

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique



THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DU 8 MAI 1945 GUELMA

SPÉCIALITÉ: Chimie Industrielle

Par:

Azzedine MAKHLOUF

ÉTUDE DU POLYPROPYLENE CHARGÉ PAR DES PARTICULES MINÉRALES : RELATION, MICROSTRUCTURE –PROPRIÉTÉS.

JURY

Président :	Pr. AFFOUNE AbedMohamed	(Université de Guelma)
Rapporteur :	Pr. SATHA Hamid	(Université de Guelma)
Examineur :	Pr. HAMDAOUI Walid	(Université d'Annaba)
Examineur :	Pr. DÉLIMI RACHID	(Université d'Annaba)
Examineur :	Pr. BENOUNIS Messaoud	(Université de Khenchela)
Examineur :	Dr. CHAGUETMI Salem	(Université de Guelma)
Invité :	Dr. FRIHI Djamel	(Université de Guelma)

Année : 2016

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique



THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DU 8 MAI 1945 GUELMA

SPÉCIALITÉ: Chimie Industrielle

Par:

Azzedine MAKHLOUF

ÉTUDE DU POLYPROPYLÈNE CHARGÉ PAR DES PARTICULES MINÉRALES : RELATION, MICROSTRUCTURE –PROPRIÉTÉS.

JURY

Président :	Pr. AFFOUNE AbedMohamed	(Université de Guelma)
Rapporteur :	Pr. SATHA Hamid	(Université de Guelma)
Examineur :	Pr. HAMDAOUI Walid	(Université d'Annaba)
Examineur :	Pr. DÉLIMI RACHID	(Université d'Annaba)
Examineur :	Pr. BENOUNIS Messaoud	(Université de Khenchela)
Examineur :	Dr. CHAGUETMI Salem	(Université de Guelma)
Invité :	Dr. FRIHI Djamel	(Université de Guelma)

Année : 2016

Remerciements

D'abord, je voudrais remercier ma famille pour leur soutien et leurs encouragements pour poursuivre la thèse durant toutes ces longues années.

Ce travail de thèse a été réalisé en collaboration avec le laboratoire MATEIS (ex GEMPPM) de l'INSA de Lyon. En premier lieu, je tiens à remercier mon directeur de thèse, le Professeur Hamid SATHA, de m'avoir guidé et conseillé durant la réalisation et la rédaction de ce manuscrit.

Un grand merci également au professeur Roland SEGUELA pour sa contribution scientifique remarquable lors de la rédaction de l'article.

J'exprime mes sincères remerciements aux membres du laboratoire LSPN et surtout le docteur Djamel FRIHI qui m'a vraiment aidé dans toutes les étapes de réalisation de cette thèse à partir des essais expérimentaux à l'université de Guelma ou à l'INSA de Lyon, jusqu'à la rédaction du présent manuscrit ; sans oublier Mr. Abdelhaq LAYACHI qui m'a facilité la tâche lors de l'utilisation des plans d'expériences à fin de modéliser le phénomène étudié.

J'adresse ma reconnaissance à tous les membres du jury pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'évaluer ce travail :

Jury

<i>Président :</i>	<i>Pr. AFFOUNE AbedMohamed</i>	<i>(Université de Guelma)</i>
<i>Rapporteur :</i>	<i>Pr. SATHA Hamid</i>	<i>(Université de Guelma)</i>
<i>Membres :</i>	<i>Pr. HAMDAOUI Walid</i>	<i>(Université d'Annaba)</i>
	<i>Pr. DÉLIMI RACHID</i>	<i>(Université d'Annaba)</i>
	<i>Pr. BENOUNIS Messaoud</i>	<i>(Université de Khenchela)</i>
	<i>Dr. CHAGUETMI Salem</i>	<i>(Université de Guelma)</i>
	<i>Dr. FRIHI Djamel</i>	<i>(Université de Guelma)</i>

Je n'oublie pas bien évidemment de remercier mes amis qui m'ont toujours suivi avec intérêt et m'ont apporté leur aide.

Enfin, je remercie tous ceux qui m'ont permis de traverser cette longue période à l'université de Guelma.

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Température de transition vitreuse de quelques polymères.

Tableau I.2 : Valeurs de l'exposant d'Avrami «n » pour différents types de nucléation et des géométries de croissance.

Tableau I.3: Structure et propriétés des trois mailles cristallines principales de l'iPP.

Chapitre II

Tableau II.1 : caractéristiques géométriques des charges.

Tableau II.2 : Angle de Bragg 2Θ des familles de plans (hkl) des mailles monoclinique- α et hexagonale- β de l'iPP.

Tableau II.3: Grandeurs caractéristiques d'un essai de traction.

Chapitre III

Tableau III.1 : Exemple des interactions doubles.

Tableau III.2 : Plan complet pour trois facteurs à deux niveaux chacun.

Tableau III.3 : Méthode de Box et Hunter avec trois facteurs à deux niveaux.

Tableau III.4 : Effet des facteurs à deux sur la réponse.

Chapitre IV

Tableau IV.1 : Taux de charge réels et températures de dégradation des différents composites.

Tableau IV.2 : Données de la planification d'expériences

Tableau IV.3 : Données de Cristallinité pour le plan d'expérience.

Tableau IV.4 : prédiction de la réponse pour X_c

Tableau IV.5 : Résultats de l'analyse de variance (ANOVA), pour le taux de cristallinité(X_c).

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1: Schéma d'une structure semi-cristalline des polymères.

Figure I.2: Maille élémentaire triclinique de la phase cristalline du PET.

Figure I.3: Modèle de repliement des chaînes dans un monocristal.

Figure. I.4 : Schéma d'une structure amorphe.

Figure I.5: Variation du module d'élasticité d'un polymère amorphe en fonction de la température.

Figure I.6 : Schématisation et observation au microscope optique à lumière polarisée de la germination et croissance de sphérolites du polybutène à 80°C lors d'un refroidissement à partir de l'état fondu.

Figure I.7 : Les différentes échelles d'observation structurale des polymères semicristallins.

Figure I.8 : Modèle de la croissance lamellaire par (a) remplissage d'une couche, (b) dépôt de germe.

Figure I.9 : Les trois régimes de croissance cristalline.

Figure I.10 : Micrographie optique de la cristallisation de poly(L-lactique acide) à 130°C après (A) 2min, (B) 4min, (C) 9min et (D) 35min.

Figure I.11 : Microstructure d'un sphérolite de polymère organique.

Figure I.12. : Formation d'un sphérolite à partir d'un germe.

Figure I.13 : Distribution schématique de la phase amorphe (a) interlamellaire et (b) intersphérolitique.

Figure I.14 : Représentation de la région amorphe interlamellaire.

Figure I.15 : Schéma de la structure semi-cristalline d'un polymère semi-cristallin.

Figure I.16 : Mécanismes de déformation interlamellaire : a) état non déformé, b) glissement interlamellaire et c) séparation interlamellaire.

Figure I.17 : Processus de glissements a) parallèle et b) perpendiculaire aux chaînes des lamelles cristallines.

Figure I.18 : Modèle de Schultz décrivant les étapes successives de déformations des polymères semicristallins.

a) mise en traction, b) glissement et séparation interlamellaires, c) basculement des chaînes, d) fragmentation des lamelles, e) fibrillation.

Figure I.19 : Modèle de déformation des polymères semi-cristallins : a) séparation interlamellaire, b) déformation des lamelles en flexion et c) rupture des lamelles.

Figure I.20 : Mécanismes de déformation dans un sphérolite sollicité en traction uniaxiale.

Figure I.21 : Conformation en hélice de la chaîne du polypropylène isotactique.

Figure I.22 : Représentation du polypropylène isotactique.

Figure I.23 : a) Structure d'un sphérolite. B) Représentation d'un sphérolite observé sous lumière polarisée (n = indice de réfraction) avec l'utilisation d'une lame quart d'onde jaune.

Figure I.24 : Morphologie des sphérolites α (sombres) β (clairs) révélée sur un échantillon de polypropylène (3050 MN1 d'Atochem) poli et attaqué chimiquement (élimination de la phase amorphe).

Figure I.25: Représentation schématique de deux modes de croissance sphérolitique : a) croissance multidirectionnelle à partir d'un point central (sphérolite α) et b) croissance unidirectionnelle en germe depuis un monocristal (sphérolite β).

Figure I.26 : Systèmes de glissement perpendiculaires aux chaînes des cristallites au sein d'une maille monoclinique de polypropylène α .

Figure I.27. : Organigramme des différents types de renforts.

Figure I.28 : Structure cristalline du talc.

Figure I.29: Organigramme de différentes familles de matrices.

Chapitre II

Figure II.1 : Techniques de caractérisation structurale et mécaniques à différentes échelles.

Figure II.2 : Dispositif de densimétrie Sartorius YDK01.

Figure II.3 : photo d'un appareil DSC LabcysTM Evo 1600 de SETARAM.

Figure II.4 : Schéma de principe d'un appareil de DSC.

Figure II.5 : Tracé du flux de chaleur en fonction de la température.

Figure II.6 : Localisation de la T_g par DSC.

Figure II.7 : Courbe de cristallisation d'un polymère par DSC.

Figure II.8 : Courbe de fusion d'un polymère par DSC.

Figure II.9 : Courbe DSC du PET.

Figure II.10 : appareil Shimadzu DTG.60

Figure II.11: Dispositif expérimentale de diffusion des rayons X.

Figure II.12: Diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires d'une maille cristalline de polymère (règle de Wulff).

