commençons par analyser les effets du retrait thermique en condition de trempe libre, c'est-à-dire en l'absence de toute contrainte mécanique liée à des parois métalliques qui pourraient freiner ce retrait. Ce type de configuration se rapproche davantage de celle rencontrée lors de l'extrusion d'un polymère, à la sortie de la filière, avant toute phase de calibrage.

On suppose qu'en dessous d'une température de solidification T_s le polymère se comporte comme un solide élastique, caractérisé par un module de Young E , tandis qu'au-dessus de cette température, il adopte un comportement liquide, n'opposant donc aucune résistance au retrait. Pendant le refroidissement, un front de solidification progresse dans la matière, suivie d'un abaissement de température jusqu'à la température ambiante T_f , sans changement de phase supplémentaire.

Considérons une plaque plane initialement portée à la température T_0 . Une première couche en surface se solidifie librement, pouvant donc se rétracter thermiquement. Cette déformation libre est égale à $(T_s - T_f) \alpha$ ($T_s - T_f$), où α désigne le coefficient de dilatation linéaire. En revanche, les couches internes, qui se solidifient plus tard, subissent la même

tendance au retrait, mais se trouvent partiellement contraintes par les couches externes déjà solidifiées. Cette contrainte induit une mise en traction des couches internes et, par effet mécanique, une mise en compression des couches superficielles. [35]

II.3.4 Caractéristiques du matériau

II.3.4.1 Comportement viscoélastique

Les polymères présentent un comportement viscoélastique, se manifestant différemment selon leur état physique. À l'état fluide, les contraintes résultant de déformations antérieures se dissipent rapidement, généralement en quelques secondes. En revanche, lorsque le polymère est à l'état solide, ces contraintes peuvent persister pendant plusieurs mois avant de se relâcher complètement.

Il est donc pertinent de distinguer les effets de relaxation des contraintes à court terme, qui génèrent des contraintes internes, et ceux à long terme, qui favorisent leur dissipation. Sur le long terme, les contraintes internes tendent à se relaxer. Par exemple, des essais de fissuration réalisés sur du polystyrène immergé dans du n-heptane ont démontré qu'après une vingtaine de jours, aucune évolution notable n'est observée dans les échantillons, suggérant que le niveau de contrainte est devenu insuffisant pour induire de nouvelles fissures. [36] Un des problèmes liés au phénomène de relaxation des contraintes est la possible inversion du signe des contraintes dans la couche superficielle du matériau. Si cette couche passe en traction, le matériau peut devenir plus vulnérable à la fissuration. [36,37]

II.3.4.2 Cristallisation

Les polymères semi-cristallins, grâce à leurs propriétés techniques avantageuses, sont fréquemment employés dans les procédés d'injection. Cependant, leur utilisation présente des défis, principalement en raison de leur retrait significatif lors du refroidissement. Ce phénomène est attribué à la cristallisation du polymère, qui entraîne une diminution notable de volume, affectant ainsi la stabilité dimensionnelle des pièces moulées. Par conséquent, une gestion rigoureuse des paramètres de moulage est essentielle pour minimiser ces effets indésirables et garantir la qualité des produits finis. [38] Lors de la cristallisation des polymères semi-cristallins, les chaînes moléculaires s'organisent de manière plus ordonnée, formant des structures cristallines compactes qui occupent un volume moindre comparé à l'état amorphe. Ce processus est exothermique, libérant de la chaleur qui modifie le champ thermique au sein du matériau, notamment en son centre. Ainsi, la chaleur dégagée par la

cristallisation peut ralentir le refroidissement dans les zones internes de la pièce moulée, influençant la cinétique de solidification et pouvant entraîner des variations de propriétés mécaniques et dimensionnelles. [39]

II.4 Méthodes génératrices des contraintes résiduelles

Les procédés de transformation des polymères, tels que le moulage par injection ou l'extrusion, génèrent presque toujours des contraintes résiduelles. À l'échelle du laboratoire, deux approches principales sont utilisées pour induire ces contraintes dans le matériau polymère : le refroidissement non uniforme (aussi appelé trempe thermique) et la déformation plastique non homogène (comme le laminage à froid). Dans ce travail, nous nous concentrerons sur les recherches menées autour de la trempe thermique, notamment lorsqu'elle est appliquée depuis l'état fondu ou depuis un état viscoélastique, généralement situé à environ 10 °C au-dessus de la température de transition vitreuse ($T_g + 10$ °C). [40]

II.5 Méthodes de mesure des contraintes résiduelles

II.5.1 Les méthodes destructives

Ces méthodes sont de loin les plus répandues car elles permettent d'étudier tous les plastiques. Il s'agit pour la plupart de méthodes mécaniques dans lesquelles on analyse les courbures ou les déformations induites par une perturbation du milieu (perçage d'un trou, pelage de couches successives). Nous avons relevé essentiellement trois techniques mais seules les deux premières rencontrent un véritable succès dans la mesure où leur interprétation physique est très claire. [40]

II.5.1.1 Technique d'enlèvement de couche ou méthode ou de la flèche

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

Couche qui est éliminée. Bien que ce soit une technique précise, elle est extrêmement longue et dans la plupart des cas et n'est pas pratique car elle ne peut être utilisée que sur des plaques planes [40].

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

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

II.5.1.2 La méthode du Laser à excimères

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

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

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

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

II.5.1.3 La technique de perçage d'un trou "Hole Drilling Method"

Il consiste à soulager localement la contrainte résiduelle dans un polymère en perçant un petit trou dans la surface du polymère. En mesurant la déformation autour de l'orifice, il est possible de déterminer les contraintes résiduelles qui sont présentes dans le polymère. Cette technique est largement utilisée pour mesurer les contraintes résiduelles dans les métaux. Cependant, son utilisation pour les polymères est limitée en raison de grandes erreurs qui peuvent résulter d'un échauffement localisé qui se produit souvent au cours du processus de forage [40].

Les déformations qui se développent dans l'échantillon pendant le perçage du trou peuvent être marquées en prenant quatre déformations mesurées autour du trou dans des

directions perpendiculaires l'une de l'autre. La distribution des contraintes dans le plan (X-Z) peut être déterminée suivant les équations basées sur l'élasticité.

$$\sigma_x = \frac{E}{C_1^2 - \nu^2 C_2^2} [C_1(\Delta\varepsilon_x) + C_2\nu(\Delta\varepsilon_z)]$$

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

Si $\varepsilon_x = \varepsilon_z$ les deux équations peuvent être simplifiées:

$$\sigma_x = \sigma_z = \frac{E(\Delta\varepsilon)}{C_1 - \nu C_2}$$

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

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

La méthode s'avère peu satisfaisante : le collage des jauges et l'apparition de fissures rendent problématique cette technique qui demande une très grande rigueur et des appareillages de métrologie sophistiqués [40,41].

II.5.1.4 La méthode de relaxation de contrainte

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

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

On trouve des techniques parallèlement à celle-ci, qui permettent d'acquérir des informations complémentaires. L'immersion dans des solutions de N-Heptane donne accès aux directions de contraintes principales et aux concentrations de contraintes. [40]

II.5.2 Méthodes non destructives

II.5.2.1 Méthodes de diffraction des rayons X

La détermination des contraintes internes par diffraction des rayons X repose sur la mesure des paramètres d'un réseau cristallin entre l'état contraint et un état de référence. Cette

Méthode reste délicate à mettre en œuvre et est restreinte à l'étude des polymères les plus cristallins. Toutefois, pour les matériaux amorphes, il est possible de les doper à l'aide d'inclusions métalliques et d'étudier l'état de contrainte de la poudre elle-même. Cette voie originale qui suppose la cohésion de la matrice et de la poudre a permis de mesurer des contraintes d'origine thermique dans des sandwichs carbone-résine. [40]

II.5.2.2 Refroidissement dissymétrique

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

- Etude de l'influence de l'épaisseur et de l'écart de température ΔT entre les parois sur la courbure finale de plaques moulées. Le code de calcul par éléments finis ANSYS est utilisé en considérant que le matériau suit une loi thermoélastique. Il montre que la courbure augmente avec ΔT et diminue avec l'épaisseur.
- Etude de l'influence de ΔT uniquement. Un calcul sommaire d'équilibre des moments réalisé à partir du profil des contraintes fourni par le modèle montre qu'il existe une bonne corrélation des courbures théoriques et expérimentales. [41]

II.5.2.3 La photoélasticimétrie

Le principe repose sur une célérité anisotrope de la lumière dans un milieu anisotrope, ce qui permet de mesurer une différence de contraintes principales. De ce fait, cette méthode est délicate à utiliser par suite d'une superposition des biréfringences (anisotropies) naturelle (liée à l'orientation) et accidentelle (liée aux contraintes d'écoulement figées et d'origine thermique). Elle est basée sur des lois de correspondance liant les contraintes et les déformations à la biréfringence du corps à étudier. Cette méthode sera étudiée en détail ci-dessous. [40]

II.5.2.4 La biréfringence

La technique la plus pratique pour déterminer la distribution des contraintes résiduelles est la technique d'enlèvement de couche, mais à cause des limitations exposées précédemment, spécialement la faible résolution spatiale, d'autres techniques sont employées et la biréfringence est parmi les plus couramment utilisées pour les polymères amorphes. Elle est basée sur la mesure de la biréfringence des polymères en utilisant la technique photo élastique.

Cette technique à des limites évidentes pour les matériaux non-transparents, et l'analyse des contraintes résiduelles peut être compliquée par l'orientation moléculaire induite pendant le traitement. [41]

II.5.2.5 Technique de déplacement de frange photo élastique

Dans cette méthode alternative, l'échantillon est placé entre des polarisateurs croisés tandis qu'une flexion trois points est appliquée à l'échantillon pour placer l'ordre de frange nul (noir) sur la surface externe de l'échantillon. La contrainte de traction en flexion nécessaire pour placer la frange nulle sur cette surface est égale à la valeur de la contrainte compressive initiale en surface. Sur ce point, cette contrainte a été calculée à partir de la charge appliquée en utilisant la théorie simple de la poutre pour le chargement à trois points. [41]

II.5.3 Avantages et les inconvénients des différentes techniques de mesure des contraintes résiduelles:

Chaque méthode de mesure des contraintes résiduelles présente des atouts, mais également des limitations sur les plans pratique et technique. La technique d'enlèvement de couches, par exemple, repose sur l'équation (I.1), où la contrainte en surface dépend directement de la pente obtenue sur la courbe. Cela impose un pelage extrêmement fin en surface, ce qui introduit un certain degré de subjectivité. Ce manque de précision est particulièrement problématique dans les zones où la contrainte est cruciale pour l'analyse expérimentale.

De plus, cette méthode implique une répétition de l'opération sur N couches, ce qui peut altérer l'état initial des contraintes internes. La phase de préparation des échantillons (découpe, usinage) ajoute également des incertitudes à la mesure. Elle est en outre chronophage, difficile à interpréter, et inapte à fournir des résultats quantitatifs fiables à des fins de comparaison. Dans le cas des matériaux opaques, le recours à des méthodes destructives devient souvent inévitable.

La méthode du perçage de trou est l'une des rares approches destructives permettant d'accéder au champ de contraintes résiduelles bi axiales à la surface du matériau. Toutefois, en tant que méthode semi-destructive, elle nécessite un appareillage plus complexe ainsi qu'une procédure de calibration rigoureuse. Bien qu'elle fournisse des résultats plus détaillés que d'autres méthodes, l'analyse des données s'avère également plus délicate.

La photoélasticimétrie, quant à elle, apparaît comme l'une des solutions les plus pratiques. C'est une méthode non destructive, particulièrement adaptée à l'analyse du champ de contraintes longitudinales dans les échantillons ayant subi une trempe. Cependant, ses principales limites résident dans son caractère uni axial et son incompatibilité avec les matériaux non transparents. [41]

Dans le tableau II.2 suivant, une récapitulation des caractéristiques des différentes

Méthodes de mesure

Tableau I II.2 Caractéristiques des différentes méthodes de mesures

Propriétés Méthodes	Facilité Opérateur	Qualitative	Quantitative	Précision	Destructive	Mesure Locale
Pelage	+ -	oui	oui	+ -	oui	+ -
Trou	Non	oui	oui	Oui	Non	Oui
Relaxation	Oui	oui	oui	+ -	oui	Non
Diffraction rayons X	Non	oui	oui	+ -	Non	Oui
Photoélasticimétrie	Oui	oui	+ -	Oui	+ -	Oui
Refroi. Asymétrique	Oui	oui	oui	Oui	Non	Non
N-heptane	Oui	oui	non	Non	oui	Oui
Laser à Excimères	Oui	oui	oui	Oui	oui	Oui

II.6 Influence des traitements thermiques sur le pp

II.6.1 La trempe " Quenching " et son effet

La trempe correspond à un procédé de refroidissement extrêmement rapide appliqué à un matériau sur une large plage de températures.

