

**Université du 8 mai 1945 – Guelma**  
**Faculté des Sciences et de la Technologie**  
**Département de Génie Mécanique**



**mémoire de fin d'études pour l'obtention du**  
**diplôme master**

**Option : conception et production industrielle**

**Présenté par : khouder ameur**

=====

***Analyse du comportement thermique et***  
***optimisation du taux de cristallinité des***  
***composites polypropylène/talc***

=====

Sous la Direction de :

**Dr.Frihi djamel**

**Année universitaire 2014/2015**

# *Dédicace*

*Avant tout propos, je tiens à rendre grâce à Allah qui m'a guidé sur la bonne voie.*

*Je tiens à rendre hommage à mon père, et à celle qui a su et avoir pu faire de moi l'homme que je suis, « à maman » pour son indéfectible assistance et son soutien tout le long de ma formation ; les mots ne peuvent exprimer mon entière gratitude et ma reconnaissance pour tous leurs sacrifices, à mes frères et mes soeurs.*

*Encore une fois, un grand merci à toute ma famille à qui je dédie ce présent travail et surtout :*

*à tous mes ami(e) s sans exception et surtout. Ahmed, Mohamed, Adel ,houssam, Aissa, Walid,*

*Je pris Allah de leurs accorder longue vie et bonne santé*

**AMER**

# REMERCEMENTS

*Je remercie en première Dieu le tout-puissant*

*Je remercie mon encadreur le docteur FROSTO JAMER pour m'avoir encadré et fait confiance durant la réalisation de ce travail.*

*Je tien à remercier particulièrement, AYOUB Abdelhak pour son aide et assistance tout long de mon séjour à LSTN.*

*Enfin je remercie tout le personnel technique et administratif du département de Génie mécanique de l'université de Guelma. Je remercie tous ceux qui près de loin ou de près ont contribué à l'aboutissement de ce travail.*

# Sommaire

---

## Sommaire

Sommaire.....	i
Liste de figures .....	v
Liste de tableaux.....	ix
Introduction générale.....	1

### CHPITRE I

#### *Polymères*

I-1. Introduction.....	4
I-2. Généralité sur les polymères.....	4
I-3. Synthèse des polymères.....	5
I-3-1. La polymérisation.....	5
I-4. L'élaboration des polymères.....	6
I-4-1. L'extrusion de thermoplastique.....	6
I-4-2. Le calandrage.....	7
I-4-3. L'injection des thermoplastiques.....	8
I-4-4. Thermoformage .....	8
I-5. Classification des polymères.....	9
I-5-1. Comportement mécanique des polymères .....	9
I-5-2. Selon leur origine.....	11
I-5-3. Selon leur structure (dimensionnalité).....	11
I-6. Structure des polymères.....	12
I-6-1. Polymères semi cristallins.....	12
I-6-2. Polymère amorphe.....	13
I-7. Les liaisons chimique dans les polymères.....	14
I-7-1. La liaison ionique.....	14
I-7-2. La liaison covalente.....	14
I-7-3. Les liaisons de faible intensité (ou secondaire).....	15
I-8. Renforcement des polymères.....	15
I-8-1. Définition d'un matériau composite.....	15
I-8-2. Les charges.....	16
I-8-3. Différents type de charge.....	16
I-8-4. Les additifs.....	19
I-9. Conclusion.....	19

### CHAPITRE II

# Sommaire

## MATERIAUX ETUDIÉS ET METHODE D'ANALYSE

### « POLYPROPYLENE ET DSC »

II-1. Introduction.....	21
II-2. Généralité sur le polypropylène.....	21
II-3. Applications de polypropylène.....	21
II-4. Polypropylènes.....	22
II-4-1. Définition.....	22
II-4-2. Propriétés d'usage des polypropylènes.....	23
II-5. Microstructure du polypropylène.....	26
II-5-1. Les phases cristallines.....	27
II-5-2. Morphologies cristallines de $\alpha$ et $\beta$ .....	28
II-6. Mobilité moléculaire dans les cristallites.....	30
II-6-1. Identification des phénomènes de relaxation.....	30
II-6-2. Paramètres influençant la température et l'intensité de $\alpha'$ en $\tan\phi$ .....	31
II-7. Cristallisation du PP non chargé.....	31
II-7-1. Germination homogène des phases $\alpha$ et $\beta$ .....	31
II-7-2. Croissance des phases $\alpha$ et $\beta$ .....	33
II-8. Cristallisation du PP en présence des charges minérales.....	33
II-8-1. Influence des charges minérales sur la nucléation hétérogène.....	34
II-8-2. Influence des charges minérales sur la cristallinité.....	34
II-9. Matrice et renfort d'étude.....	35
II-9-1. Matrice.....	35
II-9-2. Charge.....	35
II-10. Technique d'analyse thermique : Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	35
II-10-1. Présentation de quelques thermogrammes obtenus par DSC.....	39

## CHAPITRE III

### *Optimisation du taux de cristallinité par application de l'analyse de variance « ANOVA »*

III-1. INTRODUCTION.....	42
III-2. Descriptif de la méthodologie des surfaces de réponse (MSR).....	42
III-3 Caractérisation structurale (base de données).....	44
III-3-1 la calorimétrie différentielle à balayage.....	44
III-3-2 Procédure expérimentale.....	44
III-3-3 Exemples de thermogrammes de DSC utilisés dans cette étude.....	45
III-4. modélisation du taux de cristallinité $x_c$ en fonction des paramètres de cristallisation.....	51
III-4-1. Méthode de planification des expériences.....	51
III-4-2. Analyse de la variance (ANOVA) pour le taux de cristallinité $X_c$ .....	52

# Sommaire

---

III-4-3. Facteurs influents.....	53
III-4-4. Analyse de régression : $X_c$ en fonction de $\Phi$ ; et $T_c$ .....	54
III-4-5. Graphique des valeurs résiduelles pour l'ajustement du modèle pour taux de cristallinité $X(c)$ .....	54
III-4-6 Comparaison entre les valeurs expérimentales et optimisées.....	56
III-5 Conclusion.....	58

## CHAPITRE IV

### *Etude de la cinétique de la cristallisation anisotherme du PP*

IV-1. Introduction.....	60
IV-2. La Cristallisation Des Polymères.....	60
IV-2-1. La germination.....	60
IV-2-2. La croissance : Théorie de Lauritzen-Hoffman .....	61
IV-2-3. Modèles de la cinétique globale de cristallisation.....	61
IV-3. Procédure expérimentale.....	63
IV-4. Résultats et discussion.....	63
IV-5. La cinétique de cristallisation anisotherme.....	73
IV-5-1. Etude de la cristallisation par application de la théorie Avrami.....	73
IV-5-2. Etude de la cristallisation par application de la théorie d'Ozawa.....	76
IV-5-3. Etude de la cristallisation par application de la théorie de Mo.....	80
IV-6. Conclusion.....	84
Conclusion générale.....	86

## **Introduction générale**

Les polymères jouent un rôle très important dans notre vie quotidienne, leurs applications sont plus en plus vastes. La demande mondiale de ces matières augmente d'une année à une autre ceci grâce à leurs diverses propriétés.

Leurs propriétés physico-chimiques leurs résistances au changement de la température, la facilité de mise en forme, leur élasticité et leur compatibilité avec d'autres milieux, font que les polymères peuvent être utilisés pour protéger l'environnement des déchets industriels.

Le comportement des polymères à la déformation diffère de celui des métaux de construction en ce qu'il n'est pas seulement fonction de l'ordre de grandeur de la contrainte, mais également de la durée d'application.

L'introduction de charge de renfort dans une matrice polymère permet d'obtenir des matériaux aux propriétés améliorées ou nouvelles comme les propriétés thermiques, mécaniques, électriques, optique.

L'étude du renforcement des polymères thermoplastiques par des charges minérales s'est longtemps focalisée sur des systèmes à charges sub-microniques. Au cours des dix dernières années, les systèmes à charges nanométriques (surtout pour les charges plaquettaires) ont suscité un grand engouement du fait des résultats obtenus, même à des taux de charge faibles. A l'heure actuelle, peu d'études ont été réalisées sur des systèmes à particules de taille intermédiaire.

Dans cette optique, un thermoplastique semi-cristallin qui est le polypropylène isotactique (iPP), de grande consommation à l'échelle mondiale, renforcés par des talcs de taille micronique ( $\mu$ -talc) fera l'objet dans un premier temps d'une analyse thermique à partir d'une base de données expérimentale déjà faite suite à des essais de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et sera suivi, par une analyse statistique de variance (ANOVA) afin de pouvoir dégager un modèle capable de prédire le taux de cristallinité dans des différents composites.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes penché à l'étude de la cinétique de cristallisation de l'ensemble des matériaux d'étude tout en utilisant les plus modèles les plus employés à savoir celui d'Avrami, Jeziorny, Ozawa et le modèle de Mo

Nous avons commencé notre travail, par un première chapitre, a travers lequel nous avons fait une synthèse bibliographique sur matériaux polymères depuis l'élaboration jusqu' à l'exploitation. La classe de polymère qui nous intéressent qui est le polypropylène a été présenté dans le deuxième chapitre dans lequel nous avons étudié ces différents types, ces propriétés, leurs domaines d'application. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) comme la technique et méthode de caractérisation mettant en œuvre l'effet de la température sur les propriétés thermiques a été également présenté dans ce chapitre.

Le troisième chapitre a été consacré à la recherche d'un modèle mathématique, par Analyse de Variance (ANOVA) qui sera capable de prédire une des propriétés thermiques les

plus importantes en se servant de la base de données faites par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Ce modèle sera en mesure d'exprimer la relation entre les paramètres d'essais (Vitesse d'essai  $\Phi$ , taux de charge  $Tch$ ,) et la réponse étudiée (Taux de cristallinité  $X_c$  (%)).

Nous avons terminé notre travail par un dernier chapitre à travers lequel nous avons fait une étude cinétique de la cristallisation anisotherme faite par trois vitesses (5, 10 et 20°C/min) sur une série de composites de iPP/ $\mu$ \_talc (de 3% à 30% en masse de  $\mu$ \_talc). Les modèles utilisés pour la détermination des différents paramètres (constantes) cinétiques sont celui d'Avrami, Jeziorny (Avrami modifié), Ozawa et celui de Mo.

Au terme ce travail, il sera possible d'optimiser un taux de renfort de  $\mu$ \_talc capable de donner les meilleures propriétés d'exploitation et serais également de trouver la vitesse optimale à une meilleure croissance (cristallisation).

## Chapitre I Polymères.

### I-1. Introduction

Dans ce chapitre Nous avons fait une synthèse bibliographique sur l'un des matériaux les plus utilisés dans la vie quotidienne. Un résumé sur les méthodes et les techniques de la polymérisation du polymère a été présenté dans cette partie. . Nous nous sommes également consacré le chapitre à la présentation des différents types de thermoplastiques. Une bonne partie de ce chapitre a été consacrée à l'étude du polymère depuis l'atome jusqu'à l'objet (exploitation).

### I-2. Généralité sur les polymères

#### a- Définitions

Un polymère est une macromolécule formée de l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition qui dérivent d'un ou de plusieurs monomères (qui sont également appelés motifs) et préparée à partir de molécules appelées monomère [1].

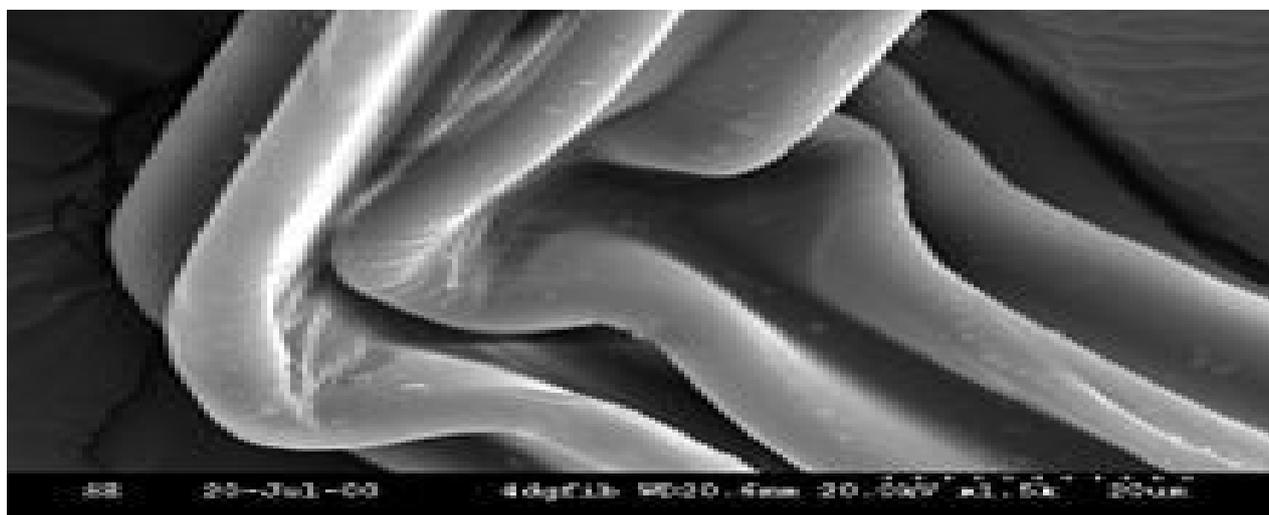


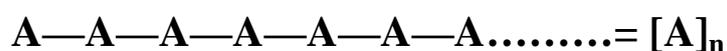
Figure I-1 : Molécules de polymères [2].

#### b- Monomère :

Espèce chimique constituée d'entités moléculaire dont chacun peut conduire à une ou plusieurs unités constitutives d'un polymère.

#### c-. Macromolécules :

Molécule de masse moléculaire élevée généralement constituée par la répétition en grand nombre d'atomes ou de groupes d'atomes appelés <<unités constitutives>> et dérivant de molécules de faible masse moléculaire.



Où —A— représente l'unité constitutive.

**d- Unités constitutives:**

Atome ou groupe d'atome qui constitue une partie fondamentale de la structure d'une macromolécule [3].

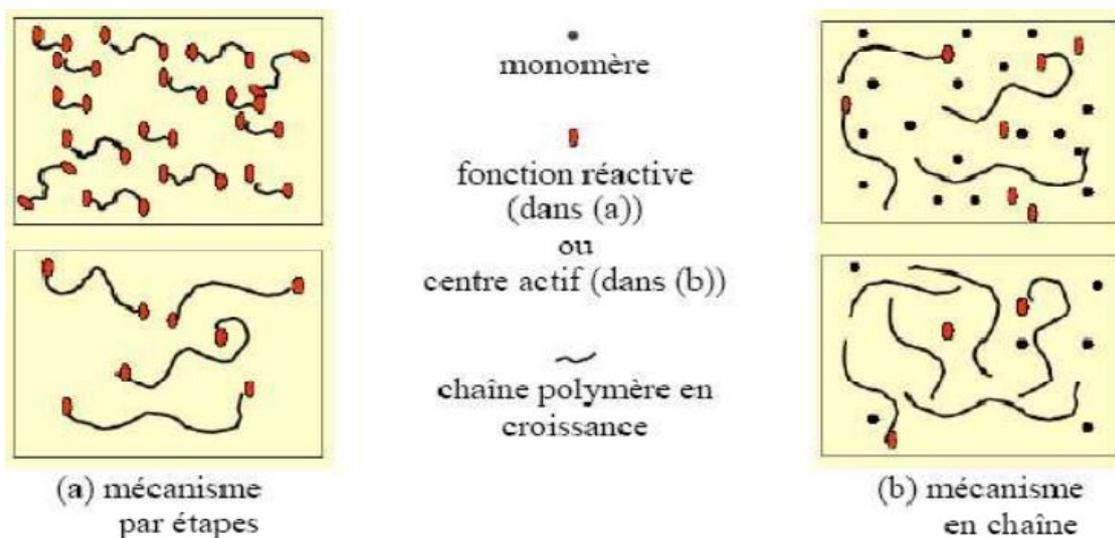
**d- Liaison de van der Waal :**

C'est une liaison faible, qui est due à l'attraction électrostatique entre doublets électrons-noyau des molécules. On la trouve dans les polymères organiques, la cristallisation des gaz rares à très basse température, entre les feuillets silicatés des argiles et entre les feuillets de graphite [4].

**I-3. Synthèse des polymères****I-3-1. La polymérisation**

Le terme 'polymérisation' désigne l'ensemble des procédés de formation de chaînes à partir de molécules plus petites (monomères); chaque monomère est isolé, il est ensuite combiné avec d'autres monomères de même nature ou de nature différente lors d'une réaction chimique appelée réaction de polymérisation. Il existe deux types de réaction de polymérisation

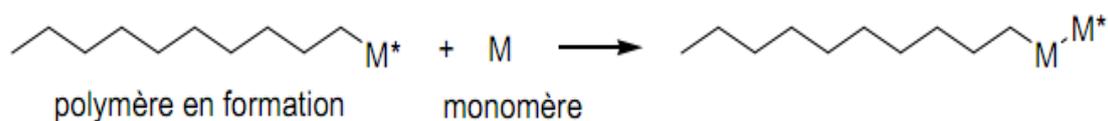
- a- les réactions d'addition (mécanisme en chaîne)
- b- les réactions de condensation (mécanisme par étapes) [5].



**Figure I-2 :** les deux mécanismes de polymérisations (par étapes en chaînes) [6].

**I-3-1-1. Les réactions d'addition**

Les polymères d'addition résultent de réactions en chaîne provoquées par des centres actifs prenant naissance dans le milieu. Il y a création d'un site actif localisé à l'extrémité du polymère en croissance. Une fois que la formation de cette entité réactive (ou site actif) a eu lieu, il n'y a plus de barrière à la création d'un très grand nombre de liaisons successives.



Trois sortes de site actif:

- électron célibataire = polymérisation radicalaire
- charge positive = polymérisation cationique
- charge négative = polymérisation anionique

Il existe un quatrième mode, particulier, pour déclencher la polymérisation, c'est la polymérisation par coordination.

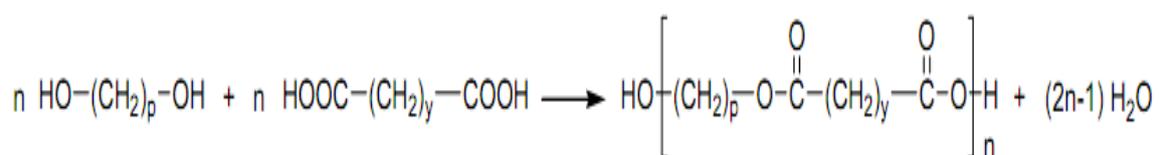
La polymérisation en chaîne comporte 3 étapes (en général):

- **amorçage** = étape au cours de laquelle il y a création d'un nombre limité d'espèces actives,
- **propagation** = réactions successives de molécules de monomères sur une extrémité active ou activée conduisant à l'allongement de la chaîne macromoléculaire,
- **terminaison** = désactivation de l'espèce ou de l'extrémité active et arrêt de la croissance de la chaîne.

### I-3-1-2. Les réactions de condensation

Les polymères de condensation sont formés généralement par condensation intermoléculaire par étapes de groupements réactifs. Au cours du processus, la formation du polymère s'effectue avec élimination d'une petite molécule.

Exemple de la synthèse d'un polyester [6].



### I-4. L'élaboration des polymères

Une fois synthétisés, les polymères se présentent sous forme de poudres ou granulées, prêtes à être transformés en demi-produits ou en produits finis. Il existe également de nombreux procédés de transformation adaptés à la nature du polymère à mettre en œuvre et à la forme finale souhaitée [5] :

#### I-4-1. L'extrusion de thermoplastique

##### a) Principe :

L'extrusion consiste à introduire au moyen d'une trémie, la résine en granulé ou en poudre dans une chambre ou fut cylindrique à vis. La fluidification est aidée par le chauffage du fourreau.

Le produit obtenu passe entre des rouleaux qui le soutiennent pendant le refroidissement par aspersion d'eau ou jets d'air frais. Un système de traction continu à vitesse réglée donne au produit un défilement régulier. Le produit obtenu est coupé régulièrement aux dimensions souhaitées. Le produit est stocké, puis livré en barre ou en rouleaux.

### b) Production :

Permet d'obtenir des produits finis en diverses longueurs ou des demi-produits qui sont repris dans l'autre fabrication par exemple extrusion soufflage permet de recycler certains produits comme les profilés et tube en PVC qui sont réalisés avec un pourcentage variable de bouteilles d'eau rebroyées.

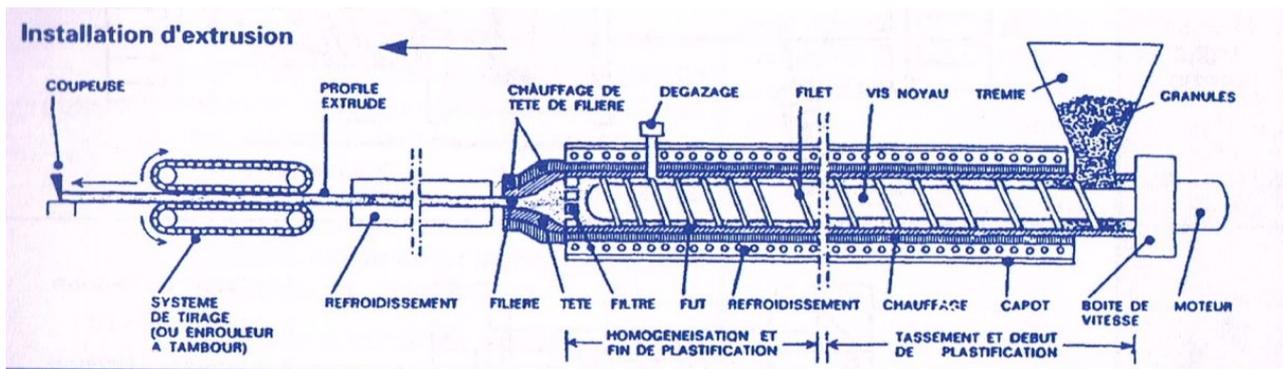


Figure I-3 : Procédé d'extrusion de thermoplastique [7].

## I-4-2. Le calandrage

### a) Principe :

Le calandrage est destiné à la fabrication de films, feuilles de plastiques et d'élastomères, ainsi qu'au doublage direct de films sur des supports en papier ou en tissu. Le calandrage s'effectue sur une machine à plusieurs cylindres, la calandre. La calandre est constituée de deux bâtis sur lesquels sont montés des cylindres en fonte trempée et dotés de conduits permettant la circulation d'un fluide thermique qui permet de conserver les cylindres à une température uniforme.

### b) Production :

Le calandrage permet la fabrication de films et de feuilles ayant des tolérances très précises, de l'ordre de 0,05 à 0,005 mm. Les produits finis peuvent être livrés en feuilles ou en bobines :

- rigides ou semi-rigides
- composites
- films très souples
- thermoplastiques.

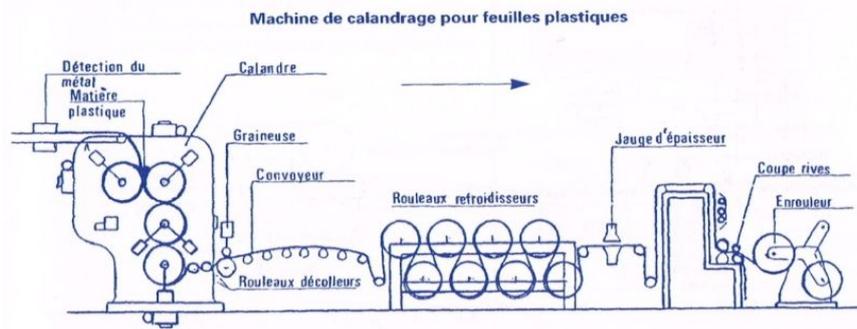


Figure I-4 : Procédé de calandrage [7].

I-4-3. L'injection des thermoplastiques

Le moulage par injection sur une presse est le principal procédé de transformation des thermoplastiques. Il consiste à ramollir (état visqueux) la résine - généralement en granulés - introduite dans la presse et à l'injecter sous forte pression au travers d'une buse dans l'empreinte d'un moule. La pièce produite est généralement terminée et utilisable aussitôt.

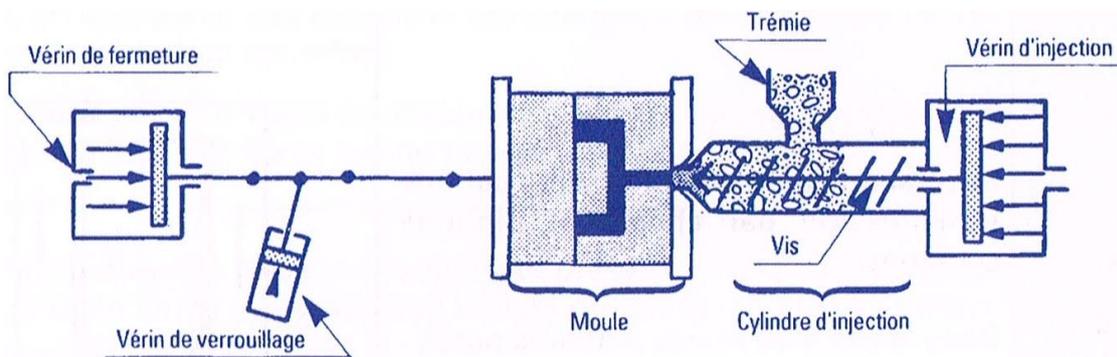


Figure I-5 : Procédé d'injections thermoplastiques [7].

I-4-4. Thermoformage

C'est la technique de fabrication de pièces plus ou moins complexes à partir de feuilles ou de films en PVC non plastifié. Elle consiste à chauffer la matière thermoplastique entre 130 et 150 °C, puis à effectuer sa mise en forme dans une empreinte par l'action du vide, d'une surpression, ou par combinaison des deux, en y adjoignant une action mécanique dans certains cas. Les pièces les plus complexes peuvent être fabriquées selon cette technique: panneaux et portes de réfrigérateurs, emballages, plateaux divers, jouets, etc....

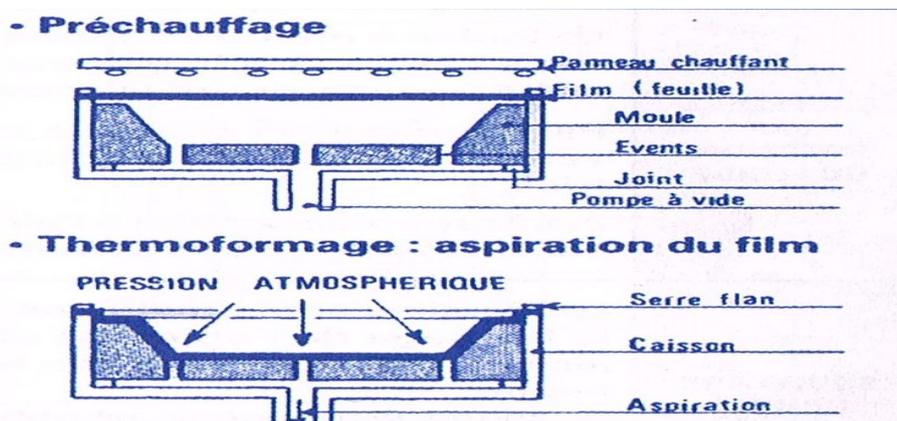


Figure I-6 : Procédé de thermoformage [7].

## I-5. Classification des polymères

### I-5-1. Comportement mécanique des polymères

Le comportement mécanique des polymères est caractérisé par une très grande diversité apparente. En effet, pour les mêmes conditions d'utilisation, et d'un point de vue technologique, on peut trouver des polymères qui sont, soit rigides fragiles, soit ductiles, soit caoutchoutiques. Ainsi, dans la famille des polymères, on peut retrouver un grand nombre de types de comportement : viscoélastique, viscoplastique, hyperélastique, durcissant, endommageable. Cette diversité se retrouve, pour un même polymère, si l'on fait varier certaines de ses caractéristiques, ou simplement ses conditions d'utilisation. Il peut être rigide fragile, ductile ou élastique etc...

Ceci ne veut pas dire que le comportement d'un polymère est variable, voire incontrôlé. Ce sont les paramètres contrôlant son comportement et les processus élémentaires envisageables qui sont nombreux [8].

#### I-5-1-1. Principaux paramètres influents sur les propriétés mécaniques

##### a- Influence de la température :

Les polymères présentent, pour des températures bien précises, des possibilités de mouvement de groupes latéraux ou de morceaux de chaînes. C'est dire que le comportement mécanique du matériau sera affecté au passage de ces températures. La température de transition vitreuse ( $T_g$ ) température à laquelle des mouvements de segments de macromolécules (50 à 100 atomes de carbone) sont possibles est très importante. En dessous de celle-ci, les macromolécules sont, peu déformables, dans un état rigide (vitreux). Au-dessus de  $T_g$  les mouvements de chaînes rendus possibles dans les zones désordonnées amorphes permettront des déformations plus importantes et plus faciles (le module chute à partir de  $T_g$ ).

La figure I-7 représente l'évolution des courbes de traction qui traduisent le changement de comportement en fonction de la température, pour un PMMA (Polyméthacrylate de méthyle).

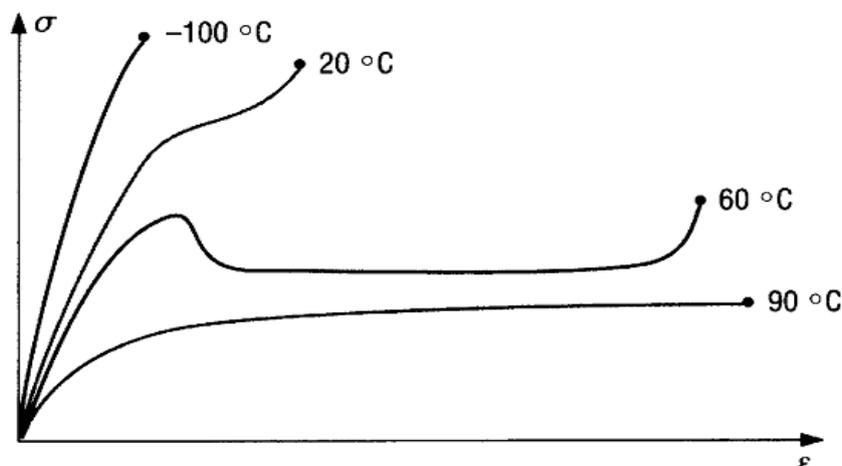


Figure I-7 : courbe de traction d'un PMMA pour différentes températures.

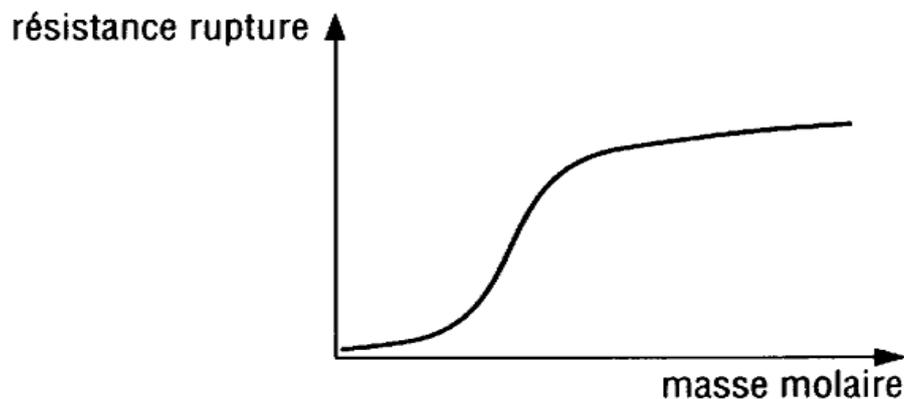
**b- Influence de la cristallinité :**

Pour les polymères partiellement cristallins, le taux de cristallinité (c'est-à-dire le volume de matière bien ordonnée) influence les propriétés mécaniques. L'importance de la partie amorphe (désordonnée et seule sensible au passage de la transition vitreuse) sera d'autant plus réduite que le polymère est cristallin, réduisant les effets du passage à  $T_g$ .

**c- Influence de la masse molaire :**

La masse molaire, qui caractérise les longueurs de chaîne, influence

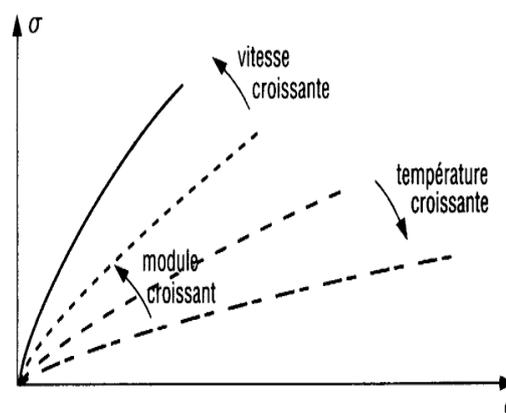
- le degré d'enchevêtrement dans la zone amorphe (de petites chaînes se démêlant facilement pour casser),
- la liaison intercrystallites, partie amorphe (de grandes chaînes participant à différents domaines cristallins assurent une liaison intercrystallites):



**Figure I-8 :** évolution de la masse molaire en fonction de la résistance à la rupture

**d- Influence de la vitesse de déformation :**

Une vitesse faible permettra, à température constante, une réorganisation macromoléculaire plus facile qu'à vitesse importante. Le module augmentera avec la vitesse alors que l'allongement possible diminuera (bris fragile) figure (I-9). Pour étudier le comportement aux grandes vitesses, on peut utiliser l'essai de choc traction [9].



**Figure I-9:** Influence de la vitesse de déformation sur propriété mécanique

### I-5-2. Selon leur origine

On peut les classer en trois catégories :

#### a- Les polymères naturels

Ce type de polymère peut être d'origine végétal ou animal. On peut cependant mentionner, dans cette catégorie, la famille des polysaccharides (cellulose, amidon...), le caoutchouc naturel, etc....

#### b- Les polymères artificiels

Sont obtenus par modification chimique de polymères naturels, de façon à transformer certaines de leur propriétés, les esters cellulosiques (nitrocellulose, acétate de cellulose) ont toujours connu une certaine importance économique.

#### c- Les polymères synthétiques

Totalement issus de génie de l'homme, sont obtenu par polymérisation de molécules monomères. Leur variété est extrême et ce sont eux qui seront le plus souvent considérés dans le processus technologique.