Figure II.13 : Schéma de la déconvolution d'un diffractogramme de rayons X du polypropylène isotactique.

Figure II.14 : Arrangement cristallographique des plans réticulaires d'une maille monoclinique α du polypropylène, a) cliché de diffraction WAXS pour l'iPP à l'état non déformé, b) représentation schématique de la maille monoclinique α de l'iPP.

Figure II.15 : Illustration de la longue période d'un polymère semi-cristallin.

Figure II.16 : Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X « EDS » (à dispersion d'énergie).

Figure II.17 : Microscope électronique à balayage JEOL 840 A LGS.

Figure II.18 : Dispositions des taches sur l'éprouvette de traction

Figure II.19 : dispositif de Vidéo-TractionTM.

Figure II.20: Courbes de traction.

Figure II.21: Eprouvette de type Haltère utilisée pour les essais sur l'iPP.

Figure II.22 : Schéma de principe d'un analyseur thermomécanique TMA.

Figure II.23 : Modèles de mesure en TMA.

Figure II.24 : Thermogramme d'un polychloroprène, obtenu par analyse thermomécanique.

Chapitre III

Figure III.1 : Différents paramètres d'un plan d'expérience.

Figure III.2 : Le niveau bas du facteur est noté par - 1 et le niveau haut par +1. Le domaine de variation du facteur est constitué de toutes les valeurs comprises entre le niveau bas et le niveau haut.

Figure III.3 : Chaque facteur est représenté par un axe gradué et orienté. Les axes des facteurs sont orthogonaux entre eux. L'espace ainsi défini est l'espace expérimental.

Figure III.4 : Dans l'espace expérimental, les niveaux des facteurs définissent des points expérimentaux.

Figure III.5 : Les points expérimentaux sont disposés dans le domaine d'étude défini par l'expérimentateur.

Figure III.6 : Les réponses associées aux points du domaine d'étude forment la surface de réponse. Les quelques réponses mesurées aux points du plan d'expériences permettent de calculer l'équation de la surface de réponses.

Figure III.7 : Table de Taguchi L_{27} .

Figure III.8 : a) effet principal et b) effet d'interaction.

Figure III.9 : Etude de l'influence de facteurs sur la réponse.

Chapitre IV

Figure IV.1 : Différentes courbes de perte en poids en fonction de la température des différents composites.

Figure IV.2: Courbes de dégradation des différents composites en fonction de la température.

Figure IV.3 : Comparaison des courbes de pertes en poids en fonction de la température pour les composites à taux de charges égales.

Figure IV.4: Comparaison des courbes de dégradation des composites à taux de charges égales.

Figure IV.5 : Courbes DSC de cristallisation de l'iPP pur et des composites (iPP / 10% μ -talc) et (iPP / 30% μ -talc) lors du refroidissement à $10^\circ\text{C} / \text{min}$ à partir de 210°C .

Figure IV.6 : Courbes DSC de cristallisation de l'iPP pur et des composites iPP / 20% de μ -talc et iPP / S-20% de talc lors du refroidissement à $10^\circ\text{C} / \text{min}$ à partir de 210°C .

Figure IV.7 : Images de microscopie électronique pour le PP/10% μ -talc ($\times 2500$).

Figure IV.8 : Images de microscopie électronique pour le PP/ 30 % μ -talc ($\times 2500$).

Figure IV.9 : Image MEB (supérieure) du centre d'une section transversale d'une moulée par injection iPP / 30% μ -talc et images EDX correspondantes du Si (milieu) et Mg (inférieure) montrant la distribution atomiques dans les plaquettes de talc.

Figure IV.10 : Images MEB des composites (a) iPP/20% μ -talc et (b) iPP/20% talc standard.

Figure IV.9: Représentation schématique de la feuille moulée par injection et directions caractéristiques.

Figure IV.12 : Profils d'intensité de WAXS de l'iPP pur (moulage par injection).

Figure IV.13 : Profils d'intensité de WAXS du composite iPP/ 7% μ - talc (moulage par injection).

Figure IV.14 : Caractéristiques dimensionnelles (en mm) et dispositions des taches sur l'éprouvette de traction.

Figure IV.15 : Orientation des éprouvettes de traction dans une plaquette injectée.

Figure IV.16 : Evolution de la contrainte vraie en fonction de déformation vraie pour l'iPP pur.

Figure IV.17: Evolution de la contrainte vraie en fonction de déformation vraie pour l'iPP/ 20 % μ -talc.

Figure IV.18 : Effet de la taille de charge sur le module d'Young (E) lors d'un essai de traction.

Figure IV.19: Evolution du module de Young en fonction du taux de charge.

Figure IV.20 : Evolution de la contrainte maximale en fonction du type de charge.

Figure IV.21 : Evolution de la déformation maximale en fonction du type de charge.

Figure IV.22 : Comparaison de l'évolution de la densité en fonction du module de flexion pour les deux composites (iPP/ μ -talc, iPP/talc).

Figure IV.23 : Evolution du coefficient longitudinal de dilatation (CLTE) du composite : iPP/7% μ -talc mesurée par TMA dans la gamme de température (-50°C à 100°C).

Figure IV.24. : Les résidus pour le taux de cristallinité à partir de l'analyse statistique (même nombre d'essais comme dans le tableau IV.2).

Figure IV.25 : Distribution des résidus du taux de cristallinité. (même échelle de couleur selon la figure IV.22).

Figure IV.26 : Cartographie 2D du taux de cristallinité prédit par rapport à C_R et F_R .(traits pleins représentent les courbes d'iso-cristallinité; symboles valables pour les données expérimentales).

Figure IV.27 : Tracé en 3D de la surface de X_C par rapport à C_R et F_R .

Figure IV.28 : rapport de rampes sur l'optimisation de X_C .

Figure IV.29 : Histogramme de désirabilité pour l'optimisation de X_C .

Figure IV.30: Diagramme de Pareto des effets normalisés (réponse = Y, $\alpha = 0,05$).

Figure IV.31: Figure IV.31 : Graphique des effets principaux pour X_C .

Table des matières

Introduction générale.....	1
Premier chapitre : Etude bibliographique.....	4
I.1. Introduction.....	4
I.2. Structure élémentaire des polymères.....	5
I.2.1. Phase cristalline.....	5
I.2.1.1. Microstructure de la phase cristalline.....	5
Réseau cristallin.....	6
Les lamelles cristallines.....	7
I.2.1.2. Elasticité de la phase cristalline.....	7
I.2.2. Phase amorphe.....	8
I.2.2.1. Microstructure de la phase amorphe.....	8
I.2.2.2. Comportement de la phase amorphe.....	9
Phase amorphe à l'état caoutchoutique.....	9
Phase amorphe à l'état vitreux.....	9
I.3. Microstructure des polymères semicristallins.....	11
I.3.1. Germination.....	11
I.3.2. Croissance lamellaire : Théorie de Lauritz–Hoffman.....	13
I.3.3. Cinétique de la cristallisation.....	14
I.4. Interaction cristal-amorphe : effet de confinement de la phase amorphe.....	17
I.5. Comportement mécanique des polymères semicristallins.....	20
I.5.1. Mécanismes de déformation des polymères semicristallins.....	21
I.5.1.1. Déformation de la phase amorphe.....	21
I.5.1.2. Déformation de la phase cristalline.....	22
I.5.1.3. Fragmentation des lamelles cristallines.....	22
I.5.1.4. Processus de déformation des sphérolites.....	25
I.6. Le polypropylène.....	26
I.6.1. Matrice de référence : le polypropylène isotactique.....	26

I.6.1.1. Synthèse et microstructure	27
I.6.1.2. Informations mécaniques spécifiques à la déformation de l'iPP	31
I.7. Matériaux composites	32
I.7.1 Introduction aux mélanges de polymères	33
I.7.2. Influence des charges minérales sur la matrice de l'iPP	33
I.7.3. Charges et renforts	34
Paramètres influants sur le renforcement	35
I.7.3.1. Charges minérales	35
I.7.3.1.1. Talc	36
I.7.3.1.2. Craie et carbonates CaCO_3	37
I.7.3.1.3. Silice SiO_2	38
I.7.3.1.4. Wollastonite	38
I.7.3.1.5. Argiles et aluminosilicates	38
I.7.4. Les additifs	38
I.7.4.1. Les stabilisants	39
I.7.4.2. Les adjuvants technologiques	39
I.7.5. Interfaces	40
I.7.6. Matrices	40
I.8. Conclusion	40
Deuxième chapitre: Matériaux et techniques de caractérisation.....	42
II.1. Introduction	42
II.2. Matériaux	43
II.3. Caractérisation structurale des polymères	44
II.3.1. Densimétrie	44
II.3.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	45
Principe de l'appareil	46
Explication de la courbe DSC	47
La capacité thermique	47

La température de transition vitreuse (Tg).....	49
La cristallisation.....	49
La fusion.....	50
II.3.3. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	52
Principe.....	52
Intérêt de la technique.....	53
Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie simultanée (DTA – TG).....	53
II.3.4. Diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS).....	54
Montage expérimental.....	54
II.3.4.1. Calcul du taux de cristallinité et de la proportion des phases en présence.....	58
II.3.4.2. Mesure de la taille des cristallites.....	59
II.3.4.3. Diffusion des Rayons X aux petits angles (SAXS).....	60
II.3.4.3.1. Calcul de la longue période.....	60
II.3.4.3.2. Calcul des longueurs cristallines et amorphes.....	61
II.3.5. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	62
II.4. Caractérisation mécanique.....	65
II.4.1. Vidéo-traction (traction).....	65
1. Intérêt.....	67
2. Présentation du système.....	67
3. Notion de volume élémentaire.....	68
4. mesure de la déformation et de la contrainte.....	69
5. Courbes conventionnelles (ou nominales) et rationnelles (ou vraies).....	71
6. Dimensions des éprouvettes et conditions d'essais.....	72
II.5. Analyse Thermo-Mécanique (TMA).....	73
Principe général.....	74