Lorsqu'un matériau initialement stable est soumis à une trempe depuis une température T1, sa structure est figée dans un état métastable à une température inférieure T2 En raison de sa

faible conductivité thermique, un gradient de température se développe entre la surface et le cœur du matériau. Ce déséquilibre thermique entraîne une différence de morphologie entre ces deux zones, ce qui conduit à l'apparition de contraintes résiduelles. [42]

II.6.2 Le recuit "Annealing " et son effet

Le recuit est un traitement thermique couramment utilisé pour relâcher les contraintes résiduelles générées durant le refroidissement d'un matériau. Il consiste à chauffer progressivement le matériau, puis à le refroidir lentement jusqu'à la température ambiante. Ce processus permet au matériau de se détendre structurellement et de tendre vers un état d'équilibre.

Selon Bauwens [43], le recuit peut produire des effets similaires à ceux d'un vieillissement physique accéléré, bien que les deux processus diffèrent par leur cinétique respective. Stère [44] est parvenu à une conclusion comparable, tout en soulignant que la différence majeure réside dans les propriétés physiques observées à l'issue des deux traitements.

Aksay et ses collaborateurs [45] précisent que lorsque le recuit est effectué à une température inférieure à la température de transition vitreuse (T_g), la majorité des contraintes résiduelles issues du moulage peuvent être éliminées. En revanche, si la température de recuit dépasse T_g , non seulement les contraintes résiduelles disparaissent, mais aussi l'orientation moléculaire. D'après les travaux de Safed et Wind le [46], le recuit n'a toutefois aucun effet sur les contraintes d'écoulement ; il agit principalement sur les contraintes d'origine thermique, qui peuvent alors se relâcher de manière significative.

Par ailleurs, le recuit influence les propriétés physico-mécaniques du matériau : il tend à augmenter la cristallinité, le module d'élasticité, la dureté, la masse volumique ainsi que la résistance à l'abrasion. En contrepartie, on observe une diminution de la résistance aux chocs et de l'allongement à la rupture.

II.7 Inconvénients et avantages des contraintes résiduelles

II.7.1 Inconvénients

"Les macro-contraintes influencent le comportement physique et mécanique du matériau et doivent être prises en compte lors de la conception du moule. Elles peuvent également entraîner des ruptures prématurées, parfois catastrophiques, lorsqu'elles se superposent aux contraintes supplémentaires causées par des forces extérieures ou des effets environnementaux. De plus, elles affectent la stabilité dimensionnelle du matériau, entraînant ainsi un retrait non uniforme. [47]

Elles augmentent la probabilité d'instabilité dimensionnelle et de fissuration sous l'effet des contraintes environnementales. Elles peuvent également entraîner le gauchissement de la pièce moulée et limiter, dans une certaine mesure, l'efficacité des procédés de transformation tels que le moulage par injection. [48]

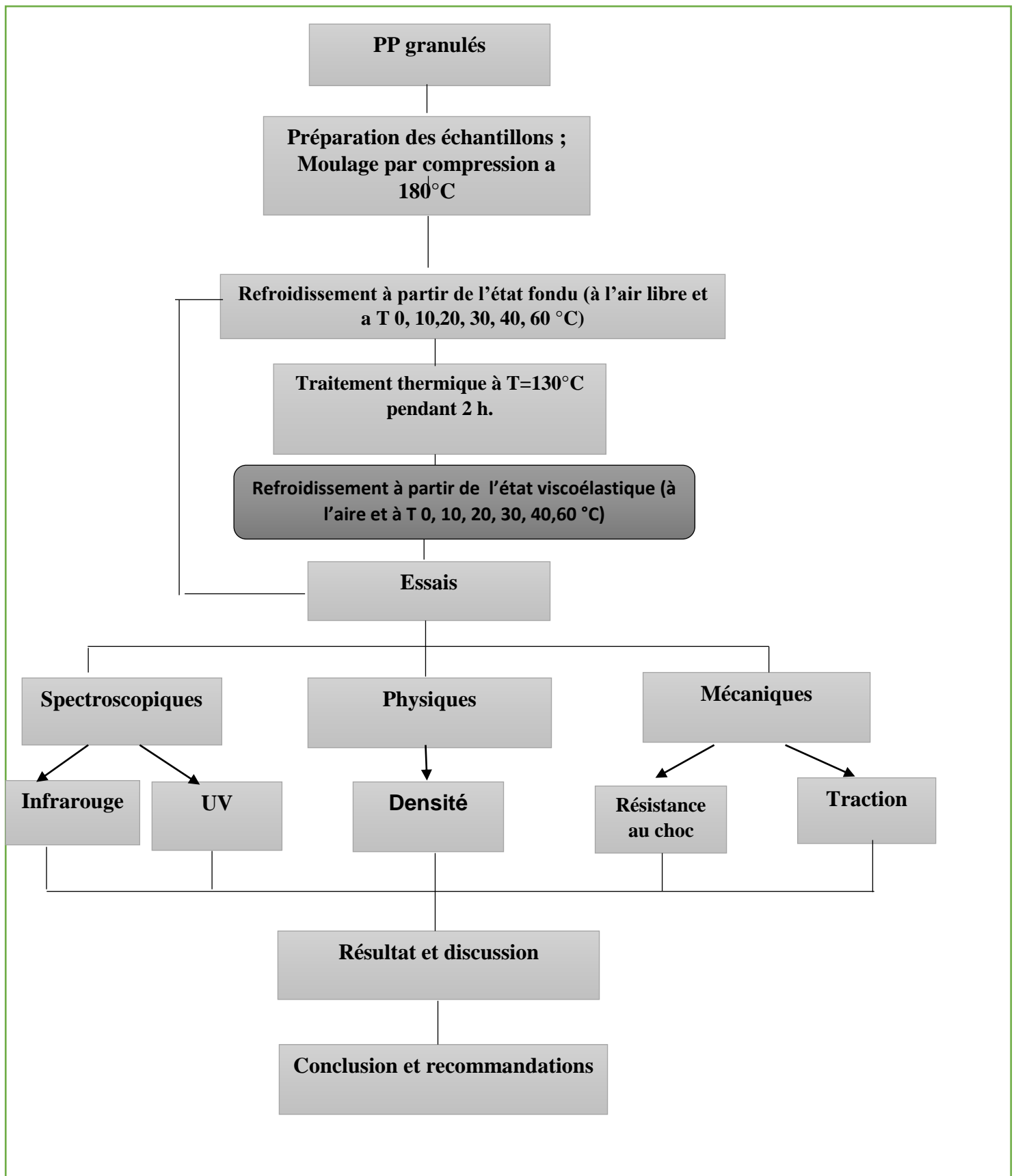
II.7.2 Avantages

Les contraintes résiduelles ont un impact majeur sur les propriétés optiques et mécaniques. Les contraintes compressives sont généralement bénéfiques, tandis que les contraintes de traction tendent à être nuisibles. En effet, la trempe thermique améliore considérablement la résistance au choc en mettant la surface extérieure du matériau en état de compression. [49] Ces contraintes compressives empêchent la formation de défauts et réduisent la sensibilité à la fissuration. [50] Le comportement des matériaux à long terme est également amélioré en présence de contraintes résiduelles. En effet, Devriez et col [51] Ils ont montré que la durée de vie d'un échantillon trempé est multipliée par six lorsque la trempe est réalisée dans de la glace et par dix lorsqu'elle est effectuée dans de l'azote. Un autre effet bénéfique a été observé par Kwok et col [52] Ces contraintes résiduelles de compression peuvent ralentir la photo dégradation de l'échantillon. Elles peuvent également retarder la diffusion des agents pénétrants.

Chapitre III:
Méthodologie expérimentale

III. Méthodologie expérimentale

III.1 Organigramme de la méthodologie expérimentale



III.2 Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des caractéristiques de l'échantillon employé dans le cadre de l'analyse de l'impact du traitement thermique sur les propriétés mécaniques, thermiques et spectroscopiques du polypropylène. Nous aborderons également le processus de fabrication des matériaux ayant servi à la réalisation des films et des éprouvettes à base de PP, ainsi que les principes fondamentaux des méthodes de mesure mises en œuvre.

III.3 Présentation de matériau d'étude

Le matériau étudié est le polypropylène initialement fourni sous forme de granulé et de type HG 385 MO 4415127.

Ce polymère thermoplastique, très répandu dans l'industrie, est obtenu par polymérisation radicalaire de propylène à l'aide de catalyseurs spécifiques, dans des conditions de et de température modérées

Le polypropylène présente une densité d'environ 0,90, ce qui le rend plus léger que le polyéthylène haute densité (PEHD ; $d \approx 0,95$). Cette faible densité est liée à sa structure semi-cristalline et à la régularité de ses chaînes polymériques, qui influencent également ses propriétés mécaniques et thermiques.

III.4 Elaboration des échantillons

III.4.1 Moulage par compression des échantillons

Les films et échantillons ont été fabriqués par compression à l'aide d'une presse hydraulique à plateaux de marque **DAVENPORT**, capable d'exercer une pression maximale de 25 tonnes. Afin de garantir l'uniformité des conditions expérimentales, l'ensemble des échantillons a été réalisé à partir d'un unique moule, en respectant les dimensions prescrites par les normes ASTM.

Le moulage a été conduit à une température constante de 190 °C. Une fois cette étape achevée, les échantillons ont été rapidement refroidis, d'abord à l'air libre, puis immergés dans de l'eau à différentes températures (0, 10, 20, 30, 40 et 60 °C), constituant ainsi une première phase de Tremp La première phase de tremp consiste à maintenir le moule dans un milieu à température contrôlée pendant 10 minutes, avant de procéder à un refroidissement progressif jusqu'à ce que la température ambiante soit atteinte. Le passage du moule vers le bain de tremp, ainsi que la phase de refroidissement, ont été réalisés en un laps de temps très

court — généralement entre 3 et 5 secondes — afin de garantir l'homogénéité du traitement thermique appliqué aux échantillons

III.5 Traitement thermique

III.5.1 Recuit

Après avoir subi une première trempe à l'air, les films et éprouvettes en polypropylène ont fait l'objet d'un traitement thermique complémentaire. Ils ont été placés dans un four maintenu à 130°C pendant deux heures. Par la suite, un refroidissement progressif a été appliqué dans une étuve, à raison d'une baisse de 10 °C toutes les 30 minutes, jusqu'à atteindre la température ambiante. Ce protocole a pour objectif de relâcher les contraintes thermiques résiduelles au sein des échantillons.