### I-5-3. Selon leur structure (dimensionnalité)

Les polymères peuvent encore être classés en trois catégories :

#### a- Les polymères linéaires ou monodimensionnels

Pour lesquels la chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre de monomères bivalents. Une macromolécule linéaire peut être très schématiquement représenté par un trait continu divisé en intervalles figurant chacun une unité monomère figure (I-10) ; un ensemble de chaînes polymères est constitué d'entités de longueur variable.

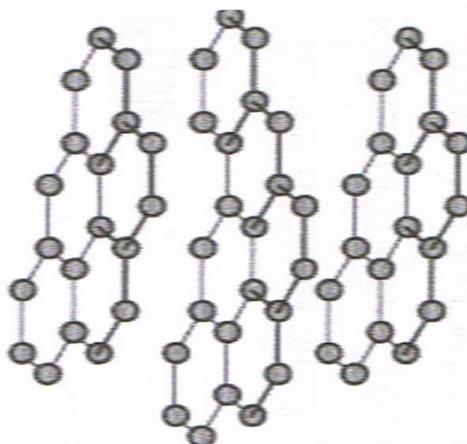


Figure I-10 : représentation de la chaîne d'un polymère linéaire [10].

#### b- Les polymères ramifiés (bidimensionnels)

Dont certains peuvent être produits par la nature (carbone graphite, kératine...) ; dans le domaine des polymères synthétiques ce sont encore des curiosités de laboratoire. Ils se présentent

sous la forme de feuillets bidimensionnels, d'épaisseur comparable à celle des molécules simples (figure I-11).



**Figure I-11** : représentation schématique d'un polymère bidimensionnel (carbone graphite)

### c- Polymères réticulés (tridimensionnels)

Sont des polymères tridimensionnels naturels (lignine...) ou bien résultant de polymérisation de monomères dont la valence moyenne est supérieure à deux, il peuvent aussi être obtenus par la réticulation (formation d'un réseau tridimensionnel) ,par voie physique ou chimique, de polymères linéaires. Leur dimension moléculaire peut être considérée comme infinie puisque toutes les unités monomères constitutives d'un objet sont liées de façon covalente pour former une seule macromolécule. Les liaisons se développent dans les trois dimensions et un élément de volume d'un tel système est représenté comme sur la figure I-12.



**Figure I-12** : Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel [10]

## I-6. Structure des polymères

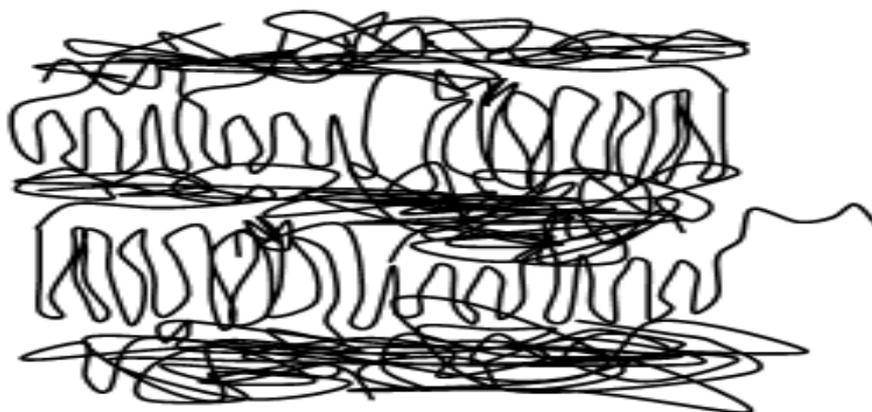
### I-6-1. Polymères semi cristallins

Malgré la grande longueur des chaînes moléculaires et la complexité et leur architecture, il arrive que celles-ci forment des arrangements réguliers que l'on peut qualifier de réseau cristallin. Cependant, l'ordre sera très différent dans le sens des chaînes et dans le plan perpendiculaire à celles-ci, de ce fait, dans le cas des polymères, on ne rencontre que quelques des 14 de Bravais. Les structures les plus courantes sont : triclinique, orthorhombique, quadratique, ou tétragonale, rhomboédrique ou trigonale.

Une macromolécule ne peut jamais être entièrement régulière à cause des extrémités de chaînes qui sont obligatoirement différentes du reste du polymère, on comprend alors qu'un polymère ne peut jamais être 100% cristallin. Il est donc plus correct de parler de polymère "semi cristallin".

Si on prend le cas le plus générale des polymères industriels c'est-à-dire le cas des polymères thermoplastiques cristallisés à partir de l'état fondu ceux-ci peuvent se composer d'un mélange de zone amorphe et de zone cristalline ; il s'agit donc d'un mélange biphasé.

Actuellement, il existe de très nombreux modèles pour représenter ce type de morphologie biphasé [11].

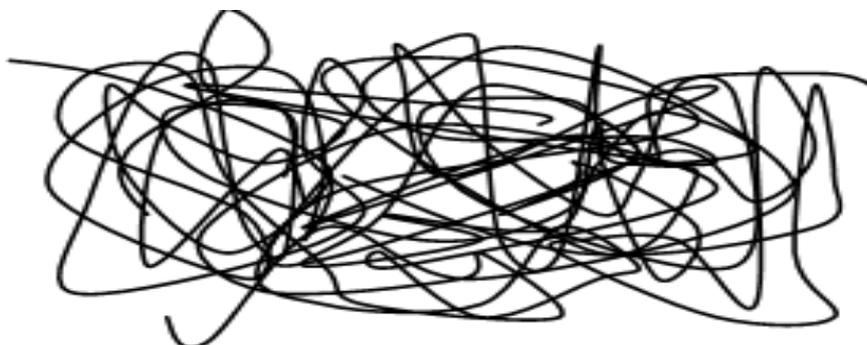


*Figure I-13 : Schéma d'une structure semi cristallin [5].*

### **I-6-2. Polymère amorphe**

Lorsque l'arrangement régulier des chaînes n'est pas possible dans un composé macromoléculaire, on obtient un solide que l'on nomme polymère amorphe. En première approximation cette structure amorphe peut être représentée par la figure (I-14).

On assimile souvent ce type de représentation à un « plat spaghettis ».



*Figure I-14:Schéma d'une structure amorphe [2].*

La structure amorphe des polymères est en relation directe avec la flexibilité des chaînes. En solution dans un bon solvant une chaîne prend différentes conformations. Celles-ci qui apparaissent

comme régies par le hasard conduisent la chaîne à prendre une forme plus ou moins repliée sur elle-même la rendant comparable à un écheveau désordonné [11].

## I-7. Les liaisons chimiques dans les polymères

### I-7-1. La liaison ionique

Elle s'établit entre des atomes très électropositifs et des atomes très électronégatifs. Prenons par exemple, le fluorure de lithium  $\text{LiF}$ , l'élément électropositif  $\text{Li}$  cède son électron externe à l'élément électronégatif : le fluor :  $\text{F}$ . On obtient alors deux ions  $\text{Li}^+$  et  $\text{F}^-$  ; il en résulte une interaction électrostatique entre les ions de charges opposées. La configuration électronique des ions obtenus correspond à des couches électroniques complètes comme pour les atomes de gaz rares ; les couches externes comprenant 2 ou 8 électrons. Ceci confère une grande stabilité à cette liaison.

#### ➤ Propriétés :

- La liaison ionique n'est pas directionnelle puisqu'elle est le résultat d'une attraction électrostatique entre des charges électriques de signes opposés
- L'architecture atomique (arrangement des atomes dans l'espace) doit respecter l'équilibre électrostatique des charges électriques
- Son énergie de liaison varie de 500 à 1500 kJ/mol
- Ces matériaux sont mauvais conducteurs du courant et de la chaleur car ils ne possèdent pas d'électron libre
- Les matériaux ioniques sont donc durs et fragiles, et ils ont une température de fusion élevée [2-3].

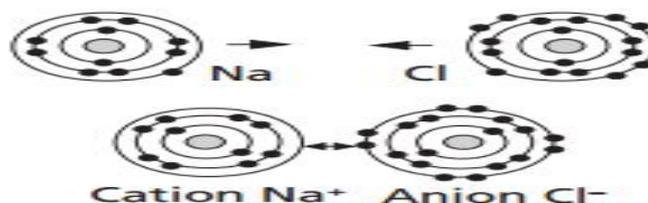


Figure I-15 Le chlorure de sodium  $\text{NaCl}$  [14].

### I-7-2. La liaison covalente

La liaison covalente intervient entre deux atomes qui se partagent un ou plusieurs électrons afin de compléter leur couche électronique extérieure.

#### ➤ Propriété :

- L'énergie de liaison covalente se situe entre 300 et 1500 kJ/mol ; Forte intensité
- Elle ne se fait que dans des directions fixes de l'espace. A titre d'exemple, la molécule d'eau forme un angle de  $105^\circ$ .
- Son énergie de liaison peut être très grande ; comme dans le cas de diamant qui a un point de fusion  $3550^\circ\text{C}$ . Toutefois, elle peut être aussi très faible, comme dans le cas du bismuth qui a une température de fusion de  $270^\circ\text{C}$ .
- Les matériaux covalents sont de très mauvais conducteurs de courant et de la chaleur.

L'exemple de carbone sous la forme de diamant montre que la liaison covalente est dirigée ; ceci provient du fait que les quatre électrons périphériques du carbone mis en commun, se trouvent dans les directions voisines des quatre sommets d'un tétraèdre. Il ya une forte probabilité pour que les électrons participant aux liaisons covalentes entre deux atomes de carbone voisins << C-C >> se trouvent dans des directions allant du centre du sommet de tétraèdre. Ainsi l'architecture atomique du diamant doit respecter la direction des liaisons.

**En conclusion** la liaison covalente est forte et dirigée ; les matériaux typiques de cette liaison sont le diamant, le silicium, le germanium : on la rencontre aussi dans les molécules organiques en général, et en particulier dans les polymères où elle lie les atomes de carbone les uns aux autre pour former le squelette d'une longue molécule [3 et 11].

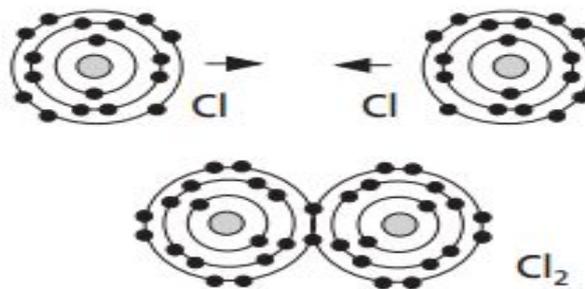


Figure I-16 La molécule de dichlore  $Cl_2$  [12].

### I-7-3. Les liaisons de faible intensité (ou secondaire)

Elles sont toutes d'origine électrostatique. Leurs énergies sont faibles de quelques dizaines de kJ/mol et souvent inférieures à 50 kJ/mol. C'est une liaison qui se rompt donc facilement par augmentation de la température (agitation thermique). On s'intéressera aux deux types suivants : la liaison de Van der Waal et suivant la liaison hydrogène ou pont hydrogène [3].

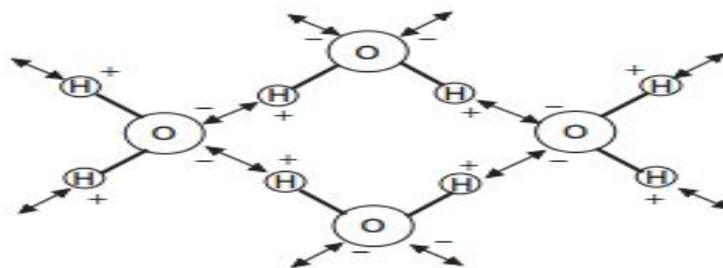


Figure I-21 Liaisons de Van der Waal entre macromolécules dans un polymère [12]

## I-8. Renforcement des polymères

### I-8-1. Définition d'un matériau composite

Un matériau composite est constitué de l'assemblage de deux matériaux de natures différentes se complétant et permettant d'aboutir à un matériau dont les performances sont supérieures à celles des composants pris séparément. Un matériau composite est constitué dans le cas le plus général d'une ou plusieurs phases discontinues réparties dans une phase continue. La

phase discontinue, appelée renfort ou matériaux renforçant, est habituellement plus dure avec des propriétés mécaniques supérieures à celles de la phase continue, appelée matrice.

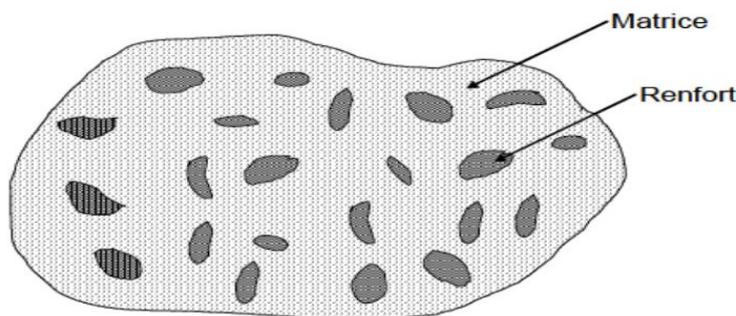


Figure I-22 : matériaux composite

### I-8-2. Les charges

On distingue sous le nom général de charge toute substance inerte, minérale ou végétale qui, ajoutée à un polymère de base, permet de modifier de manière sensible les propriétés mécaniques, électriques ou thermiques, d'améliorer l'aspect de surface ou bien, simplement, de réduire le prix de revient de matériau transformé.

### I-8-3. Différents type de charge

#### a- Charges organiques naturelles

▪ **Farine de bois** : Elles sont utilisées avec les résines phénoliques et aminoplastes, pour augmenter la résistance au choc, abaisser le retrait au moulage et conférer une meilleure stabilité dimensionnelle aux pièces moulées

▪ **Farine d'écorces de fruits et de noyaux de fruits** : Elles sont utilisées dans les matières thermoplastiques (PP, PEHD, ABS) à un taux d'incorporation compris entre 9 et 23% ainsi que dans les résines phénoliques. Leur influence sur les caractéristiques mécaniques des pièces peut se résumer ainsi

- Augmentation du module d'Young en traction de 18 à 30%
- Augmentation de la résistance de flexion de 10 à 18%
- Augmentation de module apparent de rigidité de 15 à 29%

▪ **Charges cellulosiques** : les poudres cellulosiques sont utilisées en tant que charges des résines thermodurcissables (phénoplastes et aminoplastes). Les avantages de ces matières cellulosiques sont leur coût peu élevé et leur faible densité

▪ **Fibres végétales (coton, bois sisal)** : Elles sont constituées de cellulose, en totalité pour la fibre de coton, en partie pour la fibre de bois ainsi que de sisal. Leurs caractéristiques mécaniques sont peu élevées en revanche, elles ont une bonne résistance à l'usure et confèrent l'isolation thermique et électrique.

▪ **Pâte de cellulose** : on obtient un dérivé de la pâte à papier, de structure fibreuse, par purification alcaline de la pâte à bois, cette alpha- cellulose traitée, obtenue très blanche et très absorbante, est couramment utilisée comme des aminoplastes.

▪ **Amidons** : On obtient les polysaccharides à partir des gaines des céréales (blé, orge, riz, maïs). Les amidons sont utilisés comme charge pour obtenir des plastiques à biodégradabilité contrôlée [polyéthylène, poly (acétate de vinyle)]

**b) Charge organiques synthétiques**

On constate une amélioration des caractéristiques des résines contenant des charges synthétiques sous forme de poudres de polymères

**Exemples :**

- Les caractéristiques de surface des résines polyptère renforcés sont améliorées par addition de matières thermoplastiques finement divisées, telle que du polyéthylène à un taux compris entre 1 et 2%
- Polystyrène et résines phénoliques, incorporés au poly (styène/butadiène), en augmentant le module d'Young à température élevée.
- Certains polymères fluorés finement divisés sont utilisés à la fois dans les matières thermoplastiques et dans les matières thermodurcissables, comme lubrifiants, pour réduire l'usure et améliorer les limites de température d'utilisation. On utilise par exemple le PTFE en poudre fine dans le poly (oxyméthylène) et les polyamides.

**C- Charge minérales**

▪ **Craies et carbonates** : la craie ou blanc de champagne peut contenir jusqu'à 99% de calcite, de la silice et d'autre corps minéraux. La taille moyenne de ces particules varie de 1 à 3 µm.

▪ **Le carbonate de calcium** : c'est un mélange pratiquement pur à 99% de calcite et d'aragonite, obtenu sous forme de particules très fines (0.05 à 16 µm). L'addition de CaCO<sub>3</sub> dans du polystyrène choc, peut améliorer l'aptitude à l'assemblage et l'on économise les agents de nucléation destinés à la transparence.

▪ **Silices** : son incorporation dans la résine améliore les propriétés diélectriques. La résistance à la chaleur et à l'humidité des objets moulés, la silice se trouve soit à l'état naturel : sable (ou farines) de silice, quartz, soit sous forme synthétisé.

▪ **Talcs** : parmi leurs caractéristiques, nous citerons :

- Faible dureté Mohs : 1,01 ;
- Bonne inertie aux agents chimiques
- Coloration facile
- Bonne stabilité thermique
- Bonne résistance au choc thermique
- Atoxicité (adjuvant conforme à la réglementation des matériaux au contact les aliments)
- Facilité de répartition dans la matrice

Les talcs sont utilisés pour améliorer l'isolation thermique et la résistance à l'eau, et faciliter l'opération de moulage.

Le talc est la charge la plus utilisée dans les thermoplastiques. Il leur confère une meilleure résistance au fluage ainsi qu'une plus grande rigidité

▪ **Wollastonite** :

C'est un métasilicate de calcium (CaSiO<sub>3</sub>), obtenu par granulation et raffinage de la Wollastonite naturelle. Elle est surtout utilisé dans les polyamides, les ABS et elle améliore en particulier la résistance au rayonnement ultraviolet et à l'hydrolyse, elle est aussi employé dans les résine époxydes pour assurer une bonne stabilité dimensionnelle ainsi que l'isolation thermique et électrique, et permet un contrôle du retrait au moulage.

**d- Charges métalliques:**

L'addition de poudre ou de paillettes métalliques (aluminium, cuivre, nickel, fer, etc.) est effectuée pour rendre conducteurs de l'électricité ou de la chaleur les matériaux plastiques employés en aérospatiale, en électronique (capotage), en particulier pour la protection électromagnétique de divers dispositifs. L'aluminium améliore l'usinabilité, la résistance au choc, les conductivités thermique et électrique. Il est utilisé dans les pièces d'outillage, les peintures, le papier synthétique expérimentale, les soudures de plastiques à froid.

- Le cuivre améliore l'usinabilité, les conductivités thermique et électrique. Il est utilisé en outillage, en décoration (comme le bronze).
- Le fer améliore la résistance à l'abrasion.
- Le plomb, de densité élevée, assure la protection contre les radiations et l'absorption du son dans les matériaux de densité élevée.
- Le magnésium est utilisé dans les applications pyrotechniques. L'acier inoxydable est employé en outillage.
- Le zinc améliore la résistance à la corrosion ; il est utilisé dans les revêtements protecteurs.

**e- Verre : Fibre de verre :** ils ne sont pas des charges simples mais des vrais agents de renforcement.

- *Poudre de verre* : meilleure résistance à l'abrasion et à la compression ; elle permet par ailleurs d'obtenir un retrait plus faible et plus homogène des pièces moulées.
- *Billes de verre creuses* : Elles améliorent les résistances à l'eau et au vieillissement du PMMA, et diminuent la fiabilité des phénoliques.
- *Microsphères de verre* : l'utilisation de microsphères de verre permet de réduire de 25 à 35 % la masse des pièces obtenues soit à partir de BMC ou de SMC destinées en particulier à l'industrie, soit également à partir de résines phénoliques pour l'industrie aéronautique.

**f- Carbone :**

▪ **Noir de carbone ou carbone black** : Le noir de carbone est utilisé depuis très longtemps dans l'industrie des plastiques, à la fois comme colorant, pigment, barrière anti -UV, antioxydant. Il existe trois modes de préparation du noir de carbone :

- Le **noir de contact** est un meilleur pigment, en raison de la petitesse de ses particules.
- Le **noir de four** à des particules plus grosses, dont le diamètre peut atteindre 80 nm. Sa dureté Mohs est inférieure à 1.
- **Les noirs thermiques** sont fabriqués à partir de charbons hautement volatils.

Le noir de carbone améliore la résistance à la chaleur du polyéthylène réticulé par irradiation et celle du PVC. La conductivité thermique augmente avec le taux de charges, indépendamment de taille des particules. Par contre, la conductivité électrique des matériaux chargés augmente avec le taux de carbone et avec la finesse des particules.

- **Du coke de pétrole pulvérisé**, enrobé d'une couche de surface protectrice, peut également être utilisé comme charge.
- **Fibres de carbone et de graphite** : Ce sont des renforts dits à **haute performances**, dont le prix élevé limite actuellement l'utilisation.

#### I-8-4. Les additifs

Un additif est ce qu'on ajoute aux polymères. Cela peut être des chaînes courtes de polymères, des oligomères ou de petites molécules. Le produit final est un polymère.

Différents types d'additif :

- **Les plastifiants** : ils augmentent la souplesse en diminuant la température de transition vitreuse.
- **Anti oxydants** : les anti-oxydants évitent la dégradation du polymère par l'oxygène ou l'ozone.
- **Les stabilisants** : ils ralentissent la décomposition des polymères sous l'action de la chaleur et des rayonnements UV et IR, etc.
- **Les colorants et les pigments** :

Pour conférer à la résine une couleur désirée on leur ajoute des colorants ou des pigments. Ils peuvent être d'origine minérale (oxyde de fer), organique [12].

#### I-9. Conclusion

Les principaux points décelés suite a cette étude bibliographique faite essentiellement sur les polymères peuvent se résumer comme suite :

- 1- Les polymères sont des matériaux composés de très longues chaînes (moléculaires). trois grandes familles de polymères peuvent être distinguées : les thermoplastiques, thermodurcissables et les élastomères. La polymérisation est la première phase de fabrication de polymères
- 2- Les deux procédés de base de la polymérisation sont les réactions par condensation et addition. La condensation produit des polymères à longueur de chaîne variable. La réaction par addition ne génère que des polymères de longueurs spécifiques, sans aucun sous-produit.
- 3- Les techniques utilisées pour la fabrication et la finition des matières plastiques sont nombreuses et les plus couramment employées sont : l'extrusion, injection, calandrage, thermoformage.
- 4- On peut situer les polymères en trois catégories selon leur origine : polymères naturels, artificiels, synthétiques et deux catégories selon leur structure : semi cristallin et amorphe.
- 5- Des adjuvants sont souvent utilisés pour donner aux matières plastiques la caractéristique souhaitée.

## CHAPITRE II

### MATERIAUX ETUDIÉS ET METHODE D'ANALYSE

#### « POLYPROPYLENE ET DSC »

##### II-1. Introduction :

Ce chapitre présente une étude bibliographique sur l'un des thermoplastiques les plus utilisés actuellement et surtout dans l'automobile. Un bref aperçu sur les applications du polypropylène a été présenté dans cette partie. Nous nous sommes également consacré le chapitre à la présentation des différents types de polypropylène isotactique, atactique et le syndiotactique. Les principales propriétés du polypropylène ont été également présentées.

La deuxième partie de ce chapitre a été réservée à la présentation de la technique et méthode de caractérisation mettant en œuvre l'effet de la température sur les propriétés thermiques. Il s'agit de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

##### II-2. Généralité sur le polypropylène

Les polypropylènes ont été produits avant 1950 dans la forme d'une huile visqueuse. Les propriétés de cette huile à température ambiante n'exhibaient pas de propriétés intéressantes pour des applications industrielles. Les intérêts industriels ont commencé avec la production d'un polypropylène isotactique cristallin avec une masse moléculaire élevée, qui a été polymérisée en 1954 par Natta et al. En utilisant des catalyseurs organométalliques basés sur le titane et l'aluminium mis au point par le professeur Ziegler. On les appelle depuis catalyseurs Ziegler-Natta ils sont capables d'ordonner suivant une structure isotactique chaque molécule durant la polymérisation. Le développement de catalyseurs plus efficaces et sophistiqués a permis la production de toute une gamme d'homopolymères et de copolymères Blocks avec de distributions de masse molaire différentes.

Le grand accroissement de la production du polypropylène, en comparaison à d'autres thermoplastiques, a été encouragé par les progrès significatifs dans le développement des catalyseurs et des procédés et par la combinaison attractive des propriétés qui caractérisent ce polymère comme :

- La faible densité
- La température de distorsion au-dessus de 100°C
- La versatilité extraordinaire en termes de propriétés et applications en addition à un bas prix [14].

##### II-3. Applications de polypropylène

On trouve beaucoup de pièces moulées en polypropylène pour la construction automobile, notamment les pare-chocs, les tableaux de bord, l'habillage de l'habitacle et les réservoirs d'essence et de liquide de frein. Le polypropylène est aussi beaucoup utilisé pour les emballages alimentaires pour sa résistance à la graisse (exemple. emballages de beurre) et son aspect brillant. Il est également utilisé pour la fabrication de tissus d'ameublement, de vêtements

professionnels jetables (combinaisons de peinture, charlottes, masques chirurgicaux, etc.), de sacs tissés à haute résistance, de géotextiles et de géomembranes ; on le trouve aussi sous forme de fibres dans les cordages et les tapis synthétiques. Des pailles à boire sont également fabriquées en polypropylène.

En longueur nominale de 6 à 18 mm, la fibre de polypropylène est l'adjuvant idéal dans les mélanges en béton pour diminuer le retrait plastique, les fissurations et les lézardes, et augmenter les propriétés de la surface du béton. Les fibres ne remplacent pas le renforcement structural traditionnel en acier ou les procédés habituels de bonne prise du ciment, mais il est très souvent possible de remplacer les treillis par ces fibres [15].

#### II-4. Polypropylènes

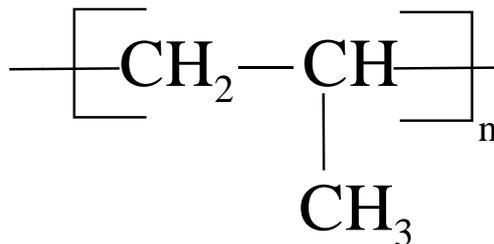


Figure II-1: Formule chimique du polypropylène

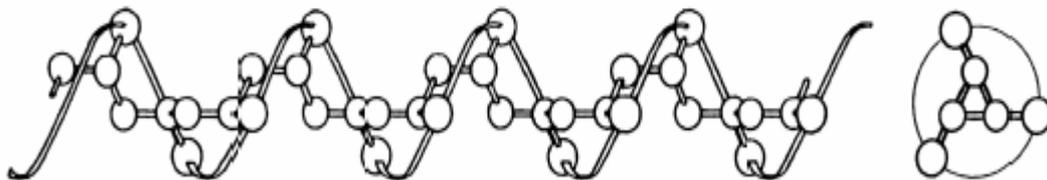


Figure II-2: Conformation hélicoïdale de la chaîne isotactique.

##### II-4-1. Définition

Les polypropylènes (PP) sont des matériaux thermoplastiques semi-cristallins obtenus par la polymérisation du polypropylène. Ils existent sous trois formes, suivantes, qui dépendent du mode d'organisation des groupes méthyle par rapport au plan de la chaîne :

- **Polypropylène isotactique** : les groupes méthyles sont répartis du même côté de la chaîne macromoléculaire ;
- **Polypropylène syndiotactique** : les groupes méthyles sont disposés alternativement de par et d'autre de la chaîne macromoléculaire ;
- **Polypropylène atactique** : dans ce cas, la répartition des groupes méthyles est aléatoire.

Le polypropylène n'est intéressant industriellement que sous sa forme isotactique dont le taux d'isotacticité se situe entre 90 et 98 %. Le polypropylène atactique a quelques applications industrielles limitées.

L'isotacticité est obtenue par l'emploi de catalyseurs ioniques de Ziegler (chlorure de titane/dérivé de chlorures d'aluminium) **dits stéréospécifiques**. Les polypropylènes isotactiques se répartissent en trois familles, qui sont les suivantes :

- **Les homopolymères** : ils sont obtenus par polymérisation d'un seul monomère, le propylène. On recherche l'isotacticité maximale, les homopolymères ont une grande rigidité et une faible tenue au choc à froid.

- **Les copolymères** : ils sont obtenus par copolymérisation du propylène et de l'éthylène. L'ordre de succession des unités monomères dans la chaîne obéit aux lois du hasard. Ces copolymères, plus souples, sont caractérisés par de bonnes propriétés optiques en film et une tenue au choc moyenne sous forme de pièces injectées.

- **Les copolymères séquencés (à blocs)** : ils sont obtenus par la polymérisation successive du propylène puis de l'éthylène. Le matériau obtenu est un alliage réalisé *in situ* matrice polypropylène / nodules de polyéthylène. Ces matériaux sont caractérisés par une excellente tenue au choc à froid, au détriment de la rigidité.

## II-4-2. Propriétés d'usage des polypropylènes

Les propriétés des polypropylènes sont étroitement liées à leur structure. Les paramètres caractéristiques sont le degré de cristallinité ou l'indice d'isotacticité et leur composition chimique : homopolymère, copolymère statistique ou séquencé, leur masse moléculaire et leur distribution en masse moléculaire.

### II-4-2-1. Propriétés physiques

Le polypropylène est le plus léger des thermoplastiques usuels :

- Température de fusion : 145 ~ 170°C
- Température de transition vitreuse Tg : -10 ~ 0°C (le cas de notre polymère)
- Densité : ~ 0,9
- Module de Young : ~ 1,5 GPa.
- Le polypropylène, abrégé PP, avec un grade d'injection, est très facilement recyclable, alors que le PP « film » est au contraire beaucoup plus délicat à recycler surtout s'il est imprimé. Le PP film imprimé est sûrement l'un des plastiques usuels les plus difficiles à recycler.

Le polypropylène est dur, rigide et résistant à l'abrasion. Pour augmenter ses propriétés physiques, il est courant qu'il soit chargé en fibre de verre, à hauteur de 10 à 30% en général.

Le polypropylène expansé, abrégé EPP (sigle anglais), est une mousse blanche ressemblant au polystyrène expansé, mais avec une mémoire de forme lui permettant de se déformer sans casser et de conserver sa structure.

## II-4-2-2. Propriétés mécaniques

Tableau II-1 : Propriétés mécaniques des polypropylènes

Propriétés	Unités	PP homopolymère	PP copolymère séquencé	PP copolymère statistique
Masse volumique	g/cm <sup>3</sup>	0.905 - 0.900	0.900 - 0.900	0.900
Indice de fluidité - 230°C 2.16kg	g/10min	2.5 - 20	3 - 40	5
Contrainte à la traction au seuil d'écoulement	MPa	32	24	24
Allongement à la rupture	%	8005 - 1000	8005 - 1000	
Module d'élasticité en traction	MPa	1200 - 1000	1000	
Rigidité en torsion à 100°C	MPa	80	48 - 70	29

## 1- Elasticité

Le PP est un matériau complexe de part sa nature semi-cristalline. Comme tout système polyphasé, son comportement mécanique dépend d'une part du comportement de chacune des phases et d'autre part de leur arrangement de leur couplage.

Mais le comportement mécanique des semi-cristallins ne résulte pas seulement de leur aspect composite (souvent traité comme une matrice amorphe renforcée par des cristallites de module élevé) mais aussi de la modification de la phase amorphe qui apparaît plus ou moins réticulée par les lamelles cristallines [16].

Il est admis que le diamètre sphérolitique influe peut sur le module d'élasticité, sauf dans le cas de très gros sphérolites : des chaînes défectueuses se ségrègent aux frontières intersphérolitiques, ce qui a pour effet d'abaisser le module.

## 2- Rigidité

Les polypropylènes homopolymères présentent une rigidité élevée à la température ambiante.

La rigidité du polypropylène homopolymère à 100 °C est comparable à celle d'un polyéthylène basse densité à température ambiante. Par conséquent, les objets en polypropylène peuvent être stérilisés à la vapeur de manière répétée.

### **3- Résistance au choc**

Le comportement au choc du polypropylène dépend de sa composition, de sa masse moléculaire, de l'orientation moléculaire et du degré de cristallinité. La résistance au choc d'un polypropylène augmente avec sa masse moléculaire et varie dans le même sens que la température. La tendance à la fragilité apparaît d'autant plus vite que la masse moléculaire est faible. Dans le cas d'application à basse température, il y a lieu d'utiliser des copolymères séquencés qui conservent de bonnes propriétés à des températures inférieures à 0 °C.

### **4- Caractéristiques en traction et en flexion répétées**

La cristallinité élevée du polypropylène lui confère de bonnes propriétés en traction. Le comportement du polypropylène est fortement influencé par la vitesse d'étirage, de la façon suivante :

- Si elle est faible, après la déformation élastique, l'étirement a lieu jusqu'à la rupture après un allongement de 800 à 1200 %. Pendant cette deuxième étape, la résistance augmente du fait de l'orientation parallèle des chaînes.
- Si elle est élevée ou moyennement élevée, la rupture a lieu dans la zone de déformation élastique ou après la déformation élastique dans une zone de striction. Le polypropylène a d'excellentes propriétés en flexion répétée, d'où son utilisation pour la réalisation de charnières intégrées à la pièce injectée.

### **5- Dureté- abrasion**

La dureté du polypropylène homopolymère est supérieure à celle du polyéthylène haute densité. La résistance à l'abrasion est bonne, voisine de celle des polyamides. Les articles ont une surface brillante et une résistance à la rayure excellente.

#### **II-4-2-3 Propriétés chimiques- corrosion**

Les polypropylènes possèdent une très grande stabilité chimique ; à des températures inférieures à 60 °C, ils sont pratiquement insolubles. Ils ne sont attaqués ni par les acides, ni par les bases, ni par les solutions de sels. Ils sont insolubles dans l'eau et sont reconnus utilisables pour des applications alimentaires.

- Les polypropylènes présentent une excellente résistance à la fissuration sous contrainte en présence des savons, détergents et alcools.
- La bonne résistance à l'état naturel est réduite au contact du cuivre et de ses alliages.
- Les polypropylènes à l'état naturel sont sensibles à la dégradation par les rayons ultraviolets.

#### II-4-2-4. Propriétés électriques

Les polypropylènes sont d'excellents isolants électriques pour des conditions variées d'ambiance.