II.6. Conclusion.....	76
Troisième chapitre : Etude statistique par plans d'expériences.....	77
III.1. Introduction.....	77
III.2. Principe.....	78
III.3. Intérêts des plans d'expériences.....	78
III.4. Vocabulaire de base des plans d'expérience.....	79
III.5. Notion d'espace expérimental	80
III.6. Notion de surface de réponse.....	82
III.7. Etapes d'une étude par plans d'expériences.....	83
III.7.1. Détermination de la réponse et des facteurs d'étude.....	83
III.7.2. Choix d'un modèle.....	84
Modèle affine sans interactions.....	85
Modèle affine avec interactions doubles.....	85
Modèle affine avec interactions d'ordre supérieur.....	87
Autres modèles.....	87
III.7.3. Plans d'expériences.....	87
III.7.3.1. Plans complets.....	88
III.7.3.2. Plans réduits.....	89
Méthode de Box et Hunter.....	90
Tables de Taguchi.....	91
III.7.4. Identification des coefficients.....	93
III.7.4.1. Effet de facteurs ou d'interactions.....	93
III.7.4.2. Expression du modèle.....	97
III.7.4.3. Validation du modèle.....	98
III.7.5. Réalisation de simulations.....	98

III.8. Conclusion.....	99
Quatrième chapitre: Résultats Expérimentaux et Discussion.....	100
IV.1. Introduction.....	100
IV.2. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	100
IV.3. Calorimétrie différentielle à balayage	104
IV.4. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	107
Préparation des échantillons.....	107
IV.5. Diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS).....	111
IV.6. Comportement en traction (Vidéo-traction).....	114
IV.7. Densimétrie	121
IV.8. Analyse thermo-mécanique TMA.....	122
IV.9. Cristallinité en fonction : du taux de renfort en μ -talc et de la vitesse de refroidissement.....	123
IV.10. Analyse statistique et modélisation.....	124
IV.11. Conclusions.....	134
Conclusion générale.....	135
Références.....	137
Résumé.....	151

Introduction générale

Introduction générale

L'utilisation de matériaux polymères dans notre vie quotidienne ne cesse de progresser à cause de la facilité de la mise en œuvre de ces matériaux qui a entraîné la diversification de leurs utilisations dans de nombreux secteurs industriels. La demande croissante de matériaux polymères répondants à des besoins spécifiques dans le cadre de certaines applications (peinture, collage..), impose l'amélioration de leurs propriétés superficielles.

Le polypropylène isotactique (iPP) renforcé de particules minérales telles que le carbonate de calcium (CaCO_3) ou avec des fibres de verre courtes a fait l'objet de beaucoup de recherches. Le rôle des charges dans des composites à base de polymère est multiple: elles permettent de réduire le coût du composite comme elles sont généralement moins coûteuses que le polymère lui même, mais elles contribuent aussi à améliorer les performances mécaniques et les propriétés physiques si elles sont bien dispersées dans la matrice de polymère.

Le polypropylène isotactique (iPP) est l'un des polymères semi-cristallins le plus largement utilisé pour des applications structurelles dans l'industrie automobile, l'électroménager, la construction, l'emballage, cordes, etc. ...

Depuis le début des années 80, des études abondantes ont été consacrées au renforcement mécanique des iPP par des nanocharges comme l'argile. Ce type de nano a été réalisé pour améliorer sensiblement la résistance au feu de polymères thermoplastiques, en plus des performances mécaniques. Dans le cas des matrices polymères telles que l'iPP ayant une faible interaction avec le cas échéant des nanocharges, des nanoparticules techniques de traitement de surface ont été nécessaires ainsi que des procédés de préparation spécifique impliquant l'utilisation d'agents compatibilisants.

Parmi les charges minérales, le talc a été avéré avoir un bon potentiel de développement pour les composites à base d'iPP, sensiblement dans l'industrie automobile. Il est apparu très vite que le talc affiche un effet de nucléation fort dans la matrice d'iPP en raison d'interactions physico-chimiques spécifiques entre la charge et la matrice de polymère qui favorisent la cristallisation épitaxiale. Cet effet a été nettement plus marqué avec le talc que pour les autres charges communes telles que CaCO_3 ou le kaolin, ce qui a donné lieu à une meilleure amélioration des propriétés mécaniques. Cette propriété rend le talc pouvoir être facilement incorporé dans la

matrice d'iPP sans l'utilisation d'un traitement de surface chimique, bien que l'utilisation d'un tel traitement a été signalé à être efficace pour la dispersion de particules très fines à charge élevée.

Il convient de noter que le talc réduit l'efficacité des agents de stabilisation thermique en composites à base d'iPP et par la façon dont la résistance au feu de ces composites est nettement plus meilleure. Cependant, un avantage important de talc par rapport au CaCO_3 ou le kaolin, à partir d'un point de vue pratique, est que le talc est beaucoup moins abrasif pour l'extrudeuse au cours des étapes de mélange et de moulage par injection.

Les travaux concernant le renforcement mécanique de la matrice d'iPP avec du talc ont été orientés vers des poudres submicronique, à savoir la taille intermédiaire entre charges conventionnelles et nanométriques. L'utilisation de ces particules de charge avec la taille submicronique permet d'augmenter la surface spécifique de la charge à l'égard de l'ancien type de charges et de surmonter le problème assez fréquent d'exfoliation et de la dispersion de la deuxième sorte de charges.

En outre, contrairement au carbonate de calcium (CaCO_3) et le kaolin, le μ -talc a été développé comme un renfort lamellaire de remplissage grâce à une technique de délamination spécifique du producteur qui offre de meilleures capacités de renfort à une fraction de volume équivalent, en raison d'une très bonne dispersion que prévient la formation d'agrégats préjudiciable. Il a été montré dans une étude précédente que la combinaison de l'effet de nucléation et la forme lamellaire, comme les particules de μ -talc, génère un réseau de percolation rigide de cristallites de polymère et des particules de charge qui contribue à l'amélioration de la rigidité du composite. Cependant, un inconvénient possible de la capacité de nucléation de talc sur l'iPP est la ténacité réduite due à l'augmentation de la cristallinité.

Par conséquent, il semble que les relations structurepropriété de μ -talc qui renforce la matrice d'iPP, méritaient d'autres études.

L'objectif général du travail de cette thèse consiste à développer une méthodologie expérimentale rigoureuse et pertinente pour caractériser les phénomènes observés et ainsi modéliser le système (réponse/facteurs d'entrée) en vue de l'obtention d'un outil de simulation

du taux de cristallinité, qui servira à l'amélioration des performances mécaniques du composite (iPP/ μ -talc).

Pour atteindre cet objectif on a opéré sur deux axes :

1) étudier l'effet de l'incorporation de μ -talc sur le potentiel de cristallisation d'une matrice d'iPP en faisant une comparaison avec les composites d'iPP classiques renforcés par des particules de talc standards ayant une surface spécifique 3 fois plus faible. La vitesse de refroidissement de la masse fondue est également une préoccupation dans cette étude car elle influence de manière remarquable et significative les capacités de cristallisation des polymères semi-cristallins, en particulier le polypropylène isotactique.

2) une analyse numérique des données a été utilisée pour optimiser la cristallinité du composite (iPP/ μ -talc) en fonction du taux de charge et de la vitesse de refroidissement.

Le manuscrit s'articule autour de quatre chapitres :

- Le premier chapitre introduit des éléments bibliographiques pertinents et nécessaires à notre étude.
- Le second chapitre détaille l'ensemble des techniques expérimentales utilisées et introduit les matériaux de l'étude.
- Le troisième chapitre est consacré à l'explication de la méthode de plans d'expériences qui a été utilisée pour modéliser la réponse (taux de cristallinité du composite iPP/ μ -talc) en fonction des paramètres d'entrée (vitesse de refroidissement et taux de renfort).
- Le quatrième chapitre regroupe et décrit l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus et propose une discussion sur les phénomènes observés en mettant l'accent sur les relations entre l'évolution de la microstructure et le comportement mécanique vrai en traction uniaxiale ainsi que la relation entre cette microstructure et le taux de cristallinité.

Premier chapitre :
Etude bibliographique

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Introduction

Dans les années 1920, les travaux d'Herman Staudinger (prix Nobel de chimie en 1953) introduisent le concept de chaînes macromoléculaires ouvrant ainsi l'ère de la chimie macromoléculaire. Les polymères sont constitués de macromolécules résultants de l'enchaînement d'unités moléculaires (les monomères), organisés en chaînes par liaisons covalentes. Cette architecture moléculaire confère aux polymères des propriétés chimiques et mécaniques spécifiques. On distingue les polymères naturels (le caoutchouc naturel, le bois, la soie ou encore l'ADN), des polymères synthétiques (le nylon, le kevlar, le téflon, ou le plexiglas) obtenus par voie de synthèse. Il existe de nombreux critères permettant de classer les polymères, outre de par leur origine, il existe des classements par composition chimique de leur squelette carboné, par masse molaire moyenne, ...etc. L'architecture macromoléculaire des polymères induite par des procédés de polymérisation distincts permet la classification des polymères en deux familles ayant des comportements thermomécaniques différents : les polymères thermoplastiques et les polymères thermodurcissables. La famille des thermodurcissables comprend des polymères tels que les polyépoxydes, les polyuréthanes réticulés ou encore les polyesters insaturés. Ces derniers durcissent suite à une réaction de réticulation irréversible accélérée par la température, qui confère à ces matériaux un réseau macromoléculaire covalent tridimensionnel. Ils sont alors à usage unique et donc non recyclable. Les thermoplastiques quant à eux se ramollissent avec l'augmentation de la température ; leurs chaînes macromoléculaires sont le plus souvent mono- ou bidimensionnelles.