III.5.2 Trempe

Mode opératoire de la 2ème trempe

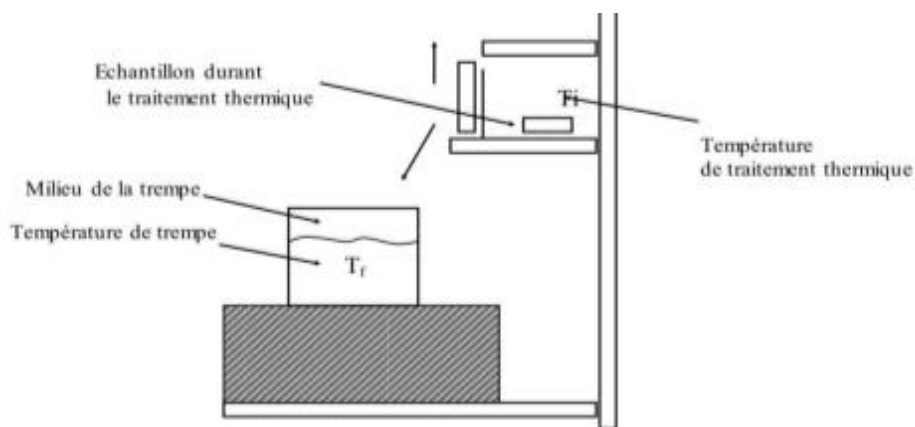


Figure III. 1: Schéma de la trempe libre

Les films et éprouvettes en polypropylène (PP), après exposition à l'air libre, ont été soumis à un traitement thermique dans une étuve stabilisée à 130°C pendant deux heures. Cette étape vise à favoriser la détente des orientations moléculaires. Par la suite, les échantillons ont été rapidement transférés dans un bain thermostatique à différentes températures (0, 10, 20, 30, 40 et 60 °C), ainsi qu'à l'air libre, afin d'effectuer la trempe. Le temps de transfert entre l'étuve et le bain a été réduit au minimum pour assurer l'efficacité du traitement, et le volume d'eau utilisé a été maintenu constant pour toutes les conditions de trempe. Les échantillons sont restés immergés jusqu'à atteindre la température ambiante

III.6 Techniques expérimentales

Dans le cadre de cette étude, plusieurs méthodes expérimentales ont été mises en œuvre afin de caractériser le matériau. Parmi celles-ci figurent les analyses spectroscopiques (UV et infrarouge), des mesures physiques telles que la détermination de la densité, ainsi que des essais mécaniques, notamment les tests de traction et de résistance aux chocs

III.6.1 Etude spectroscopiques

III.6.1.1 Spectroscopie infra rouge(IR)

Reconnue pour sa grande efficacité, la spectroscopie infrarouge (IR) permet d'obtenir des informations détaillées sur la composition chimique des revêtements organiques et la nature des polymères, en analysant les vibrations moléculaires. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre de marque PERKIN ELMER, couplé à un micro-ordinateur. L'analyse a porté sur des films minces obtenus par compression. Les spectres IR présentent l'absorbance en fonction du nombre d'ondes, avec une résolution de 4 cm^{-1} et un total de 4 scans, couvrant une plage spectrale allant de 4000 à 400 cm^{-1} .

Le dispositif utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR), qui mesure l'absorption du rayonnement infrarouge par le matériau. En détectant les vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, cette technique permet d'identifier les groupes fonctionnels présents dans l'échantillon et d'estimer son taux de cristallinité à partir de relations empiriques.

III .6.1.2 Spectroscopie ultraviolet-visible (UV)

Bien que la spectroscopie UV-visible ne soit pas la méthode privilégiée pour l'identification des polymères, en raison de l'absence de bandes d'absorption marquées dans leurs spectres, elle demeure une technique précieuse dans leur analyse. Plus sensible que la spectroscopie infrarouge, elle est principalement utilisée pour examiner les additifs, colorants, pigments, ainsi que pour évaluer le vieillissement des matériaux polymères, tant sur le plan qualitatif (détection des chromophores) que quantitatif (évaluation du jaunissement).

Cette méthode est également appliquée à l'analyse quantitative de solutions contenant des métaux de transition ou des composés organiques fortement conjugués. Elle repose sur la mesure de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde et complète efficacement la spectroscopie de fluorescence.

Un spectrophotomètre UV-visible est généralement composé d'une source lumineuse, d'un porte-échantillon, d'un monochromateur destiné à isoler les différentes longueurs d'onde, ainsi que d'un détecteur, tel qu'une photodiode ou un photomultiplicateur. Cette technique est largement répandue pour des analyses tant qualitatives que quantitatives, notamment dans les domaines pharmaceutiques et du contrôle de qualité.

III.6.2 Etude physique

III .6.2.1 Mesure de la densité par la méthode d'immersion « Méthode A »

La densité spécifique d'un solide est une propriété mesurable permettant d'identifier un matériau, de surveiller ses modifications physiques, d'évaluer l'homogénéité entre différents échantillons ou encore de déterminer la densité moyenne d'un grand nombre de points.

Les essais de densité ont été réalisés selon la norme ISO 1183, en appliquant la méthode d'immersion dite "Méthode A". Cette méthode consiste à peser les échantillons dans l'air, puis dans un liquide d'immersion (ici, l'eau). La densité est ensuite calculée à l'aide de la formule suivante :

$$\rho = \omega \cdot \frac{\rho_0}{0,99983 \cdot G}$$

Où :

- ρ : Densité de l'échantillon (g/cm^3)
- ω : Masse de l'échantillon dans l'air (g)
- ρ_0 : Densité du liquide (eau) utilisé comme fluide d'immersion (g/cm^3)
- G : Valeur absolue de la poussée d'Archimède (g), déterminée par la différence de masse entre l'air et l'immersion
- $0,99983 \text{ g}/\text{cm}^3$: Masse volumique de l'air dans les conditions normales

III.6.3 Étude du comportement mécanique

III .6.3.1 Essai de traction

L'essai de traction a été réalisé à l'aide d'un dynamomètre de marque MTS (USA), dont l'erreur maximale est estimée à ± 1 %. Le système est assisté par un microordinateur permettant l'acquisition, le dépouillement et le traitement des données en temps réel.

Les éprouvettes en polypropylène (PP) ont été préparées conformément à la norme ASTM D638, avec des dimensions de $115 \times 13 \times e$ mm³, où e représente l'épaisseur de l'échantillon (0,6 ; 1 ; 2 ; et 3 mm). Ces éprouvettes ont été soumises à un essai de traction contrôlé par ordinateur.

Après avoir fixé la longueur initiale à 115 mm, chaque éprouvette est placée entre deux mors :

- L'un est fixe et relié à un capteur de force de 2000 N,
- L'autre est mobile, relié à un système d'entraînement opérant à une vitesse de déplacement constante de 10 mm/min.

La courbe contrainte-déformation $\sigma=f(\epsilon) = f$ est générée et visualisée en temps réel à l'écran au cours de l'essai.

Les principaux paramètres mécaniques déterminés sont :

- **E** : le module de Young (rigidité du matériau),
- **σ_e** : la contrainte au seuil d'écoulement,
- **ϵ_r** : la déformation à la rupture.

Voici une version corrigée, structurée et plus claire de ton texte sur l'essai de choc (méthode IZOD), tout en respectant le langage scientifique de ton mémoire :

III .6.3.2 Essai de choc (Méthode IZOD)

Les éprouvettes de choc, avec et sans entaille, ont été préparées conformément à la norme ASTM D256-73. Elles présentent des dimensions de $63 \times 12,7 \times e$ mm³, où e représente l'épaisseur de l'échantillon (0,6 ; 1 ; 2 ; et 3 mm).

Les essais ont été réalisés à l'aide d'un appareil de type CEAST 6546/000, équipé d'un dispositif IZOD d'une énergie maximale de 25 joules. Ce dispositif se compose principalement :

- d'un module lourd muni d'un marteau pendulaire à son extrémité libre,
- d'un support d'éprouvette maintenant une extrémité de l'échantillon fixée et l'autre libre,

- ainsi que d'un cadran indicateur mesurant l'énergie absorbée lors de l'impact.

Éprouvettes entaillées :

Pour les éprouvettes entaillées, une entaille de 0,5 mm de profondeur avec un angle de 50° est pratiquée. Cette entaille joue le rôle d'amorce de rupture en concentrant les contraintes, ce qui fragilise intentionnellement l'échantillon.

Calcul de la résilience

La résilience est définie comme le rapport entre l'énergie de fracture absorbée et la section utile de l'éprouvette, exprimée en J/m².

Résilience d'un barreau lisse (sans entaille) :

$$a_n = \frac{A_n}{S} \text{ (J/m}^2\text{)} \quad \text{avec } S = b \times e$$

- a_n : Résilience (J/m²)
- A_n : Énergie absorbée par l'éprouvette sans entaille lors de l'impact (J)
- b : Largeur de l'éprouvette au centre (m)
- e : Épaisseur de l'éprouvette (m)

Résilience d'un barreau entaillé :

$$a_k = \frac{A_k}{S} \text{ (J/m}^2\text{)} \quad S = (b-e) \times c$$

- a_k : Résilience (J/m²)
- A_k : Énergie absorbée par l'éprouvette entaillée lors de l'impact (J)
- c : Profondeur de l'entaille (m)
- b : La largeur de l'éprouvette mesurée suivant l'axe de l'entaille en (m).
- e : L'épaisseur de l'éprouvette mesurée en (m).

Chapitre IV :

Résultats et Discussions

IV.1 Introduction

Dans le contexte de cette recherche, nous avons examiné l'impact de la température de trempe, allant de l'état fondu à diverses températures en dessus de la température de transition vitreuse (T_g), sur les caractéristiques mécaniques, physiques et spectroscopiques, du polypropylène iso tactique.

IV.2 Mécanisme de génération des contraintes thermiques dans la phase amorphe

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

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

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

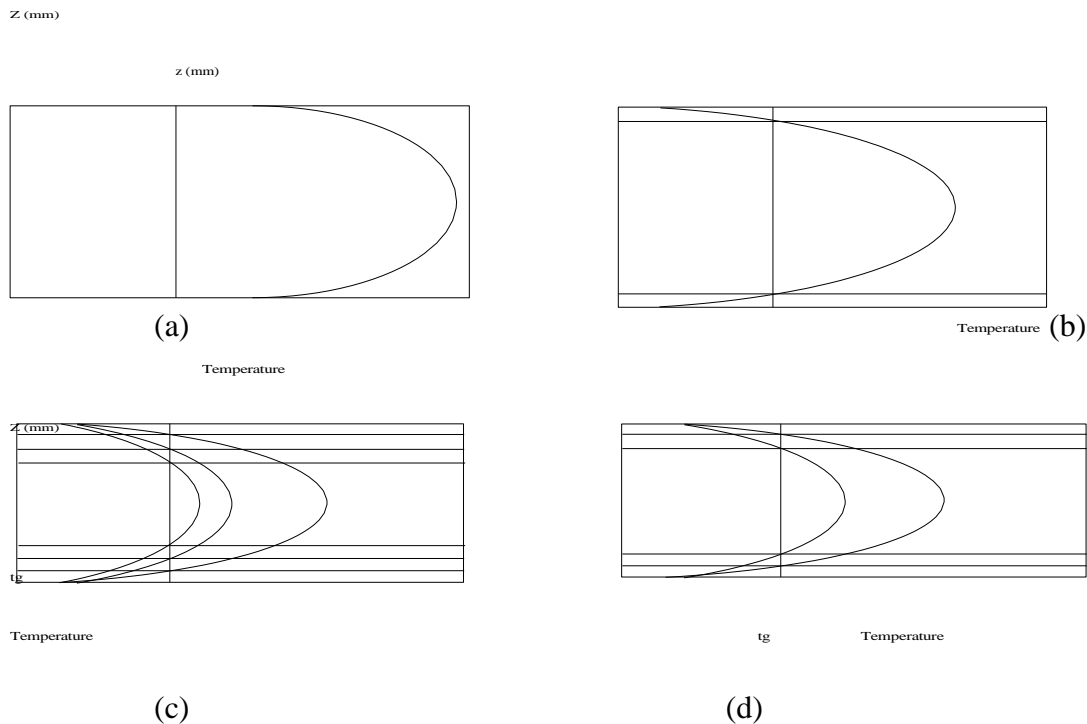


Figure IV.1 : Profil de température à travers l'épaisseur d'un matériau

- Au temps t_1 , (c) Au temps t_2 , (d) Au temps t_3 .

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

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

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

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

De ce fait ; On aura des contraintes de traction au cœur et des contraintes de compression à la surface [53].

La présence de deux phases dans les polymères semi-cristallins tel que le PP rend le processus de formation de contraintes résiduelles extrêmement complexe ; les études publiées sur le sujet sont rares, et encore moins pour les polyoléfinés, et en particulier le polypropylène. L'objectif de ce travail est donc d'étudier l'effet de la température et le type de trempe sur les propriétés de traction, la résistance au choc Izod, physiques et les propriétés spectroscopiques du PP moulé par compression, et de mettre en évidence le type de la trempe ainsi que la température offrant les meilleures propriétés.

IV.3 Effet de la température de trempe à partir de l'état fondu sur la résistance au choc Izod et l'allongement à la rupture

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

Les résultats de la résistance au choc Izod sans entaille pour les échantillons de PP trempés à différentes températures sont représentés dans le tableau A.1

. Les variations de la résistance au choc au choc Izod sans entaille pour les échantillons de PP trempés à différentes températures sont représentées respectivement dans la figure IV.