**Tableau II-2 : Propriétés électriques du polypropylène**

Propriétés	Unités	Polypropylène homo et copolymère
Permiabilité relative à 10 <sup>6</sup> Hz	-	2,2 - 2,3
Facteur de pertes diélectriques à 10 <sup>6</sup> Hz	-	3,10 <sup>-4</sup>
Rigidité diélectrique	KV/mm	40
Résistivité transversale	Ω.cm	> 10 <sup>16</sup>

#### II-4-2-5. Propriétés thermiques

La température de fusion d'un polypropylène homopolymère 100 % isotactique est de 176 °C. En pratique, les fractions inévitables de polypropylène atactique ramènent cette température à 165-170 °C et sa température de transition vitreuse de la phase amorphe est proche de 0°C [17] pour les polypropylènes homopolymères et copolymères séquencés commerciaux. Dans le cas du comonomère se traduit par une température de fusion encore plus faible, de l'ordre de 140 °C.

En l'absence de contrainte, le polypropylène homopolymère peut supporter une température de 140 °C (stérilisation répétée). Cette température décroît sous charge.

#### II-4-2-6. Stabilité dimensionnelle

La stabilité dimensionnelle est indépendante de la reprise d'humidité très faible, 0,03 % en 24 h à 23 °C. Ces polymères cristallins présentent un retrait important dont il faut tenir compte au moulage.

### II-5. Microstructure du polypropylène

La compréhension des divers mécanismes gouvernant la cristallisation du polypropylène (PP) apparaît déterminante car la maîtrise de la cristallinité est primordiale étant donné son influence sur les propriétés d'usage. De ce point de vue, une vaste revue des connaissances actuelles concernant le PP a été entreprise récemment et nous aura servi de référence [18].

Synthétisé pour la première fois par Ziegler et Natta (1954), le PP est un thermoplastique semi-cristallin formé de chaînes linéaires constituées de motifs propylène. Dans toute la suite nous ne considérerons que le cas d'un polypropylène isotactique. Cette isotacticité conduit à des taux de cristallinité élevés, supérieure à 50%.

Par ailleurs, la phase amorphe du PP possède une température de transition vitreuse voisine de 0°C. Ainsi à la température ambiante, la phase amorphe est à l'état caoutchoutique.

### II-5-1. Les phases cristallines

La forme de plus faible énergie d'une chaîne de PP isotactique est celle d'une hélice régulière enroulée à droite ou à gauche, comportant trois monomères par tour d'hélice [Natta 1960]. Le polypropylène possède trois formes cristallines : la phase  $\alpha$  de structure monoclinique, la phase  $\beta$  de structure pseudo hexagonale, la phase  $\gamma$  de structure triclinique.

**La phase  $\alpha$**  de structure monoclinique, est la forme la plus stable et la plus compacte densité :  $0,936 \text{ g/cm}^3$  à  $23^\circ\text{C}$ , donc prédominante dans le PP cristallisé à partir de l'état fondu

. La compacité élevée de la phase  $\alpha$  provient de l'arrangement de ses chaînes

Les deux autres phases ( $\beta$  et  $\gamma$ ) sont dites métastables: elles sont susceptibles de se transformer, spontanée et irréversible, en la structure la plus stable (la phase  $\alpha$ ).

**La phase  $\beta$** , de structure hexagonale, possède une densité de  $0,92 \text{ g/cm}^3$  à  $23^\circ\text{C}$ , sa maille s'organise par groupes de trois chaînes isomorphes, appelés triplets.

La forme  $\beta$  se forme de l'état fondu entre  $110^\circ\text{C}$  et  $130^\circ\text{C}$ , à des teneurs finales ne dépassant généralement pas quelques pourcents. Des teneurs plus élevées peuvent être obtenues sous certaines conditions :

- Par addition d'agents de nucléation : wollastonite, quinacridone  $\gamma$ , carbonate de calcium traité en surface,

- Par cisaillement en cours de solidification

**La phase  $\gamma$**  possède une structure triclinique relativement proche de la phase  $\beta$  et ne peut être obtenue que sous certaines conditions [19]:

- Faible poids moléculaire du PP,

- Cristallisation sous très fortes pressions ( $p > 1000 \text{ bars}$ ).

Les plans cristallographiques associés aux phases cristallines peuvent être indexés sur un diffractogramme de rayon X figure II-3.

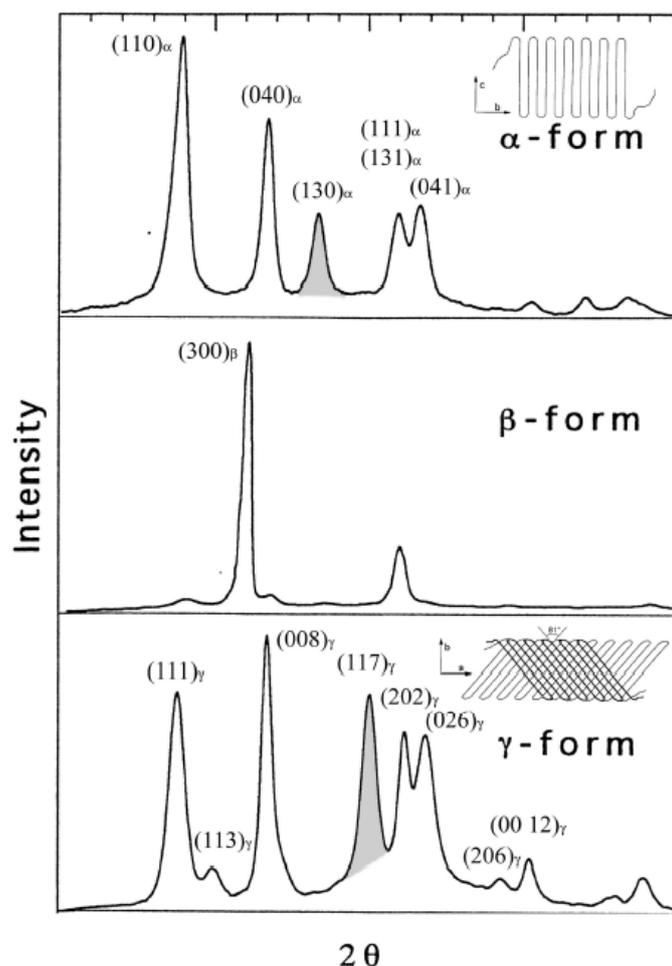


Figure II-3 : Diffractogrammes et schémas des différentes phases cristallines du PP isotactique [20]

### II-5-2. Morphologies cristallines de $\alpha$ et $\beta$

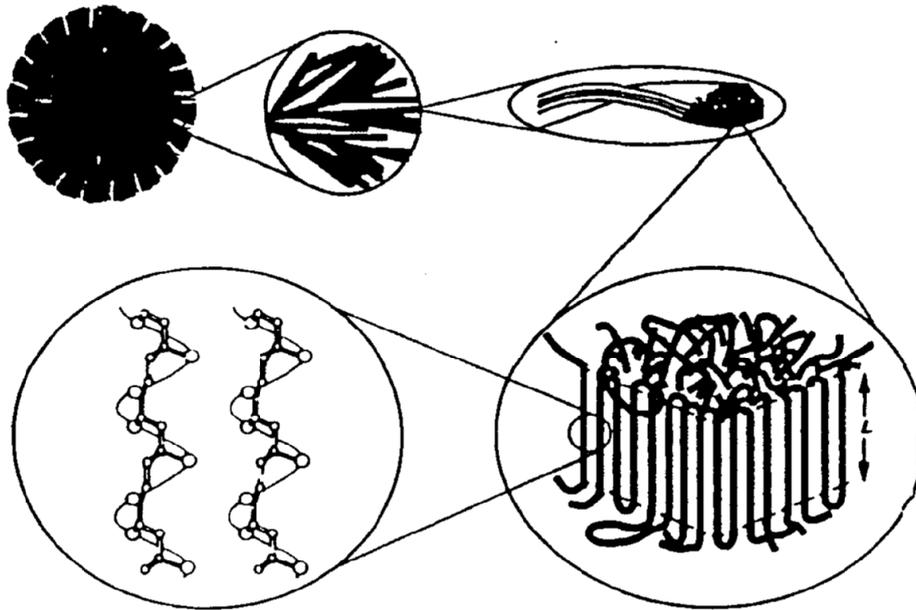
Au cours de la cristallisation du PP, il se forme une superstructure sphérolitique à symétrie sphérique (de diamètre 1 à 120  $\mu\text{m}$ ): les lamelles cristallines se développent à partir d'un centre de nucléation, en rayonnant sous forme de fibrilles dans toutes les directions.

Les lamelles (épaisseur caractéristique : 5 à 30 nm dans le PP) sont constituées de plusieurs régions de structure très différentes Figure II-4.

Les zones cristallines (ou cristallites) du PP sont obtenues au cours du refroidissement par repliement multiple d'une même chaîne macromoléculaire en segments parallèles de longueurs voisines. L'arrangement sous forme de chaînes repliées résulte d'un compromis thermodynamique : l'augmentation de l'énergie libre due aux oscillations longitudinales et torsionnelles tend à être compensée par la propension du cristal à présenter une énergie libre de surface minimale.

Les zones interlamellaires ont une structure amorphe à laquelle participent : les extrémités de chaînes émergeant de la cristallite, les boucles formées par les chaînes appartenant en partie à une même cristallite, les chaînes reliant deux cristallites différentes.

Les zones interfaciales, situées entre la cristallite et la zone amorphe, leur structure dépend de la régularité de repliement des chaînes de la cristallite et de la longueur des boucles qui en émergent. Les lamelles ne sont pas nécessairement planes, mais peuvent avoir une topologie complexe : leur section (normale au rayon) peut décrire une hélice dont l'axe est ce rayon, donnant lieu à une forme vrillée de lamelle.

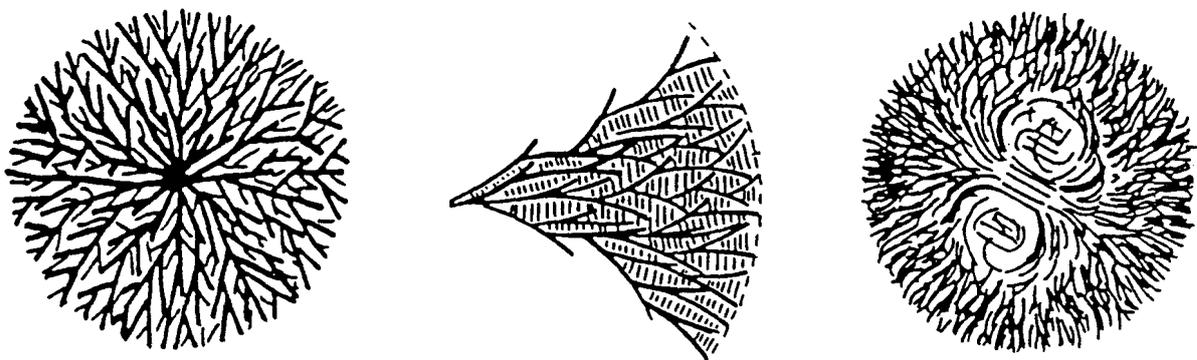


**Figure II-4:** Schéma de la morphologie cristalline du PP à différentes échelles

Macromolécule (1Å)- cristallite (100Å) – lamelle (500Å)- fibrille (1µm)- sphérolite (1mm)

Les sphérolites de  $\alpha$  et  $\beta$  possèdent des arrangements lamellaires nettement distincts

Dans les sphérolites de phase  $\alpha$ , le centre de nucléation est ponctuel, les lamelles s'organisent d'abord selon une structure quadritique puis croissent radialement dans toutes les directions figure II-5-a.



(a) Schéma d'un sphérolite  $\alpha$

(b) Schéma du « cross-hatching »

(c) Schéma d'un sphérolite  $\beta$

**Figure II-5:** Croissance des sphérolites.

Cependant, lorsque  $\alpha$  cristallise à basse température, les lamelles qui croissent radialement à partir du germe de nucléation (lamelle radiale) sont complétés par des lamelles secondaires qui croisent tangentiellement entre lamelles primaires jusqu'à les relier entre elles (lamelles tangentielles). Ce phénomène appelé « *cross-hatching* » a pu être expliqué en invoquant, soit la croissance par épitaxie des lamelles tangentielles faisant un angle d'environ  $80^{\circ}40'$  avec les lamelles radiales, soit par la formation d'une très petite quantité de phase  $\gamma$  permettant d'accommoder les axes cristallographiques des deux cristallites figure II-5-b.

Dans les sphérolites de phase  $\beta$ , le centre de nucléation est un agrégat unidirectionnel de cristaux, sur lequel viennent se greffer d'autres lamelles. La superstructure se développe ensuite sous forme d'un germe divergent par branchement lamellaire à environ  $20^{\circ}$ , assuré par une forte densité de dislocations vis qui n'est pas observée dans le cas de sphérolites  $\alpha$  figure II-5-c.

Ainsi, aux températures où se forme la phase  $\beta$  se forme habituellement (à forte surfusion) la phase  $\alpha$  possède des lamelles tangentielles qui rendent la superstructure plus rigide par rapport à  $\beta$ . Ceci aura un effet déterminant sur les propriétés mécaniques, aussi bien sur l'élasticité que sur la plasticité, et donc la ténacité.

## II-6. Mobilité moléculaire dans les cristallites

La spectrométrie mécanique permet d'étudier les propriétés mécaniques dynamiques des matériaux. Ainsi la détermination du module dynamique ( $G'$ ) et du coefficient d'amortissement ( $\tan\phi$ ), en particulier en fonction de la température à une fréquence donnée (mesure isochrone), permet d'accéder à une caractérisation de la mobilité moléculaire au sein de la phase amorphe et de la phase cristalline.

### II-6-1. Identification des phénomènes de relaxation

Trois types de relaxation ont été identifiés dans les spectres de l'amortissement  $\tan\phi$  en fonction de la température à une fréquence de 1 Hz Figure II-6.

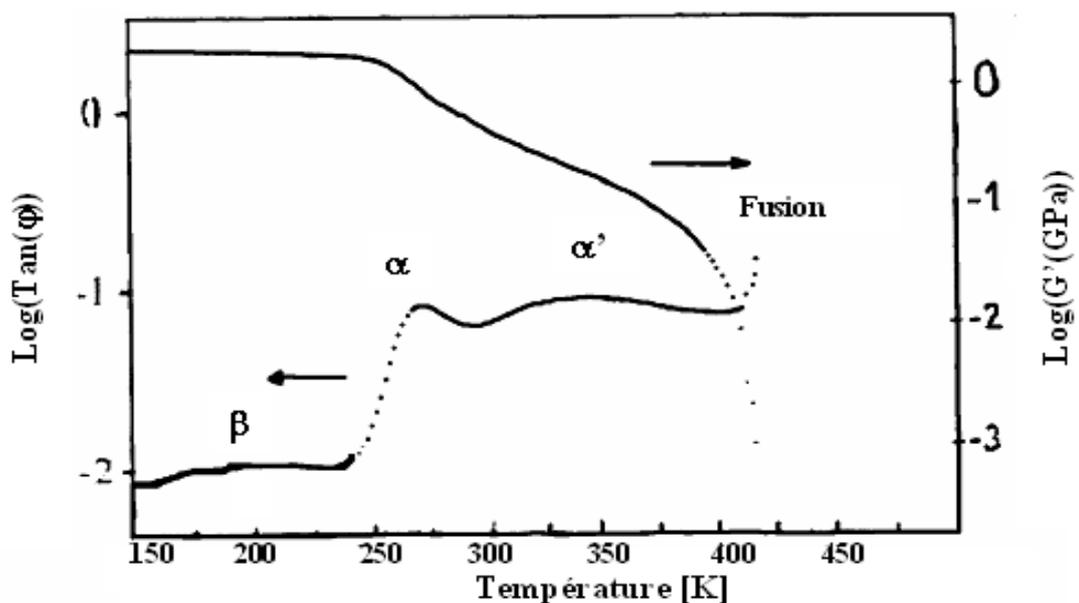


Figure II-6: Spectre de l'amortissement Tangente ( $\phi$ ) et du module conservatif  $G'$  du PP [21].

-la relaxation  $\beta$  ( $T = 220$  K) est une relaxation secondaire se produisant à l'intérieur de la phase amorphe, liée à des mouvements localisés de taille réduite et à courte distance d'atomes ou de groupes d'atomes,

- la relaxation  $\alpha$  ( $T=275$  K), liée à la transition vitreuse, fait intervenir des mouvements coopératifs dans la phase amorphe,

- la relaxation  $\alpha'$  ( $T=350$  K) fait intervenir la diffusion de défauts cristallographiques dans la phase cristalline, plus précisément dans l'épaisseur des cristallites. L'énergie d'activation, dépendant du traitement thermique, varie de 170 kJ/mol, et les entropies d'activation résultantes valent respectivement  $270 \text{ J.mol}^{-1}.\text{k}^{-1}$  et  $40 \text{ J.mol}^{-1}.\text{k}^{-1}$ . Ces valeurs montrent que la relaxation  $\alpha'$  peut être coopérative, mais dans une moindre mesure que la relaxation  $\alpha$  associée à la transition vitreuse (énergie d'activation de l'ordre de 400 kJ/mol et entropie d'activation supérieure à  $1 \text{ KJ.mol}^{-1}.\text{k}^{-1}$ ).

### **II-6-2. Paramètres influençant la température et l'intensité de $\alpha'$ en $\tan\phi$**

Une augmentation de l'épaisseur ainsi que du taux de cristallinité conduit à un déplacement du pic  $\alpha'$  vers les hautes températures. Ainsi il a été avancé que la température de relaxation  $\alpha'$  est directement reliée à l'épaisseur des lamelles cristallines.

Du fait de l'augmentation de cristallinité, la quantité de matière concernée par la relaxation  $\alpha'$  devient plus grande et l'intensité de cette dernière augmente alors légèrement. Toutefois, une augmentation de la cristallinité accroît le niveau de module conservatif  $G'$  au-dessus de la transition vitreuse, qui va dans le sens d'une réduction de l'amortissement  $\tan\phi = G''/G'$ .

### **II-7. Cristallisation du PP non chargé**

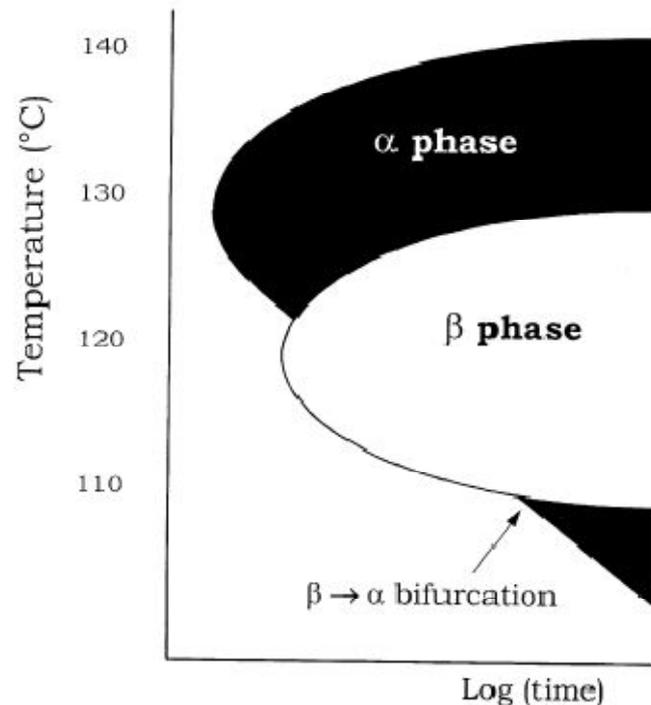
La cristallisation d'un polymère au refroidissement depuis l'état fondu se produit en deux étapes : la germination et la croissance.

La germination dans le PP pur est considérée comme homogène. En réalité, des corps étranges sont toujours présents dans le PP lors de sa mise en œuvre, ils ont pour effet de modifier considérablement les conditions de cristallisation.

#### **II-7-1. Germination homogène des phases $\alpha$ et $\beta$**

La théorie de la nucléation dans un semi-cristallin a fait l'objet de nombreuses publications depuis plusieurs décennies [22].

L'ensemble des données bibliographiques concernant la formation des deux phases du PP semble pouvoir se résumer par le diagramme schématique Température-Temps-cristallisation figure II-7.



**Figure II-7 :** Diagramme Température-temps-cristallisation du PP non chargé.

La forme  $\alpha$  a été étudié par NATTA et COLL qui ont déterminé la structure ; ses paramètres de maille sont les suivants :

$$a = 6,65 \text{ \AA}$$

$$b = 20,96 \text{ \AA}$$

$$c = 6,50 \text{ \AA}$$

$$\beta = (a, c) = 99^\circ$$

La nucléation de la phase  $\alpha$  peut se produire à plus haute température que celle de la phase  $\beta$ . Si l'on pratique des cristallisations à températures décroissantes, la phase  $\alpha$  est généralement formée en dessous de 140°C. En revanche, la formation de phase  $\beta$  ne sera observée qu'en dessous d'une température critique voisine de 130°C.

Par conséquent, si l'on refroidi le PP depuis l'état fondu, la phase  $\alpha$  est d'abord nucléée et le refroidissement est suffisamment lent il se peut que l'échantillon cristallise entièrement en  $\alpha$  avant même que soit atteint le domaine de température où la phase  $\beta$  peut être nucléée. Donc la formation de la phase  $\beta$  nécessite de traverser le nez de cristallisation de  $\alpha$ , ce qui implique de refroidir le plus rapidement possible depuis l'état fondu jusqu'aux températures de nucléation de  $\beta$  : entre 105 et 130°C [19].

En dessous d'une température critique, il se produit une *bifurcation de croissance*. Lors du refroidissement depuis l'état fondu, lorsque la température de l'échantillon passe en dessous de 105°C, des germes de phase  $\alpha$  sont formés à la surface des sphérolites  $\beta$  d'un échantillon

partiellement cristallisé ; ces germes croissent alors sous forme de segments de sphérolites  $\alpha$  et empêchent donc la formation de phase  $\beta$ .

### II-7-2. Croissance des phases $\alpha$ et $\beta$

Les germes sont activés à une fréquence qui ne dépend que de la température. Une fois les germes activés, le cristal croît : la vitesse de croissance des sphérolites est alors constante à surfusion donnée. Ainsi, il a été observé que les sphérolites  $\beta$  possèdent une vitesse de croissance supérieure de 20% à 70% à celle des sphérolites  $\alpha$ , ce qui s'explique par la plus faible énergie libre de surface latérale de  $\beta$  [23].

Il a été suggéré que, dans le cas de la phase  $\beta$ , l'addition de segments de chaînes à la cristallite déjà existante se produit par accrochage de triples préformés, d'où une vitesse de croissance plus élevée. Ainsi à faible surfusion (au-dessus de  $140^\circ\text{C}$ ),  $\alpha$  possède une vitesse de croissance supérieure à  $\beta$  ; mais cette tendance s'inverse à plus basse température, en effet la vitesse de croissance de  $\beta$  augmente plus avec la surfusion que celle de  $\alpha$  figure II-8. [19]

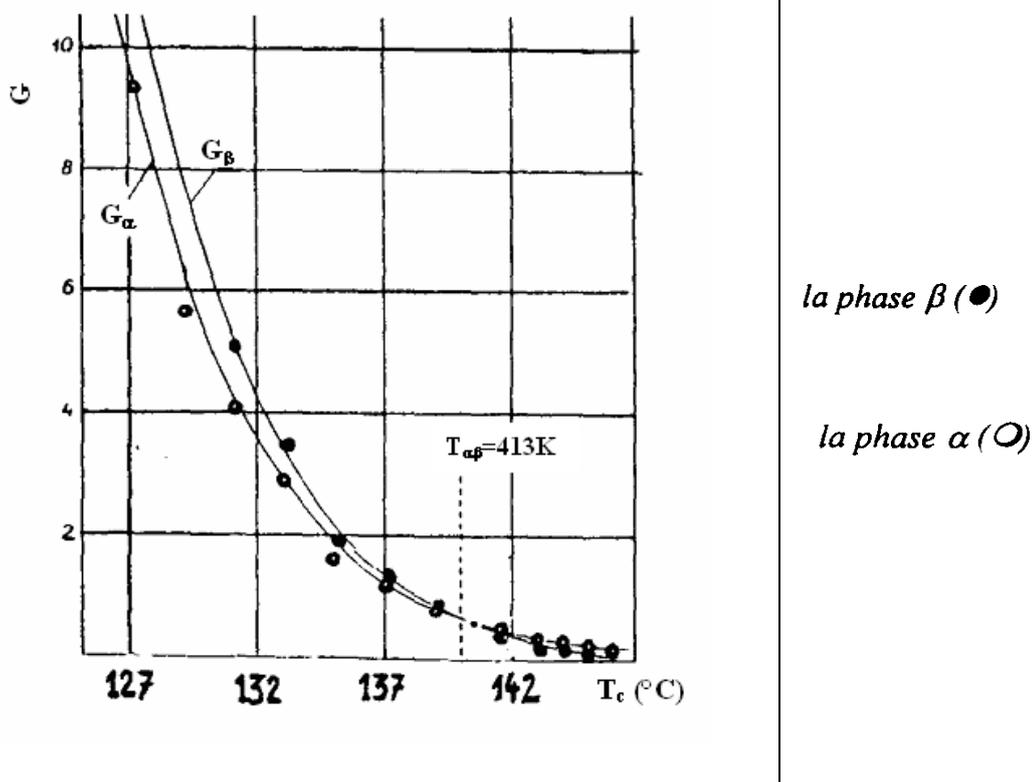


Figure II-8: Vitesse de croissance cristalline

### II-8. Cristallisation du PP en présence des charges minérales

La cristallisation d'un polymère depuis l'état fondu se produit en deux étapes : la germination et la croissance. Dans un PP pur, la germination homogène est sensée se produire. En réalité, en particulier dans la pratique de l'élaboration industrielle, des corps étrangers (acrylobutadiène styrène (ABS) éthylène propylène diène (EPDM), huiles, poussières charges minérales,...) sont toujours présents dans le PP lors de sa mise en œuvre, ils ont pour effet de modifier considérablement les conditions de cristallisation.

## II-8-1. Influence des charges minérales sur la nucléation hétérogène

### 1- Energie d'interface

L'incorporation de charges minérales permet à la nucléation dite hétérogène de se produire toujours pour des surfusions plus faibles (donc, à des températures de cristallisation plus élevées) que la nucléation homogène.

Ces charges réduisent l'énergie d'interface et permettent d'adsorber le polymère à leur surface : l'énergie libre s'opposant à la formation d'un germe critique est ainsi abaissée.

L'effet de la nucléation hétérogène est d'autant plus notable que la cristallisation est pratiquée à faible surfusion : aux plus basses températures la nucléation homogène redevient en effet prépondérante.

Toutefois, dans le cas par exemple du carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ), ce dernier apparaît comme un nucléant faible : seul un faible pourcentage des particules introduites sont effectivement à l'origine d'un germe se développant en une structure sphérolitique : de l'ordre du pourcent.

De plus, la nucléation hétérogène assurée par des charges dépendra de l'interface totale qu'elle développe avec la matrice.

### 2- Modification des cinétiques de cristallisation

A une température de cristallisation isotherme donnée, l'introduction de charges permet d'augmenter la vitesse de nucléation, tout en conservant quasiment inchangée la vitesse de croissance sphérolitique. En d'autres termes, la courbe de la cinétique de nucléation est déplacée vers les plus hautes températures.

### 3- Mécanisme

Plusieurs mécanismes ont été proposés pour décrire la nucléation hétérogène du PP : l'épitaxie, l'immobilisation de segments de chaînes sur des irrégularités présentes à la surface de la charge (marches, entaille, dislocations, arêtes et coins). Ces mécanismes font intervenir la structure cristalline des charges, leur topologie de surface ainsi que leur dispersion.

## II-8-2. Influence des charges minérales sur la cristallinité

De très faibles teneurs en agent nucléant fort entraîneront une chute du diamètre sphérolitique, accompagnée d'une nette augmentation du taux de cristallinité. En revanche, dans le cas d'un nucléant faible (par exemple, le  $\text{CaCO}_3$ ), cette diminution de la taille de sphérolites sera faible et ne s'accompagnera que d'une très faible augmentation du niveau de cristallinité.

Cette augmentation du taux de cristallinité est d'autant plus forte que la nucléation hétérogène est prépondérante par rapport à la nucléation homogène, donc dans le cas du PP lorsque la cristallisation a eu lieu à faible surfusion [24].

## II-9. Matrice et renfort d'étude

### II-9-1. Matrice

Notre travail s'intéresse au polypropylène isotactique (iPP) de masse molaire en poids  $M_w=380\ 000$  et d'indice de polymolécularité  $IP \approx 1.2$ .

### II-9-2. Charge

Les charges étudiées (paramètres géométriques : Tableau II-3) sont des plaquettes de Talc ( $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ ) de taille micronique (appelé microtalc :  $\mu$ -Talc). Le taux de charge varie de 03% à 30% de  $\mu$ -talc en masse. A des fins comparatives le polypropylène pur a été également étudié.

**Tableau II-3 :** caractéristiques géométriques des charges

	-Talc
Facteur de forme	5.5
Surface spécifique ( $m^2/g$ )	17

## II-10. Technique d'analyse thermique : Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La DSC est une technique utilisée pour étudier les transitions des polymères (transition vitreuse, cristallisation et fusion) lorsque ces derniers sont chauffés ou refroidis depuis l'état fondu.

La mesure de la capacité calorifique massique à pression constante  $C_p$  en fonction de la température caractérise les transformations de phase affectant l'échantillon, en particulier la fusion des parties cristallines d'un polymère semi-cristallin (ou leur cristallisation au refroidissement depuis l'état fondu) ; la fonction  $C_p(T)$  présente alors un pic lié à l'enthalpie échangée au cours de la transformation et permettant de déterminer des grandeurs caractéristiques de la microstructure : le taux de cristallinité et l'épaisseur des lamelles cristallines.

Le taux de cristallinité ( $X_c$ ) est calculé en faisant le rapport de l'enthalpie de fusion du matériau étudié sur l'enthalpie de fusion  $\Delta H_f^0$  d'un échantillon purement cristallin.

Le taux de cristallinité est calculé par la formule suivante :

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \quad \text{II-1}$$

Où  $\Delta H_f$  est l'enthalpie de fusion spécifique du polymère considéré,  $\Delta H_f^0$  enthalpie de fusion du polymère 100% cristallin à la température d'équilibre thermodynamique.

Pour le iPP cette valeur est prise égale à 207 J/g. Lorsque le polymère est chargé, son enthalpie de fusion doit être corrigée par un facteur  $\frac{1}{1-Tch}$ , où  $Tch$  est le taux massique de la charge [25].

### 1- Principe de la mesure de DSC :

Les changements de l'état physique d'un matériau tel qu'une fusion ou une transformation structurale s'accompagnent de variations d'enthalpie, induisant soit un dégagement soit une absorption de chaleur. La calorimétrie différentielle à balayage est conçue pour déterminer ces variations en mesurant le flux de chaleur différentiel nécessaire pour maintenir l'échantillon et une référence inerte à la même température. Dans les systèmes d'analyseur enthalpique différentiel dit DSC (Differential Scanning Calorimetry), l'échantillon (E) et la référence (R) Figure II-9, sont pourvus d'éléments chauffants spécifiques. Il est alors possible d'utiliser le principe de « compensation de puissance ».

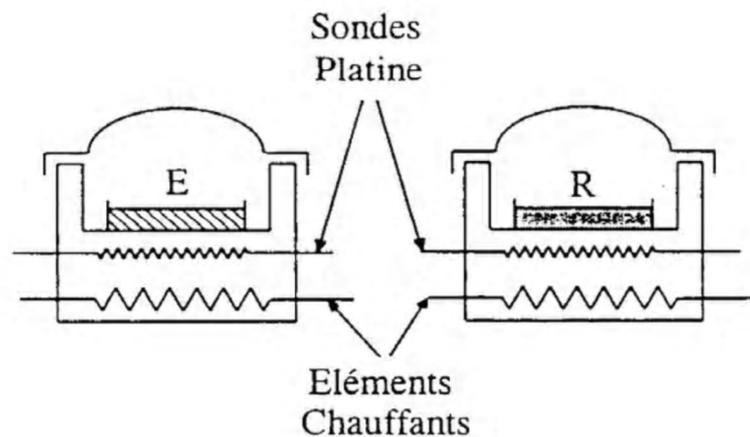


Figure II-9: Tête de mesure d'un appareil de DSC

Le système est divisé en deux boucles de contrôle figure II-10. La première sert au contrôle de la température. De ce fait, la température de l'échantillon et de la référence peut augmenter à une vitesse prédéterminée et enregistrée. La deuxième boucle permet, lorsqu'une différence de température se produit entre l'échantillon et la référence, d'ajuster la puissance d'entrée de manière à réduire cette différence. Un signal proportionnel à la différence de chaleur fournie à l'échantillon et à la référence,  $dH/dT$  ( $C_p$ ), est enregistré en fonction de la température moyenne de l'ensemble.

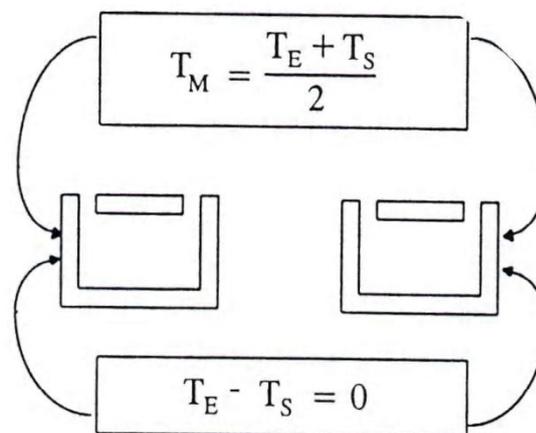


Figure II-10: Représentation schématique des boucles de contrôle du DSC.

Dans cet appareil, les têtes de mesure (référence et échantillon) sont en platine et présentent une très faible masse thermique, par ailleurs, les coupelles utilisées sont soit en aluminium ( $T < 600^{\circ}\text{C}$ ), soit en cuivre ( $T > 600^{\circ}\text{C}$ ), permettent de réduire au minimum les résistances thermiques, ce qui permet au système d'avoir une réponse très rapide. Par conséquent, l'hypothèse selon laquelle l'échantillon et la référence sont à la même température est valable. La plage d'utilisation en température s'étend de  $-175^{\circ}\text{C}$  à  $725^{\circ}\text{C}$ .

Les mesures sont faites à pression constante et les variations de la capacité calorifique sont enregistrées en fonction de la température. Les schémas présents expliquent le principe de fonctionnement de cet appareil. Dans les deux fours, présentés sur la figure III-4, sont mises deux capsules : une capsule vide prise comme référence et un contenant l'échantillon. Ces capsules sont chauffées à la même vitesse et sont maintenues, à la même température.