Le passage de ces polymères à l'état liquide s'effectue lorsque l'agitation thermique devient suffisante pour rompre les liaisons faibles (de Van der Waals ou liaison Hydrogène) entre les segments macromoléculaires voisins sans affecter les liaisons covalentes de chaque macromolécule. Ce mécanisme est réversible ce qui confère à certains polymères thermoplastiques des propriétés de recyclabilité. Le polypropylène isotactique, matériau considéré dans cette thèse, fait partie de la famille des polymères thermoplastiques.

L'élaboration de polymères semicristallins dont les propriétés fonctionnelles sont optimisées requiert une bonne connaissance de la relation entre leur comportement mécanique et leur microstructure. Cette microstructure est fonction des paramètres moléculaires (masse moléculaire, taux de réticulation) et des conditions de mise en forme et notamment des

conditions de cristallisation. Les polymères semi-cristallins présentent des structures différentes aux différentes échelles. A l'échelle macroscopique, un polymère semi-cristallin peut être considéré comme un matériau homogène où coexiste une ou plusieurs phases amorphes et de lamelles cristallines. Les connaissances détaillées de la structure et des propriétés mécaniques de chacune de ces phases sont nécessaires pour prédire le comportement mécanique macroscopique du matériau. La première partie de ce chapitre va décrire la microstructure, à différentes échelles, des phases constitutives des polymères semi-cristallins. Nous y présenterons notamment les effets de confinement de la phase amorphe générée par la présence des lamelles cristallines pendant la phase de cristallisation. Ensuite, nous allons nous intéresser aux comportements mécaniques des phases cristallines et amorphes des polymères.

I.2. Structure élémentaire des polymères

Une chaîne de polymère est formée par la répartition d'unités de base appelées monomères. Elle peut être linéaire ou ramifiée. A l'échelle microscopique, l'organisation de différentes manières des chaînes peut former soit un polymère amorphe soit un polymère semi-cristallin. La structure des polymères semi-cristallins est caractérisée par la coexistence de plusieurs phases : une ou plusieurs phases amorphes et une phase cristalline [1] (Figure I.1).

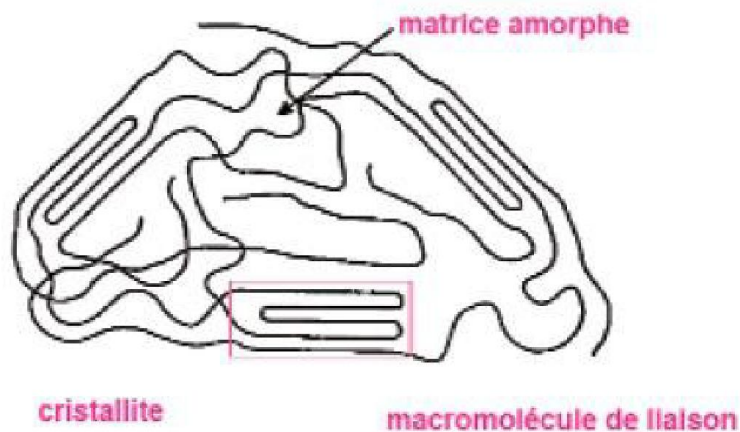


Figure I.1: Schéma d'une structure semi-cristalline des polymères [1].

I.2.1. Phase cristalline

I.2.1.1. Microstructure de la phase cristalline

La structure cristalline peut être considérée comme le résultat de la répétition périodique dans l'espace d'une maille élémentaire ce qui génère des zones ordonnées. Ces zones ordonnées sont constituées par des chaînes alignées parallèlement les unes aux autres (Figure I.1). L'organisation

des zones ordonnées dans un polymère semi-cristallin est observée différemment en fonction des différentes échelles :

- Le réseau cristallin qui est consisté de mailles élémentaires dont les paramètres de maille sont de l'ordre de l'angström. Une maille élémentaire étant un ensemble des segments de chaîne qui s'organisent régulièrement.
- Les lamelles cristallines qui sont des ensembles de chaînes repliées dont l'épaisseur est de l'ordre de la dizaine de nanomètres.
- Les sphérolites sont des agrégats de lamelles sous forme de sphères dont la taille est de l'ordre du micromètre (de 10 à 100 microns).

Réseau cristallin

A l'état liquide, les molécules de polymère sont désordonnées sous forme de pelotes. A la température de cristallisation, les chaînes moléculaires se rapprochent les unes des autres en se mettant en parallèles jusqu'à un état d'équilibre où les chaînes moléculaires s'arrangent régulièrement. Cet arrangement forme une zone ordonnée qui peut être définie par un réseau cristallin [2,3]. Cependant, l'ordre sera très différent dans la direction des chaînes et dans le plan perpendiculaire à celles-ci.

Les réseaux cristallins de polymère les plus rencontrés sont : monoclinique, triclinique, orthorhombique, quadratique et rhomboédrique (trigonal). La figure I.2 montre la structure cristalline du polyéthylène téréphtalate (PET) donnée par Bunn et al. en 1954 [4].

Les paramètres de la maille triclinique sont les suivants : $a = 0,457 \text{ nm}$, $b = 0,595 \text{ nm}$, $c = 1,075 \text{ nm}$ [2,4].

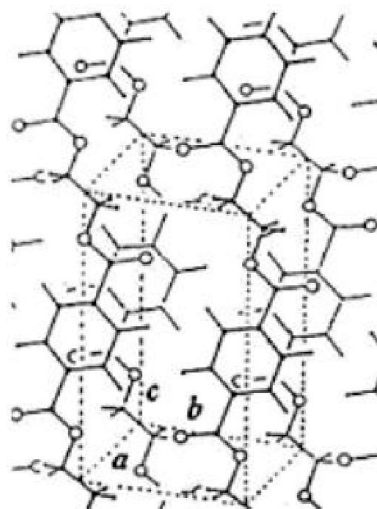


Figure I.2: Maille élémentaire triclinique de la phase cristalline du PET [5].

Les lamelles cristallines

La structure d'un polymère semi-cristallin est formée de la zone cristalline où les chaînes moléculaires sont ordonnées et de la zone amorphe où les chaînes sont désordonnées (Figure I.1). Les zones cristallisées sont plus denses que les zones amorphes. Les lamelles ont généralement de 10 à 20 nm d'épaisseur [1-8], c'est-à-dire une épaisseur bien inférieure à la longueur des chaînes macromoléculaires, qui sont d'environ 10 à 20 μm de longueur [2,3] (Figure I.3).

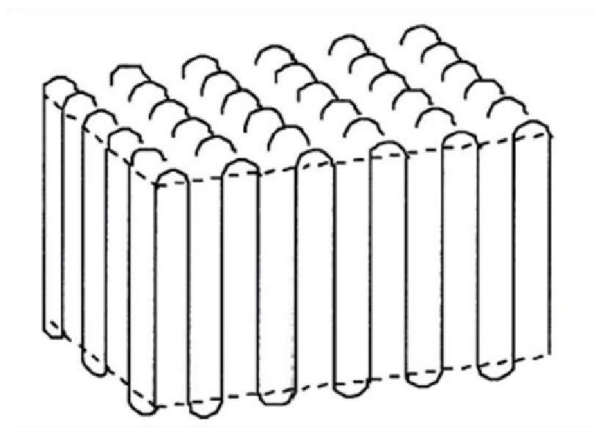


Figure I.3: Modèle de repliement des chaînes dans un monocristal [2,3].

On peut constater qu'une même chaîne macromoléculaire peut appartenir à la fois à des zones amorphes et à des zones cristallines (Figure I.1). Elles sont les molécules de liaisons qui assurent la liaison entre les zones cristallines.

On remarque que l'épaisseur des lamelles cristallines ainsi que de la phase amorphe interlamellaire peut être influencée par des conditions de recristallisation : la température de recristallisation et la vitesse de refroidissement.

I.2.1.2. Elasticité de la phase cristalline

La phase cristalline d'un polymère semi-cristallin a généralement un comportement parfaitement élastique linéaire qui est caractérisé par la loi de Hooke :

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (\text{I.1})$$

Le module élastique de la région cristalline est élevé. La phase cristalline est caractérisée mécaniquement par son tenseur de rigidité qui est défini par : Les tenseurs de rigidité des cristallites de plusieurs polymères semi-cristallins ont été déterminés dans de nombreuses études de Ward [9-15] et Rutledge [12].

Un cristal de polymère est fortement anisotrope au point de vue mécanique [3]. Par exemple dans le cas du polyéthylène [5], la direction est très rigide puisque les chaînes sont reliées par des liaisons covalentes, donc fortes. Par contre, dans les directions orthogonales où la rigidité est faible ; elle est due aux liaisons extra-moléculaires (van der Waals). En conséquence, le module d'Young mesuré suivant l'axe du PE est très élevé : 240 GPa, il est 100 fois plus faible dans les directions transverses [16,17]. Sakurada et al. [17] ont déterminé expérimentalement le module d'élasticité de la région cristalline dans plusieurs polymères orientés. Pour le PET, le module d'élasticité suivant l'axe (Y) est égal à 118 GPa [15]. Pour PLA, cette valeur est égale à 40 GPa [11].