2

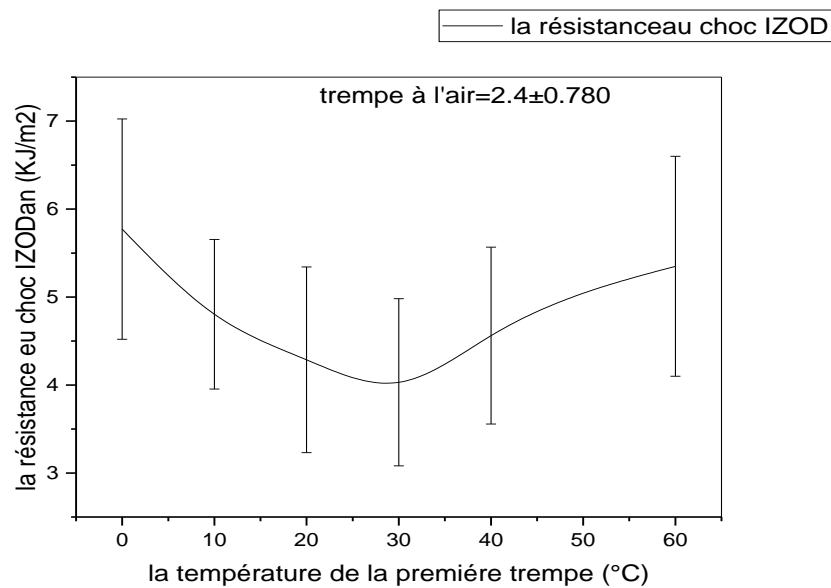


Figure IV.2 : Variation de la résistance au choc du PP à partir de l'état fondu en fonction De la température de la première trempe.

La figure (IV.2) présente la variation de la résistance au choc Izod sans entaille en fonction la température de la première trempe (à partir de l'état fondu), montre que celle-ci passe un minimum puis augmente avec l'accroissement de la température de trempe. En effet, à la température de trempe de 30°C le PP se comportent comme un matériau fragile. Cela peut être attribué à la variation de la cristallinité qui se forme lors du processus de trempe car l'augmentation du taux de cristallinité provoque la diminution de la résistance au choc. Bessel et al. [53] ont étudié l'effet de la structure et de la morphologie sur les propriétés mécaniques du nylon6 (PA6). Ils ont aussi constaté que le comportement dépend du taux de cristallinité et ils ont observé que les échantillons avec une cristallinité supérieure (40%) étaient fragiles cependant, l'échantillon avec une cristallinité (30%) était ductile.

Les résultats présentés dans cette étude montrent que des pertes importantes, de la résistance au choc Izod sans entaille, peuvent être obtenues dans le PP lorsque la température de trempe est modérée (30°C).

A partir de la figure IV.2, nous pouvons constater qu'aux températures de trempe (30°C), la valeur de la résistance au choc Izod y est faibles plus, et avec l'accroissement de la température de trempe, la résistance au choc augmente.

A titre d'exemple, la valeur de la résistance au choc Izod représente 4.031 KJ/m^2 à la température de trempe (30°C), tandis que cette valeur représente 5.77 KJ/m^2 à la température de trempe 0°C . Ce qui représente une diminution d'environ 3 %. Cependant cette valeur reste supérieure à celle des échantillons trempés à l'air libre.

Les résultats de l'allongement à la rupture pour le PP sans entailles trempés à différentes températures sont représentés dans le tableau A.2

La variation de l'allongement à la rupture (ϵ_r) pour le PP en fonction de la température de la première trempe est représentée dans la figure IV.3

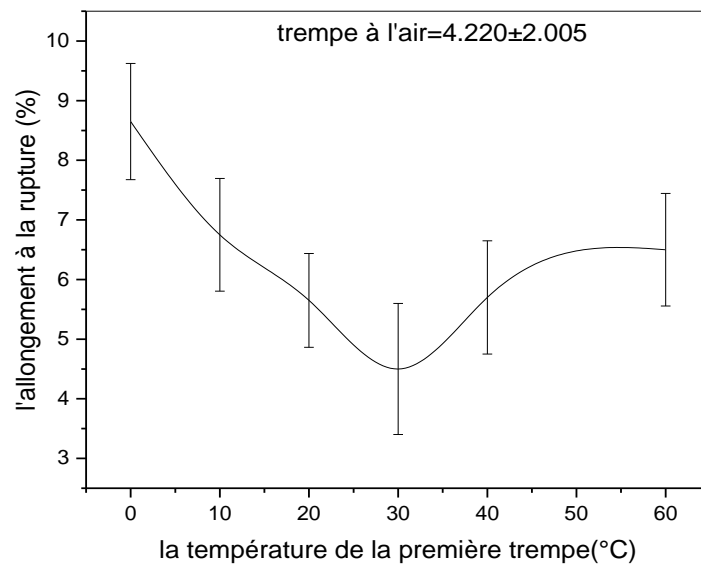


Figure IV.3: Variation de l'allongement à la rupture de PP à partir de l'état fondu en fonction de la température de la première trempe

Une fois encore, les valeurs de la déformation à la rupture obtenues à une température de trempe de 30°C montrent que le matériau est plus fragile, contrairement à l'échantillon trempé à 0°C qui est le plus rigide. Ceci signifie que la rigidité augmente et elle est fonction du gradient de température de refroidissement.

IV.4 Effet de la température de la première trempe sur le module d'élasticité et la contrainte à la rupture

Les valeurs moyennes du module d'élasticité (E) et de la contrainte à la rupture (σ_r) pour les échantillons PP trempés à différentes températures sont représentées dans le tableau A.3 et A4.

La variation du module d'élasticité (E) en traction pour le PP en fonction de la température de la première trempe est représentée dans la figure IV.4.

Dans la figure IV.4, on remarque que la variation du module passe par des maximums à la température de trempe de 30°C puis diminue avec l'accroissement de la température de trempe.

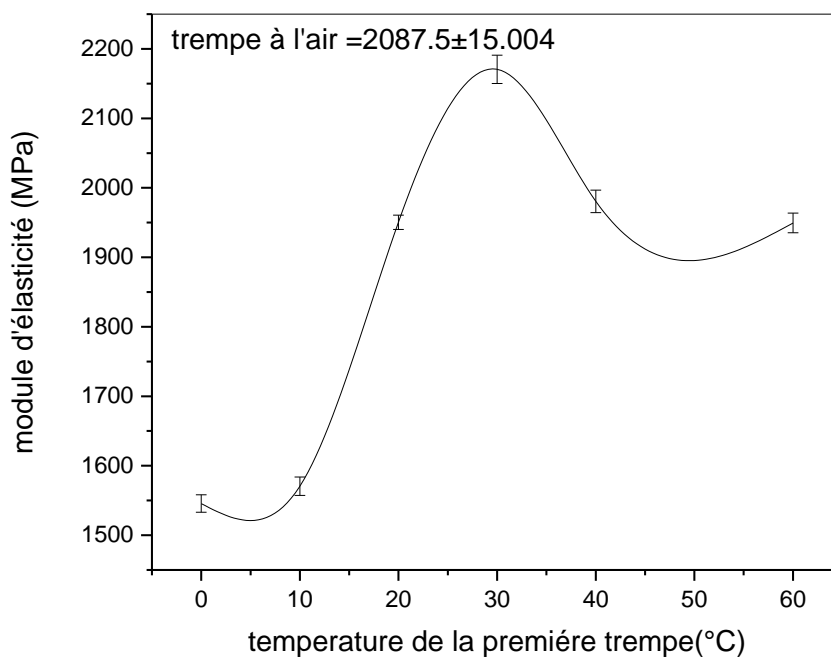


Figure IV.4 : Variation de module d'élasticité de PP trempé à partir de l'état fondu en fonction de la température de la première trempe

La figure IV.5 représente la variation de la contrainte à la rupture du PP en fonction de l'histoire thermique d'après ces valeurs, on peut noter qu'elles atteignent un maximum à la

température de trempe de 30°C ($\sigma_R = 24.45$ MPA,) et qu'elle diminue avec l'augmentation de la température et une valeur minimale est enregistrée pour les échantillons trempés à 0 °C ($\sigma_R = 20.43$ MPA). Cette amélioration peut être expliquée par le fait que les chaînes sont allongées et la rigidité est importante. Puisque le module est proportionnel à la dérivée seconde de l'énergie d'interaction, celui-ci est d'autant plus élevé que la cohésion est proche de son optimum. [54,55]

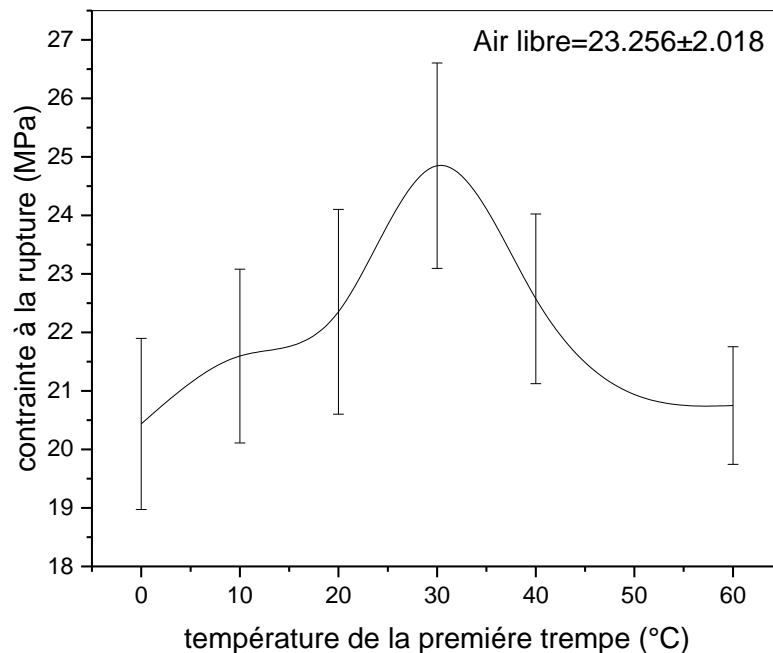


Figure IV.5 : Variation de la contrainte à la rupture trempée à partir de l'état fondu de PP en fonction de la température de trempe.

IV.5 Effet de la température de la première trempe sur la densité

La variation de la densité en fonction de la température de trempe est illustrée à la figure IV.6.

La densité est minimale pour les échantillons trempés entre 10 et 30 °C. Ce résultat pourrait s'expliquer par le fait qu'à ces températures, les chaînes macromoléculaires ont moins de temps pour se réorganiser. Ceci induit une augmentation du volume libre, ce qui conduit à une mobilité moléculaire plus élevée et donc à une densité plus faible.

Il a également été rapporté que le volume libre est régi par deux effets : la vitesse de variation de la température et les contraintes thermiques. Selon Van Krevelen,[56] la densité est liée au module d'élasticité. Cela signifie que les échantillons ayant une densité plus faible ont également un module d'élasticité plus faible.

Les résultats de la densité pour le PP sans entailles trempés à différentes températures sont représentés dans le tableau A.3

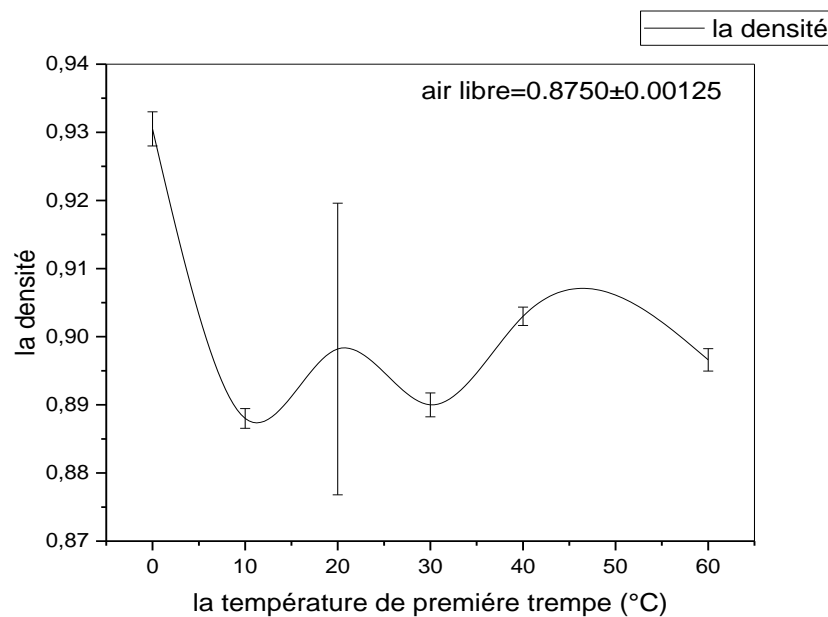


Figure IV.6 : Variation de la densité du PP trempé à partir de l'état fondu en fonction de la température de trempe.