## **2- Echantillons :**

Tous les essais, concernant le polypropylène, ont été réalisés avec une DSC7 de Perkin-Elmer sur des échantillons de masse moyenne de 10 mg et pour une vitesse de balayage comprise entre  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  et  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  de  $25^{\circ}\text{C}$  à  $200^{\circ}\text{C}$  (voir protocole de mesure sur la figure II-12).

Le calorimètre a été calibré en se basant sur les températures et chaleur de fusion de l'indium ultra pur.



**Figure II-11:** DSC7 de Perkin-Elmer

## 3- Protocole de mesure pour le PP:

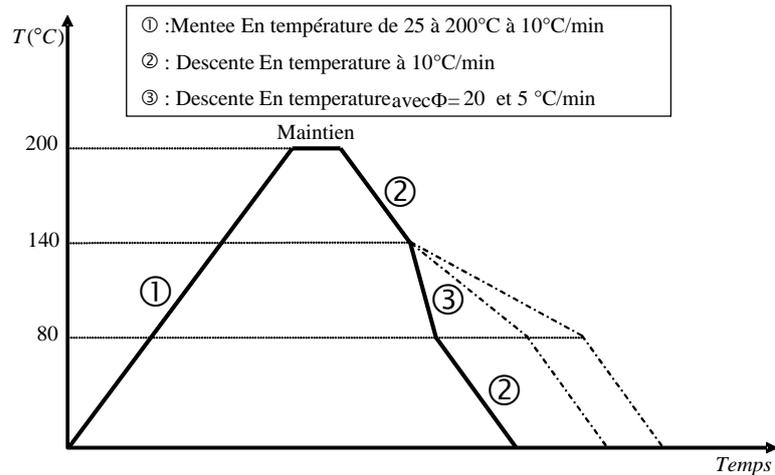


Figure II-12: Schémas des différents protocoles de mesure

Exemple de protocole de mesure (cas des composites iPP+talc) :

- une stabilisation de la température pendant 1 minute à 25°C,
- une montée en température, jusqu'à 200°C à 10°C/min, donne accès au comportement thermique des échantillons après leur mise en forme ( $T_f$  : température de fusion,  $\Delta H_f$  : enthalpie de fusion)
- une stabilisation, à 200°C pendant une minute, efface l'histoire thermique du matériau,
- une descente en température, de 200°C à 25°C à 10°C/min (les vitesses 20 et 5 °C/min ont été également utilisées entre 80 et 140°C lors des descentes), ( $T_c$  : température de cristallisation),
- une stabilisation de la température pendant 1 minute à 25°C,
- une remontée en température de 25°C à 200°C à 10°C/min, donne le comportement thermique des échantillons ayant subi les mêmes conditions de refroidissement.
- une stabilisation, à 200°C pendant une minute.
- 

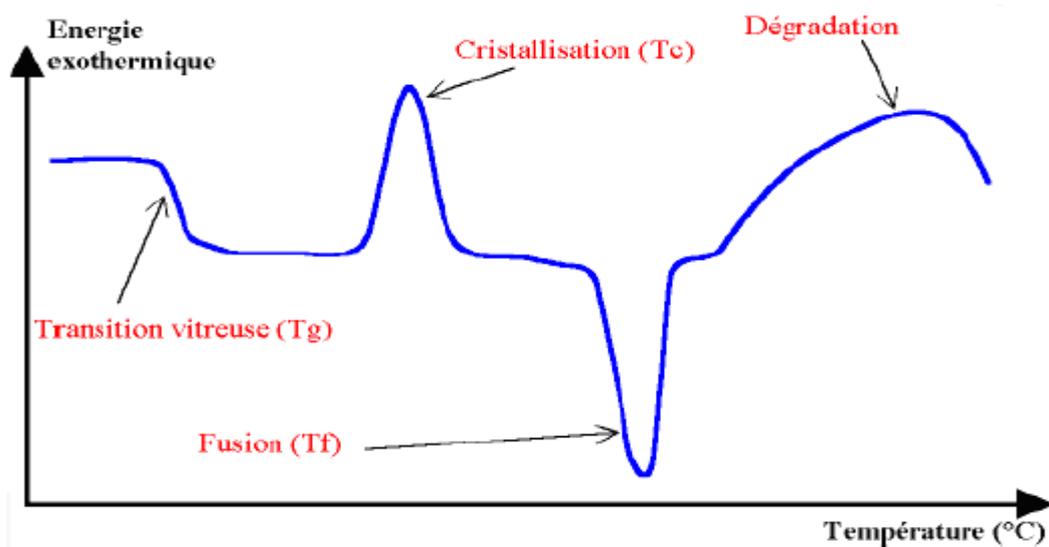


Figure II-13: Thermogramme typique d'un polymère semi-cristallin.

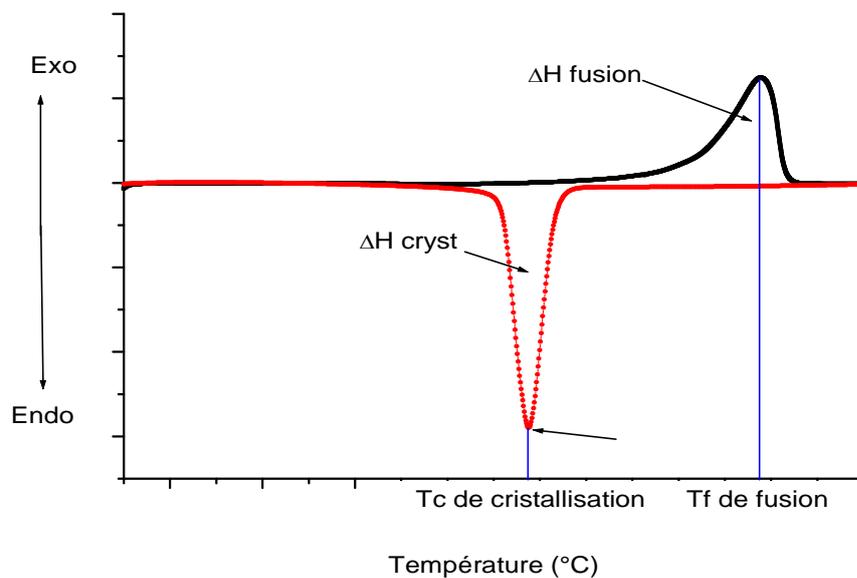
La figure II-13 présente un thermogramme typique de polymère faisant apparaître le point de transition vitreuse, un pic exothermique correspondant à la recristallisation, un pic endothermique pour la fusion, et un dernier pic exothermique pour la dégradation du polymère.

### II-10-1. Présentation de quelques thermogrammes obtenus par DSC.

La base de données expérimentale exploitée dans cette étude a été obtenue suite à une série d'essais réalisés par mon encadreur le Docteur Frihi et qui nous a servi comme données de départ dans cette étude.

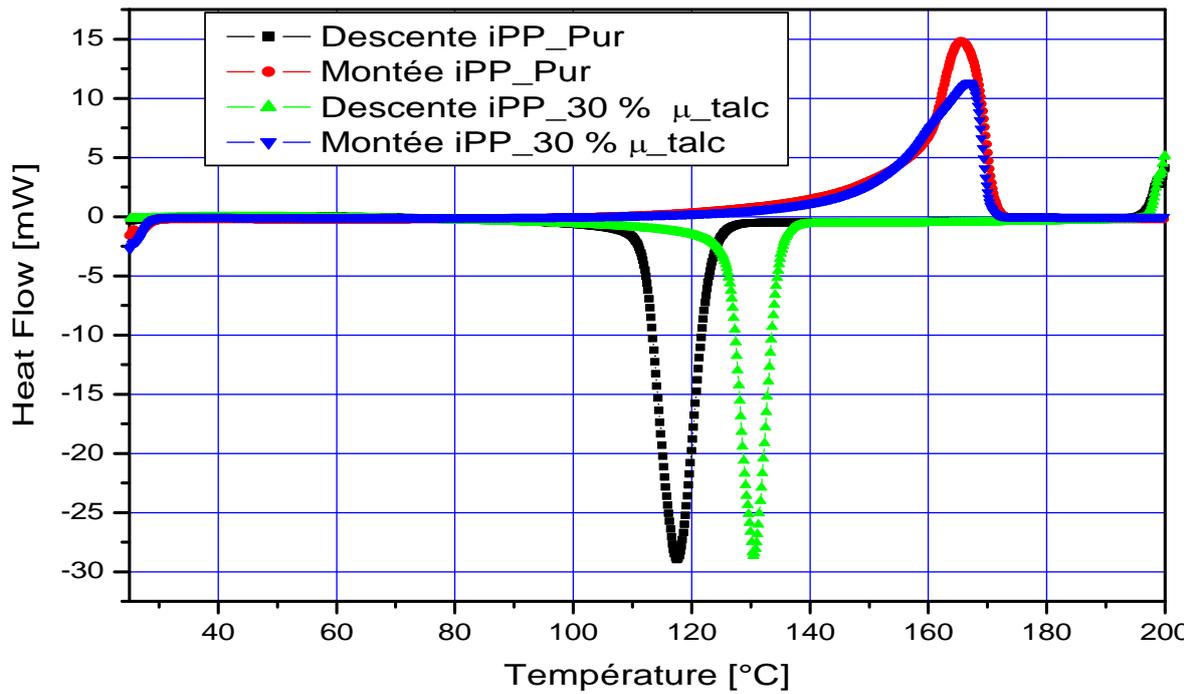
Matériaux	Remarque
iPP_Pur	Polypropylène isotactique sans charge incluse (matrice)
iPP_03 % $\mu$ -Talc	Polypropylène isotactique avec 3% en masse de $\mu$ -Talc
iPP_05 % $\mu$ -Talc	Polypropylène isotactique avec 5% en masse de $\mu$ -Talc
iPP_07 % $\mu$ -Talc	Polypropylène isotactique avec 7% en masse de $\mu$ -Talc
iPP_10 % $\mu$ -Talc	Polypropylène isotactique avec 10% en masse de $\mu$ -Talc
iPP_20 % $\mu$ -Talc	Polypropylène isotactique avec 20% en masse de $\mu$ -Talc
iPP_30 % $\mu$ -Talc	Polypropylène isotactique avec 30% en masse de $\mu$ -Talc

Les vitesses de balayage utilisées sont : 5°C/min, 10°C/min et 20°C/min.



**Figure II-14 :** Thermogramme obtenu par DSC du iPP\_pur.

La figure II-14 représente Une courbe de DSC (thermogramme) du iPP\_pur (sans renfort) obtenu avec une vitesse de balayage de 10°C/min lors de tous le processus. Cette représentation nous a permis de trouver les principaux paramètres thermiques relatifs aux différentes transitions lors des échanges d'énergie (à savoir la fusion et la cristallisation).



**Figure II-15 :** Thermogrammes de DSC (iPP\_Pur et iPP\_30 %  $\mu$ -Talc)

La figure II-15 montre clairement l'effet de l'ajout des charges de renfort sur les propriétés thermiques notamment la température de cristallisation. C'est pourquoi, nous nous sommes intéressés (chapitre IV) à l'étude des phénomènes relatifs à la cinétique de cristallisation suite aux différents essais de DSC.

## CHAPITRE III

### Optimisation du taux de cristallinité par application de l'analyse de variance

#### « ANOVA »

#### III-1. INTRODUCTION

Cette partie de travail a été consacré à la recherche d'un modèle mathématique, par analyse de Variance (ANOVA) capable de prédire une des propriétés thermiques les plus importantes, suite à une série d'essais de calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Ainsi, le modèle trouvé sera en mesure d'exprimer la relation entre les paramètres d'essais (Vitesse d'essai  $\Phi$ , taux de charge  $Tch$ ,) et la réponse étudiée (Taux de cristallinité  $X_c$  (%)).

Pour faire une analyse de la variance (ANOVA) et pour déduire les constantes des différents modèles mathématiques ainsi que la présentation en 3D sous forme d'une surface de réponse (SR), nous avons utilisé un logiciel de statistique appelé « **Design-Expert 8** ». L'objectif de cette analyse est de déterminer les facteurs et les interactions qui ont un effet statistiquement significatif sur les paramètres étudiés.

#### III-2. Descriptif de la méthodologie des surfaces de réponse (MSR)

La méthodologie des surfaces de réponse (MSR) appliquée dans cette étude est une technique statistique empirique utilisée pour l'analyse de régression multiple des données quantitatives obtenues à partir des expériences statistiquement connues en résolvant les équations multi variables simultanément. La représentation graphique de ces équations s'appelle surfaces de réponse, et permet de décrire l'effet individuel et cumulatif des variables d'essai sur la réponse et de déterminer l'interaction mutuelle entre les variables d'essai et leur effet sur la réponse [25 et 26].

La méthodologie de surface de réponse (MSR) est une procédure visant à déterminer une relation entre les paramètres indépendants du processus d'entrée et les données de sortie (réponse du procédé). Cette procédure comprend six étapes [27] et qui sont citées ci-dessous :

1. définir les variables d'entrée indépendantes et les réponses de sortie désirées,
2. adopter un plan de conception expérimentale,
3. effectuer une analyse de régression avec le modèle quadratique de (MSR),
4. effectuer une analyse statistique de la variance (ANOVA) des variables d'entrées indépendantes afin de trouver les paramètres les plus significatifs qui affectent la réponse,
5. déterminer la situation du modèle quadratique de (MSR) et enfin,

6. Optimiser, la conduite d'expérimentation et la confirmation et de vérifier les caractéristiques de performance prédites.

Le concept de surface de réponse modélise une variable dépendante  $Y$ , dite variable de réponse, en fonction d'un certain nombre de variables indépendantes (facteurs),  $X_1, X_2, \dots, X_k$ , permettant d'analyser l'influence et l'interaction de ces dernières sur la réponse. Dans la présente étude, la relation entre les paramètres d'entrées (conditions de cristallinité) à savoir la vitesse de refroidissement ( $\Phi$ ), taux de charge ( $Tch$ ) et les paramètres de sorties (taux de cristallinité  $X(c)$ ) sont donnés par l'équation notée ci-dessous :

$$Y = f(\Phi, Tch) \quad \text{III.1}$$

Où :  $Y$  paramètres de sortie (Taux de cristallinité,)

On peut ainsi écrire le modèle mathématique du second ordre, basé sur la méthodologie de surface de réponse (MSR) pour une réponse donnée ( $Y$ ) sous la forme suivante :

$$Y = a_o + \sum_{i=1}^3 a_i X_i + \sum_{i=1}^3 a_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j}^3 a_{ij} X_i X_j \quad \text{III.2}$$

- $Y$  est la grandeur à laquelle s'intéresse l'expérimentateur. C'est la réponse ou la grandeur d'intérêt. Elle est mesurée au cours de l'expérimentation et elle est obtenue avec une précision donnée ;
- $X_i$  représente le niveau attribué au facteur  $i$ . C'est la valeur de la coordonnée du facteur  $i$  retenue par l'expérimentateur pour réaliser un essai. Cette valeur est parfaitement connue. On supposera même, par la suite, que ce niveau est déterminé sans erreur (hypothèse classique de la régression) ;

Les variables codées  $X_i$ ,  $i = 1, 2, 3$  sont obtenues à partir des équations de transformation suivantes :

$$X_1 = \frac{\Phi - \Phi_0}{\Delta\Phi} \quad \text{III.3}$$

$$X_2 = \frac{Tch - Tch_0}{\Delta Tch} \quad \text{III.4}$$

Où  $X_1, X_2$  et  $X_3$  sont les valeurs codées des paramètres  $\Phi$ , et  $Tch$  respectivement.  $\Phi_0$  et  $Tch_0$  au niveau zéro.  $\Delta\Phi$  et  $\Delta Tch$  sont les valeurs de  $\Phi$ ,  $Tch$ , respectivement.

- $a_o, a_i, a_{ij}, a_{ii}$  représentent respectivement le terme constant, les coefficients des termes linéaires, des termes représentant les interactions entre variables et des termes quadratiques. Ils ne sont pas connus et doivent être calculés à partir des résultats des expériences.

### III-3 Caractérisation structurale (base de données)

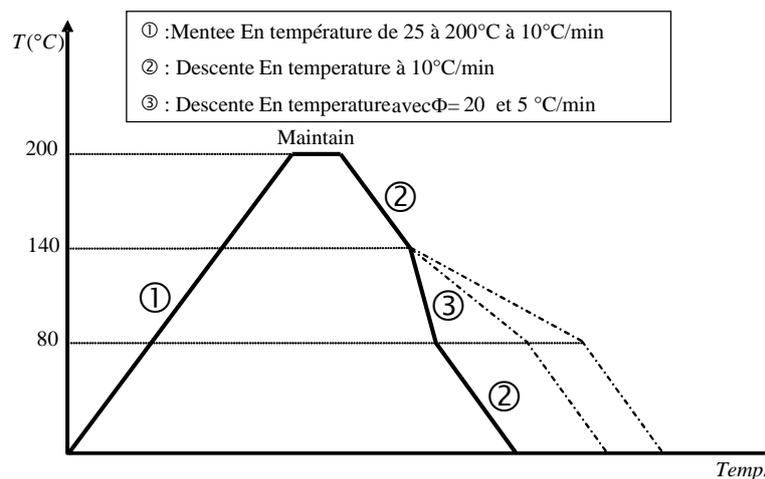
La technique utilisée pour caractériser structurellement les échantillons est la calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

#### III-3-1 la calorimétrie différentielle à balayage

La DSC est une technique utilisée pour étudier les transitions des polymères (transition vitreuse, cristallisation et fusion) lorsque ces derniers sont chauffés et refroidis depuis l'état fondu

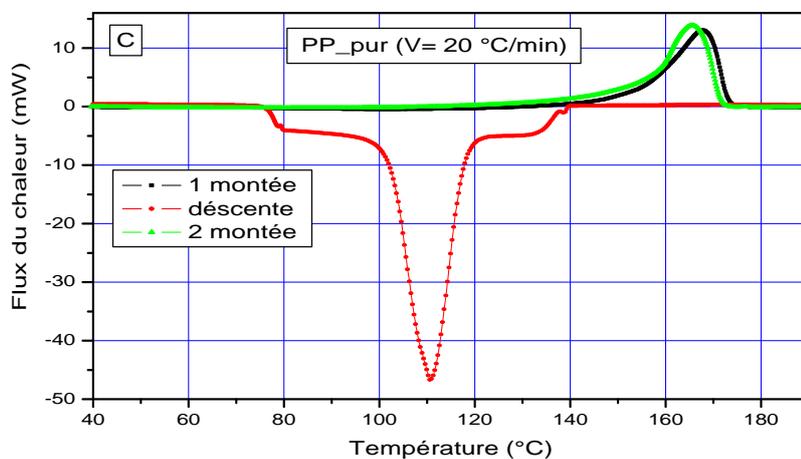
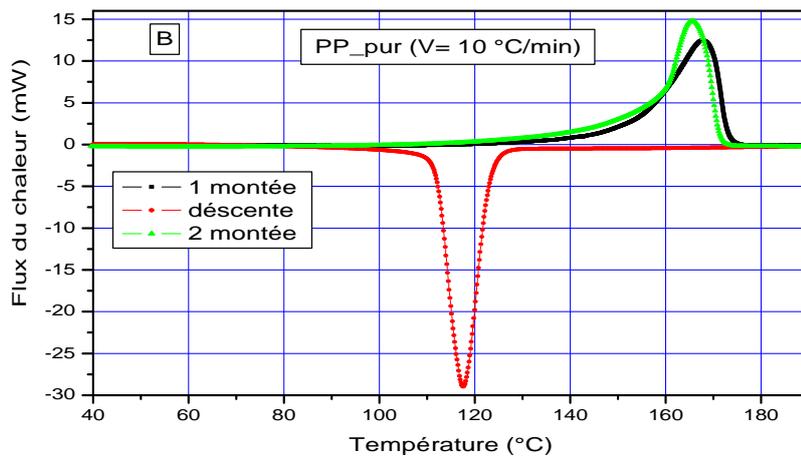
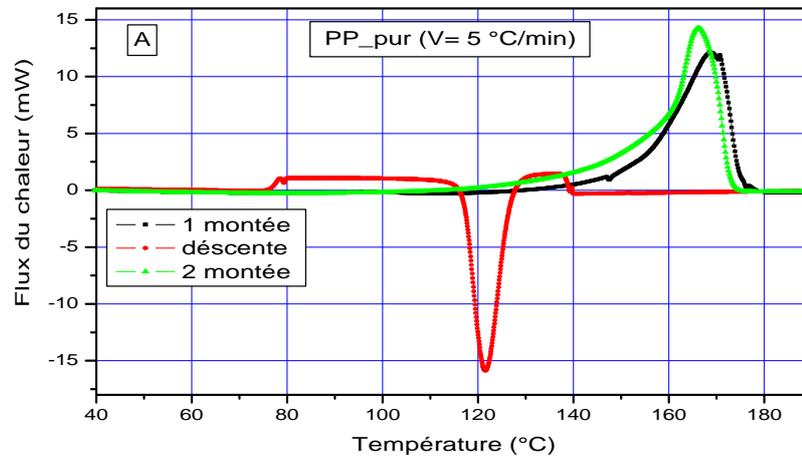
#### III-3-2 Procédure expérimentale

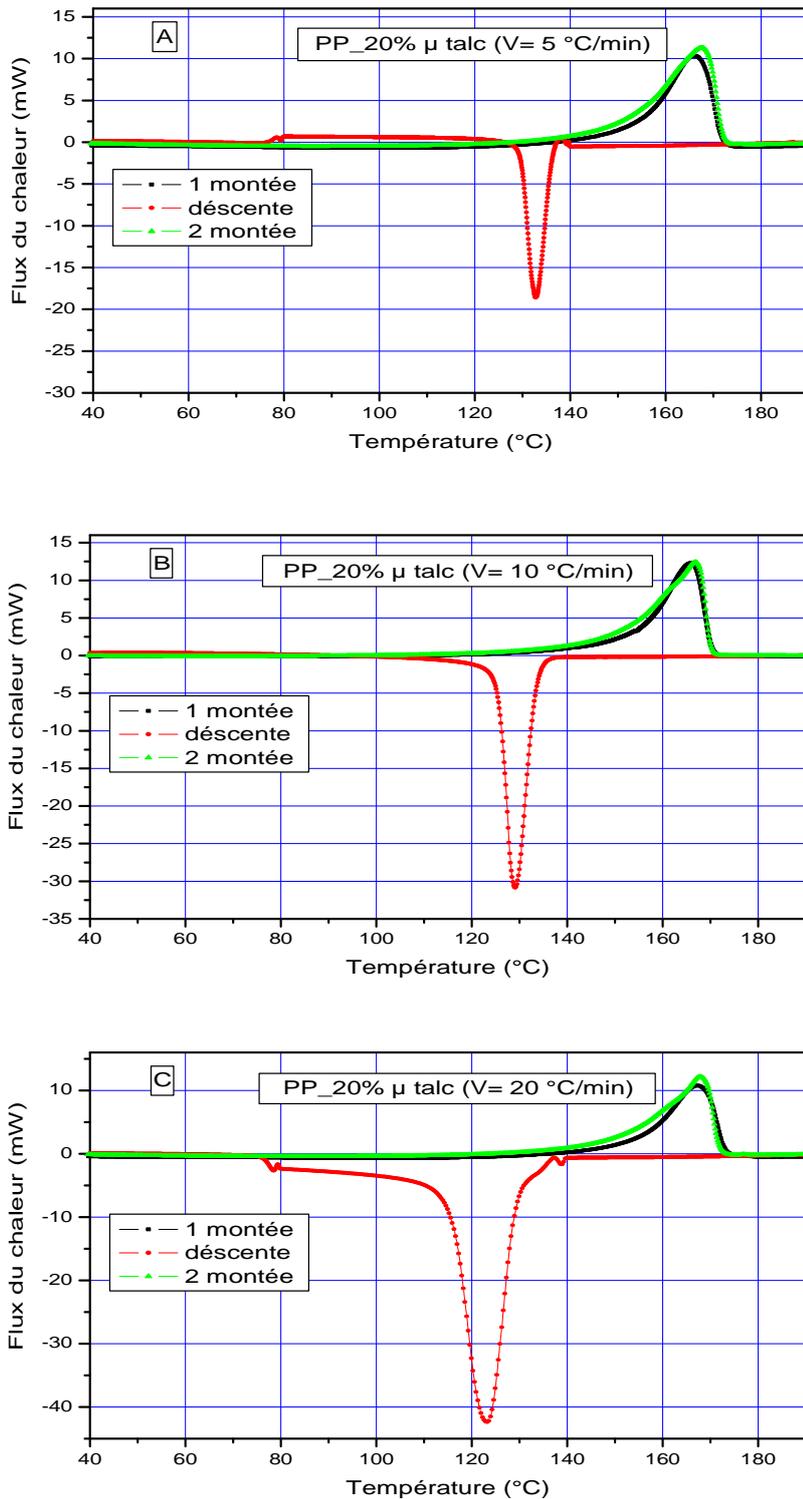
La cristallisation anisotherme des polypropylènes a été étudiée au moyen d'une DSC. Tous les essais ont été réalisés avec une DSC7 de Perkin-Elmer sur des échantillons de masse moyenne de 10 mg et pour une vitesse de balayage comprise entre 5 °C/min et 20 °C/min de 25°C à 200°C. Selon le cycle thermique illustré (à titre de rappel) en figure III-1.



*Figure III-1 : Protocole de mesure de DSC*

### III-3-3 Exemples de thermogrammes de DSC utilisés dans cette étude





**Figure III-2:** Thermogrammes DSC: (a) *iPP\_pur*  $\Phi=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , (b) *iPP\_pur*  $\Phi =10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (c) *iPP\_pur*  $\Phi =20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (d) *iPP\_20\mu\text{talc}*  $\Phi =5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , (e) *iPP\_20\mu\text{talc}*  $\Phi =10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , (f) *iPP\_20\mu\text{talc}*  $\Phi =20^{\circ}\text{C}/\text{min}$

La figure III-2 représente les thermogrammes obtenus lors des essais en DSC pour le iPP Pur et le iPP\_20%  $\mu$ -talc à différentes vitesses de refroidissement (5, 10, 20°C/min). Nous retrouvons sur l'ensemble des courbes les deux pics caractéristiques de la phase alpha du polypropylène isotactique (pic exothermique pour la cristallisation, pic endothermique pour la fusion). Nous avons enregistré, suite à ces résultats, que l'augmentation de la vitesse de refroidissement a provoqué le décalage de la température de cristallisation ( $T_c$ ) vers des basses valeurs. Ainsi, nous pouvons dire que la variation de la vitesse de refroidissement a fait augmenter le pic de cristallisation ( $T_c$ ) et diminue le pic de fusion tout en réduisant la largeur du flux exothermique et le flux endothermique respectivement. Ces résultats impliquent que le processus de cristallisation pour les composites se passe plus vite que pour le iPP pur et contrairement pour le processus de fusion.

**Tableau III-1:** Récapitulatif des résultats de la DSC sous différentes vitesses de balayage avec différents taux de charge

Essais	Taux de charge	Vitesse C°/min	$\Delta H_f$ °C	$T_f$ C°	$T_c$ C°	$X_c$ %
1	0	5	103.48	166.2	121.57	49.99
2	3	5	103.17	168.03	129.73	51.38
3	5	5	100.85	167.2	130.23	51.28
4	7	5	100.46	168.03	130.48	52.19
5	10	5	94.38	167.53	131.15	50.66
6	20	5	85.35	167.53	132.82	51.54
7	30	5	77.19	167.53	133.82	53.27
8	0	10	103.31	165.53	117.63	49.91
9	3	10	104.98	166.53	125.63	52.28
10	5	10	102.84	167.53	125.97	52.30
11	7	10	100.70	166.87	126.47	52.31
12	10	10	97.12	167.53	126.97	52.13
13	20	10	87.20	166.87	129.13	52.66
14	30	10	77.01	166.87	130.47	53.14
15	0	20	99.42	165.53	110.60	48.03
16	3	20	101.10	166.87	119.93	50.35
17	5	20	98.57	167.20	120.27	50.13
18	7	20	96.51	167.03	120.60	50.13
19	10	20	92.93	167.53	121.27	49.88
20	20	20	82.54	167.87	123.27	49.85
21	30	20	72.81	168.53	124.27	50.25

Le tableau III-1 regroupe les paramètres d'essais (la vitesse de refroidissement  $\phi$ , Taux de charge Tch), et les résultats expérimentaux correspondants au taux de cristallinité ( $X_c$ ), température de cristallisation ( $T_c$ ) et la température de fusion  $T_f$  ainsi que l'enthalpie de fusion ( $\Delta H_f$ ).

L'analyse des résultats de ce tableau montre que les valeurs minimales de ( $X_c$ ,  $T_c$ ,  $T_f$ ) ont été trouvées suivant les conditions de l'essai N° 15 c.-à-d. pour les conditions de cristallinité suivantes (iPP pur 0% taux de charge, 20°C/min vitesse de refroidissement) tandis que les valeurs maximales ont été observées suivant les conditions de l'essai N° 7

c.-à-d. pour les conditions de cristallinité suivantes (30% taux de charge talc, 5°C/min vitesse de refroidissement).

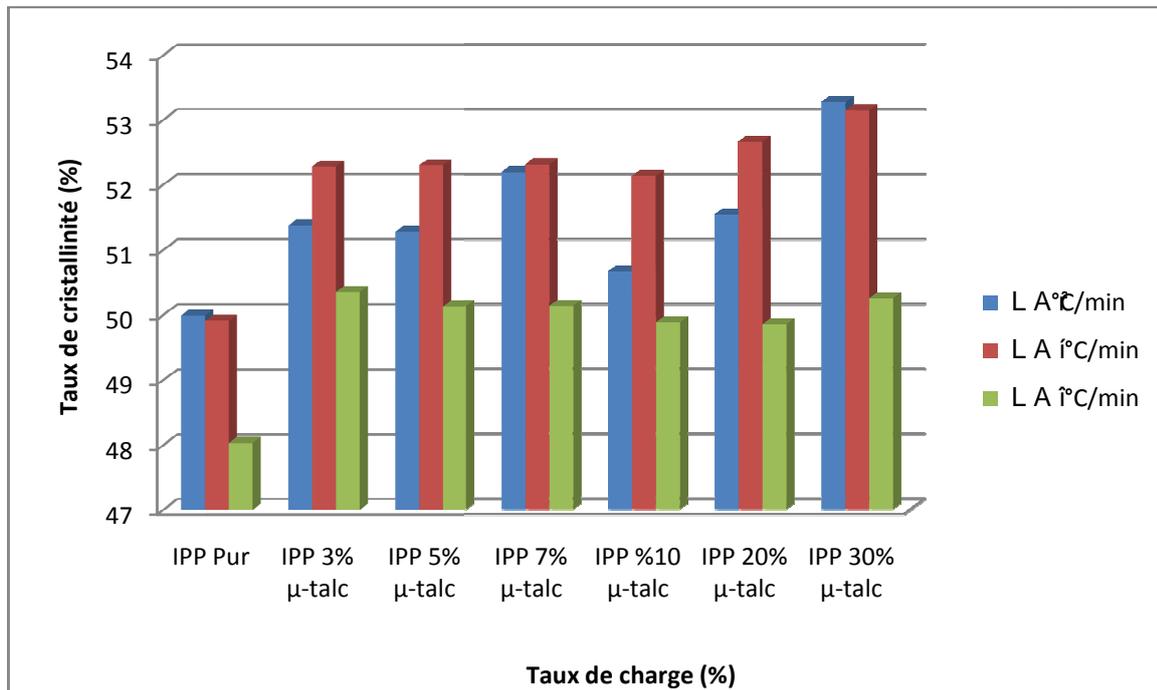


Figure III-3. : Evolution du taux de cristallinité en fonction du taux de charge à différentes vitesses de balayage

Cette figure représente l'évolution du taux de cristallinité en fonction du taux de charge et la vitesse d'essai. On voit clairement que l'augmentation du taux de charge augmente le taux de cristallinité pour toutes les vitesses d'essai. Suite à ces résultats il paraît clairement que la diminution de la vitesse de refroidissement avec l'augmentation du taux de charge à un effet positif sur la cristallinité. Nous pouvons citer le cas du iPP avec 30% en masse du μ-talc pour lequel son taux de cristallinité passe de 50.25% à 20 °C/min à de 53.27% pour une vitesse de 5°C/min.

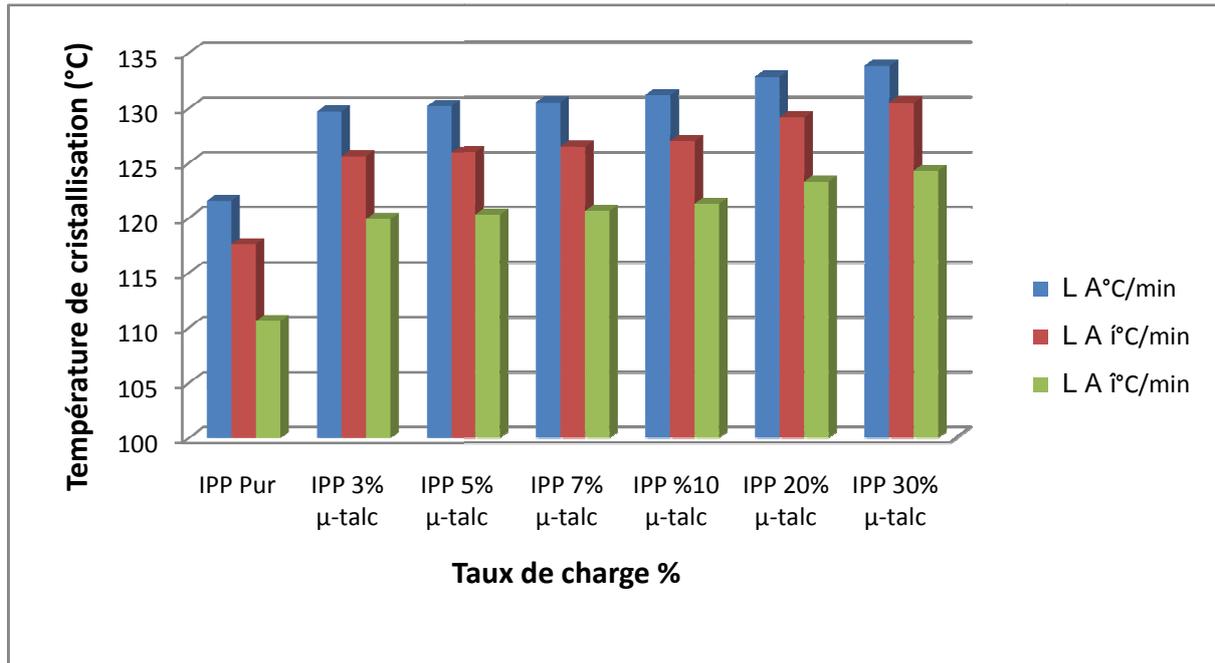


Figure III-4: Evolution de la température de cristallisation en fonction du taux de charge et de la vitesse de refroidissement.