I.2.2. Phase amorphe

I.2.2.1. Microstructure de la phase amorphe

Lorsque l'arrangement régulier des chaînes macromoléculaires n'est pas atteint, on obtient une structure amorphe. Autrement dit, une phase amorphe est une phase où il y a l'absence d'ordre à longues distances [1,8]. Elle est souvent représentée à un « plat de spaghettis cuit » (Figure I.4). La structure amorphe des polymères est liée directement à la flexibilité des chaînes qui est définie par plusieurs termes : la longueur de chaîne, la ramification, l'effet d'encombrement spatial. Elle est particulièrement due à la possibilité de rotation autour des liaisons σ qui sont des liaisons principales dans le squelette des chaînes macromoléculaires [1].

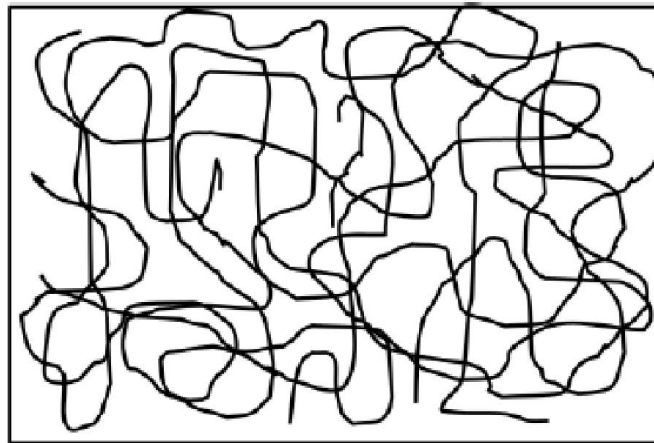


Figure. I.4 : Schéma d'une structure amorphe [1].

Un polymère amorphe peut être obtenu par un refroidissement très rapide du matériau à partir de l'état fondu (ou liquide), par la présence de ramifications, réticulations ou de groupements de grande taille au sein du monomère empêchant l'organisation périodique de la structure. Aux

basses températures, les polymères sont durs et cassants. En revanche, aux hautes températures, ils sont mous et visqueux [1]. Un polymère amorphe est généralement caractérisé physiquement par la température de transition vitreuse (T_g). La transition vitreuse a été observée pour la première fois sur des élastomères (caoutchouc naturel) mais très rapidement, elle a été constatée sur l'ensemble des polymères non réticulés, en conséquence les thermoplastiques.

La transition vitreuse est un phénomène lié à la possibilité de mouvements de segments de chaînes macromoléculaires au sein de la phase amorphe. Au-dessus de cette température, le polymère amorphe passe du comportement vitreux au comportement caoutchoutique (Figure I.5). A l'état caoutchoutique, le polymère se caractérise par un module d'élasticité faible. Il correspond à une grande capacité de déformation de manière réversible liée à une plus grande mobilité des chaînes moléculaires. En dessous de la T_g , sur le plateau vitreux, les matériaux sont beaucoup plus rigides, peu ductiles voire parfaitement fragiles [2,3].

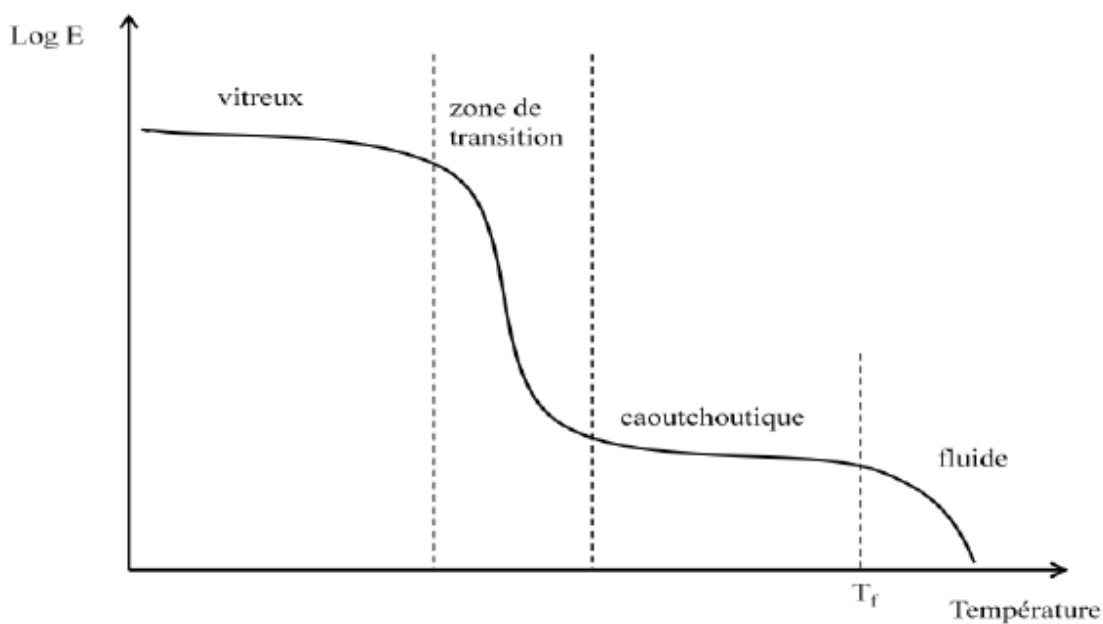


Figure I.5: Variation du module d'élasticité d'un polymère amorphe en fonction de la température.

La température de transition vitreuse d'un polymère amorphe dépend de plusieurs paramètres structuraux : la rigidité de la chaîne principale, les groupes latéraux, l'effet de l'isomérisation, la masse moléculaire, la réticulation... [1-3]. Le tableau I.1 donne la température de transition vitreuse de différents polymères.

Tableau I.1 : Température de transition vitreuse de quelques polymères

Polymères	T _g (°C)
Polyméthyle méthacrylate (PMMA)	105
Polystyrène (PS)	100
Poly vinyle chlorure (PVC)	87
Poly éthylène téréphtalate (PET)	79
Poly acide lactique (PLA)	60
Poly caprolactame (PA6)	50
Ethylcellulose	43
Poly vinyle acétate (PVA)	29
Poly méthyle acrylate (PMA)	9
Polypropylène (PP)	-10
Caoutchouc naturel	-72

I.2.2.2. Comportement de la phase amorphe

Phase amorphe à l'état caoutchoutique

Pour les polymères ayant une température de transition vitreuse inférieure à la température ambiante, la phase amorphe a un comportement caoutchoutique à température ambiante. Il s'agit d'une élasticité non linéaire, n'obéissant pas à la loi de Hook. Ce type de comportement correspond aux longues chaînes amorphes qui peuvent chacune prendre une infinité de conformations possibles [1]. La phase amorphe à l'état caoutchoutique est caractérisée par le module de cisaillement au-delà de la T_g qui est définie par la théorie d'élasticité caoutchoutique [19] :

$$G_N^0 = \frac{\rho RT}{M_e} \quad (I.2)$$

Avec ρ est la masse volumique de la phase amorphe, R est la constante de gaz parfaits et M_e est la masse molaire entre enchevêtrements.

Phase amorphe à l'état vitreux

Pour les polymères ayant une température de transition vitreuse supérieure à la température ambiante, la phase amorphe a un comportement vitreux à température ambiante : le PET et le PLA par exemple. Aux faibles contraintes, la déformation varie linéairement avec la contrainte.

Le comportement est donc élastique linéaire, et la loi de comportement obéit à la loi de Hook. En-dessous de la T_g , les mouvements des chaînes principales et le glissement des segments sont bloqués. Le module d'élasticité de la phase amorphe est important.

Néanmoins, la phase amorphe dans les polymères semi-cristallins a un comportement mécanique plus complexe dû à l'effet du confinement. En effet, le confinement généré par les lamelles cristallines réduit la mobilité des chaînes macromoléculaires et augmente donc le module. Les travaux récents de Bédoui et al. ont montré l'effet du confinement sur les propriétés de la phase amorphe du PET semi-cristallin. Ils ont montré que le module de la phase amorphe augmente avec le taux de cristallinité. En effet, en présence de la phase cristalline, les propriétés de la phase amorphe peuvent évoluer.

I.3. Microstructure des polymères semi-cristallins

Sous certaines conditions thermodynamiques, la phase amorphe peut cristalliser. En fonction des conditions thermodynamiques (isotherme/anisotherme), plusieurs microstructures peuvent apparaître.

La cristallisation est une transition de phase où les molécules initialement désordonnées s'organisent pour former un réseau cristallin. Cette transformation peut se produire soit à l'état fondu, soit à partir d'une solution diluée de polymère. Pour la cristallisation à partir de l'état fondu, les molécules de polymères doivent avoir une mobilité suffisante pour pouvoir s'ordonner. Certains polymères ayant des monomères trop rigides ou peu mobiles ne cristalliseront pas quelles que soient les conditions [3] : les thermodurcissables, les copolymères statistiques 50/50. Par ailleurs, la vitesse de refroidissement ne doit pas être trop élevée pour que les molécules aient suffisamment de temps pour réaliser un édifice cristallin.

Le mécanisme de la cristallisation se divise en deux étapes : germination et croissance lamellaire.