IV.6 Effet de la deuxième trempe sur les diverses propriétés du PP

Les mêmes constatations ont été réalisées lors de la seconde trempe. On a observé des transitions similaires pour les différentes propriétés mécaniques et physiques, comme le

minimum de résistance aux chocs et d'allongement à la rupture, synonyme de ductilité, ainsi que les maximums du module de Young et de la contrainte à la rupture, synonyme de fragilité. Ces phénomènes se sont manifestés à la température de la deuxième trempe, soit 20°C, et un décalage de 10°C par rapport à la première trempe a été noté.

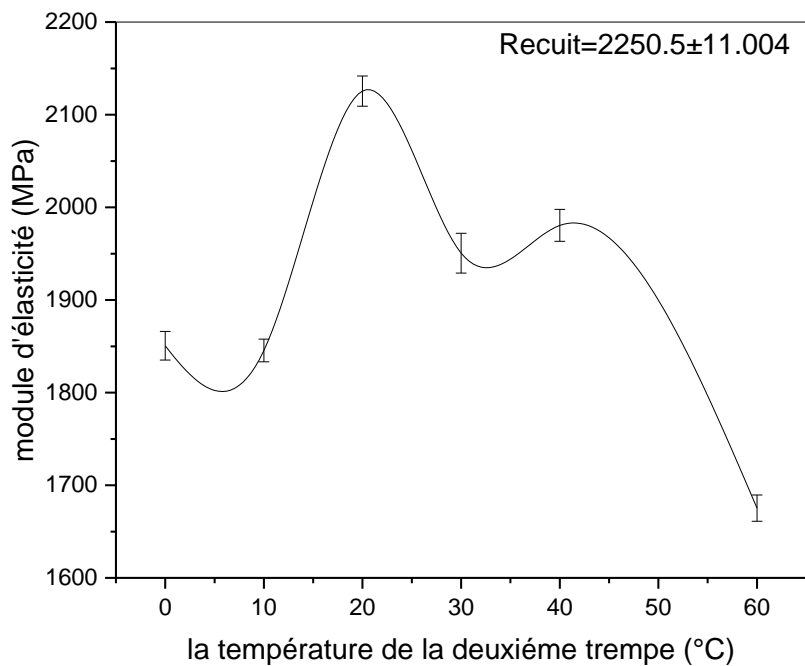


Figure IV.7 : Variation du module d'élasticité à partir de l'état viscoélastique ($T=130^{\circ}\text{C}$) du PP en fonction de la température de trempe.

La figure IV.7 présente la variation du module d'élasticité du PP trempée à partir de l'état viscoélastique en fonction de la température de trempe. On constate que la valeur du module atteint une valeur maximale de 2125 MPA à la température de trempe 20°C puis diminue avec l'augmentation de la température de trempe.

Les résultats de module d'élasticité à la rupture trempée à partir de l'état viscoélastique ($T=130^{\circ}\text{C}$) du PP en fonction de la température de trempe sont représentés dans le tableau A.4

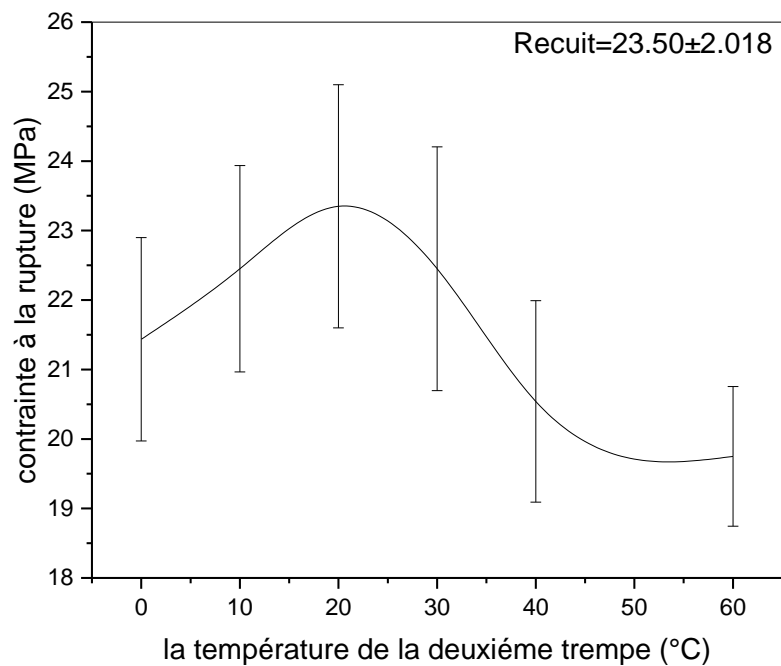


Figure IV.8: Variation de la contrainte à la rupture trempée à partir de l'état viscoélastique ($T=130^{\circ}\text{C}$) du PP en fonction de la température de trempé.

La figure IV.8 présente la variation de la contrainte à la rupture trempée à partir de l'état fondu de PP en fonction de la température de trempé. On constate que la valeur de la contrainte à la rupture atteint une valeur maximale de 23.35 MPA à la température de trempé 20°C puis diminue avec l'augmentation de la température de trempé.

Les résultats de la contrainte à la rupture trempée à partir de l'état viscoélastique ($T=130^{\circ}\text{C}$) du PP en fonction de la température de trempé sont représentés dans le tableau A.4

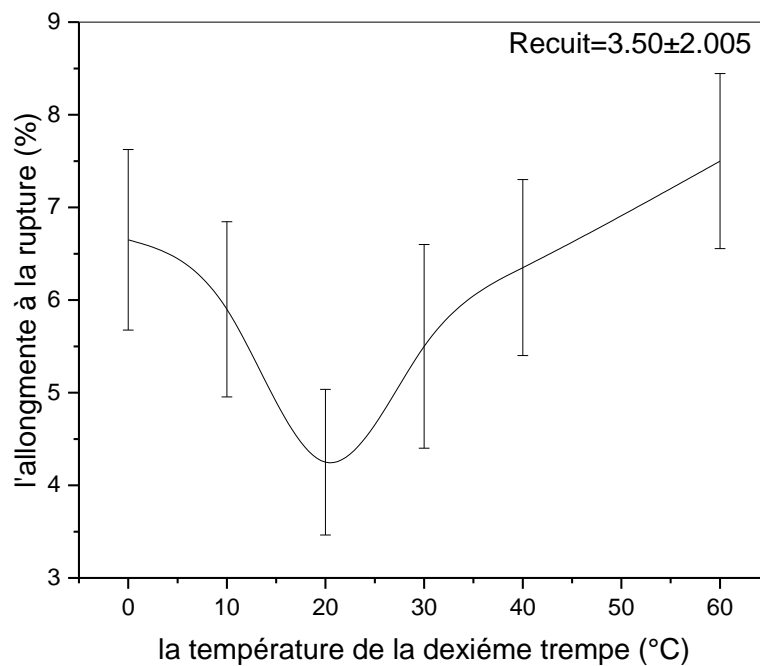


Figure IV.9: Variation de l'allongement à la rupture du PP trempée à partir de l'état viscoélastique ($T=130^{\circ}\text{C}$) en fonction de la température de trempage.

La figure IV.9 présente la variation de l'allongement à la rupture du PP trempée à partir de l'état viscoélastique en fonction de la température de trempage. On remarque aussi que la valeur de l'allongement à la rupture atteint une valeur minimale de 4.25 % à la température de trempage 20°C , puis augmente avec l'augmentation de la température de trempage.

D'après cette courbe, on remarque que les valeurs de l'allongement à la rupture augmentent pour la température de trempage 0°C et 60°C .

Les résultats de la l'allongement à la rupture du PP trempée à partir de l'état viscoélastique ($T=130^{\circ}\text{C}$) en fonction de la température de trempage sont représentés dans le tableau A.4

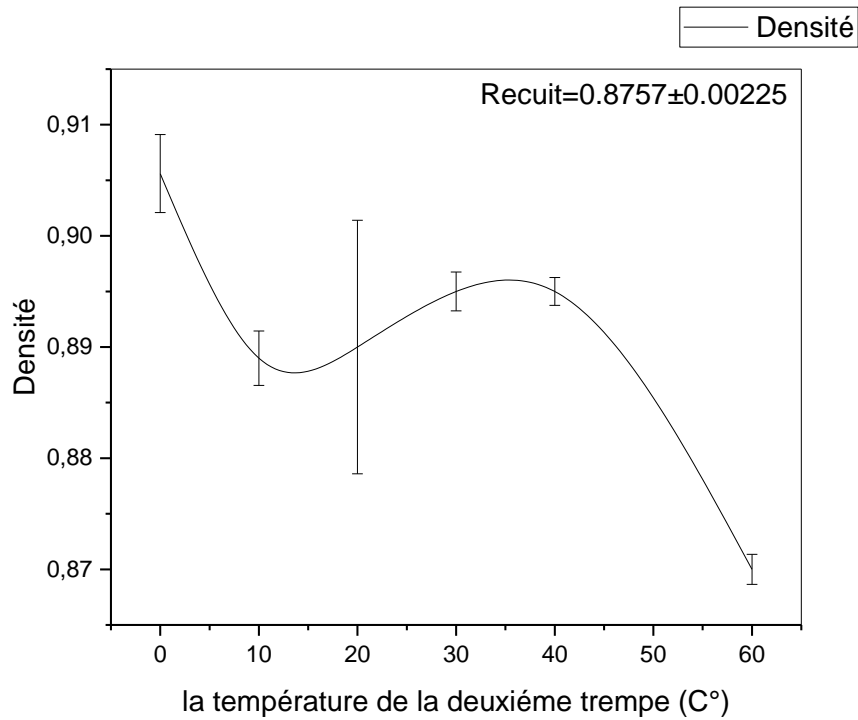


Figure IV.10 : Variation de la densité à partir de l'état viscoélastique ($T=130^{\circ}\text{C}$) du PP en fonction de la température de trempé.

La figure IV.10 présente la variation de la densité du PP trempée à partir de l'état viscoélastique de PP en fonction de la température de trempé. On constate que la valeur de la densité atteint une valeur maximale de 0.9056 à la température de trempé 0°C , puis diminue avec l'accroissement de la température de trempé.

Les résultats de la densité à partir de l'état viscoélastique ($T=130^{\circ}\text{C}$) du PP en fonction de la température de trempé sont représentés dans le tableau A.5

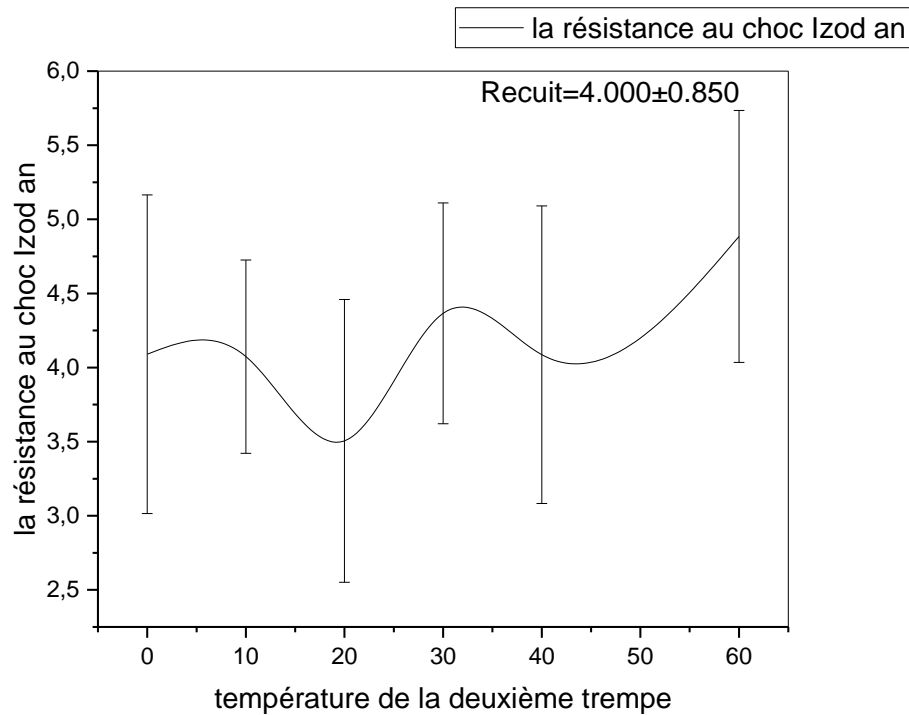


Figure IV.11 : Variation de la résistance au choc à partir de l'état viscoélastique ($T=130^{\circ}\text{C}$) du PP en fonction de la température de trempée.