Cette figure représente l'évolution de la température de cristallisation ( $T_c$ ) en fonction du taux de charge et de la vitesse de refroidissement. On voit nettement que l'augmentation du taux de charge conduit à l'augmentation de la température de cristallisation pour toutes les vitesses d'essai. Suite à ces résultats, nous pouvons confirmer l'effet positif des petites vitesses de refroidissement sur le phénomène de cristallisation.

Tableau II-2: Hauteur de pic des différents composites à différentes vitesses de refroidissement.

Hauteur de pic de refroidissement			
Matériaux	5°C/min	10°C/min	20 °C/min
Vitesse °C/min			
iPP_Pur	17.22	14.99	14.01
PP 3% μ-talc	18.17	12.86	13.38
PP 5% μ-talc	18.41	13.14	12.93
PP7% μ-talc	19.81	11.66	12.27
PP 10% μ-talc	17.58	12.82	13.32
PP 20% μ-talc	18.36	12.46	12.38
PP 30% μ-talc	16.92	11.31	9.96

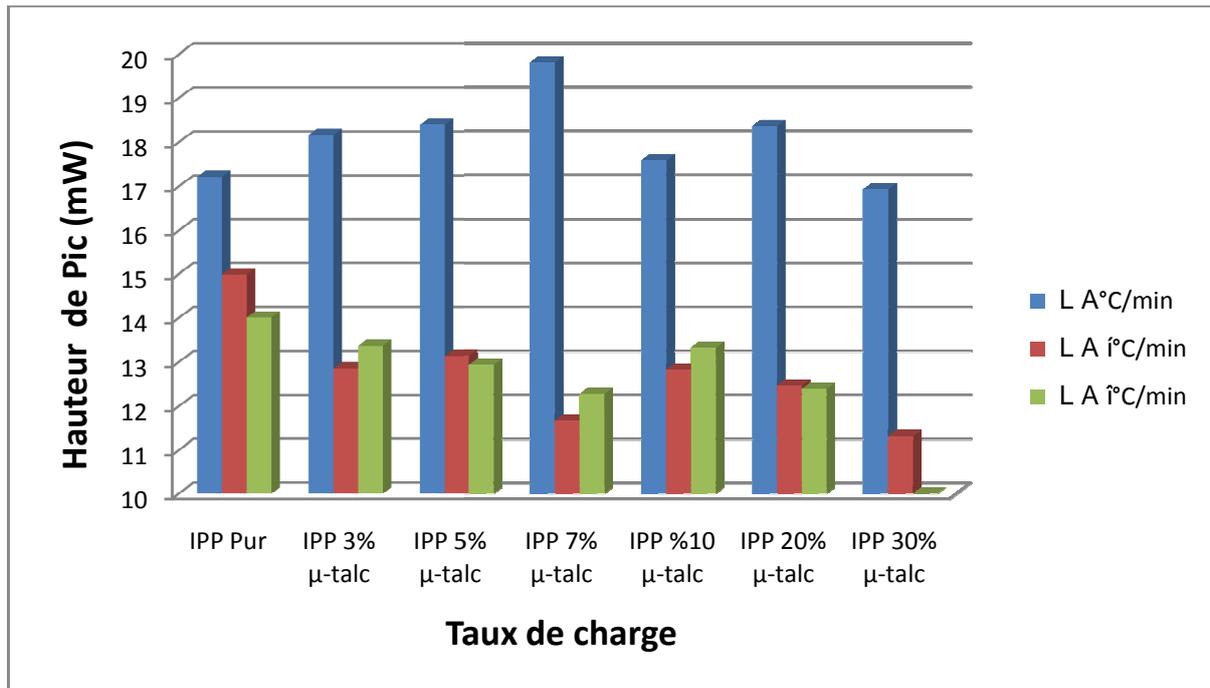


Figure III-5 : Evolution de la hauteur du pic en fonction du taux de charge et la vitesse de refroidissement.

La figure III-5 représente la variation des hauteurs des pics relatifs à la cristallisation au cours de la descente en température (200°C à 25°C) qui montre bien qu'il y a une modification au niveau de la morphologie qui s'est manifesté par une décroissance au niveau des hauteurs des pics lorsqu'on augmente le taux de charge de talc et la vitesse de refroidissement.

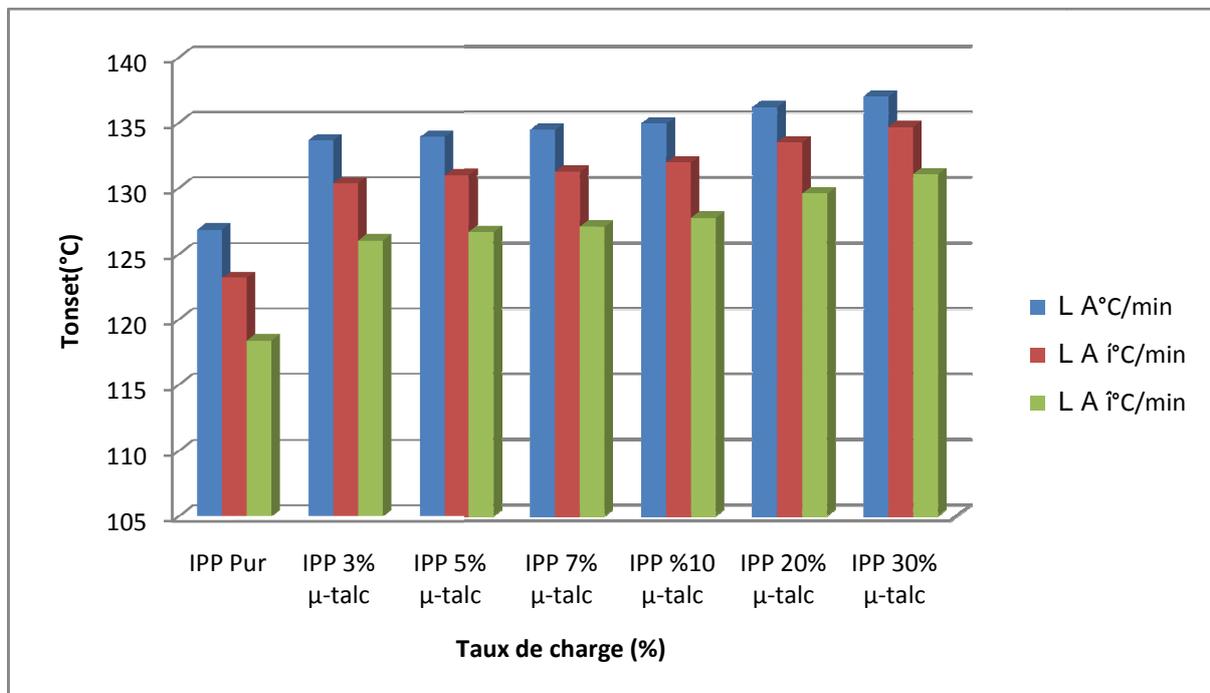
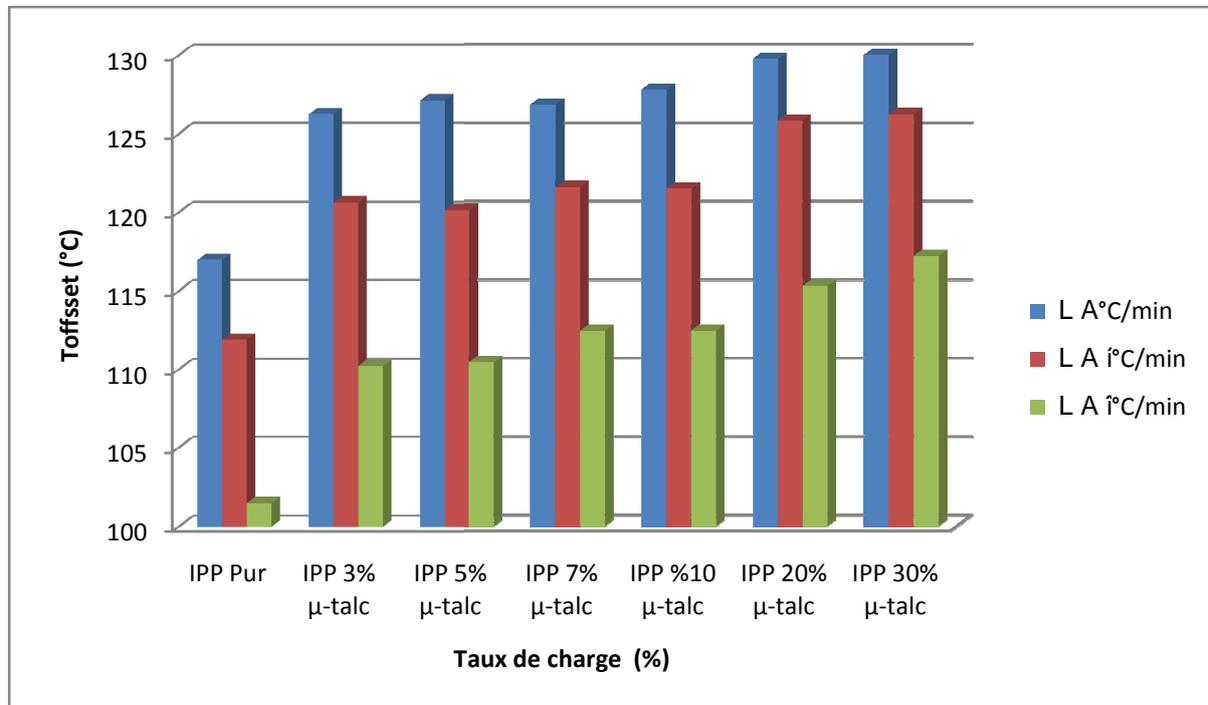


Figure II-6 : Evolution de la température Tonset (début de cristallisation) en fonction du taux de charge et de la vitesse de refroidissement.

Cette figure représente l'évolution de la température du début de cristallisation  $T_{onset}$  en fonction du taux de charge et de la vitesse de refroidissement à travers laquelle nous avons réaffirmé que l'introduction des charges renforçantes et basses vitesses de refroidissement lors des essais de DSC ont pour effet d'accélérer le processus de cristallisation.



**Figure III-7:** Evolution de la température  $T_{offset}$  (fin de cristallisation) en fonction du taux de charge et de la vitesse de refroidissement.

La représentation de la température de la fin de cristallisation ( $T_{offset}$ ) confirme le décalage de cette dernière vers les hautes températures Figure III-7.

### III-4. MODELISATION DU TAUX DE CRISTALLINITE XC EN FONCTION DES PARAMETRES DE CRISTALLISATION.

#### III-4-1. Méthode de planification des expériences.

Cette méthode permet d'organiser et d'exécuter les expériences d'une manière optimale à fin d'obtenir des modèles mathématiques de simulation du procédé d'essai. La stratégie de recherche expérimentale consiste à déterminer tout d'abord le nombre d'essais nécessaires. Le nombre d'essais est en fonction des facteurs de base (fonction entrée) et du nombre de niveaux de variation de ces facteurs.

Dans notre étude nous avons considéré l'influence de deux facteurs de base la vitesse de refroidissement et le taux de charge ( $\phi$ ,  $T_{ch}$ ) sur le taux de cristallinité  $X_c$ . Pour déterminer le nombre d'essais nécessaires nous appliquons la formule suivante:

$$N = q^k$$

**III-5**

Où: - N: nombre d'essais; - q: nombre de niveaux de variations des facteurs de base et k: nombre de facteurs de base. Alors, nous avons:

$$N=3^1 \times 7=21$$

### III-6

Les essais ont été numérotés de 1 à 21. Les niveaux des deux facteurs de paramètres d'essais sont présentés dans le tableau III-3.

**Tableau III-3: Les niveaux des deux facteurs de paramètres d'essais**

Essais	Taux de charge	Vitesse C°/min	X <sub>C</sub> %
1	0	5	49.99
2	3	5	51.38
3	5	5	51.28
4	7	5	52.19
5	10	5	50.66
6	20	5	51.54
7	30	5	53.27
8	0	10	49.91
9	3	10	52.28
10	5	10	52.30
11	7	10	52.31
12	10	10	52.13
13	20	10	52.66
14	30	10	53.14
15	0	20	48.03
16	3	20	50.35
17	5	20	50.13
18	7	20	50.13
19	10	20	49.88
20	20	20	49.85
21	30	20	50.25

#### III-4-2. Analyse de la variance (ANOVA) pour le taux de cristallinité X<sub>C</sub>

Les résultats de l'analyse de variance (ANOVA) pour le taux de cristallinité X<sub>C</sub> sont exposés dans le tableau III-4. L'analyse est effectuée pour un niveau de signification  $\alpha = 0,05$  (c.-à-d. pour un niveau de confiance de 95%). Dans ce tableau sont mentionnés les valeurs des degrés de liberté (ddl), la somme des carrés des écarts (SCE), la probabilité (Prob.) et la contribution en pourcentage (Cont. %) de chaque facteur et des différentes interactions.

L'analyse détaillée des valeurs de taux de cristallinité X<sub>C</sub> présentées dans le tableau III-3 et des coefficients du tableau III-4 permet de classer les deux éléments de cristallinité ( $\Phi$ , Tch) et leurs interactions par ordre d'influence sur le taux de cristallinité X<sub>C</sub>. La vitesse de refroidissement  $\Phi$  vient en première position avec une contribution de 36,709 % suivi du taux de charge par 18.334%. Les interactions ( $\Phi \times \Phi$ ), (Tch  $\times$  Tch), (Tch  $\times$  Tch  $\times$  Tch),

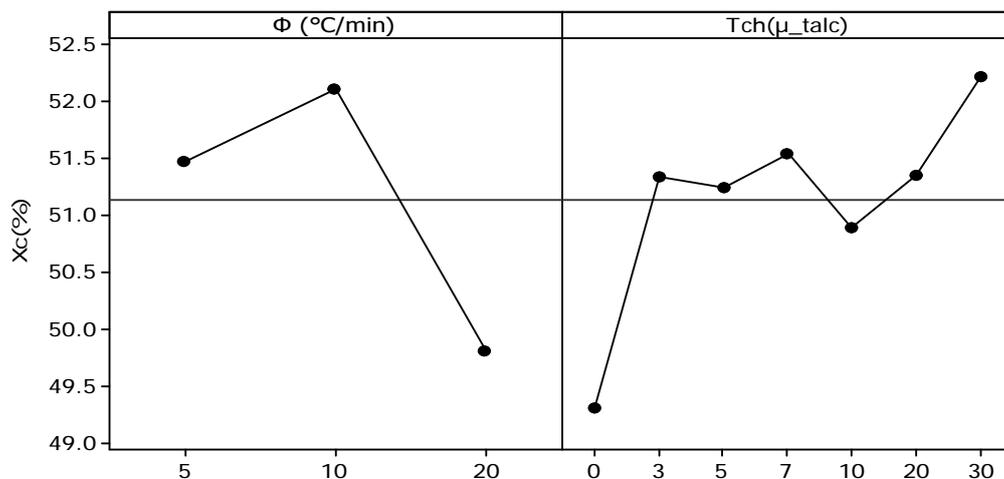
(Tch\*Tch\*Tch\*Tch) ont un effet significatif sur Xc avec un impact de (17.344%, 2.1704%, 10.525%,7.599%) successivement. Les interactions ( $\Phi \times Tch$ ), ( $\Phi \times \Phi \times Tch$ ), ( $\Phi \times Tch \times Tch$ ) n'ont pas un effet significatif sur Xc.

**Tableau III-4: Analyse de la variance (ANOVA) pour Xc(%)**

Source	ddl	Seq SS (SCE)	Adj SS	Adj MS	F	P	cont %	Remarque
L	1	13.4443	1.5023	1.50232	10.7554	0.00734	36.7094898	significatif
Tch	1	6.7148	4.5293	4.52933	32.4263	0.000139	18.3346758	significatif
L*Tch	1	0.7422	0.0938	0.09384	0.6718	0.429828	2.02656764	non significatif
L* L	1	6.3521	2.5691	2.56907	18.3924	0.00128	17.3443281	significatif
Tch <sup>2</sup>	1	0.7949	4.0673	4.06733	29.1187	0.000218	2.17046432	significatif
L <sup>2</sup> *Tch	1	0.0196	0.0196	0.01961	0.1404	0.714996	0.05351755	non significatif
L*Tch <sup>2</sup>	1	0.3811	0.3811	0.38106	2.7281	0.126826	1.04058869	non significatif
Tch <sup>3</sup>	1	3.8548	3.3106	3.31061	23.7013	0.000496	10.5254823	significatif
Tch <sup>4</sup>	1	2.7832	2.7832	2.78317	19.9252	0.000957	7.59949213	significatif
Error	11	1.5365	1.5365	0.13968			4.19539367	significatif
Total	20	36.6235					100	

### III-4-3. Facteurs influents

La Figure III-8 présente les effets principaux des facteurs considérés : la vitesse de refroidissement et le taux de charge sur le taux de cristallinité Xc qui ont une influence significative sur ce dernier.



**Figure III-8 : Graphe des effets principaux de  $\Phi$ , Tch sur le taux de cristallinité Xc**

**III-4-4. Analyse de régression : Xc en fonction de Φ; et Tch**

L'analyse de régression de Xc en fonction de Φ, Tch donne l'équation du modèle complet **III-7** avec un coefficient de corrélation ( $R^2 = 95,80\%$ ).

$$\begin{aligned} Xc = & 48.0164 + 0.447 \Phi + 0.914 Tch - 0.0223 \Phi \times \Phi + 0.008 \Phi \times Tch - 0.143 Tch \times Tch \\ & - 0.0001 \Phi \times \Phi \times Tch - 0.0002 \Phi \times Tch \times Tch + 0.007 Tch \times Tch \times Tch - 0.0001 \\ & Tch \times Tch \times Tch \times Tch \end{aligned} \quad \text{III-7}$$

En introduisant seulement les facteurs qui ont un effet significatif, le modèle réduit du taux de cristallinité Xc en fonction de Φ, et Tch donne l'équation **III-8** avec un coefficient de corrélation ( $R^2 = 92,68\%$ ).

$$\begin{aligned} Xc = & 47.86 + 0.482\Phi + 0.992Tch - 0.023 \Phi \times \Phi - 0.146 Tch \times Tch + 0.007 \\ & Tch \times Tch \times Tch - 0.0001 Tch \times Tch \times Tch \times Tch \end{aligned} \quad \text{III-8}$$

**III-4-5. Graphique des valeurs résiduelles pour l'ajustement du modèle pour taux de cristallinité X(c)**

La valeur du coefficient de détermination pour le modèle du taux de cristallinité x(c) est :  $R^2=95,80\%$ . Cette dernière est élevée suggérant une haute signification du modèle et un bon ajustement de ces paramètres aux données expérimentales.

Pour valider ce modèle, il est nécessaire d'étudier la distribution des résidus (différence entre les valeurs expérimentales du taux de cristallinité x(c) et celles obtenues à partir du modèle de prédiction). La distribution des résidus est déterminée par l'évaluation de l'équation **III-9**. Le test de la normalité (d'Anderson - Darl) de cette distribution doit suivre la loi normale *fig. III- 9-a*.

*Equation d'erreur*

$$R^2 = 1 - \frac{SSErreur}{SStotal} \quad \text{III-9}$$

Les tracés des valeurs résiduelles en fonction des valeurs ajustées sont illustrés dans la *fig. III-9-b*, l'analyse montre que la structure comparative de distribution des points au dessus et au dessous de l'axe des abscisses (valeurs ajustées) montre que l'erreur est indépendamment distribuée et la variance est constante.

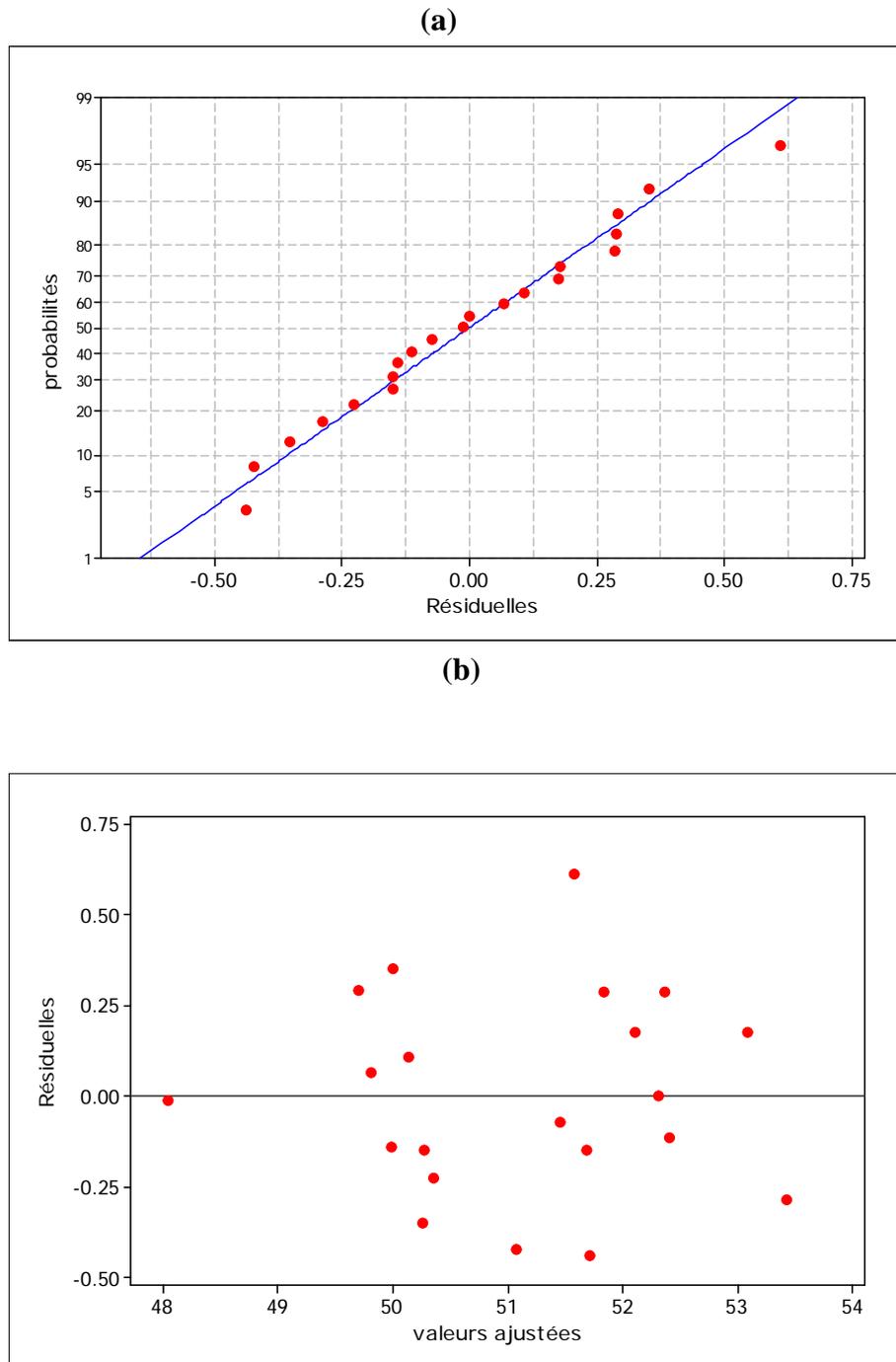


Figure III-9: Graphique des valeurs résiduelles pour l'ajustement du modèle pour le taux de cristallinité  $X(c)$  (a) test de normalité de la distribution des résidus (b) valeurs résiduelles en fonction des valeurs ajustées

La représentation en 3D et 2D de la surface de réponse et le contour est donnée par la Figure III-10. Elle montre l'effet de la variation de la vitesse de refroidissement et du taux de charge de talc sur la cristallisation. Elle illustre d'une manière générale l'effet significatif des deux paramètres. La diminution de la vitesse de refroidissement et l'augmentation de taux de charge jusqu'à 30% de talc entraînent une augmentation de la cristallinité.

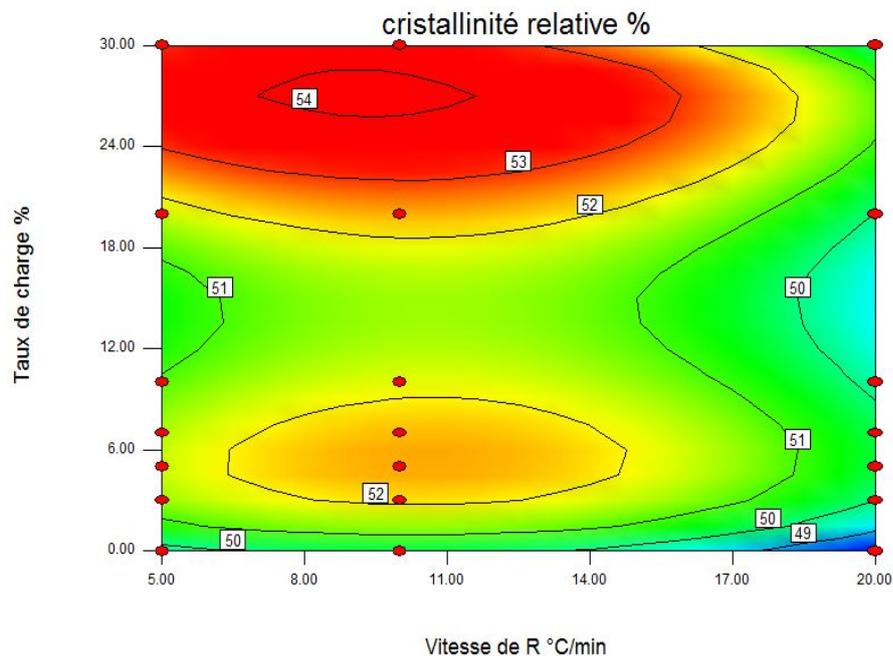
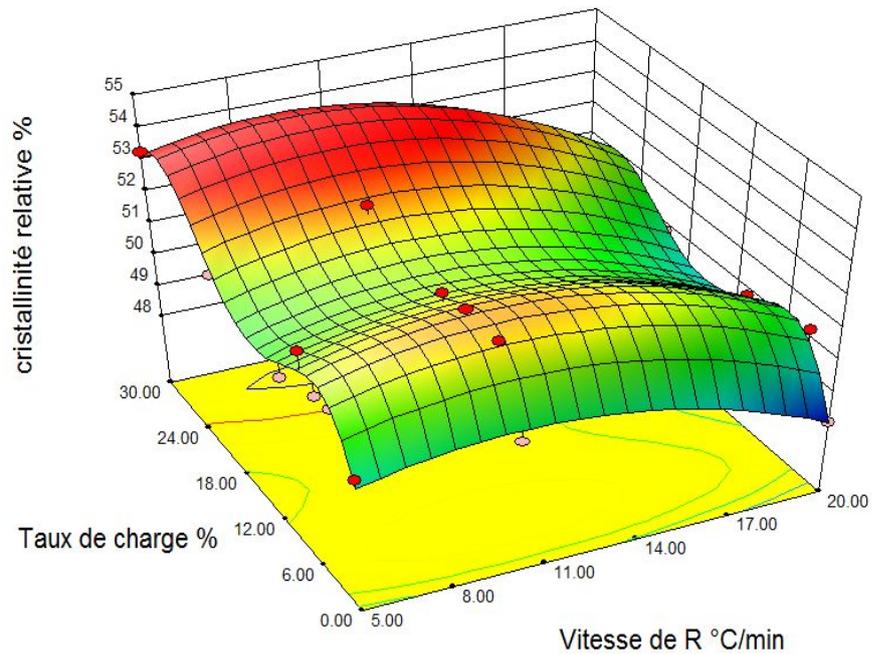


Figure III-10: Diagramme de surface 3D pour XC en fonction de  $\phi$ , Tch et le graphe de contour

### III-4-6 Comparaison entre les valeurs expérimentales et optimisées

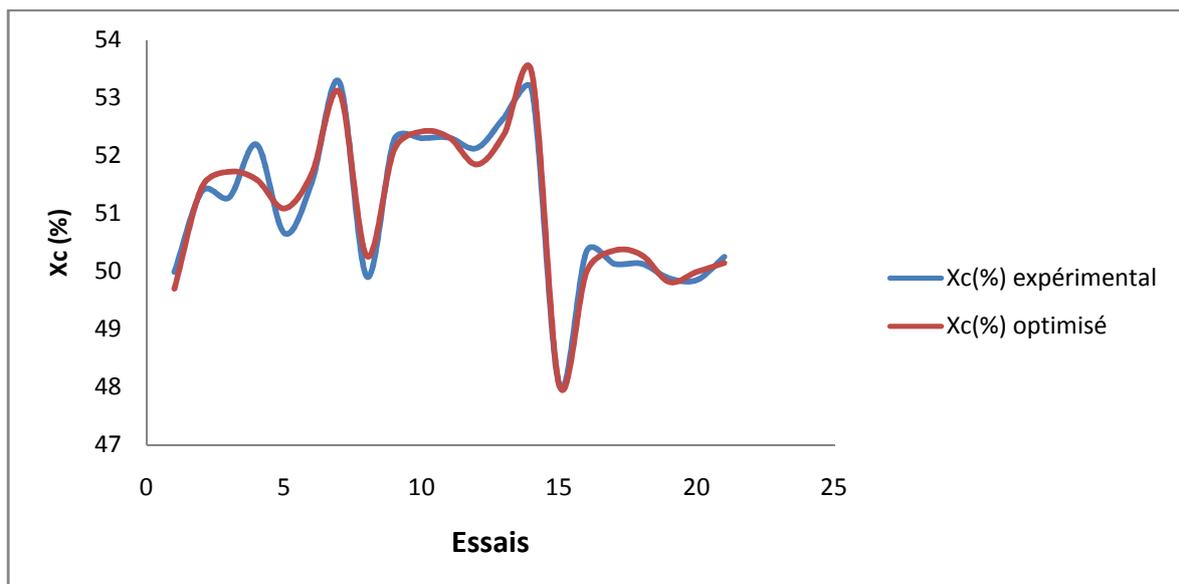
La comparaison entre les valeurs expérimentales du taux de cristallinité X(c) et celles estimées par le modèle obtenu par la méthodologie de surface de réponse (MSR) est illustrée par le tableau III-4 ainsi que la fig. III-11. L'analyse de cette comparaison montre que l'erreur minimale est de (0%), enregistrée à l'essai N°10, et que l'erreur maximale est de (1,17%),

enregistrée à l'essai N°4. Il est clair d'après cette comparaison que le modèle issu de la (MSR) donne un très bon résultat.

**Tableau III- 4 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et optimisées**

Essai	Xc(%) expérimental	Xc(%) optimisé	% erreur
1	49.99	49.7	0.58
2	51.38	51.45	0.14
3	51.28	51.72	0.86
4	52.19	51.58	1.17
5	50.66	51.08	0.83
6	51.54	51.69	0.29
7	53.27	53.09	0.34
8	49.91	50.26	0.7
9	52.28	52.1	0.34
10	52.30	52.41	0.21
11	52.31	52.31	0
12	52.13	51.84	0.56
13	52.66	52.37	0.55
14	53.14	53.43	0.55
15	48.03	48.04	0.02
16	50.35	50	0.7
17	50.13	50.36	0.46
18	50.13	50.28	0.3
19	49.88	49.81	0.14
20	49.85	49.99	0.28
21	50.25	50.14	0.22

La figure III-11 montre aussi que les valeurs expérimentales et les valeurs optimisées sont très proches. Donc on peut conclure que les modèles issus de la méthodologie de surface de réponse (MSR) donnent des résultats fiables.



**Figure III-11 : Courbe des valeurs expérimentales et optimisées du taux de cristallinité Xc**

### **III-5 Conclusion**

A travers cette étude, Nous avons mis en évidence l'influence de la vitesse de refroidissement et le taux de charge sur la cristallinité des différents composites à matrice polypropylène.

Ce travail nous a permis de comprendre et d'exprimer la relation entre les phénomènes de la cristallisation et les paramètres d'essais (vitesse de refroidissement, taux de charge).

Les principaux résultats tirés de cette modélisation peuvent se résumer comme suit :

- \* Le renforcement du polypropylène par des talcs permet d'améliorer les propriétés thermiques.
- \* La vitesse de refroidissement affecte considérablement le taux de cristallinité.
- \* La détermination des coefficients de corrélation et des constantes des modèles mathématiques déduits permet de définir le degré d'influence de chaque élément d'essai sur la cristallisation.
- \* Les coefficients de détermination  $R^2$  de modèle mathématiques sont élevés, ce qui prouve la bonne corrélation avec les résultats expérimentaux.
- \* L'analyse de la variance (ANOVA), montre que la vitesse de refroidissement est le facteur le plus dominant sur le taux de cristallinité  $x(c)$  et elle représente une contribution de 36.70 % suivie du taux de charge de 18,33%.

Cette étude nous a permis de trouver un modèle mathématique capable de proposer une meilleure optimisation de la cristallinité du PP renforcé par le talc.

## Chapitre IV

### Etude de la cinétique de la cristallisation anisotherme du PP

#### IV-1. Introduction

Le Polypropylène (PP) est l'un des plus communs thermoplastiques, qui est largement utilisé dans l'industrie, car il a de bonnes propriétés mécaniques, le traitement possible, et à bas prix, une forte résistance aux chocs, une haute rigidité ainsi qu'un faible coefficient de dilatation thermique. Ses utilisations dans la vie quotidienne sont nombreuses par exemple (dans le domaine de la construction, de l'automobile ou encore de l'aéronautique électronique et électriques), donc il attire l'attention de nombreux chercheurs [29].

Les propriétés physiques et mécaniques du polymère cristallin sont déterminées par la structure et la morphologie des cristaux, ce qui à son tour est influencée par le comportement de cristallisation du polymère. Ainsi, l'étude des isothermes et la cinétique de cristallisation anisothermes est très importante pour mieux comprendre les propriétés des produits polymères. De nombreux modèles, comme le modèle d'avrami, Jeziorny, Ozawa et le modèle Mo, ont été utilisés pour décrire la cinétique de cristallisation anisotherme du iPP chargé par le  $\mu$ \_talc et l'iPP Pur.