I.3.1. Germination

La germination aussi appelée nucléation consiste à la formation de germes stables de structure cristalline dans le fondu des polymères. La germination est due soit à des fluctuations thermiques à l'état fondu (germination homogène) soit à la présence des impuretés et de bords de récipient contenant la solution (germination hétérogène) [16]. La vitesse de germination est exprimée en nombre de germes formés par unité de volume et de temps. Selon la condition de stabilité thermodynamique d'un cristal lamellaire, son épaisseur critique, l^* , à partir de laquelle le germe peut se développer, peut être définie par :

$$l^* = \frac{2\sigma_e T_f^0}{\Delta T \Delta h_f} \quad (I.3)$$

Où σ_e est l'énergie libre de surface, Δh_f est l'enthalpie de fusion par unité de volume, T_f^0 est la température de fusion d'un cristal parfait et ΔT la différence entre T_f^0 et la température d'observation T . ΔT est aussi appelée surfusion. Au-dessous de cette épaisseur critique, le germe ne peut pas se développer, en revanche, pour qu'un germe grossisse, il faut qu'il ait une taille supérieure à la taille critique.

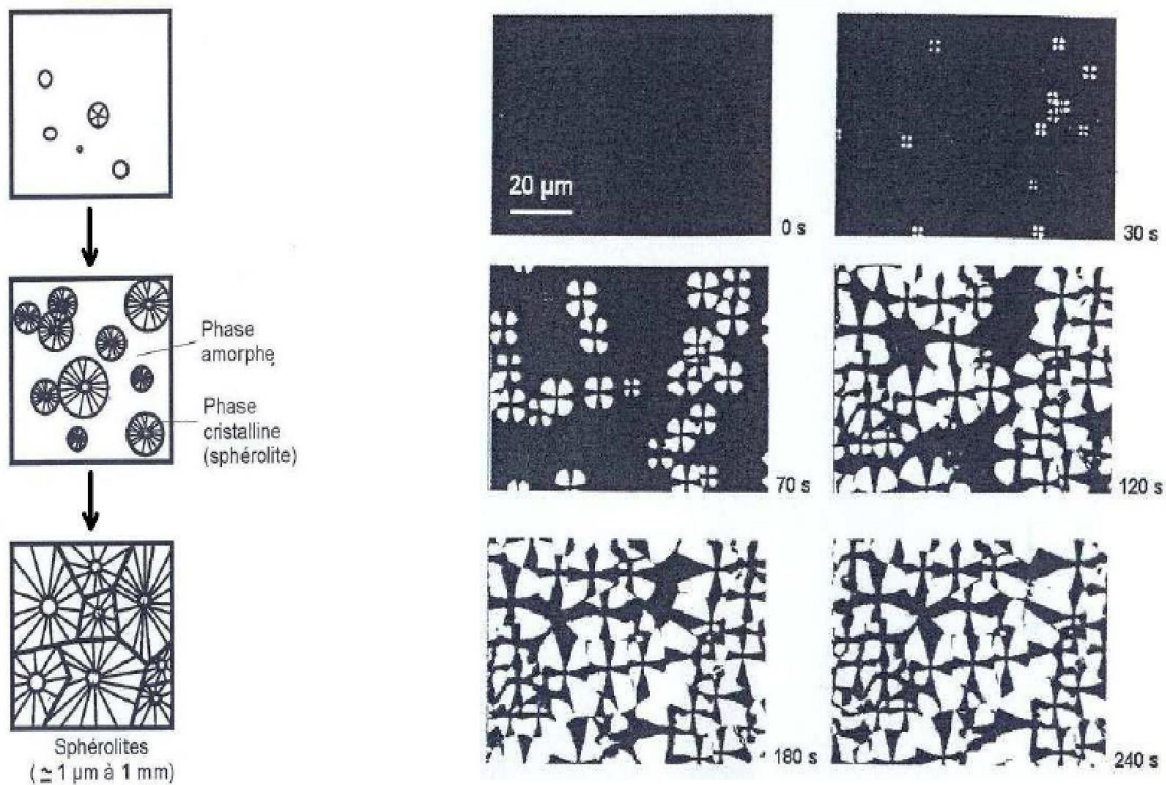


Figure I.6 : Schématisation et observation au microscope optique à lumière polarisée de la germination et croissance de sphérolites du polybutène à 80°C lors d'un refroidissement à partir de l'état fondu [3].

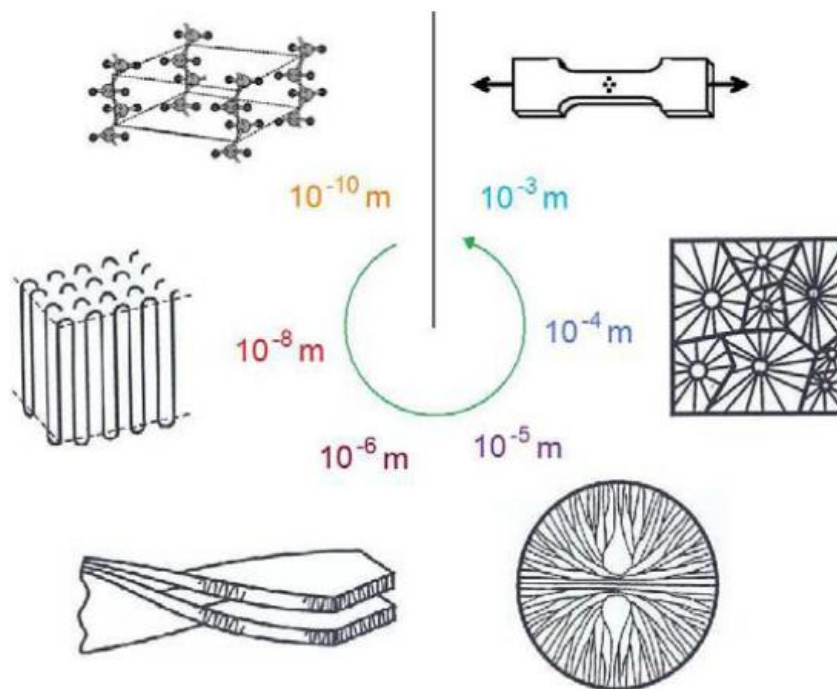


Figure I.7: Les différentes échelles d'observation structurale des polymères semicristallins [3].

I.3.2. Croissance lamellaire : Théorie de Lauritz–Hoffman

Lauritz–Hoffman [16-21] a développé une description de la croissance cristalline à l'échelle microscopique. En effet, la croissance cristalline s'effectue par le dépôt successif des segments de chaînes sur les surfaces latérales du germe initial. Ce processus peut se faire par complétion d'une couche à partir d'un germe unique grâce au dépôt successif de proche en proche des segments de chaînes ou par le dépôt de germes secondaires qui développent ainsi de suite plusieurs couches.

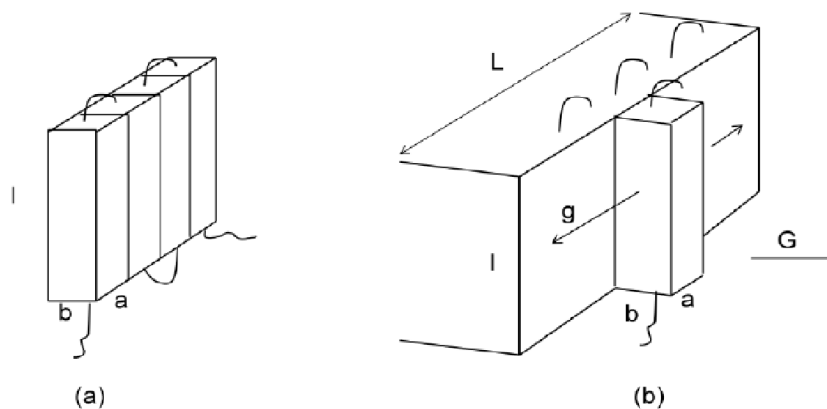


Figure I.8 : Modèle de la croissance lamellaire par (a) remplissage d'une couche, (b) dépôt de germe [16].

La vitesse de croissance de lamelles G aussi appelée la vitesse de croissance radiale des sphérolites est exprimée en fonction de la vitesse i de dépôt de germes et la vitesse g de remplissage d'une couche et en fonction du régime de croissance. Selon Hoffman et ses collaborateurs, il y a trois régimes de croissance [21] :

- Régime I : la complétion d'une couche est plus rapide que le dépôt d'un germe ($g \gg i$). la vitesse de croissance est donc proportionnelle à la vitesse de dépôt des germes secondaires i . Ce régime a lieu aux faibles surfusions, c'est-à-dire aux températures élevées.
- Régime II : les vitesses i et g sont proches. La complétion d'une couche a donc lieu simultanément avec la germination secondaire. Ce régime se fait aux surfusions intermédiaires.
- Régime III : pour de fortes surfusions, c'est-à-dire aux faibles températures, la vitesse de création de germes est beaucoup plus élevée que celle de complétion d'une couche ($i \gg g$).

Les différents régimes de croissance sont représentés sur la figure I.9.