La figure IV.11 présente la variation de la résistance au choc Izod sans entaille en fonction la température de la deuxième trempée (à partir de l'état viscoélastique), montre que celle-ci passe un minimum puis augmente avec l'accroissement de la température de trempée. En effet, à la température de trempée de 20°C le PP se comportent comme un matériau fragile.

L'explication que les valeurs maximales du module de Young et de la contrainte à la rupture, en plus des valeurs minimales de la résistance au choc Izod, de l'allongement à la rupture et de la densité soient observées à une température de 30°C lors d'une trempée depuis l'état fondu, alors qu'elles se manifestent à une température légèrement inférieure à (20°C) lorsqu'elles sont réalisées suite à une trempée depuis 130°C , pourrait être attribuée aux différences dans la dynamique de cristallisation et la structure morphologique finale du PP.

Les résultats de la résistance au choc à partir de l'état viscoélastique ($T=130^{\circ}\text{C}$) du PP en fonction de la température de trempée sont représentés dans le tableau A.6

On résume:**IV.6.1 Trempe à partir de l'état fondu:**

En trempant brutalement depuis l'état fondu 180°C jusqu'à 30 °C, on atteint une zone favorable à une cristallisation rapide dite "à froid" (cold cristallisation), c'est-à-dire une cristallisation post-solidification.

Cette température permet une mobilité moléculaire suffisante pour que :

Des noyaux cristallins se forment rapidement.

Une croissance cristalline restreinte mais efficace ait lieu.

On obtient ainsi une structure cristalline fine mais bien organisée, générant :

- Module de Young (structure rigide),
- Contrainte à la rupture (cohésion),
- Allongement à la rupture (fragilité et perte de la ductilité),
- Résistance au choc Izod (comportement fragile),
- Densité (structure non densifiée par croissance prolongée).

On peut noter qu'à température plus basse (20 °C ou 10 °C), la mobilité moléculaire est trop réduite, ce qui implique une moindre cristallisation secondaire.

IV.6.2 Trempe à partir de 130 °C

À 130 °C, le PP est déjà partiellement cristallisé.

Une trempe rapide à 30 °C laisse encore une certaine mobilité moléculaire, permettant la croissance ou la restructuration des cristaux déjà amorcés.

Cependant, l'énergie résiduelle dans le système (du fait qu'on ne vient pas de l'état fondu) fait que la structure n'évolue pas aussi vite qu'à partir de 180 °C.

Pour obtenir des effets similaires à ceux observés à 30 °C depuis l'état fondu, il faut une température un peu plus basse (20 °C) :

Cela gèle la structure à un état critique où la cristallisation secondaire ou la compaction de la phase amorphe est optimale.

IV.6.3 Raisons de ce décalage de 10 °C:

Aspect	Trempe depuis l'état fondu	Trempe depuis 130°C
Énergie thermique initiale	Élevée	Moyenne
Cristallisation au début de la trempe	Aucune	Partielle
État amorphe initial	Total	Partiellement ordonné
T optimale pour figer une cristallisation secondaire structurante	30°C	20°C
Rigidité & fragilité maximale	A 30°C	à 20°C

Le décalage de température est dû au degré de pré-cristallisation du matériau au moment de la trempe et au potentiel de réorganisation des chaînes.

IV.7 Conclusion

Ce comportement montre que la température de trempe optimale pour obtenir une structure rigide et fragile dépend non seulement de la température finale mais aussi de la température initiale de la trempe, c'est à dire à partir de l'état fondu ou de l'état viscoélastique. Le décalage de 10 °C s'explique par la différence d'énergie résiduelle et de cristallisation déjà amorcée dans le cas d'une trempe depuis 130 °C.

IV.8 Calcul du taux de cristallinité de polypropylène à partir des spectres IR :

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

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

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

Et en mesurant les absorbances (A_{cr} et A_{av}) et compte tenu du rapport d'absorptivité (a_{av} / a_{cr}). Pour le polypropylène isotactique, la bande d'absorption à $\nu = 841\text{cm}^{-1}$ a été affectée par la teneur de la phase cristalline et la bande à $\nu = 973\text{cm}^{-1}$ a été signalée comme étant insensible à la phase cristalline [57, 58]. Pour ces deux bandes, le rapport d'absorptivité a_{av} / a_{cr} est égale à 0,79 [59]. Il convient de noter que la spectroscopie infrarouge (IRTF) ne fait pas de discrimination entre les différentes phases ordonnées (alpha et mésomorphes) et par conséquent, la "cristallinité" obtenue à partir de l'analyse IR doit être considérée comme un

mesure globale des deux phases ordonnées. Cependant, dans la littérature, la valeur de 0,58 est également signalée pour le polypropylène PP [59].

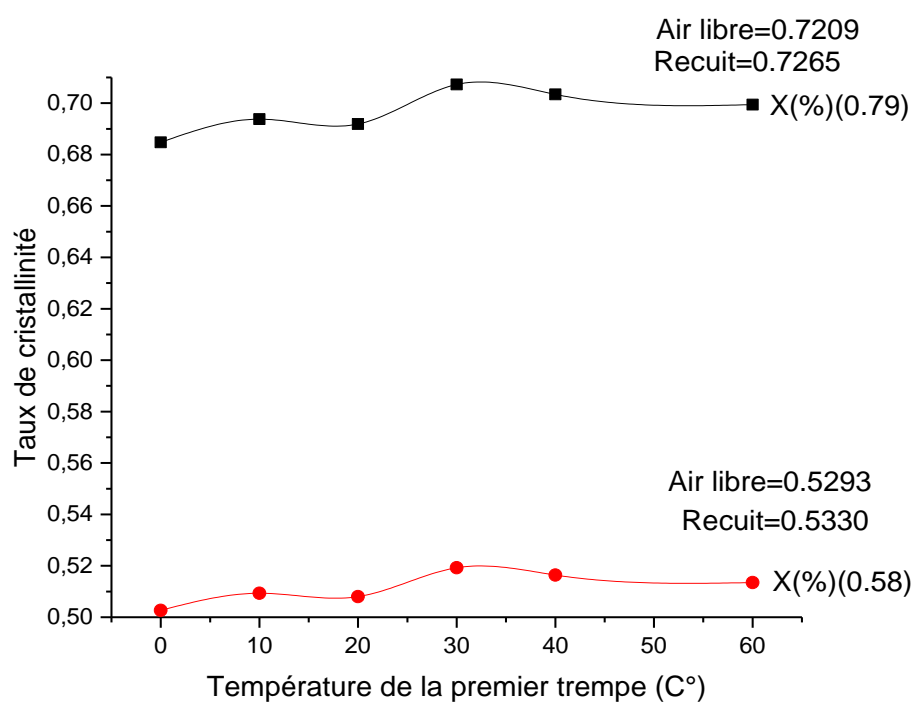


Figure IV.12 Variation du taux de cristallinité déterminée par spectroscopie IR en fonction de la température de trempage à partir de l'état fondu.

La figure IV.12 montre l'évolution du taux de cristallinité déterminé par spectroscopie IR en fonction de la température de trempage à partir de l'état fondu. On observe que la valeur maximale du degré de cristallinité correspond à la température de trempage de 30°C. Ce comportement a produit une diminution de la résistance au choc Izod et une augmentation de la densité

La résistance au choc Izod diminue avec l'augmentation de la cristallinité. Ceci peut être expliqué par le fait que la structure cristalline du polypropylène, qui possède des sphérolites plus grandes que celles des autres polyoléfines [60].

Les résultats du taux de cristallinité déterminée par spectroscopie IR en fonction de la température de trempe à partir de l'état fondu sont représentés dans le tableau A.7

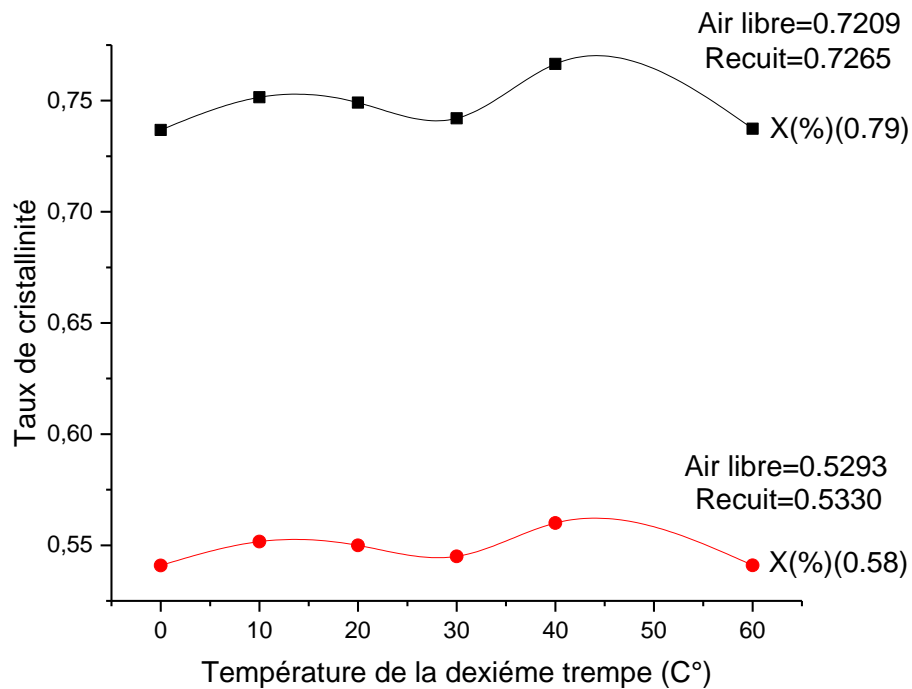


Figure IV.13 Variation du taux de cristallinité déterminée par spectroscopie IR en fonction de la température de trempe à partir de l'état viscoélastique..

La figure V.13 montre l'évolution du taux de cristallinité déterminé par spectroscopie IR en fonction de la température de trempe à partir de l'état fondu. On observe que la valeur maximale du degré de cristallinité correspond à la température de trempe de 20C°et 40°C. Ce comportement a produit une diminution de la résistance au choc Izod.

A partir de spectre du polypropylène trempé à partir de l'état fondu et l'état viscoélastique en fonction de la température de trempe dans la figure IV.14 et IV.15 on observe :

L'apparition d'un large pic dans la région (3011-2780 cm^{-1}), ce pic indique l'allongement asymétrique de groupement (CH_2) de la phase cristalline et amorphe de PP iso tactique.

L'apparition d'un pic intense dans la région (1490-1425 cm^{-1}); ce pic indique une vibration de groupement éthylénique (CH_2) de la phase amorphe.