La cristallisation est un des phénomènes de transformation intervenant dans le matériau au cours de sa mise en forme dans les procédés industriels. Nous savons très bien qu'il existait une forte interaction entre la cristallisation et les autres phénomènes physiques (écoulement, transferts thermiques) [30].

Dans cet objectif et en partant d'une base de données expérimentale réalisée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) sur une série d'échantillons d'iPP pur et iPP renforcé par le talc. Ainsi, la cinétique de cristallisation anisotherme de ces différents matériaux a été réalisée en faisant intervenir les modèles d'Avrami, Jeziorny, Ozawa, et Mo.

#### IV-2. La Cristallisation Des Polymères

La cristallisation des polymères peut être subdivisée en plusieurs étapes: la germination pendant laquelle les germes de cristallisation sont formés, la croissance au cours de laquelle les cristaux se développent et éventuellement, une étape de cristallisation, dite secondaire, dans laquelle les entités cristallines déjà formées, se perfectionnent et où il peut même y avoir une cristallisation par épitaxie sur les entités cristallines déjà formées[31].

##### IV-2-1. La germination.

La formation d'un germe primaire dans le fondu métastable des polymères peut être obtenue par plusieurs mécanismes [32]. Néanmoins dans la pratique de la physique des polymères on rencontre principalement la germination hétérogène c'est-à-dire le cas où le germe croît à partir de la surface d'un corps étranger. En effet, cela permet de réduire l'énergie libre de la surface du germe, et donc sa taille critique. Les germes sont alors formés par l'accolement de segments de chaînes sur le substrat.

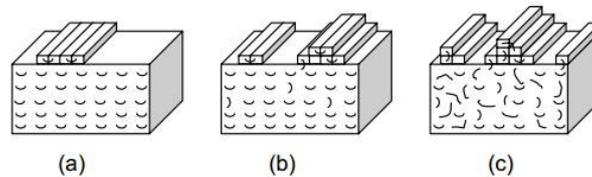
#### IV-2-2. La croissance : Théorie de Lauritzen-Hoffman

La théorie de Lauritzen-Hoffman [33] décrit la croissance des cristaux à l'échelle microscopique. Celle-ci s'établit par les dépôts successifs de segments de chaînes sur le front de la croissance cristalline. Ce phénomène est régi par la vitesse,  $i$ , de dépôt des germes secondaires sur le front de croissance et par la vitesse,  $g$ , de complétion de la couche. En fonction de ces paramètres, il se dégage trois régimes de croissance :

- **Régime I** : La vitesse de complétion est beaucoup plus grande que la vitesse de dépôt des germes ( $g \gg i$ ). Le dépôt des germes tertiaires est prédominant et la croissance se réalise de façon ordonnée, en complétant une couche du front de cristallisation. Dans ce cas (figure IV-1-a), la vitesse de croissance des lamelles est proportionnelle à la vitesse de dépôt ; ce régime est présent aux températures élevées (faible surfusion).

- **Régime II** : La vitesse de complétion est alors comparable à la vitesse de dépôt des germes. Dans ce cas, il n'y a pas un type de germination prédominant ; ce régime est typique des températures de surfusion intermédiaires (figure IV-1-b).

- **Régime III** : A des faibles températures de cristallisation, la surfusion est très élevée. Par conséquent, la vitesse de dépôt est également très élevée ( $i \gg g$ ). La croissance se réalise par le dépôt de germes secondaires sur le front de croissance. La vitesse de croissance est à nouveau imposée par la vitesse de dépôt (figure IV-1-c).



**Figure IV-1:** Régimes de croissance des lamelles cristallines: (a) Régime I, (b) Régime II, (c) Régime III. [34]

#### IV-2-3. Modèles de la cinétique globale de cristallisation

Les modèles globaux de la cinétique de cristallisation se basent sur le calcul de l'espérance mathématique pour qu'un point de l'échantillon soit atteint par une entité cristalline à un instant donnée dans le cas d'une cristallisation isotherme ( $E(t)$ ), ou à une température donnée dans le cas d'une cristallisation anisotherme ( $E(T)$ ).

Dans ces modèles les hypothèses suivantes sont faites:

- Les germes sont répartis de façon uniforme dans le volume du matériau,
- Le volume du matériau est constant pendant la cristallisation,
- Les germes ne peuvent disparaître que par activation, ou par l'absorption par une entité cristalline,
- La géométrie des entités ne peut pas être autre que celle de bâtonnets, de disques ou de sphères.

Avec ces théories, il est possible de calculer le taux de transformation, c'est-à-dire la fraction volumique du matériau transformé, à un instant donné  $\alpha(t)$  ou à une température donnée  $\alpha(T)$ :

$$\alpha(t) = \frac{V_{\text{Transformé}}(t)}{V_{\text{échantillon}}} = 1 - \exp(-E(t)) \quad \text{IV-1}$$

$$\alpha(T) = \frac{V_{\text{Transformé}}(T)}{V_{\text{échantillon}}} = 1 - \exp(-E(T)) \quad \text{IV-2}$$

Où  $V_{\text{Transformé}}$  est le volume transformé à un temp sou à une température données, et  $V_{\text{échantillon}}$  est le volume de l'échantillon.

#### a- Cristallisation isotherme

Dans le cas d'une cristallisation isotherme, la théorie d'Avrami-Evans [35] permet de calculer  $E(t)$ . En plus des hypothèses déjà décrites, cette théorie fait l'hypothèse que la fréquence d'activation des germes  $q$ , et les vitesses de croissance des entités semi-cristallines  $G$  est constante pendant toute la cristallisation. Cette théorie permet de modéliser la cristallisation par l'expression suivante :

$$X_c = 1 - \exp(-kt^n) \quad \text{IV-3}$$

Où  $X_c$  est le taux de cristallinité,  $t$ -le temps et  $k$ -une constante qui dépend de la géométrie de croissance, de la vitesse de croissance et du nombre de germes par unité de volume. La valeur de l'exposant d'Avrami,  $n$ , décrit la dimensionnalité de croissance cristalline. Dans le cas des polymères, caractérisés par une germination hétérogène, la croissance est dite à trois dimensions si ( $3 \leq n \leq 4$ ), à deux dimensions si ( $2 \leq n \leq 3$ ) et à une dimension si ( $1 \leq n \leq 2$ ). Cependant, ce modèle ne permet pas de donner des informations spécifiques sur les mécanismes ou les régimes de la cristallisation des polymères tels que décrits par la théorie de Lauritzen-Hoffman.

#### b- Cristallisation anisotherme

Vitesse de refroidissement constante Ozawa [36] a proposé une théorie pour calculer  $E(T)$  dans le cas d'une cristallisation à vitesse de refroidissement constante. Dans cette théorie, on fait l'hypothèse que le rapport entre la vitesse de croissance  $G$  et la fréquence d'activation des germes est constante tout le long de la cristallisation. Cette théorie permet d'arriver à l'expression générale suivante :

$$\alpha(T) = 1 - \exp\left(\frac{K_{\text{Ozawa}}(T)}{\dot{T}}\right) \quad \text{IV-4}$$

Où  $K_{\text{Ozawa}}$  est la constante d'Ozawa,  $\dot{T}$  est la vitesse de refroidissement et  $n$  est l'exposant d'Avrami. Ces coefficients dépendent aussi de la géométrie de la croissance de la cristallisation et du type de germination.

### IV-3. Procédure expérimentale

Nous tenons à rappeler ici que la cristallisation anisotherme des polypropylènes a été étudiée au moyen d'une DSC7 de Perkin-Elmer sur des échantillons de masse moyenne de 10 mg et pour une vitesse de balayage de 5 °C/min, 10 °C/min et 20 °C/min de 25°C à 200°C.

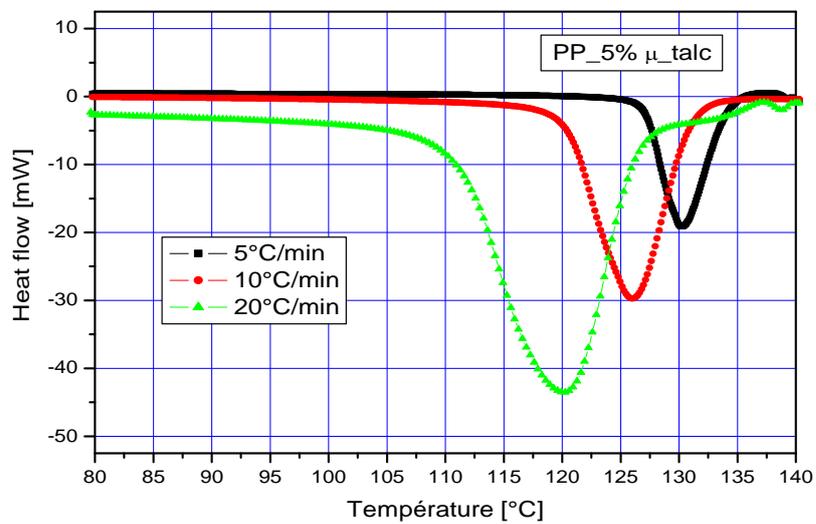
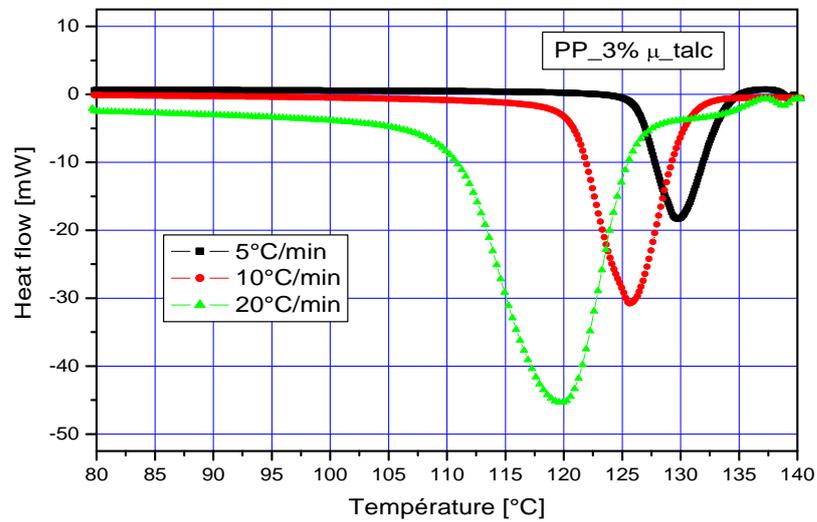
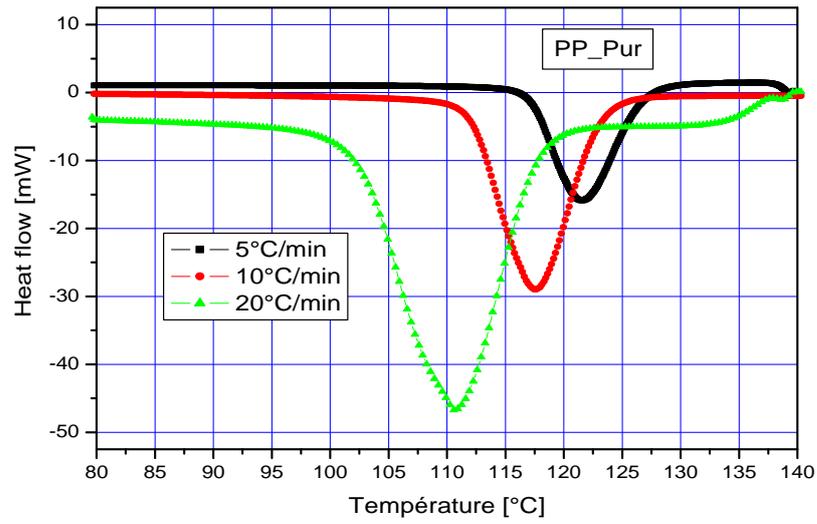
### IV-4. Résultats et discussion

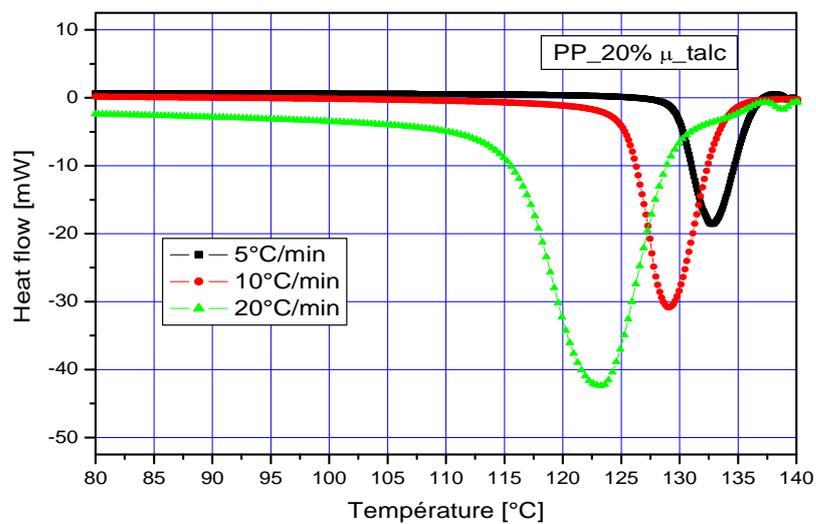
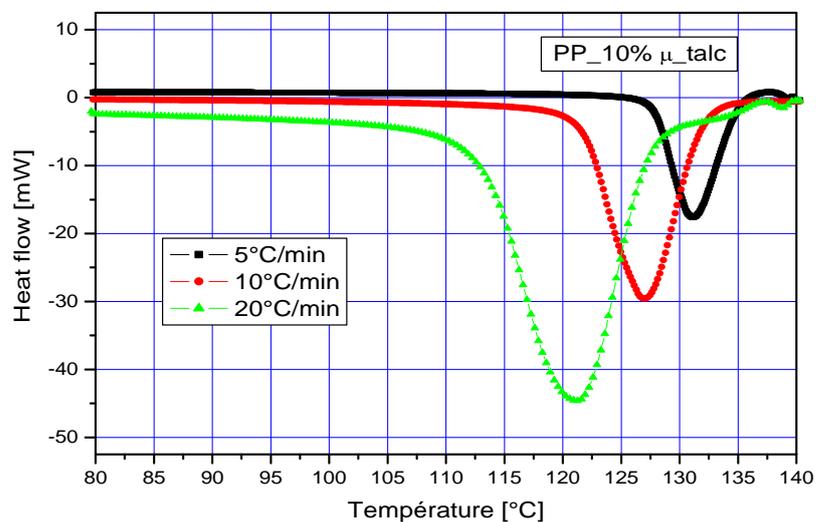
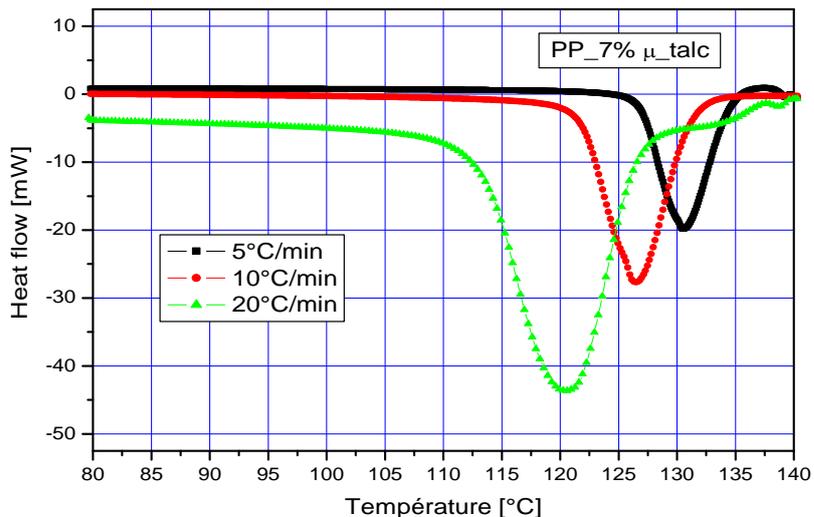
Les thermogrammes de cristallisation pour l'ensemble des composites (3%  $\mu$ -talc jusqu'à 30%  $\mu$ -talc) et pour le iPP pur réalisés à différentes vitesses de balayage (refroidissement) sont présentés sur la figure IV-2. Comme on s'y attendait, l'augmentation de la vitesse de refroidissement a provoqué le décalage de la température de cristallisation ( $T_c$ ) vers des basses valeurs et cela en raison d'une plus grande surfusion à vitesses de refroidissement plus élevées voir tableau IV-1. Ainsi, il est clair que la variation de la vitesse de refroidissement a fait augmenter le pic de cristallisation ( $T_c$ ) tout en réduisant la largeur du flux exothermique. Ces résultats impliquent que le processus de cristallisation pour les composites se passe plus vite que pour le iPP pur.

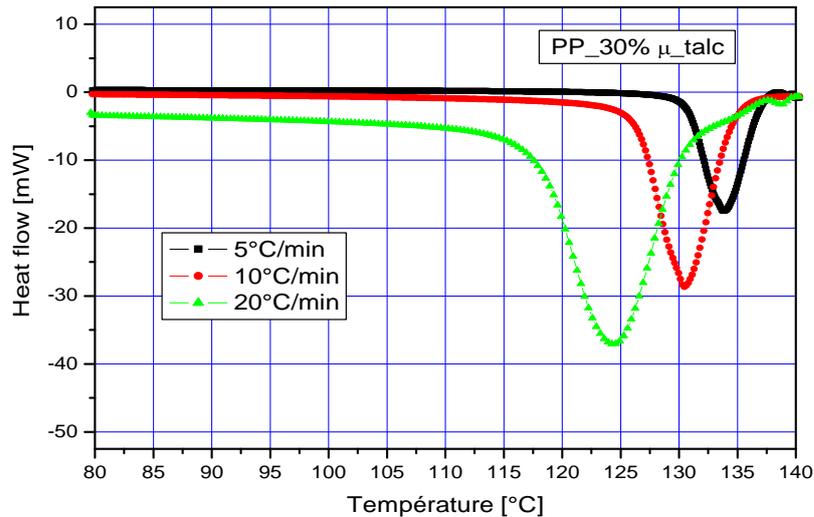
La cristallinité relative (taux de transformation) ( $X_t$ ) en fonction de la température de cristallisation ( $T$ ) et du temps ( $t$ ) peut être calculé, sur la base des exothermes de cristallisation d'échantillons, de la manière suivante :

$$X(T) = \frac{\int_{T_0}^T (dH_c / dT) dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} (dH_c / dT) dT} \quad \text{IV-5}$$

Où  $T_0$  et  $T_\infty$  représentent le début (onset) et la fin des températures de cristallisation (offset), respectivement ;







**Figure IV-2 :** Ensemble de thermogrammes de cristallisation anisotherme en fonction de la vitesse de refroidissement pour les différents composites

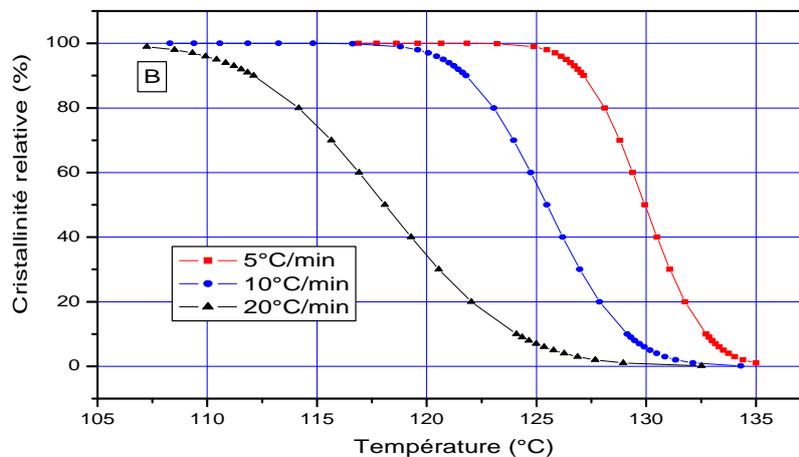
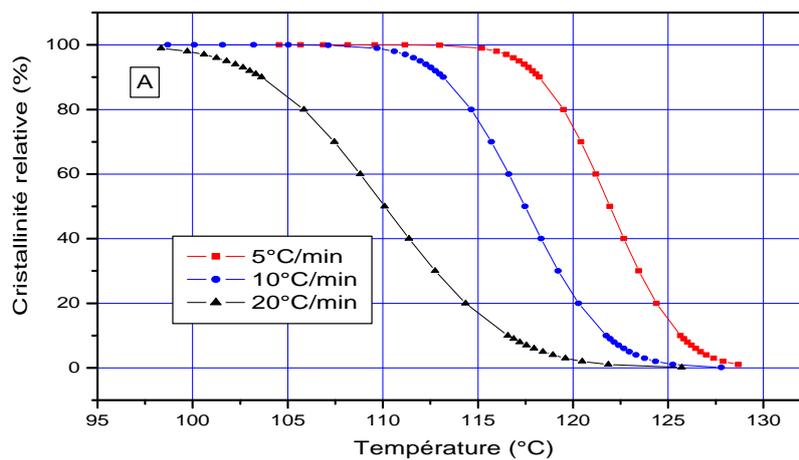
Dans le tableau IV-1, sont récapitulés les résultats expérimentaux relatifs à la vitesse de refroidissement  $\Phi$  et le taux de charge Tch, ( $T_c$ ) la température de cristallisation, ( $t_{1/2}$ ) la mi-temps de cristallisation, et ( $X_c$ ) taux de cristallinité du polypropylène isotactique et de ses composites (iPP\_Pur et iPP\_μtalc

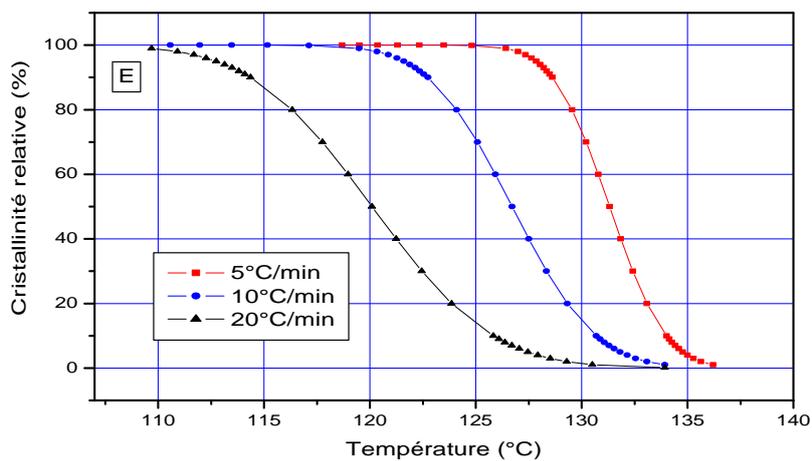
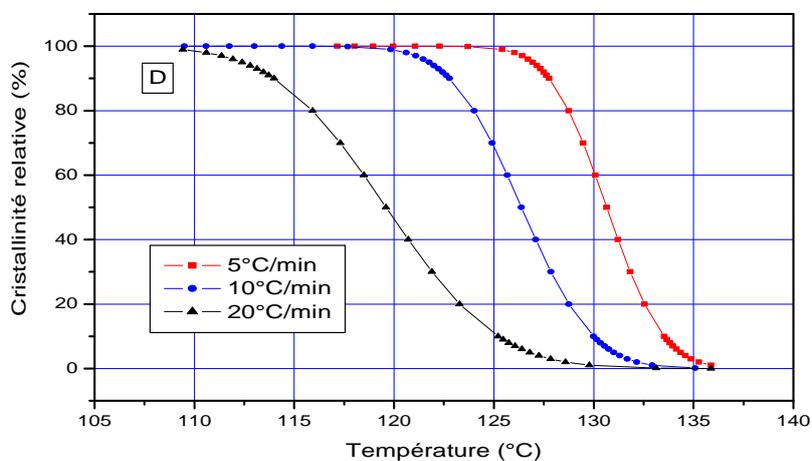
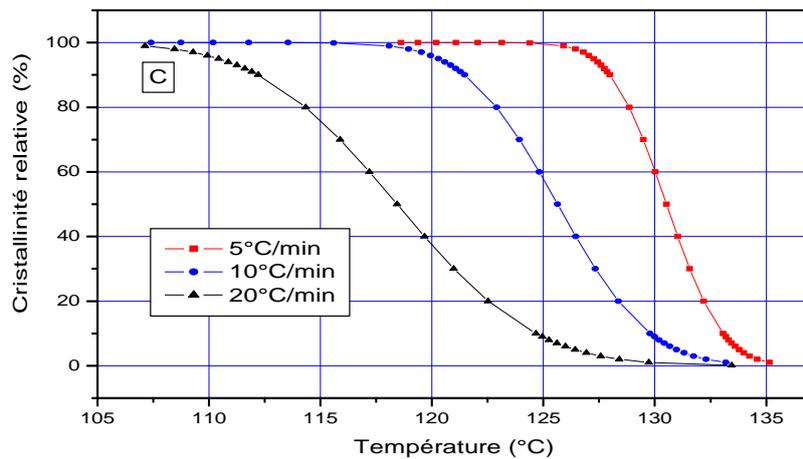
**Tableau IV-1:** Résultats expérimentaux suite aux essais de DSC.

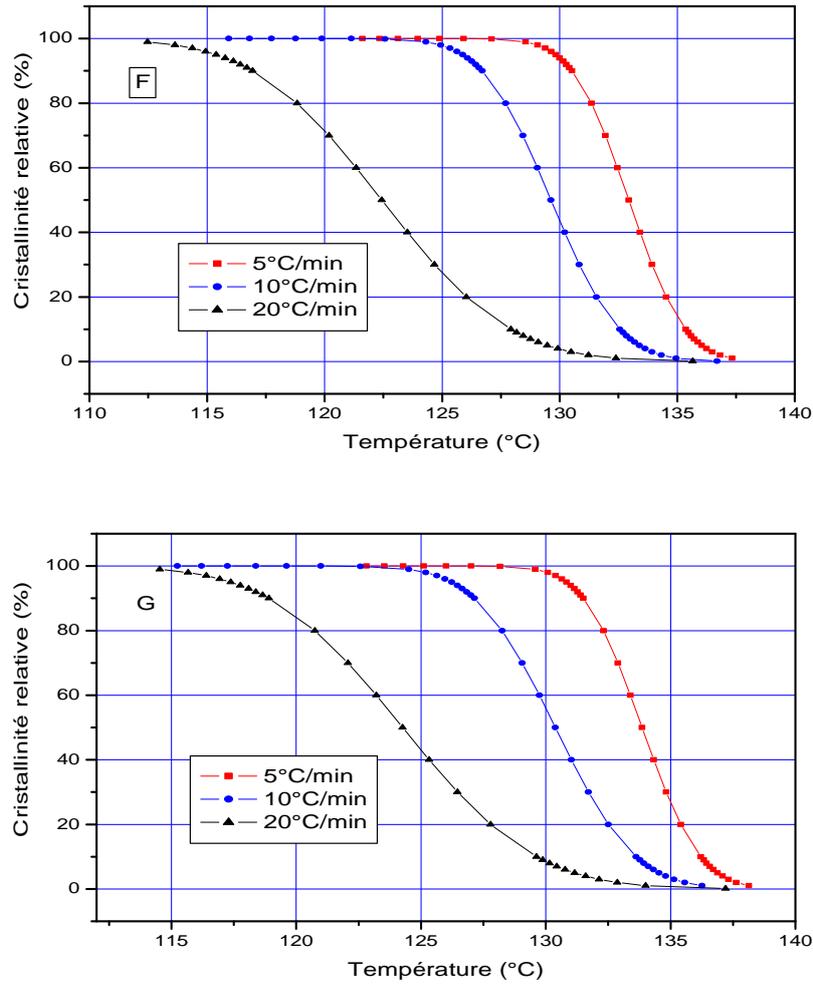
Polymère	$\Phi$ (°C/min)	$T$ (°C)	$t_{1/2}$ (min)	$X_c$ %
PP Pur	5	121.15	2.8666	49.99
	10	117.3	1.606	49.91
	20	110.6	0.7196	48.03
3% micro-talc	5	129.57	2.159	51.38
	10	125.47	1.45	52.28
	20	119.27	0.6818	50.35
5% micro-talc	5	129.98	1.9712	51.28
	10	125.8	1.5181	52.30
	20	119.6	0.7106	50.13
7% micro-talc	5	130.32	2.2313	52.19
	10	126.13	1.4266	52.31
	20	120.27	0.695	50.13
10% micro-talc	5	130.73	2.0752	50.66
	10	126.8	1.3619	52.13
	20	120.6	0.6485	49.88
20% micro-talc	5	132.48	1.8683	51.54
	10	128.8	1.155	52.66
	20	122.93	0.6246	49.85
30% micro-talc	5	133.57	1.8233	53.27
	10	130.3	1.2563	53.14
	20	124.27	0.6162	50.25

Les taux de transformations (appelée également Cristallinité relative) suivent souvent, au cours du temps des courbes de forme sigmoïdales (en "S"). Leurs vitesses d'évolution sont petites au début de la transformation passent par un maximum dans une période intermédiaire pour revenir ensuite vers des valeurs faibles. La faible valeur des vitesses du début de la transformation peut être attribuée au temps nécessaire pour qu'un nombre significatif de germes apparaissent avant que la croissance ne commence réellement. L'étape intermédiaire est stationnaire et rapide lorsque la croissance aux dépens de la phase mère se développe par rapport à la germination. Lorsque la transformation s'approche de l'état final, la quantité de matière non transformée est faible et la production de nouveaux germes ralentit, les particules existantes commencent à se toucher et forment une frontière où la croissance s'arrête.

L'utilisation de la CDF empirique dans MINITAB ; nous a permis de trouver les différentes sigmoïdes relatives aux différentes courbes de cristallisation. Ainsi, on retrouve sur la figure IV.3 les différents taux de transformation X(T) en fonction de la température pour l'iPP pur et l'iPP chargé à différents taux de talc (3%  $\mu$ -talc jusqu'à 30%  $\mu$ -talc).







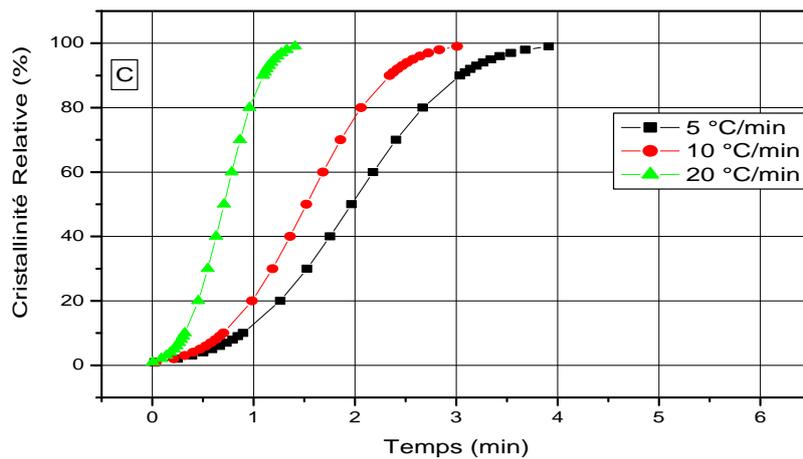
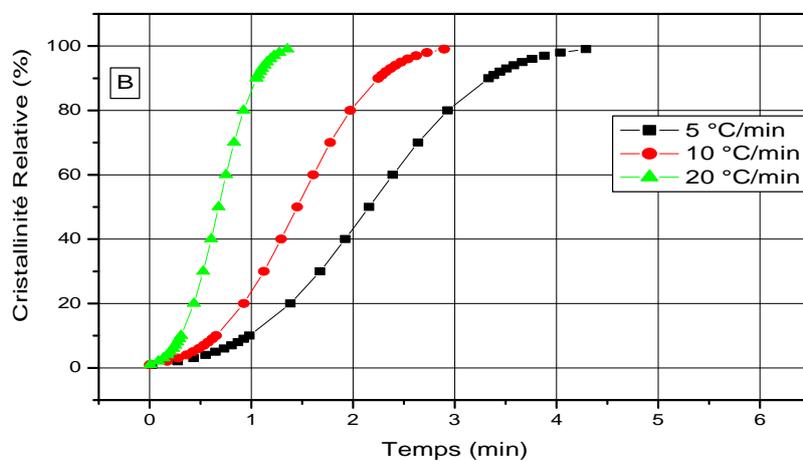
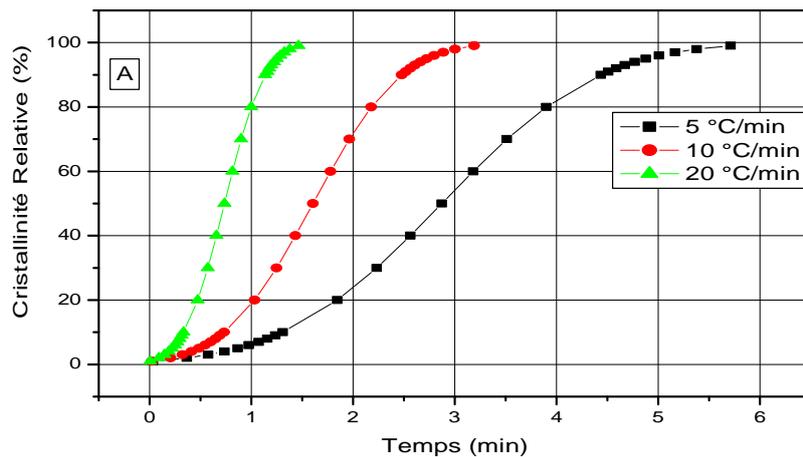
**Figure IV-3 :** Taux de transformation  $X(T)$  en fonction de la température observée pour différentes vitesses de refroidissement : (a) iPP pur, (b) iPP\_3%  $\mu$ -talc, (c) iPP\_5%  $\mu$ -talc, (d) iPP\_7%  $\mu$ -talc, (e) iPP\_10%  $\mu$ -talc, (f) iPP\_20%  $\mu$ -talc, (G) iPP\_30%  $\mu$ -talc .