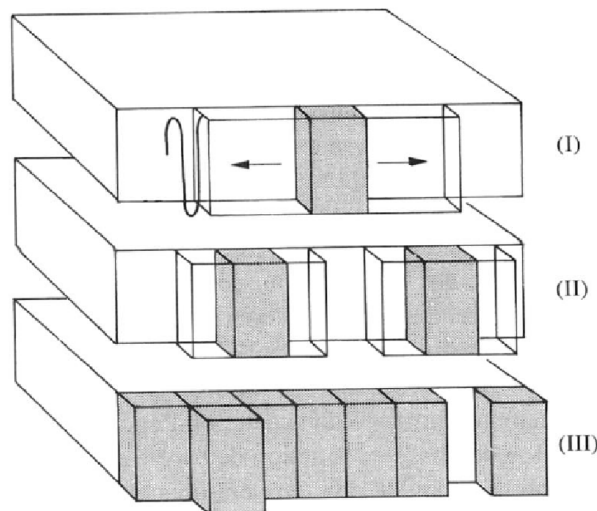


Figure I.9. : Les trois régimes de croissance cristalline [180].

La croissance lamellaire est influencée par quelques paramètres moléculaires : la masse molaire et la présence de branchements.

I.3.3. Cinétique de la cristallisation

Les polymères semi-cristallins peuvent être obtenus par des traitements thermiques : isotherme (à partir de l'état fondu à une température donnée) ou non isotherme. Il y a de

nombreux traitements thermiques possibles comme le recuit qui consiste à maintenir le polymère pendant un certain temps à une température au-dessus de la température de transition vitreuse et en-dessous de sa température de fusion. Cela se fait dans le but de créer des zones ordonnées au sein du matériau. La température de recuit et le temps de maintien sont essentiels pour obtenir différents taux de cristallinité. Si la température de recuit est supérieure à la température de transition vitreuse et inférieure à la température de cristallisation, on parle de cristallisation à l'état surfondu. La figure I.10 représente la nucléation et la croissance au cours de recuit du poly(L-lactique acide) à 130°C [22]. Le taux de cristallinité d'un polymère semi-cristallin dépend de la température et du temps pendant lequel les échantillons amorphes sont recuits.

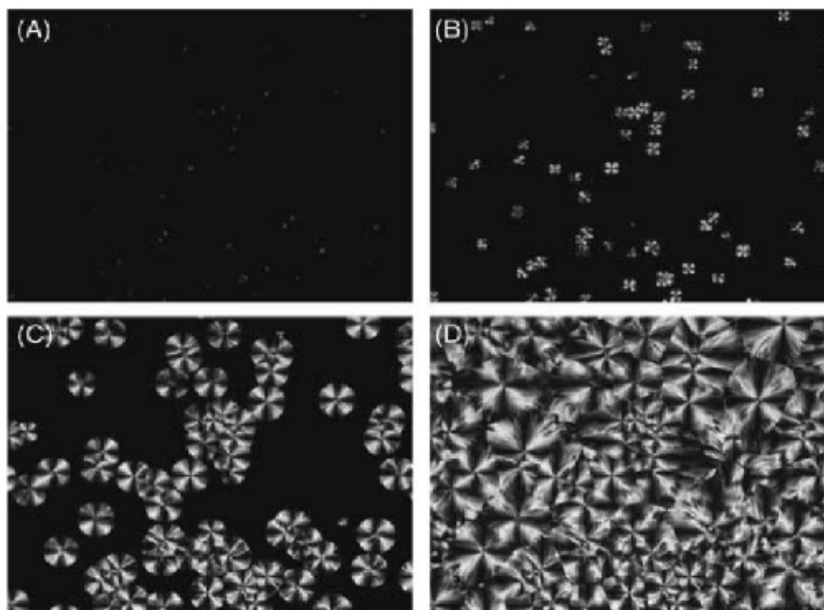


Figure I.10. : Micrographie optique de la cristallisation de poly(L-lactique acide) à 130°C après (A) 2min, (B) 4min, (C) 9min et (D) 35min [22].

La cinétique de la cristallisation isotherme des polymères est souvent étudiée par la loi d'Avrami [23-25]. Elle est généralement exprimée sous l'équation suivante :

$$X_c = 1 - \exp(-kt^n) \quad (I.4)$$

Dans laquelle X_c est le taux de cristallinité en volume, t est le temps de cristallisation, k est une constante qui dépend de la température, la géométrie de croissance (homogène ou hétérogène), de la vitesse de croissance et du nombre de germes par unité de volume. La valeur de l'exposant d'Avrami, n , qui décrit la dimensionnalité de la croissance cristalline est donnée dans le tableau I.2 :

Tableau. I.2 : Valeurs de l'exposant d'Avrami « n » pour différents types de nucléation et des géométries de croissance [26].

Dimensionnalité de la croissance	Nucléation hétérogène	Nucléation homogène
3 dimensions	$3 \leq n \leq 4$	$n = 4$
2 dimensions	$2 \leq n \leq 3$	$n = 3$
1 dimension	$1 \leq n \leq 2$	$n = 2$

Lors de la cristallisation à partir de l'état fondu, les lamelles cristallines s'assemblent radialement pour former des sphérolites (figure I.11). Il s'agit en réalité d'une multitude de lamelles dont les deux extrémités sont respectivement au centre et à la surface de la sphère. La taille des sphérolites varie d'un micron à plusieurs millimètres. La taille des sphérolites et sa distribution dépendent forcément des conditions de cristallisation : la température de recuit de polymère, la vitesse de refroidissement,...

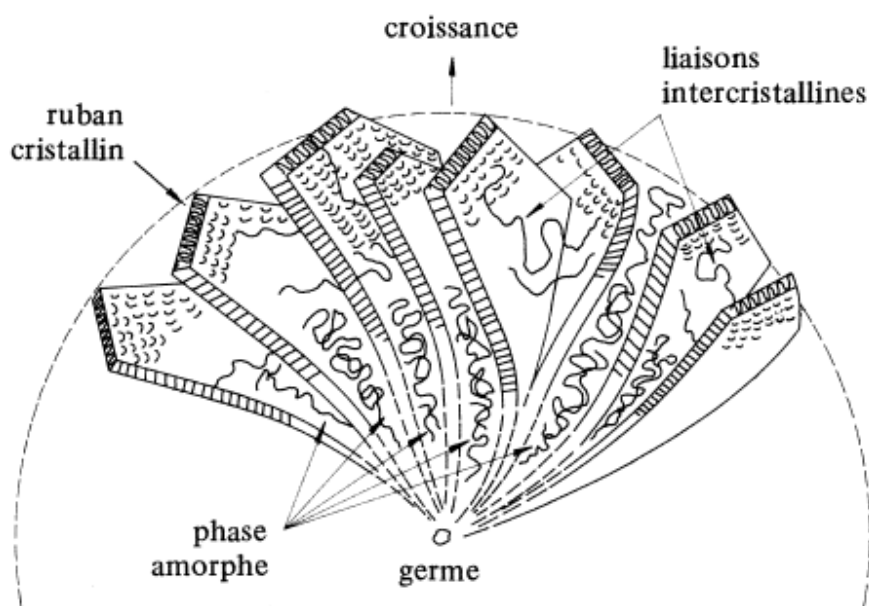


Figure I.11 : Microstructure d'un sphérolite de polymère organique (d'après Groupe Français des polymères (G.F.P), 1982).

La croissance des sphérolites à partir de germes est schématisée dans la figure I.12. Il s'agit d'une croissance radiale des lamelles à partir du noyau. Cette croissance est limitée par le développement de sphérolites voisins.

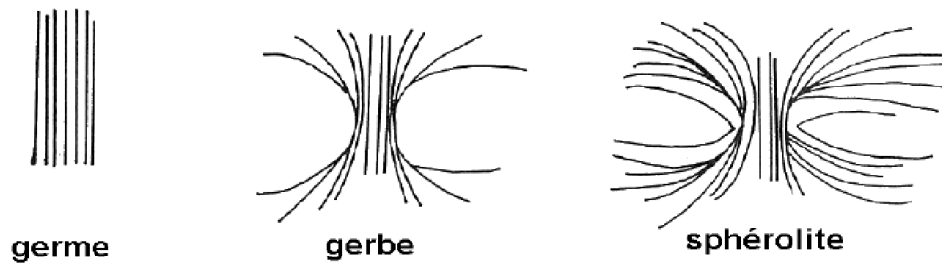


Figure I.12. : Formation d'un sphérolite à partir d'un germe [1].

La figure I.12 montre le développement d'un sphérolite à partir d'un germe qui est constitué par des brins allongés. Ensuite les brins de ce germe se « referment » sur eux-mêmes pour former une symétrie sphérique et uniforme dans toutes les directions [1]. Néanmoins, dans de nombreux cas, la structure d'un sphérolite est beaucoup plus complexe.

Après le refroidissement du matériau à partir de l'état surfondu, une partie du polymère reste non cristallisée : c'est la phase amorphe. Nous pouvons alors définir le taux de cristallinité qui représente les zones cristallines contenues dans un polymère.

Le taux de cristallinité en masse X_m est le rapport :

$$X_m = \frac{\text{masse de phase cristalline}}{\text{masse totale}} \quad (\text{I.5})$$

Et le taux de cristallinité en volume X_v est relié avec le taux de cristallinité en masse par l'équation :

$$X_v = \frac{\rho_c}{\rho} X_m \quad (\text{I.6})$$

Avec ρ_c et ρ sont la masse volumique de l'état cristallin et semi-cristallin respectivement. Une molécule ne pouvait jamais être parfaitement ordonnée [1], on comprend alors qu'un polymère ne peut jamais être 100% cristallin.