Les résultats du taux de cristallinité déterminée par spectroscopie IR en fonction de la température de trempe à partir de l'état viscoélastique sont représentés dans le tableau A.8

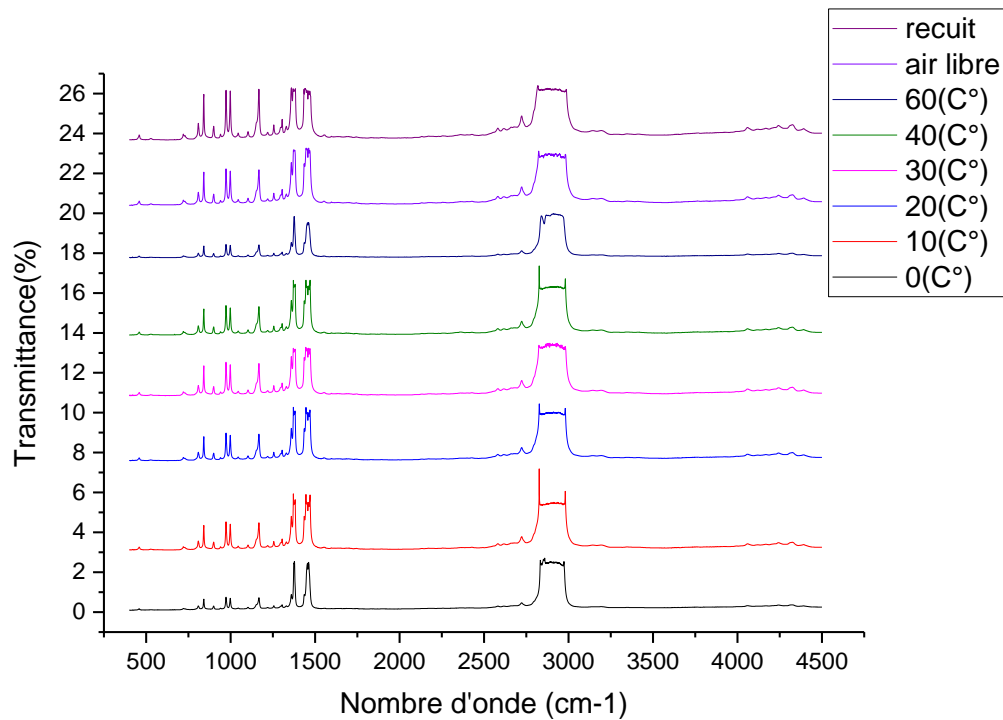


Figure IV.14 : Spectre IR du PP trempé à partir de l'état fondu en fonction de la température de trempe

1394-1349 cm^{-1} : vibration de groupement (CH_3) de la phase amorphe.

1303 cm^{-1} : qui indique la torsion de groupement éthylénique de la phase cristalline.

1167 cm^{-1} : indique le balancement de groupement méthylénique (CH_2) de la phase cristalline.

1000 cm^{-1} : ce pic indique les vibrations des groupements (C-C, CH_2 , CH_3) de la phase cristalline

Dans la région 973 cm^{-1} ; ce pic indique la rotation de groupement (CH_3) de la phase cristalline et amorphe de PP iso tactique.

L'apparition d'un pic dans la région 843 cm^{-1} qui indique les vibrations des groupements (C-C, CH_2 , CH_3) des phases cristallines et mésophases.

Des études ont été effectuées sur le polypropylène, les résultats trouvés supposent que le pic à 997 cm^{-1} est sensible à la cristallinité [76].

Malgré leur similitude, toutes les courbes partir de certains maximum cités cis dessous peuvent être utilisées pour évaluer le taux de cristallinité en fonction de la température de trempe.

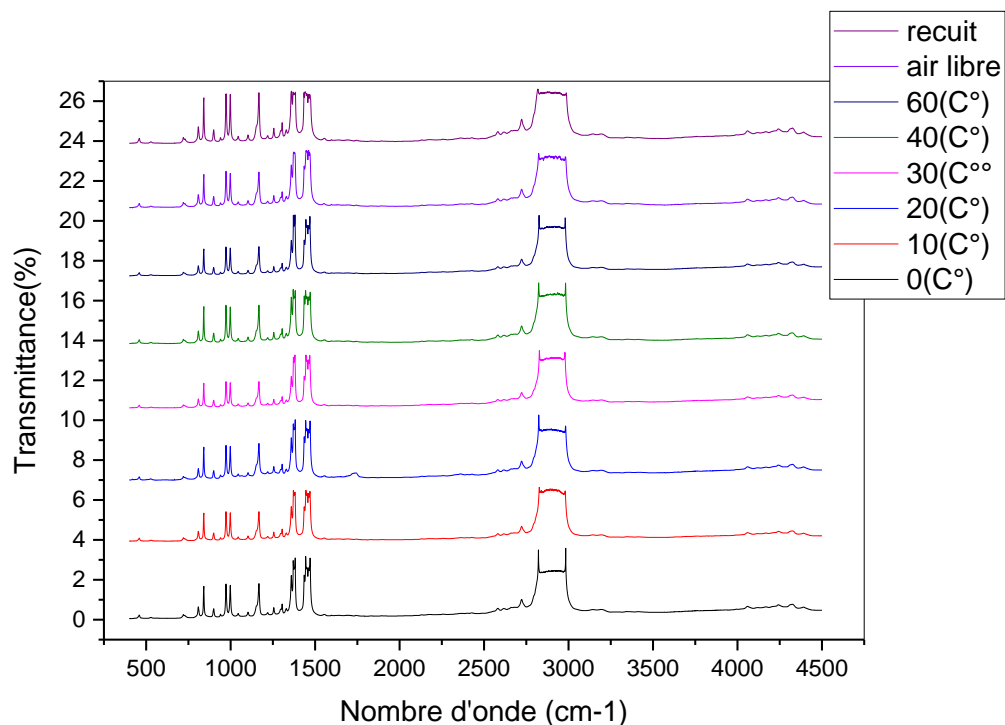


Figure IV.15 : IR du PP trempé à partir de l'état viscoélastique en fonction de la température de trempe.

A partir de la figure IV.13, on remarque que le taux de cristallinité du PP passe par un maximum 76.5%, ce maximum correspond également à la même température de trempe 40 °C. Ceci peut être expliqué par une meilleure orientation des chaînes. Il est intéressant de noter qu'un maximum de la cristallinité se produit à la même température de trempe de 40 °C et correspond à une diminution semblable de la résistance au choc. En effet la résistance de choc diminue lorsque le taux de cristallinité augmente. [61.62]

Conclusion Général:

Conclusion Général

Le refroidissement d'un polymère semi-cristallin (cas du PP) constitue un problème essentiel de sa « discipline », problème à la fois très ancien et très complexe.

Les effets des contraintes résiduelles sur les propriétés mécaniques, physiques et thermiques du PP étudiés sont étudiés en se basant sur leurs morphologies altérées par la variation du taux de cristallinité.

De plus, le récent développement de la trempe des polymères semi-cristallins soulève la question de savoir où se trouvent les contraintes résiduelles et structurales. Ces paramètres (trempe-contraintes résiduelles) ont été examinés de manière indépendante par des études, mais ils ne les ont pas intégrés en même temps pour une explication globale du mécanisme.

La trempe est une méthode facile mais extrêmement efficace pour produire des contraintes résiduelles et structurale qui peuvent améliorer certaines caractéristiques du polypropylène.

L'étude de l'influence de la température de trempe sur les propriétés mécaniques et structurales du PP montre une dépendance marquée vis-à-vis de la température finale de refroidissement. Lors d'une trempe à partir de l'état fondu, les propriétés mécaniques telles que le module de Young et la contrainte à la rupture (synonymes de la rigidité) atteignent un maximum à 30 °C, en parallèle d'une diminution notable de l'allongement à la rupture et de la résistance au choc Izod (synonymes de la ductilité).

Cette évolution est corrélée à un taux de cristallinité maximal à cette température, déterminé par spectroscopie infrarouge, indiquant une augmentation de la rigidité au détriment de la ductilité. Un comportement similaire est observé lors d'une trempe à partir de l'état viscoélastique (130 °C), avec un optimum des propriétés mécaniques enregistré cette fois-ci à 20 °C. Ces résultats soulignent l'importance du contrôle précis de la température de trempe dans l'optimisation des performances du polypropylène en fonction du processus de mise en œuvre s'il s'agit du moulage par injection ou extrusion et des applications visées.

Annexe : Tableaux des valeurs

Tableau A.1 : Variation de la résistance au choc Izod an (sans entaille) en fonction de la température de la première trempe

Histoire Thermique	a_n (KJ/m ²)
Trempe à air libre	2.4±0.780
Trempe 1 à 0C°	5.772±1.252
Trempe 1 à 10C°	4.805±0.850
Trempe 1 à 20C°	4.287±1.056
Trempe 1 à 30C°	4.031±0.950
Trempe 1 à 40C°	4.562±1.005
Trempe 1 à 60C°	5.350±1.250

Tableau A.2: Variation du module d'élasticité ; de la contrainte à la rupture, et de l'allongement à la rupture en fonction de la température de la première trempe

Histoire Thermique	E(MPa) Module	σ_r(MPa) Contrainte	ϵ_r(%) Allongement
Air libre	2087.5±15.004	23.256±2.018	4..220±2.005
Trempe 1 à 0°C	1545.6±12.520	20.435±1.463	8.650±0.975
Trempe 1 à 10°C	1570.55±13.205	21.596±1.485	6.75±0.945
Trempe 1 à 20°C	1950.442±10.250	22.352±1.750	5.65±0.786
Trempe 1 à 30°C	2170.542±20.45	24.850±1.755	4.50±1.100
Trempe 1 à 40°C	1980.540±16.250	22.575±1.450	5.70±0.950
Trempe 1 à 60°C	1949.474±14.212	20.750±1.006	6.50±0.945

Tableau A.3 : Variation de la densité en fonction de la température de la première tempe

Histoire Thermique	Densité
Trempe à air libre	0.8750±0.00125
Trempe 1 à 0C°	0.9305±0.00251
Trempe 1 à 10C°	0.8880±.00145
Trempe 1 à 20C°	0.8982±0.0214
Trempe 1 à 30C°	0.8900±0.00175

Trempe 1 à 40°C	0.9030±0.00135
Trempe 1 à 60°C	0.8966±0.00165

Tableau A.4 : Variation du module d'élasticité de la contrainte à la rupture, et de l'allongement à la rupture et en fonction de la température de la deuxième trempe

Histoire Thermique	E(MPa) Module	σ_r(MPa) Contrainte	ϵ_r(%) Allongement
Recuit	2250.5±11.004	23.50±2.018	3.50±2.005
Trempe 2 à 0°C	1850.6±15.520	21.435±1.463	6.65±0.975
Trempe 2 à 10°C	1845.55±12.205	22.45±1.485	5.90±0.945
Trempe 2 à 20°C	2125.442±16.250	23.35 ±1.750	4.25±0.786
Trempe 2 à 30°C	1950.542±21.45	22.45±1.755	5.50±1.100
Trempe 2 à 40°C	1980.540±17.250	20.54±1.450	6.35±0.950
Trempe 2 à 60°C	1675.25±14.212	19.750±1.006	7.50±0.945

Tableau A.5 : Variation de la densité en fonction de la température de la deuxième trempe

Histoire Thermique	Densité
Recuit	0.8757±0.00225
Trempe 2 à 0°C	0.9056±0.00351
Trempe 2 à 10°C	0.8890±0.00245
Trempe 2 à 20°C	0.8900±0.0114
Trempe 2 à 30°C	0.8950±0.00175
Trempe 2 à 40°C	0.8950±0.00125
Trempe 2 à 60°C	0.8700±0.00135

Tableau A.6 : Variation de la résistance au choc Izod a_n (sans entaille) en fonction de la température de la deuxième trempe

Histoire Thermique	a_n (KJ/m ²)
Recuit	3.125±0.850
Trempe 2 à 0°C	4.090±1.075
Trempe 2 à 10°C	4.074±0.652
Trempe 2 à 20°C	3.505±0.954

Trempe 2 à 30°C	4.366±0.745
Trempe 2 à 40°C	4.087±1.004
Trempe 2 à 60°C	4.885±0.850

Tableau A.7 : Valeurs du taux de cristallinité en fonction de la température de la première trempe

Histoire thermique	A841	A973	X (%) (0.79)	X (%) (0.58)
0°C	0,650145934	0,75008583	0.68474	0.5027
10°C	1,30852861	1,48990158	0.6938	0.5093
20°C	1,27385169	1,4542996	0.6919	0.508
30°C	1,56722306	1,75060839	0.70825	0.5203
40°C	1,3883489	1,5592908	0.70339	0.5164
60°C	0,64365877	0,7269538	0.6994	0.5135
Air libre	1,70386374	1,86699151	0.7209	0.5293
Recuit	2,3677351	2,57459622	0.7265	0.5330