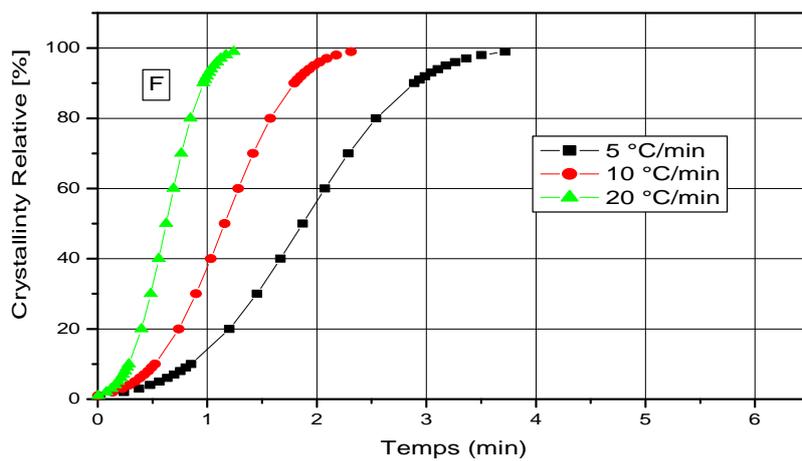
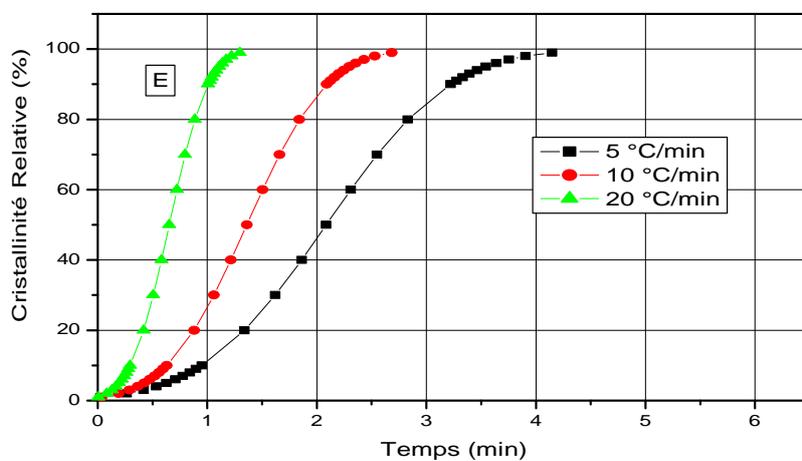
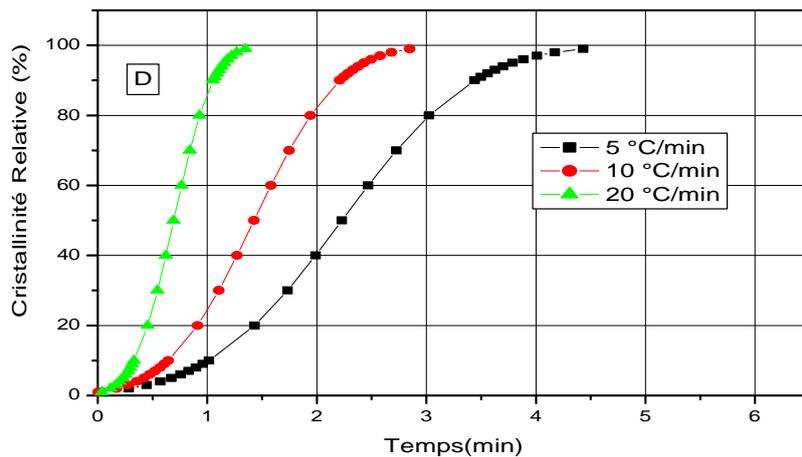
La représentation des taux de transformation en fonction du temps passe obligatoirement par la relation entre le temps (t) et la température (T).

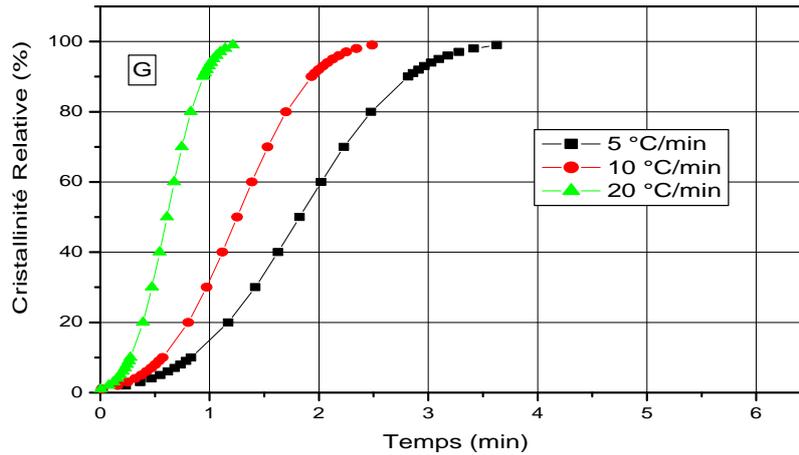
$$t = (T_0 - T) / \Phi \tag{IV-6}$$

Où t est le temps de cristallisation et  $\Phi$  est la vitesse de refroidissement. Les représentations graphiques de X(t) en fonction de t, pour l'ensemble des échantillons à différentes vitesses de refroidissement sont illustrées sur la figure IV-4 . On voit que toutes les courbes montrent une forme sigmoïde similaire et la partie supérieure de toutes les courbes se trouve au même niveau à pied en raison de l'impact des sphérolites.

Avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement, les formes sigmoïdales sont décalées vers des températures basses pour finir la cristallisation à des temps courts.



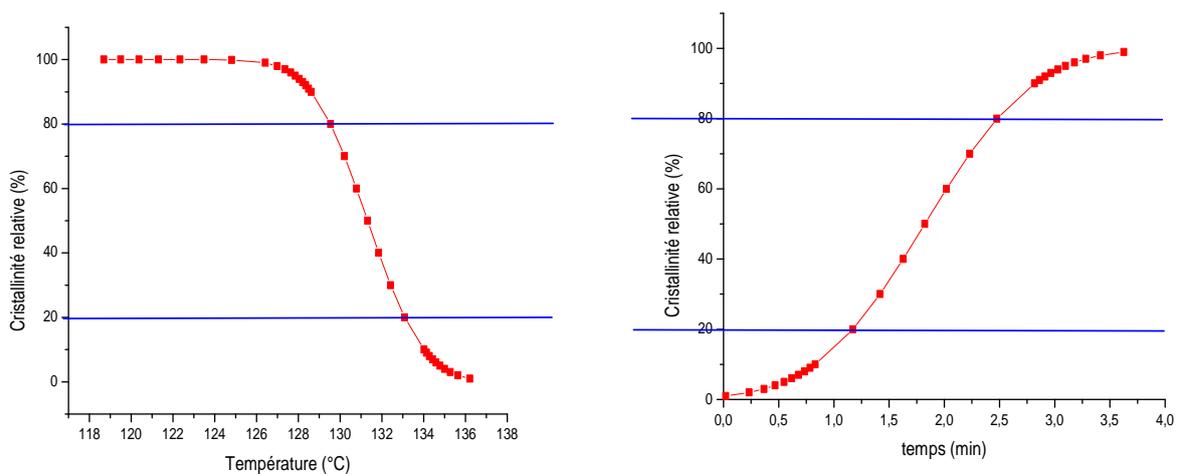




**Figure IV-4 :** Taux de transformation  $X(t)$  en fonction du temps observé pour différentes vitesses de refroidissement : (a) iPP pur, (b) iPP \_3%  $\mu$ -talc, (c) iPP \_5%  $\mu$ -talc, (d) iPP \_7%  $\mu$ -talc, (e) iPP \_10%  $\mu$ -talc, (f) iPP \_20%  $\mu$ -talc, (G) iPP \_30%  $\mu$ -talc .

D'après la figure IV-4, la mi-temps de cristallisation,  $t_{1/2}$ , qui peut être obtenus lorsque le  $X(t)$  est égale à 50%, et les paramètres sont calculés et récapitulé dans le tableau IV-1. Les valeurs de  $t_{1/2}$  de tous les échantillons diminuent avec l'augmentation des vitesses de refroidissement, indiquant un taux de cristallisation progressivement plus rapide que l'augmentation de la vitesse de refroidissement. On voit ainsi que la vitesse de cristallisation est plus élevée pour l'ensemble des composites par rapport à celle du iPP pur et on pourrait donc conclure que les charge  $\mu$ -talc agissent comme un agent de nucléation et d'accélération du processus de cristallisation globale de la phase iPP [37].

A partir des tracés en figure IV-5, nous pouvons dégager trois domaines distincts de l'évolution du taux de cristallinité en fonction de la température et du temps.



**Figure IV-5 :** Domaine de variation de la cristallinité relative (taux de transformation).

- 1- Domaine I (taux de transformation compris entre 0 et 20 %) : Ce domaine est très représentatif de la phase de germination et de début de croissance des entités cristallines formées. Le régime de cristallisation est limité par la vitesse de germination et de l'activité de ces germes.
- 2- Domaine II (taux de transformation compris entre 20 et 80 %) : Ce domaine est représentatif de la phase de croissance des entités cristallines formées dans le domaine I et éventuellement, de la poursuite de la germination dans le cas d'une nucléation homogène ou sporadique. Toutes les courbes de cristallisation ont presque même allure et ne se différencient que par le décalage en température, provoqué par la vitesse de refroidissement.
- 3- Domaine III (taux de transformation compris entre 80 et 100 %) : Le domaine III est représentatif de la fin de la cristallisation du polymère. Les courbes obtenues avec ou sans comptabilisant sont seulement décalées en température (décalage induit par la vitesse de refroidissement).

En effet, plus le nombre de germes en croissance est important, plus la fin de la cristallisation est ralentie, car la probabilité d'avoir une gêne mutuelle de croissance augmente avec le nombre de structures cristallines présentes [31].

#### IV-5. La cinétique de cristallisation anisotherme

Beaucoup de modèles cinétiques tels que, Avrami, Ozawa et la méthode de Mo peuvent être utilisés pour décrire le comportement de cristallisation anisotherme des polymères semi-cristallins.

##### IV-5-1. Etude de la cristallisation par application de la théorie Avrami

La théorie d'Avrami est généralement utilisée pour analyser la cinétique de cristallisations isothermes qui peuvent être écrits comme suite [38]:

$$1 - X(t) = \exp(-Zt^n) \quad \text{IV-7}$$

La forme logarithmique d'EqIV.7est Eq. IV.8

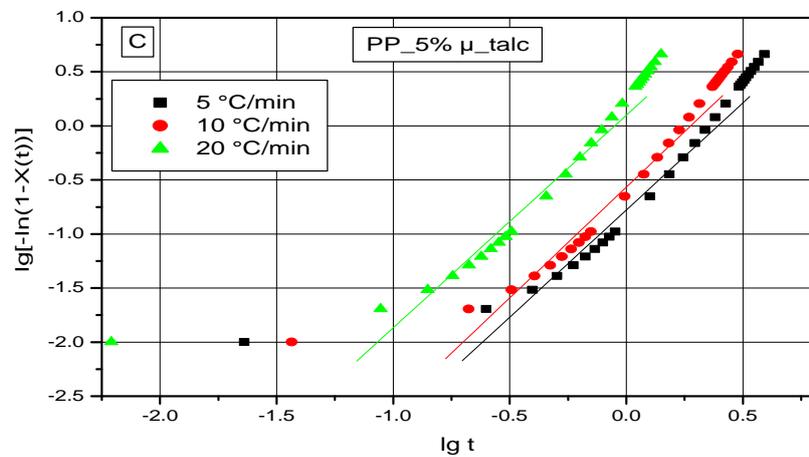
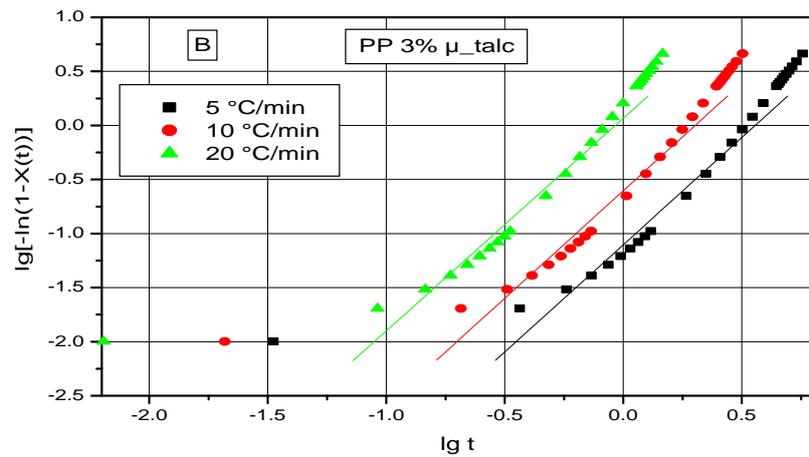
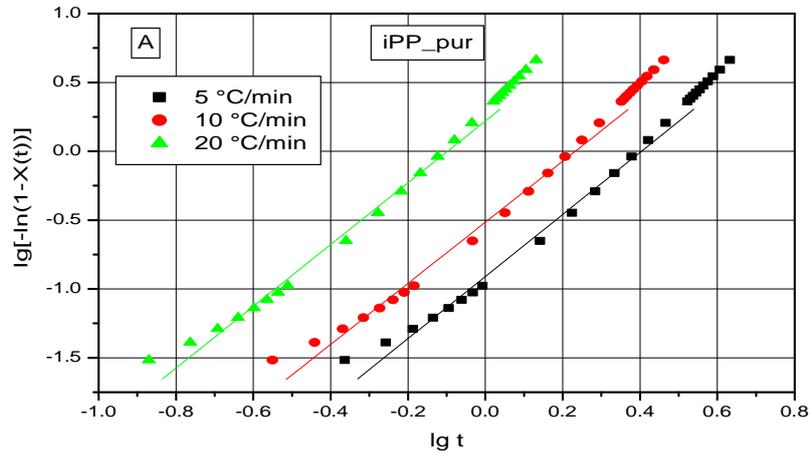
$$\lg[-\ln(1 - X(t))] = \lg Z + n \lg t \quad \text{IV-8}$$

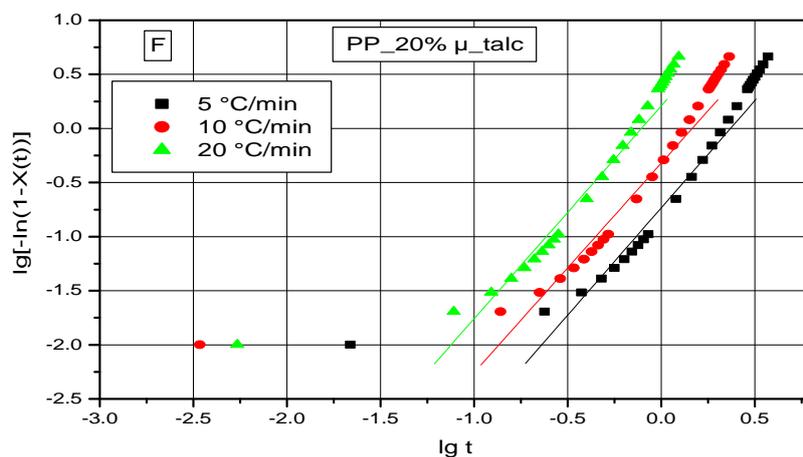
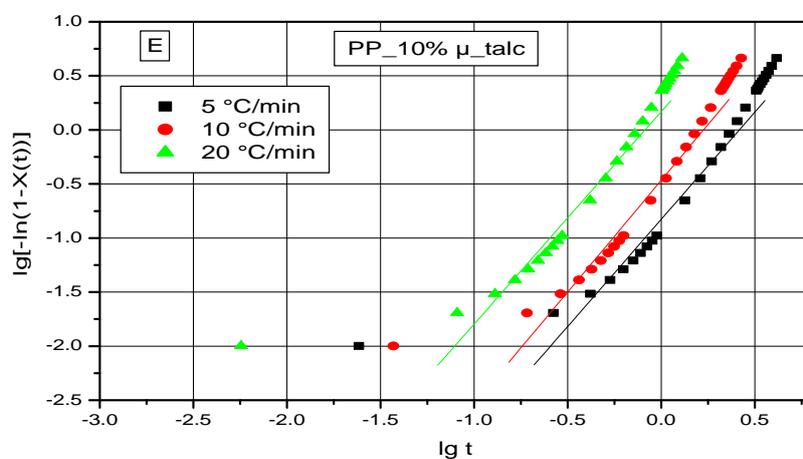
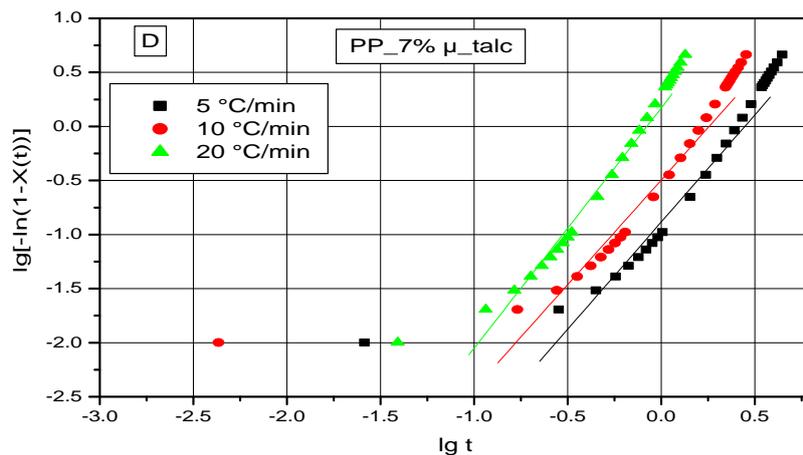
Où  $n$  est l'exposant d'Avrami,  $Z$  est la constante de la vitesse de cristallisation,  $\lg Z$  et  $n$  sont respectivement interception et la pente de la courbe de  $\lg [-\ln(1 - X(t))]$  en fonction  $\lg t$ .

Pour appliquer ce modèle sur le processus de cristallisation anisotherme, Jeziorny a modifié  $Z$  avec la vitesse de refroidissement  $\Phi$ :  $\lg Z_c = \lg Z / \Phi$  [39].

La figure IV-6 montre l'évolution de  $\lg [-\ln(1 - X(t))]$  en fonction  $\lg t$  pour la cristallisation d'iPP pur et des différents composites à différentes vitesse de refroidissement.

Les constantes cinétiques calculées par la méthode Jeziorny se trouvent sur le Tableau IV-2. Pour tous les échantillons,  $Z_c$  augmente avec la vitesse de refroidissement, indiquant que l'évolution du taux de transformation et avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement. La valeur de  $n$  diminue évidemment, avec l'ajout de  $\mu\_talc$ . Cela confirme que la présence de  $\mu\_talc$  change le mécanisme de nucléation de la matrice iPP [40].





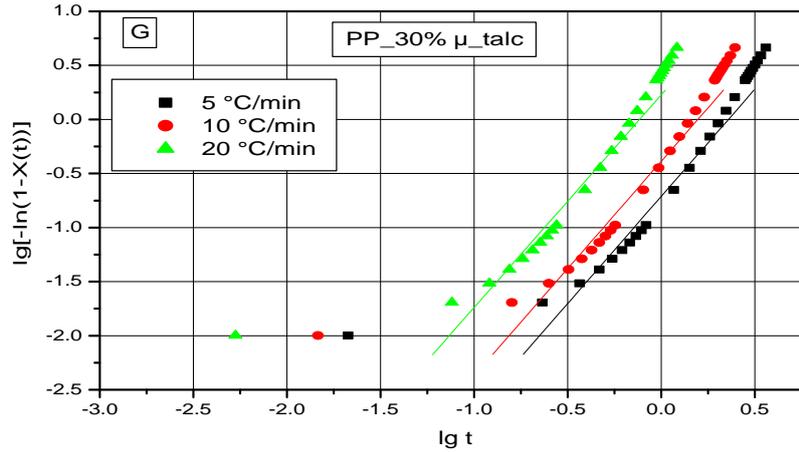


Figure IV-6 : Variation de  $\lg[-\ln(1-X(t))]$  en fonction de  $\lg(t)$  du iPP Pur et chargé par le  $\mu\_talc$ .

Tableau IV-2 :  $Z_c$ ,  $n$  et  $r^2$  obtenus à partir la figure IV-6

Polymère	Vr °C/min	Zc	n	n moyenne	r <sup>2</sup>
PP Pur	5	0.657	2.253	2.23715	0.996
	10	0.888	2.217		0.995
	20	1.025	2.241		0.996
3% micro-talc	5	0.601	1.982	1.97	0.984
	10	0.870	1.989		0.984
	20	1.007	1.966		0.983
5% micro-talc	5	0.699	1.982	1.99	0.984
	10	0.877	2.049		0.986
	20	1.011	1.966		0.983
7% micro-talc	5	0.665	1.982	2.04	0.984
	10	0.891	1.935		0.982
	20	1.019	2.222		0.990
10% micro-talc	5	0.682	1.982	2	0.984
	10	0.898	2.066		0.986
	20	1.019	1.966		0.983
20% micro-talc	5	0.712	1.982	1.96	0.984
	10	0.928	1.93		0.982
	20	1.024	1.966		0.983
30% micro-talc	5	0.720	1.982	1.97	0.984
	10	0.914	1.982		0.984
	20	1.026	1.966		0.983

IV -5-2. Etude de la cristallisation par application de la théorie d’Ozawa

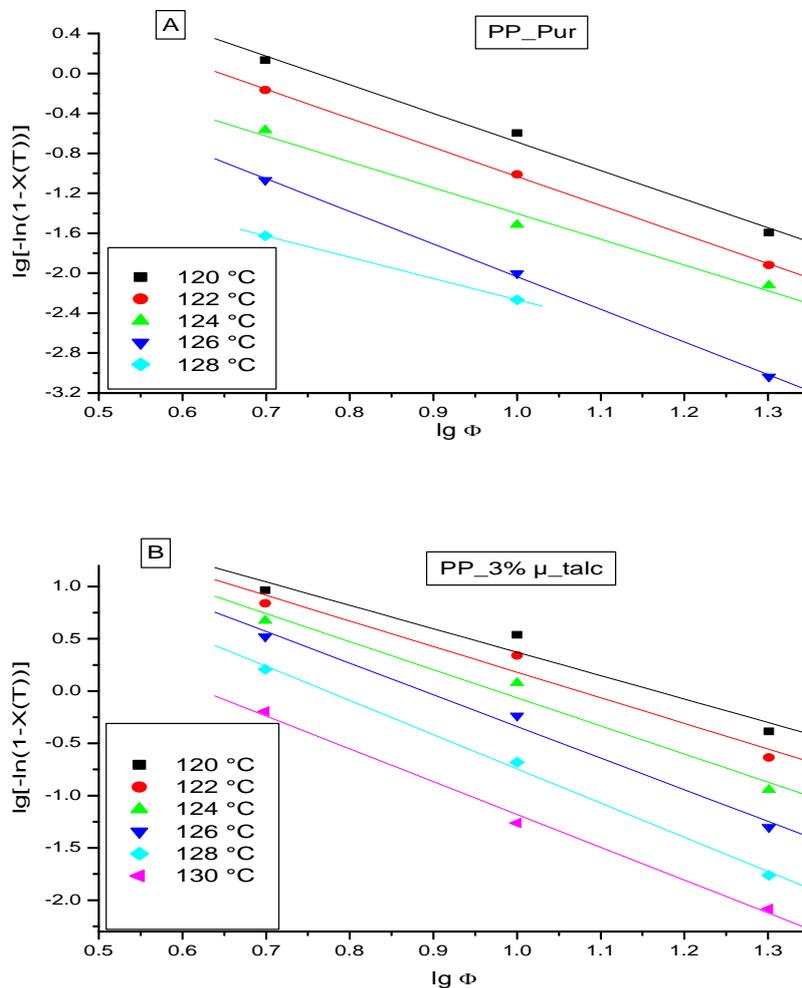
Les résultats issus de la cristallisation anisotherme des polypropylènes étudiés ont été confrontés à la théorie d’Ozawa, qui permet de quantifier au moyen d’un facteur m (le coefficient d’Avrami) le type de nucléation (homogène ou hétérogène) et la géométrie de croissance. Cette théorie est une extension de celle d’Avrami dans le cas de cristallisations isotherme. La caractérisation du type de germination par la méthode d’Ozawa tient compte de l’équation IV-9.

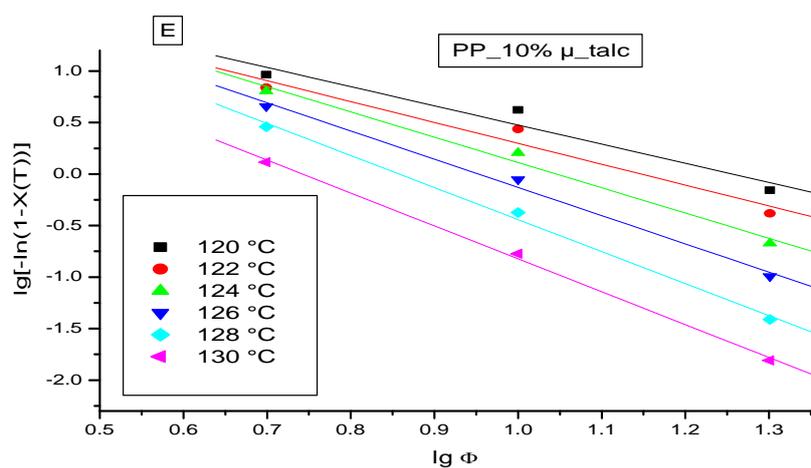
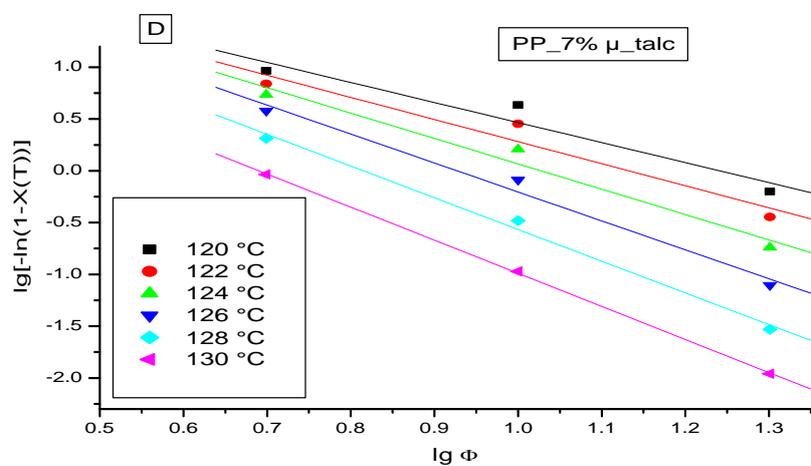
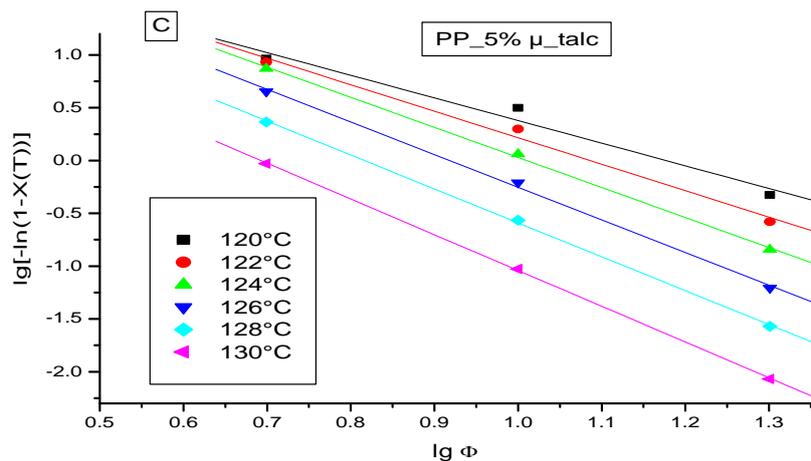
$$\log[-\ln(1 - X(T))] = \log K(T) - m \log(\Phi)$$

IV-9

X(T) est le taux de transformation, dépendant de la température T et de la vitesse de refroidissement  $\Phi$ , K(t) est la fonction de refroidissement et m, le coefficient d'Avrami.

Dans l'équation IV-9, le terme  $\lg [-\ln (1-X(T))]$  dépend linéairement de l'entité  $\lg \Phi$  à une température de cristallisation donnée. Pour obtenir les tracés issus de la théorie d'Ozawa, il conviendra de prendre en compte un domaine de validité en température, pour chaque pic de cristallisation. Les pentes des droites obtenues nous donnent le coefficient d'Avrami m, ce dernier doit être indépendant de la température figure IV-7[4].





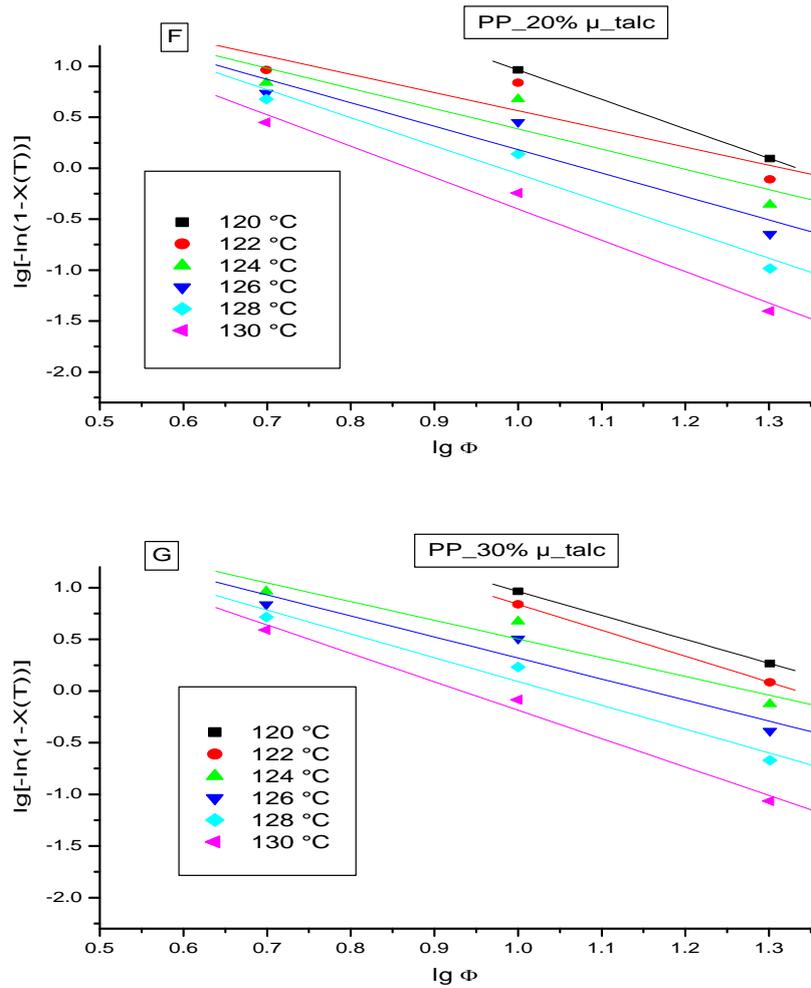


Figure IV-7 :  $[-\ln (1-X(T))]$  en fonction de  $\lg \Phi$  a différente température

Pour montrer la validé de la théorie d’Ozawa, les résultats expérimentaux obtenus pour le polypropylène étudiés sont récapitulés dans le tableau I-3.

Tableau IV.3 :  $\text{Log } k(T)$ ,  $m$  et  $r2$  obtenu à partir la figure IV-7.

PP Pur							$m_{\text{moy}}$
T(°C)	120	122	124	126	128	130	
m	-2.77	-2.86	-2.57	-3.26	-2.12	-	
Log k(T)	2.12	1.82	1.17	1.22	-0.13	-	
r2	-0.997	-0.999	-0.992	-0.999	-1	-	
PP 3% micro-talc							2.16
T(°C)	120	122	124	126	128	130	
m	-2.14	-2.27	-1.15	-2.14	-2.27	-3	
Log k(T)	2.50	2.42	1.71	2.51	2.42	2.638	
r2	-0.966	-0.966	-1	-0.965	-0.966	-0.997	
PP 5% micro-talc							2.79
T(°C)	120	122	124	126	128	130	
m	2.05	-2.37	-2.58	2.97	-3.36	3.38	
Log k(T)	2.41	2.57	2.57	2.71	2.73	2.34	
r2	0.978	-0.991	-0.997	0.999	-0.999	0.999	

PP 7% micro-talc							
T(°C)	120	122	124	126	128	130	2.60
m	-1.86	-2.14	-2.45	-2.88	-3.09	-3.19	
Log k(T)	2.30	2.42	2.51	-2.88	-3.09	-3.19	
r2	-0.958	-0.976	-0.994	-0.996	-0.996	-0.999	
PP 10 % micro-talc							
T(°C)	120	122	124	126	128	130	2.56
m	-1.76	-2.037	-2.55	-2.76	-3.07	-3.21	
Log k(T)	2.21	2.33	2.69	2.62	2.63	2.37	
2r2	-0.9714	-0.982	-0.996	-0.996	-0.997	-0.998	
PP 20 % micro-talc							
T(°C)	120	122	124	126	128	130	2.86
m	2.14	2.50	2.84	3.09	3.21	3.38	
Log k(T)	2.52	2.50	2.87	2.83	2.62	2.34	
r2	0.987	0.995	0.999	0.999	0.999	0.999	
PP 30 % micro-talc							
T(°C)	120	122	124	126	128	130	2.45
m	2.14	2.50	2.84	3.09	3.21	3.38	
Log k(T)	2.52	2.72	2.87	2.83	2.62	2.34	
r2	0.987	0.995	0.999	0.999	0.999	0.999	

Il apparaît clairement que la théorie d’Ozawa est, applicable puisque l’évolution de m et de log K(T) en fonction de la température, va à co-courant des hypothèses de base de cette théorie figure IV-7. Le tableau IV-3 permet de dégager dans ce sens une meilleure signification des résultats obtenus, y sont présentées les valeurs du coefficient d’Avrami m en fonction du type de germination et de la géométrie de croissance.

**Tableau IV-4:** Coefficients d’Avrami, germination et géométrie de croissance.

Géométrie de croissance	Germination sporadique (hétérogène)	Germination instantané (homogène)
Sphère (3D)	4	3
Disque (2D)	3	2
Bâtonnets (1D)	2	1

Nous pouvons ainsi évaluer la complexité du mécanisme de cristallisation, en ayant obtenu une situation intermédiaire entre la germination instantanée (m=2) et la germination sporadique (m=3), avec d’une part, une géométrie de croissance disque (2D). Pour tous les échantillons.