Tableau IV.8 : Valeurs du taux de cristallinité en fonction de la température de la deuxième trempe

Histoire thermique	A841	A973	X (%) (0.79)	X (%) (0.58)
0°C	1,67143285	1,7920023	0.7368	0.5409
10°C	1,45767137	1,53233863	0.74870	0.5496
20°C	1,75949217	1,845062	0.75910	0.55995
30°C	1,3095824	1,39288504	0.742	0.545
40°C	1,92773172	1,98642973	0.7665	0.56
60°C	1,39737905	1,49692738	0.7374	0.541
Air libre	1,70386374	1,86699151	0.7209	0.5293
Recuit	2,3677351	2,57459622	0.7265	0.5330

Les references

- [1]: J.M. Peterson, "Thermal initiation of screw dislocations in polymer crystal platelets", Journal of Applied Physics, Vol. 37, 1966, pp. 4047-4050.
- [2] :G. Natta. « Stereospezifische Katalysen Und Isotaktische Polymer», Angwandte Chemie International Edition, Vol.68, p 393-403, 1956.
- [3] : Karger-Kocsis, Jozsef, éd. Polypropylène : une référence de A à Z. Vol. 2. Springer Science & Business Media, 2012
- [4] : M.Carrega. « Matériaux industriels, matériaux polymères », Dunod, Paris, 2000.
- [5] : D.R.Norton, A.Keller. « The Spherulitic and Lamellar Morphology Of Melt Crystallized Isotactic Polypropylene », Polymer, Vol.26, p 704-716, 1985.
- [6] : L. David, S. Etienne. « Introduction à la physique des polymères », Dunod, Paris, 2002.
- [7]: R. B. Lieberman, P. C. Barbe. « Propylene Polymers », In: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Wiley & Sons, New York, 1986.
- [8]: J. Scheirs, W. Kaminsky. « Metallocene-Based Polyolefins », Wiley & Sons, New York, 2000.
- [9]: J. L.Way, J. R. Atkinson, J. Nutting. « The Effect of Spherulite Size on the Fracture Morphology of Polypropylene », Journal of Materials Science, Vol.9, p 293-299, 1974.
- [10]: K. Friedrich. « Strenght and Fracture Of Crystalline Isotactic Polypropylene and the Effect of Molecular And Morphological Parameters », Colloid & Polymer Science, Vol.66, p 299-309, 1979.
- [11]: Karger-Kocsis, J. « Microstructural Effects Of Fracture In Polypropylene And Its Filled, Chopped Fiber and Fiber Mat Reinforced Composites », In Polypropylene:

Les références

Structure, Blends and Composites, Chapman and Hall, London, Vol. 3, p142-201, 1995

[12]: S.Z.D. Cheng, J.J. Janimak, J. Rodriguez. « Crystalline Structures of Polypropylene Homo- And Copolymers », In: Polypropylene: Structure and morphology, 1ère édition, Chapman & Hall, London, 1995.

[13]: H.H.Kausch, N.Heymans, C.J.Plummer, P.Decroly. « Traité Des Matériaux, Vol. 14. Matériaux Polymères : Propriétés Mécaniques Et Physiques », Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 2001.

[14] : Maddah, Hisham A. "Le polypropylène en tant que plastique prometteur : un examen." Suis. J. Polym. Sci 6.1 (2016): 1-11.

[15]: Thermoforming of Single and Multilayer Laminates: Plastic Films Technologies, Testing, and Applications" de Syed Ali Ashter

[16]: Harper, Charles A. Handbook of plastics technologies: the complete guide to properties And performance. McGraw-Hill Education, 2006

[17] M.CARREGA, "Polymer Degradation and Stability," in Polymer Degradation and Stability, 2009, pp. 965–970.

[18]. Busico, Vincenzo et Roberta Cipullo. "Microstructure du polypropylène." Progress in Polymer Science 26.3 (2001): 443-533

[19]. Karger-Kocsis, József, and Tamás Bárány. "Polypropylene handbook." Switzerland: Springer Nature (2019).

[20]. Maier, Clive, and Theresa Calafut. Polypropylene: the definitive user's guide and Databook. William Andrew, 1998.

[21]. Mittal, V. (2018). Polypropylene: Structure, blends and composites. William Andrew Publishing

[22] T. Maxwell. « *Measurement of Residual Stress in Plastics* », Smithers Rapra, United Kingdom, 2005.

- [23] A. NIȚĂ, B. LEIȚOIU, V. GOANȚĂ, P. BĂRSĂNESCU. « *International Conference on Diagnosis and Prediction in Mechanical Engineering Systems (DIPRE'09) : Measuring The Residual Stress Of The Injection Moulded Polymeric Parts* », 22 - 23 October 2009, Galati, Romania, The Annals Of University "Dunărea De Jos" Of Galați, Galati, Romania, 2009.
- [24] Y.F. Kudryavtsev. « Residual stress » In: *Handbook of Experimental Solid Mechanics*, Springer, New York, 2008.
- [25] O.Denizart. « *Contraintes Résiduelles Dans Les Pièces Injectées En Thermoplastiques : Approche Expérimentale Et Modélisation* », Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines, Paris, 1990.
- [26] P. J. Withers, H. K. D. H. Bhadeshia, « *Residual Stress Part 1 – Measurement Techniques* », *Materials Science and Technology*, 2001, Vol. 17.
- [27] S.Paul. « *Measurement And Prediction Techniques For Internal Stresses In Polymers And Composites* », Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale, Lausanne, Suisse, 1997.
- [28] P.So, L.J. Brouthman. « *Residual Stresses in Polymers and Their Effect on Mechanical Behavior* », *Polymer Engineering & Science*, 1976, Vol.16.
- [29] A.Siegmann, A. Buchman, S.Kenig. « *Residual stresses in polymer III: The Influence of Injection Molding Process Conditions* », *Polymer Engineering & Science*, 1982, Vol.22.
- [30] Allister, W.D. & Rethwisch, D.G. *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 9th Edition. John Wiley & Sons, 2014. Chapitre sur les traitements thermiques, notamment la trempe et ses effets métallurgiques.
- [31] L. Zlatkevich. « *Radiothermoluminescence and Transitions in Polyethylene* », *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 1981, Vol. 19.
- [32] G. Capaccio, T. A. Crompton, I. M. Ward. « *The Drawing Behavior of Linear Polyethylene Rate of Drawing as a Function of Polymer Molecular Weight and Initial Thermal Treatment* », *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 1976, Vol.14.
- [33] O. Parant. « *Etude Expérimentale Et Calcul Des Contraintes Résiduelles Dans Des Tubes Extrudés En Polyéthylène* », Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines, Paris, 2002.

Les références

- [34] F. Rouabah. « Contribution A L'étude Des Contraintes Thermiques Dans Le Cas Des Polymères Vitreux Et De Leurs Effets Sur Les Propriétés Mécaniques, Thermiques Et Physiques », Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas, Sétif, Algérie, 2007.
- [35] F.J. Balta-Calleja, A. Peterlin, "Plastic deformation of polypropylène: VI. Mechanisms and properties", Journal of Macromolecular Science – Physics, Vol. 4, 1970, pp. 519-540.
- [36] J. Varga, "Super molecular structure of isotactic polypropylene", J.Mater.Sci. Vol. 27, 1992, pp. 2557-2579.
- [37] E. Koscher, "Effet du cisaillement sur la cristallisation du polypropylène : Aspects Cinétiques et morphologiques, in Matériaux polymères et composite", Université Claude Bernard Lyon 1, Lyon, 2002.
- [38] K.H. Nitta, M. Takayanagi, "Role of Tie molecules in the Yielding Deformation of Isotactic Polypropylene", Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics, Vol. 37, 1999, pp. 357-368.
- [39] E.J. Clark, J.D. Hoffman, "Macromolecules.Cristallization of controlled rheology Type Polypropylène", Vol. 17, 1984.
- [40] T. Maxwell. « Measurement of Residual Stress in Plastics », Smithers Rapra, United Kingdom, 2005.
- [41] F. Rouabah. « Contribution A L'étude Des Contraintes Thermiques Dans Le Cas Des Polymères Vitreux Et De Leurs Effets Sur Les Propriétés Mécaniques, Thermiques Et Physiques », Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas, Sétif, Algérie, 2007.
- [42] L. Zlatkevich. « Radiothermoluminescence and Transitions in Polyethylene », Journal Of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1981, Vol. 19.
- [43] J. C. Bauwens Plastics, Rubber and composites Processing and Application, 7, 143

(1987).

[44] P. Steer, F. Rietch, J. Clisson and D. Bouvart, *European Polymer Journal*, 22, 719 (1986).

[45] M. Akay and, S. Ozden, *Rubber and composites Processing and Application*, 25, 138 (1996).

[46] R. Saffel R. and A. H. Windel, *Journal of Applied. Polymer Science*, 25, 1117 (1980).

[47] J.M. Haudin, "Structure et morphologie des polymères semi-cristallins", Institut National polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 1995, pp. 97-115.

[48] B. Peron, A. Lowe, C. Baillie, "The effect of trans crystallinity on the interfacial Characteristics of polypropylene/alumina single fibre composites", *Composites Part A*, Vol.27, 1996, pp. 839-845.

[49] C. Zhang, H. Hu, D. Wang, S. Yan, C.C. Han, "In situ optical microscope study of the shear-induced crystallization of isotactic polypropylene", *Polymer*, Vol. 46, 2005, pp. 8157-8161.

[50] J. Karger-Kocsis, J. Varga, "Effects of β - α Transformation on the Static and Dynamic Tensile Behavior of Isotactic Polypropylene", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 62, 1996, pp. 291-300.

[51] M. Boy nova, F.J. Balata Calleja, S. Fakirov, "New aspects of the β - α Polymorphic transition in plastically deformed isotactic polypropylene studied by micro Indentation hardness", *Journal of Materials Science*, Vol. 41, 2006, pp. 5504-5509.

[52] A.J. Lovinger, J.O. Chua, C.C. Gryte, "Studies on the α and β Forms of Isotactic Polypropylene by crystallization in a temperature gradient", *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, Vol. 15, 1977, pp. 641-656.

Les références

- [53]: Besselt, T. J., D. Hull, and J. B. Shortallc. 1975. The effect of polymerization conditions and crystallinity on the mechanical properties and fracture of spherulitic nylon 6. *J. Mater. Sci.* 10:1127–1136.
- [54]: P.B. Bowden, R.J. Young. « *Deformation Mechanisms in Crystalline Polymers* », *Journal of materials science*, Vol.9, p 2034-2051, 1974.
- [55]: A. Keller, D.P. Pope. « *Identification Of Structural Processes In Deformation Of Polyethylene* », *Journal of materials science*, Vol.6, p 453-478, 1971.
- [56] Van Krevelen, D. W. (1972). *Propriétés des polymères*. Amsterdam : Elsevier.
- [57] Lamberti, G., & Brucato, V. (2003). Mesures en temps réel de l'orientation et de la cristallinité lors du procédé de filmage de polypropylène isotactique. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 41, 998–1008.
- [58] Tadokoro, H., Kobashi, M., Ukita, M., Yasufuku, K., Urahashi, S., & Torii, T. (1965). Vibrations normales des molécules polymères à conformation hélicoïdale. V. Polypropylène isotactique et ses deutérodérivés. *Journal of Chemical Physics*, 42, 1432–1449.
- [59] Pantani, R., Speranza, V., Coccorullo, I., et al. (2002). Morphologie d'échantillons de polypropylène isotactique moulés par injection. *Macromolecular Symposia*, 185, 309–326.
- [60] Henry, N. F. M., & Lonsdale, K. (Eds.). (1952). *Tables internationales de cristallographie*. Birmingham, Angleterre : The Kynoch Press, pour l'Union internationale de cristallographie.
- [61] Champetier, G., & Monnerie, L. (1969). Introduction à la chimie macromoléculaire. Masson & Cie.
- [62] J.L.Koenig. Spectroscopy of polymers. 2nd Ed. New York: Elsevier, 1999