#### IV -5-3 Etude de la cristallisation par application de la théorie de Mo

Liu et al. [12] ont proposé une deuxième équation cinétique, en combinant les équations d’Avrami et d’Ozawa et qui est donnée par :

$$\lg Z + n \lg t = \lg K(T) - m \lg \Phi \tag{IV-10}$$

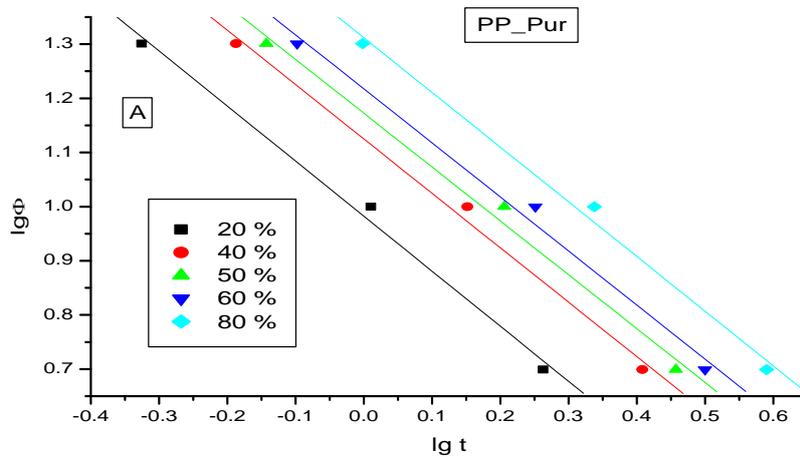
$$\lg \Phi = \lg F(T) - \alpha \lg t$$

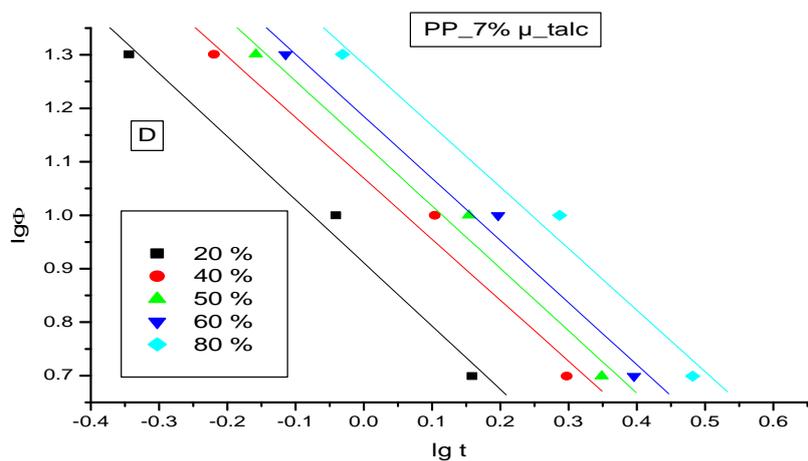
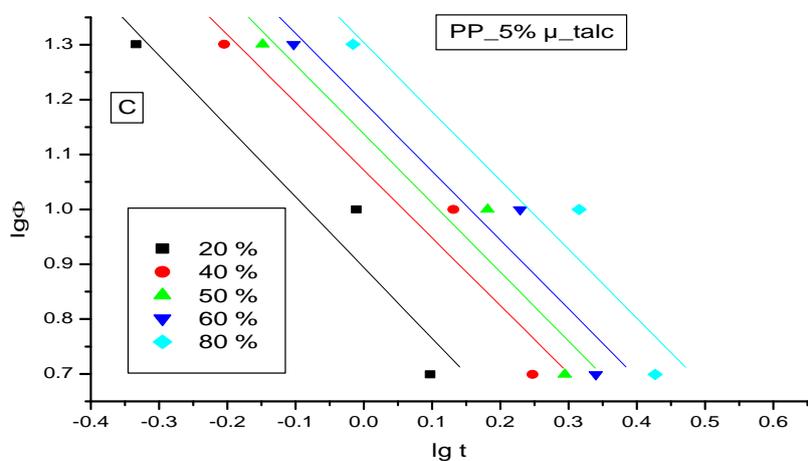
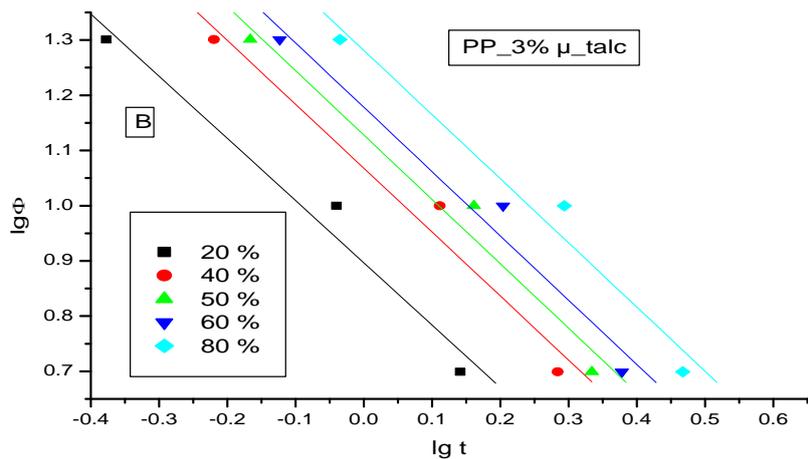
IV-11

Où  $F(T) = [K(T)/Z]^{1/m}$  et  $\alpha = n/m$ ,  $n$  est l'exposant d'Avrami utilisé dans la théorie de Jeziorny,  $m$  est l'exposant d'Ozawa et  $\alpha$  est l'exposant de Mo. Les constantes cinétiques calculées par la méthode Mo,  $\lg F(T)$  et  $a$  sont estimées respectivement à partir de l'interception et la pente de la courbe de  $\lg t$  en fonction  $\lg \Phi$  figure IV-8 et données dans le Tableau IV-5.

Quand la cristallinité relative augmente, les valeurs de  $F(T)$  de iPP pur, iPP\_3% $\mu_{\text{talc}}$ , iPP\_5% $\mu_{\text{talc}}$ , iPP\_7% $\mu_{\text{talc}}$ , iPP\_10% $\mu_{\text{talc}}$ , iPP\_20% $\mu_{\text{talc}}$  et iPP\_30% $\mu_{\text{talc}}$  augmentent respectivement de 9.493, 7.85, 7.63, 8.09, 7.59, 6.40 et 6.45 à 20.34, 19.25, 20.037, 1.258, 18.76, 18.16, 17.94 et 16.49.

Pour un même taux de cristallinité relative,  $F(T)$  diminue lorsque le taux de renfort augmente jusqu'à une valeur minimale pour le iPP\_20% $\mu_{\text{talc}}$  indiquant que l'échantillon de 20% $\mu_{\text{talc}}$  a besoin de plus de vitesse de refroidissement. Cela confirme que la présence de  $\mu_{\text{talc}}$  change la vitesse de cristallisation de la matrice PP. Cette conclusion est similaire avec  $Z_c$  et  $t_{1/2}$ . Pour tous les échantillons les valeurs de  $r^2$  sont très proches de 1 suggérant la corrélation linéaire entre  $\lg \Phi$  et  $\lg t$ , indiquant que la théorie de Mo définie bien la cristallisation anisotherme pour l'ensemble des matériaux étudiés.





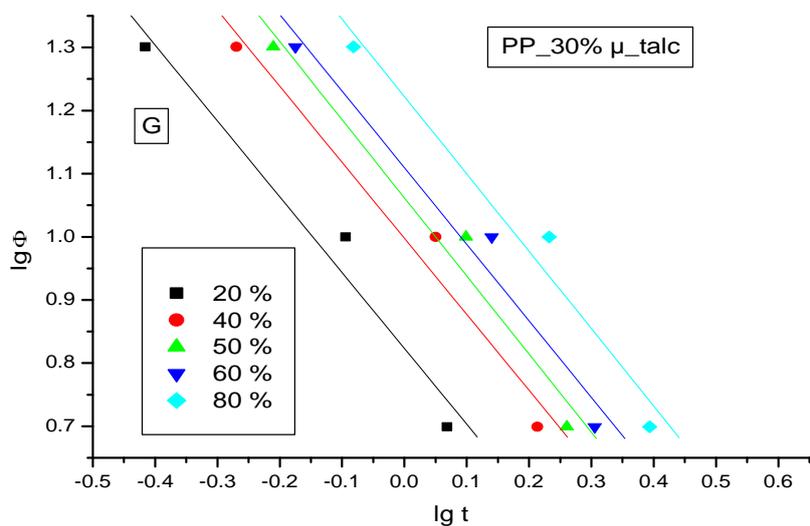
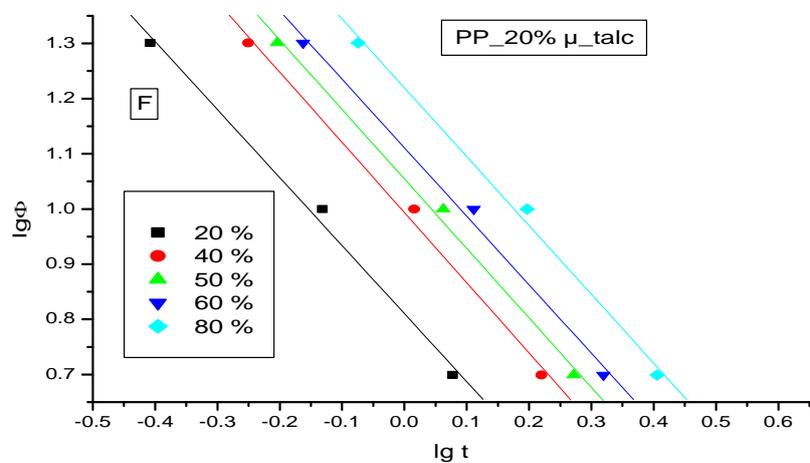
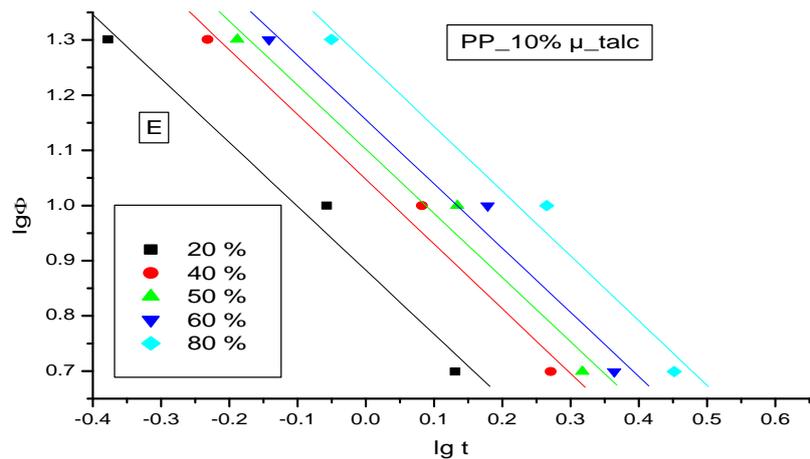


Figure IV-8 :  $lg\Phi$  en fonction de  $lg t$

Tableau IV-5:  $F(T)$ ,  $\alpha$  et  $r^2$  obtenus à partir la figure IV-8.

PP pur						moy $\alpha$	
XC(%)	20%	40%	50%	60%	80%		1
F(T)	9.49	13.21	14.96	16.65	20.34		
$\alpha$	0.993	0.995	1.010	1.010	1.004		
$r^2$	0.9969	0.996	0.996	0.997	0.996		
3% $\mu$ -talc							
XC(%)	20%	40%	50%	60%	80%	1.15	
F(T)	7.85	11.64	13.20	15.02	19.25		
$\alpha$	1.131	1.153	1.154	1.159	1.180		
$r^2$	0.985	0.983	0.985	0.984	0.984		
5% micro-talc							
XC(%)	20%	40%	50%	60%	80%	1.24	
F(T)	7.63	11.54	13.80	15.63	20.037		
$\alpha$	1.204	1.220	1.290	1.271	1.258		
$r^2$	0.962	0.960	0.965	0.966	0.960		
7% micro-talc							
XC(%)	20%	40%	50%	60%	80%	1.17	
F(T)	8.09	11.96	13.53	15.18	18.76		
$\alpha$	1.208	1.192	1.161	1.156	1.133		
$r^2$	0.994	0.992	0.991	0.990	0.989		
10% micro-ta							
XC(%)	20%	40%	50%	60%	80%	1.17	
F(T)	7.59	11.016	12.53	14.22	18.16		
$\alpha$	1.196	1.174	1.150	1.165	1.176		
$r^2$	0.990	0.988	0.986	0.989	0.990		
20% micro-talc							
XC(%)	20%	40%	50%	60%	80%	1.24	
F(T)	6.40	9.77	10.70	12.85	17.94		
$\alpha$	1.206	1.271	1.258	1.260	1.253		
$r^2$	0.996	0.998	0.998	0.997	0.996		
30% micro-talc							
XC(%)	20%	40%	50%	60%	80%	1.22	
F(T)	6.45	9.94	11.34	12.84	16.49		
$\alpha$	1.246	1.244	1.207	1.224	1.218		
$r^2$	0.989	0.987	0.987	0.987	0.987		

#### IV-6 Conclusion

La modélisation de la cinétique de cristallisation en régime anisotherme s'est basée sur les modèles d'Avrami Ozawa et Mo, ou nous avons procédé à la détermination les constantes cinétiques de ces modèles

Les principaux résultats tirés de cette étude peuvent se résumer comme suit :

1-Le temps de cristallisation ( $t_{1/2}$ ) à 50% de cristallinité relative diminue avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement.

2-Lorsque la vitesse de refroidissement croît, les températures de cristallisations  $T_c$  et du début de cristallisation ( $T_{onset}$ ) diminuent.

3-La constante  $F(T)$  du modèle de MO diminue avec l'ajout de  $\mu_{talc}$  cela confirme que la présence de cette dernière change le taux de cristallinité de la matrice iPP

4-Pour un même taux de cristallinité relative,  $F(T)$  diminue lorsque le taux de renfort augmente jusqu'à une valeur minimale pour le iPP\_20% $\mu_{talc}$  indiquant ainsi que cet échantillon a besoin d'une vitesse plus élevée.

5-Cette étude a montré que la méthode Mo décrit avec succès le processus de cristallisation anisotherme.

## **Conclusion générale**

Dans cette étude nous nous sommes intéressés à l'analyse thermique d'un certain nombre de composites à base de polypropylène isotactique (iPP) renforcé par une charge minérale (talc) de taille micronique avec des taux en masse variant de 03% à 30 % et sans aucun traitement de surface. Afin de faire une comparative le polypropylène pur (iPP : matrice) a été également étudié. Le renforcement du PP isotactique par des talcs microniques s'est traduit par une amélioration des propriétés thermiques. Ces modifications de propriétés sont les conséquences directes de l'augmentation, en premier lieu, du facteur de forme et de la surface spécifique des charges employées et en deuxième lieu, des conditions de traitement à savoir la vitesse de balayage utilisée lors des essais de calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

L'utilisation de l'analyse de variance (ANOVA) nous a permis de trouver un modèle mathématique (statistique) capable de prédire une des caractéristiques les plus importantes dans les polymères semi-cristallins qui est le taux de cristallinité ( $X_c\%$ ). Ainsi, le modèle trouvé sera utilisé pour déterminer la meilleure combinaison des paramètres (vitesse et charge) pour avoir le taux de cristallinité le plus élevé.

Suite à cette première partie de modélisation il est aisé de dire que le renforcement du polypropylène isotactique par du talc a permis d'améliorer une des propriétés thermiques les plus importantes qui est le taux de cristallinité. En se servant de l'analyse de la variance (ANOVA) nous avons pu montrer que la vitesse de refroidissement est le facteur le plus dominant sur le taux de cristallinité  $x(c)$  et elle représente une contribution de 36.70 % suivie du taux de charge de 18,33%.

Dans la dernière partie du mémoire nous avons étudié l'effet de la vitesse de refroidissement ainsi que le taux de charge en talc sur la cinétique de cristallisation anisotherme.

Dans cette modélisation nous avons utilisé les modèles d'Avrami, Jeziorny, Ozawa et Mo, avec lesquels nous avons procédé à la détermination de leurs constantes cinétiques.

Les principaux résultats tirés de cette modélisation peuvent se résumer comme suit :

- 1- Le temps de cristallisation ( $t_{1/2}$ ) à 50% de cristallinité relative diminue avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement.
- 2- Lorsque la vitesse de refroidissement croît, les températures de cristallisation  $T_c$  et du début de cristallisation ( $T_{onset}$ ) diminuent.
- 3- La constante  $F(T)$  du modèle de MO diminue avec l'ajout de  $\mu_{talc}$  cela confirme que la présence de cette dernière change le taux de cristallinité de la matrice iPP

## *Conclusion générale*

---

4- Pour un même taux de cristallinité relative,  $F(T)$  diminue lorsque le taux de renfort augmente jusqu'à une valeur minimale pour le iPP\_20% $\mu$ \_talc indiquant ainsi que cet échantillon a besoin d'une vitesse plus élevée.

5- Cette partie étude a montré que la méthode de Mo décrit avec succès le processus de cristallisation anisotherme.

# ***LISTE DE FIGURES***

## **CHAPITRE I**

- Figure I-1 : Molécules de polymères.  
Figure I-2 : les deux mécanismes de polymérisations (par étapes en chaînes).  
Figure I-3 : Procédé d'extrusion de thermoplastique.  
Figure I-4 : Procédé de calandrage.  
Figure I-5 : Procédé d'injections thermoplastiques.  
Figure I-6 : Procédé de thermoformage.  
Figure I-7 : courbe de traction d'un PMMA pour différentes températures.  
Figure I-8 : évolution de la masse molaire en fonction de la résistance à la rupture.  
Figure I-9: Influence de la vitesse de déformation sur propriété mécanique.  
Figure I-10 : représentation de la chaîne d'un polymère linéaire.  
Figure I-11 : représentation schématique d'un polymère bidimensionnel (carbone graphite) .  
Figure I-12 : Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel.  
Figure I-13 : Schéma d'une structure semi cristallin.  
Figure I-14:Schéma d'une structure amorphe.  
Figure I-15 Le chlorure de sodium NaCl.  
Figure I-16 La molécule de dichlore Cl<sub>2</sub>B.  
Figure I-21 Liaisons de Van der Waal entre macromolécules dans un polymère.  
Figure I-22 : matériaux composite.

## **CHAPITRE II**

- Figure II-1: Formule chimique du polypropylène.  
Figure II-2: Conformation hélicoïdale de la chaîne isotactique.  
Figure II-3 :Diffractogrammes et schémas des différentes phases cristallines du PP isotactique.  
Figure II-4: Schéma de la morphologie cristalline du PP à différentes échelles.  
Figure II-5: Croissance des sphérolites.  
Figure II-6: Spectre de l'amortissement Tangente ( $\phi$ ) et du module conservatif  $G'$  du PP.  
Figure II-7 Diagramme Température–temps-cristallisation du PP non chargé.  
Figure II-8: Vitesse de croissance cristalline.  
Figure II-9: Tête de mesure d'un appareil de DSC.  
Figure II-10: Représentation schématique des boucles de contrôle du DSC.  
Figure II-11 :DSC7 de Perkin-Elmer.  
Figure II-12: Schémas des différents protocoles de mesure.  
Figure II-13 :Thermogramme typique d'un polymère semi cristallin.  
Figure II-14 : Thermogramme obtenu par DSC du iPP\_pur.  
Figure II-15 : Thermogrammes de DSC (iPP\_Pur et iPP\_30 %  $\mu$ -Talc).

## **CHAPITRE III**

- Figure III-1 protocole de mesure DSC.  
Figure III-2: Thermogrammes DSC: (a) iPP\_pur  $\phi = 5^\circ\text{C}/\text{min}$ , (b) iPP\_pur  $\phi = 10^\circ\text{C}/\text{min}$  (c)

iPP\_pur  $\phi = 20^\circ\text{C}/\text{min}$  (d) iPP\_20% $\mu$ \_talc  $\phi = 5^\circ\text{C}/\text{min}$ , (e) iPP\_20% $\mu$ \_talc.  $\phi = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ , (f) iPP\_20% $\mu$ \_talc  $\phi = 20^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Figure III-3: Evolution du taux de cristallinité en fonction du taux de charge à différentes vitesses de balayage.

Figure III-4: Evolution de la température de cristallisation en fonction du taux de charge et de la vitesse de refroidissement.

Figure III-5 : Evolution de la hauteur du pic en fonction du taux de charge et la vitesse de refroidissement.

Figure II-6 : Evolution de la température Tonset (début de cristallisation) en fonction du taux de charge et de la vitesse de refroidissement.

Figure III-7: Evolution de la température Toffset (fin de cristallisation) en fonction du taux de charge et de la vitesse de refroidissement.

Figure III-8 : Graphe des effets principaux de  $\Phi$ , Tch sur le taux de cristallinité Xc.

Figure III-9: Graphique des valeurs résiduelles pour l'ajustement du modèle pour le taux de cristallinité X(c) (a) test de normalité de la distribution des résidus (b) valeur résiduelles en fonction des valeurs ajustées.

Figure III-10: Diagramme de surface 3D pour XC en fonction de  $\phi$ , Tch et le graphe de contour

Figure III-11: Courbe des valeurs expérimentales et optimisées du taux de cristallinité Xc.

## Chapitre IV

Figure IV-1: Régimes de croissance des lamelles cristallines: (a) Régime I, (b) Régime II, (c) Régime III.

Figure IV-2 : Ensemble de thermogrammes de cristallisation anisotherme en fonction de la vitesse de refroidissement pour les différents composites

Figure IV-3 : Taux de transformation X(T) en fonction de la température observée pour différentes vitesses de refroidissement : (a) iPP pur, (b) iPP\_3%  $\mu$ -talc, (c) iPP\_5%  $\mu$ -talc, (d) iPP\_7%  $\mu$ -talc, (e) iPP\_10%  $\mu$ -talc, (f) iPP\_20%  $\mu$ -talc, (G) iPP\_30%  $\mu$ -talc.

Figure IV-4 : Taux de transformation X(t) en fonction du temps observé pour différentes vitesses de refroidissement : (a) iPP pur, (b) iPP\_3%  $\mu$ -talc, (c) iPP\_5%  $\mu$ -talc, (d) iPP\_7%  $\mu$ -talc, (e) iPP\_10%  $\mu$ -talc, (f) iPP\_20%  $\mu$ -talc, (G) iPP\_30%  $\mu$ -talc .

Figure IV-5 : Domaine de variation de la cristallinité relative (taux de transformation).

Figure IV-6 : Variation de  $\lg[-\ln(1-X(t))]$  en fonction de  $\lg(t)$  du iPP Pur et chargé par le  $\mu$ \_talc

Figure IV-7 :  $[-\ln(1-X(T))]$  en fonction de  $\lg \Phi$  a différente température

Figure IV-8 :  $\lg \Phi$  en fonction de  $\lg t$

# ***LISTE DES TABLEAUX***

## **CHAPITRE II :**

Tableau II-1 : Propriétés mécaniques des polypropylènes.

Tableau II-2 : Propriétés électriques du polypropylène.

Tableau II-3 : caractéristiques géométriques des charges.

## **CHAPITRE III**

Tableau III-1:Récapitulatif des résultats de la DSC sous différentes vitesses de balayage avec différents taux de charge.

Tableau II-2: Hauteur de pic des différents composites à différentes vitesses de refroidissement.

Tableau III-3: Les niveaux des deux facteurs de paramètres d'essais

Tableau III-4: Analyse de la variance (ANOVA) pour  $X_c(\%)$ .

Tableau III. 4 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et estimées.

## **Chapitre IV**

Tableau IV-1: Résultats expérimentaux suite aux essais de DSC.

Tableau IV-2 :  $Z_c$ ,  $n$  et  $r^2$  obtenus à partir la figure IV-6.

Tableau IV.3 :  $\log k(T)$ ,  $m$  et  $r^2$  obtenu à partir la figure IV-7.

Tableau IV-4: Coefficients d'Avrami, germination et géométrie de croissance.

Tableau IV-5: $F(T)$ ,  $\alpha$  et  $r^2$  obtenus à partir la figure IV-8.

## **Conclusion générale**

Dans cette étude nous nous sommes intéressés à l'analyse thermique d'un certain nombre de composites à base de polypropylène isotactique (iPP) renforcé par une charge minérale (talc) de taille micronique avec des taux en masse variant de 03% à 30 % et sans aucun traitement de surface. Afin de faire une comparative le polypropylène pur (iPP : matrice) a été également étudié. Le renforcement du PP isotactique par des talcs microniques s'est traduit par une amélioration des propriétés thermiques. Ces modifications de propriétés sont les conséquences directes de l'augmentation, en premier lieu, du facteur de forme et de la surface spécifique des charges employées et en deuxième lieu, des conditions de traitement à savoir la vitesse de balayage utilisée lors des essais de calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

L'utilisation de l'analyse de variance (ANOVA) nous a permis de trouver un modèle mathématique (statistique) capable de prédire une des caractéristiques les plus importantes dans les polymères semi-cristallins qui est le taux de cristallinité ( $X_c\%$ ). Ainsi, le modèle trouvé sera utilisé pour déterminer la meilleure combinaison des paramètres (vitesse et charge) pour avoir le taux de cristallinité le plus élevé.

Suite à cette première partie de modélisation il est aisé de dire que le renforcement du polypropylène isotactique par du talc a permis d'améliorer une des propriétés thermiques les plus importantes qui est le taux de cristallinité. En se servant de l'analyse de la variance (ANOVA) nous avons pu montrer que la vitesse de refroidissement est le facteur le plus dominant sur le taux de cristallinité  $x(c)$  et elle représente une contribution de 36.70 % suivie du taux de charge de 18,33%.

Dans la dernière partie du mémoire nous avons étudié l'effet de la vitesse de refroidissement ainsi que le taux de charge en talc sur la cinétique de cristallisation anisotherme.

Dans cette modélisation nous avons utilisé les modèles d'Avrami, Jeziorny, Ozawa et Mo, avec lesquels nous avons procédé à la détermination de leurs constantes cinétiques.

Les principaux résultats tirés de cette modélisation peuvent se résumer comme suit :

- 1- Le temps de cristallisation ( $t_{1/2}$ ) à 50% de cristallinité relative diminue avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement.
- 2- Lorsque la vitesse de refroidissement croît, les températures de cristallisation  $T_c$  et du début de cristallisation ( $T_{onset}$ ) diminuent.
- 3- La constante  $F(T)$  du modèle de MO diminue avec l'ajout de  $\mu_{talc}$  cela confirme que la présence de cette dernière change le taux de cristallinité de la matrice iPP

## *Conclusion générale*

---

4- Pour un même taux de cristallinité relative,  $F(T)$  diminue lorsque le taux de renfort augmente jusqu'à une valeur minimale pour le iPP\_20% $\mu$ \_talc indiquant ainsi que cet échantillon a besoin d'une vitesse plus élevée.

5- Cette partie étude a montré que la méthode de Mo décrit avec succès le processus de cristallisation anisotherme.

## Résumé

Le travail réalisé est composé essentiellement de deux parties et cela en se servant d'une base de données expérimentale faite par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) sur une série de matériaux composites utilisant comme matrice le polypropylène isotactique et comme renfort le talc de taille micronique. Tous les échantillons ont suivi un protocole de mesure avec trois vitesses de balayage (5, 10 et 20°C/min).

Dans la première partie, nous nous sommes intéressés à la recherche d'un modèle statistique capable de prédire le taux de cristallinité de notre matériau composite, tout en optimisant les principaux paramètres intervenant dans le processus de cristallisation à savoir la vitesse de balayage et le taux de renforcement en talc.

Dans la seconde partie du mémoire, nous avons étudié la cinétique de cristallisation anisotherme (données extraites à partir des essais de DSC). Les modèles d'Avrami, Jeziorny, Ozawa, et Mo ont été utilisés pour décrire le processus de cristallisation lors du refroidissement fait par DSC.

Ainsi, nous pouvons dire que le présent travail nous a permis de confirmer que le taux de cristallinité des différents composites dépend de deux facteurs qui sont le taux de charge et la vitesse de balayage et la méthode de Mo décrit le mieux le processus de cristallisation anisotherme lors des essais de DSC.

**Les mots clés :** Polypropylène, Calorimétrie différentielle à balayage (DSC), Cinétique, Cristallisation,  $\mu$ \_talc, ANOVA.

- [1] Généralité sur les polymères, propriété, synthèse, site web [www.chimie-sup.fr]
- [2] www.wikipedia.com
- [3] Patrick Combette, Isabelle Ernoult, physique des polymères, Hermès Editeur
- [4] M.F. Ashby, Choix des matériaux en conception mécanique, DUNOD, Paris (2000),
- [5] SADOUN SOFIANE, contribution à l'étude expérimentale d'un polyéthylène à haute densité PEHD, univ de Badji Mokhtar Annaba thèse de magistère, 2007
- [6] blogperso.univ-rennes1.fr/.../Cours\_polymeres\_L3\_nutraceutique
- [7] Corbet. C. mimotech matière plastique, Educavivres 2001 deuxième Edition
- [8] Kurz W. Mercier J.P. Zambelli G. contribution à l'étude de comportement mécanique sous sollicitation statique et cyclique, Tome, Lausanne 1995
- [9] D-GRIDAINE, caractérisation des polymères, 2009
- [10] Michel Fontanille - Yves Gnanou, chimie et physico-chimie des polymères, Dunod Paris 2010
- [11] CHRISTIAN Oudet, polymères : structure et propriété : introduction, Auteur Edition MASSON
- [12] Michel Dioux « Aide mémoire science des matériaux » Edition DUNOD
- [13] Déterre Rémi / Froyer Gérard « Introduction aux matériaux polymères » : Edition : Technica/Doc 1990.
- [14] Cherfa NASSIMA « Résistance à l'impact d'un polypropylène recyclé » Thèse de magister Boumerdes 2007
- [15] <http://wapedia.mobi/fr/polypropylène#4>
- [16] L.E. NIELSEN, R.T. LANDEL, Mechanical properties of polymer and composites. Cleveland: Marcel Dekker Inc (1994), 325 p.
- [17] A. VERMOGEN, Genèse des microstructures et conséquences sur les propriétés mécaniques dans les polymères semi-cristallins renforcés par des charges lamellaires. Thèse (2006) n° d'ordre : 2006-ISAL-0054.
- [18] J.KARGER-KOCSIS, Microstructural aspects of fracture in polypropylene and its filled, chopped fiber and fiber mat reinforced composites, polypropylene: structure, blends and composites. London: Chapman & Hall (1995), vol. 3, Composites, 10-41.
- [19] A. TURNER-JONES, J.M. AIZLEWOOD, D.R. BECKETT, Crystalline forms of isotactic polypropylene. Die Makromolekulare Chemie (1964) 75, 134-158.
- [20] Franc Van der Burgt, crystallization of isotactic polypropylene "the influence of stereo defects", Phd, Dutch Polymer Institute, Eindhoven University of Technology 2002.
- [21] R. SCHALLER, G. FANTOZZI, G. GREMAUD, Mechanical spectroscopy Q-1 2001 with applications to materials science, trans tech Publications.

- [22] J.I. TURNBULL, J.C. FISCHER, Rate of nucleation in condensed systems. *Journal of Chemical Physics* (1949), 37, 71-95.
- [23] F.J. PADDEN, H.D. KEITH, Spherulitic crystallization in polypropylene. *Journal of Applied Physics* (1959), 30, 1479-1484.
- [24] P.H.T. VOLLENBERG, D. HEIKENS, H.C.B. LADAN, Experimental determination of thermal and adhesion stress in particulate filled thermoplasts. *Polymer Composites* (1988), 9, 6, 382-387.
- [25] Kohan M. I., editor. *Nylon Plastics Handbook*, Munchen: Hanser, 1995.
- [26] A.I. Khuri, J.A. Cornel, *Réponses surfaces : Désigne and analysis*, MARCEL DEKKER (EDITEUR), New York, NY, USA, (1997)
- [27] R.H. Myer, D.C. Cornel, *Reponse surfaces :Methodology*. 2<sup>nd</sup> Ed, WILLEY C SONS (Editeurs), New York, NY, USA, (2002)
- [28] VN. Gained, SR. Karnik, M. Faustino, JP. Davim, Machinability analysis in turning tungsten-copper composite for application in EDM electrodes, *Int J Refract Metals hard Mater*, Vol.27, pp.754-63 (2009)
- [29] GBEULI GUERO [ÉTUDE DU VIEILLISSEMENT PHYSIQUE ET CHIMIQUE DU POLYPROPYLENE] UNIVERSITÉ DU QUÉBEC 2006 FICHER POLYPROPYLENE SUR BEUREAUX
- [30] Matthieu ZINET [Modélisation de la cristallisation des polymères dans les procédés de plasturgie : quantification des effets thermiques et rhéologiques] L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon 2010. Fichier polypropylene sur le beureaux
- [31] Hafsaoui, Said Lotfi. Etude et modélisation de la stabilité thermique et des propriétés des polyamides au cours du rotomoulage. Diss. Paris, ENSAM, 2013.
- [32]. Lauritzen, J. I., and John D. Hoffman. "Theory of formation of polymer crystals with folded chains in dilute solution." *J. Res. Natl. Bur. Stand. A* 64 (1960): 73-102
- [33] Carin, Aurélien. Etude expérimentale et modélisation thermomécanique de l'étape de calibration dans le procédé d'extrusion de tubes en polyamide 12. Diss. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2005.
- [34] Mendoza, Rennan. Morphologies induites dans les pièces en polyoléfine moulées par injection. Diss. Paris, ENSAM, 2005
- [35] Avrami, Melvin. "Kinetics of phase change. I General theory." *The Journal of Chemical Physics* 7.12 (1939): 1103-1112
- [36] Ozawa, T. "Kinetics of non-isothermal crystallization." *Polymer* 12.3 (1971): 150-158.
- [37] Sayant S, Pongsathorn T, Taweesak S, Vinich P, Tinnagon K, Siriporn J, Non-isothermal crystallization kinetics and thermal stability of the in situ reinforcing composite films based on thermotropic liquid crystalline polymer and polypropylene, *J Therm Anal Calorim*, pp : 1017–1026, Springer 2010.

[38] M. Avrami, Kinetics of phase change. III. Granulation, phase change, and microstructure. *J. Chem. Phys.* 9.2 (1941) 177-184.

[39] A. Jeziorny, Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly (ethylene terephthalate) determined by DSC. *Polymer Polym. J.* 19.10 (1978) 1142-1144.

[40]T. Liu, Z. Mo, H. Zhang, Nonisothermal crystallization behavior of a novel poly (aryl ether ketone): PEDEK<sub>m</sub>K." *J. Appl. Polym. Sci.* 67.5 (1998) 815-821.