I.4. Interaction cristal-amorphe : effet de confinement de la phase amorphe

Les premières études des polymères semi-cristallins basées sur le modèle de deux phases : une phase amorphe et une phase cristalline de taille nanométrique dans une ou plusieurs directions. Néanmoins, la phase amorphe dans la structure semi-cristalline est complexe. La région amorphe dans la structure semi-cristalline se distribue soit de manière inter-lamellaire soit de manière inter-sphérolitique figure (I.13) [26] :

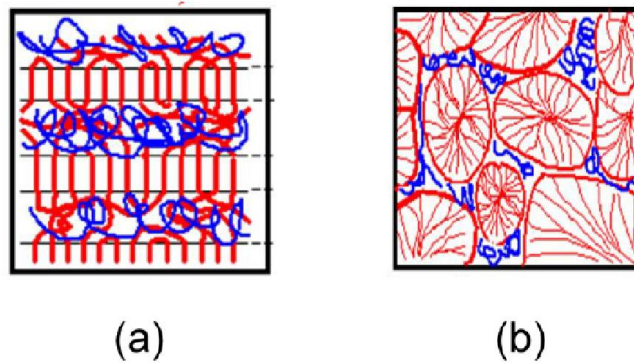


Figure I.13. : Distribution schématique de la phase amorphe (a) interlamellaire et (b) intersphérolitique [26].

En effet, il est connu que le découplage entre les phases amorphes et cristallines n'est jamais complet, en raison de la longueur des molécules polymères qui est beaucoup plus longue que les dimensions des nanophases et en raison des contraintes géométriques. Par conséquent, une analyse détaillée doit tenir compte d'une nanophase intermédiaire qui se trouve entre les phases cristallines et amorphes [27]. Patrick et al [3] considèrent que la région lamellaire peut être décrite par une phase amorphe mobile qui serait entourée (ou prise en sandwich) par deux couches amorphes rigides adjacentes aux lamelles cristallines (figure I.13). Cette phase intermédiaire est non-cristalline et provient de la poursuite de la cristallisation partielle des macromolécules qui traversent la frontière de phase. Elle est généralement nommée la phase amorphe rigide (RAF : rigid amorphous fraction en anglais) car sa mobilité est limitée par rapport à la mobilité de la phase amorphe libre [28-31] ; elle est moins dense que la phase cristalline et plus dense que la phase amorphe libre.

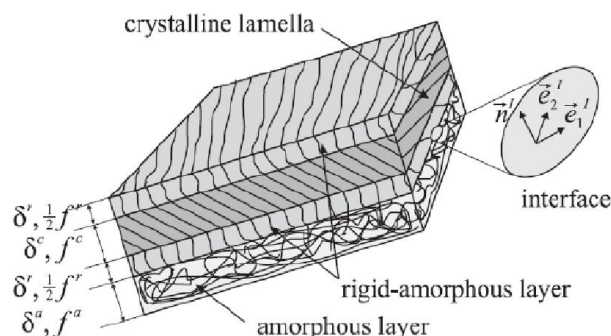


Figure I.14. : Représentation de la région amorphe interlamellaire [3].

En effet, au cours de la croissance des sphérolites, la mobilité des chaînes macromoléculaires est réduite en raison des contraintes mécaniques imposées par les cristaux sur les zones amorphes adjacentes [26, 30]. La phase amorphe est donc dite confinée et considérée comme étant rigide.

La présence de cette troisième phase va affecter le comportement de la phase amorphe mobile. Par conséquent, le phénomène de relaxation d'enthalpie diminue avec l'augmentation de la phase amorphe rigide [29,32] ce qui est exprimé en DSC par la diminution de la chute d'enthalpie à la transition vitreuse.

La température de transition vitreuse du polymère semi-cristallin est généralement supérieure à sa valeur de départ avant la cristallisation [20,31]. Le changement de la microstructure et de la fraction de la phase amorphe rigide vont modifier les propriétés mécaniques des polymères semi-cristallins. En effet, le comportement des nanophases est important pour les propriétés mécaniques, thermiques, optiques et autres propriétés macroscopiques.

La première étude expérimentale de mise en évidence de la phase amorphe rigide a été rapportée par Menczel et Wunderlich pour plusieurs polymères semicristallins [33-36]. La somme du taux de cristallinité calculé à partir de la chaleur de fusion et la teneur en matière amorphe calculée à partir du ΔC_p dans la transition vitreuse est très inférieure à 100%.

Cette différence a été attribuée à l'existence d'une phase amorphe rigide qui a une faible capacité thermique en raison de la mobilité limitée des chaînes. Néanmoins, chez certains polymères, la présence de la phase amorphe rigide peut provoquer une transition vitreuse séparée [20]. Mais, la température à laquelle la phase amorphe rigide perd son comportement de mobilité restreinte est une question encore débattue. Cette transition pourrait avoir lieu entre la T_g de la phase amorphe non contrainte et le point de fusion [27,37] ou se produire en même temps que la fusion [38]. Bédoui et al [20] ont montré que le pic $\tan(\delta)$ d'un PET semi-cristallin lors des essais de DMA (Dynamic Mechanical Analysis) peut être décomposé en deux pics qui représentent deux phases amorphes : la phase amorphe mobile et la phase amorphe rigide.

L'effet du confinement de la phase amorphe en fonction du taux de cristallinité a été montré par le fait que les pics $\tan(\delta)$ sont décalés vers les hautes températures. La domination de plus en plus nette du deuxième pic $\tan(\delta)$ correspondant à la phase amorphe rigide, quand le taux de cristallinité augmente, et est attribuée à la fraction de la phase amorphe rigide de plus en plus élevée.

Les travaux de Hong et al. [30] ont utilisé un modèle à trois phases : phase cristalline, phase amorphe mobile et phase amorphe rigide pour décrire la formation structurale de poly(triméthylène téréphtalate) PTT pour différentes conditions de cristallisation. La dépendance de l'épaisseur et de la fraction de chaque phase sur la température de cristallisation (T_c) et sur le temps de cristallisation (t_c) a été mise en évidence par des analyses de DSC et SAXS (Small

angle X-ray Scattering). Il a été trouvé que l'épaisseur et la fraction de la phase amorphe rigide augmentent de façon linéaire avec T_c . L'effet de t_c sur la formation de la phase amorphe rigide a montré aussi l'augmentation de l'épaisseur de la phase amorphe rigide, mais seulement pour $t_c < 3$ h. D'ailleurs l'élargissement et le décalage du pic $\tan(\delta)$ ont aussi confirmé la formation de RAF.

Dans les travaux de Cebe et al. [37,40], le polystyrène isotactique (iPS) refroidi à partir de l'état fondu présente la phase amorphe rigide. La formation de RAF a lieu en même temps que la formation des cristaux. Le premier pic endothermique dans la courbe DSC a été attribué à la relaxation d'enthalpie de la RAF où la RAF se transforme de l'état solide à l'état liquide. Ils ont aussi montré que la stabilité de RAF dépend de la perfection de la phase cristalline. Si le cristal se forme d'une manière parfaite depuis la cristallisation à haute température, la RAF ne peut être relaxée qu'à haute température. Par conséquent, le pic de relaxation de RAF peut se confondre avec la fusion des cristaux. En revanche, si la cristallisation se fait à une température proche de T_g , le cristal n'est pas parfait, la relaxation de RAF a lieu à une température bien séparée de la fusion des cristaux.

Kolesov et al. [41] ont trouvé la présence de RAF dans le polyamide-6 semi-cristallin par des mesures de DSC et DMA. La fraction de RAF augmente avec le taux de cristallinité mais seulement avec le taux de cristallinité entre 0 et 20%. De plus, l'effet de la présence de RAF sur les propriétés mécaniques a été montré par les analyses de DMA du module d'élasticité.

I.5. Comportement mécanique des polymères semi-cristallins

L'étude du comportement mécanique que nous réalisons porte sur des sollicitations en traction uniaxiale à température ambiante ($\sim 20^\circ\text{C}$). Dans le cas des polypropylènes cette température est supérieure à la température de transitions vitreuse (T_g), et inférieure à la température de fusion (T_f). Nous nous attachons donc à décrire le comportement mécanique des polymères semi-cristallins dans cette gamme de température.

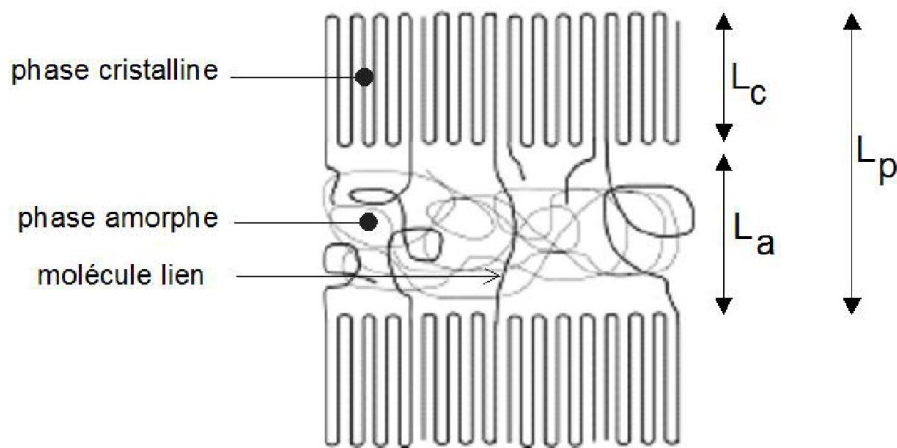


Figure I.15. : Schéma de la structure semi-cristalline d'un polymère semi-cristallin.

I.5.1. Mécanismes de déformation des polymères semi-cristallins

I.5.1.1. Déformation de la phase amorphe

Entre T_g et T_f la phase amorphe présente un comportement caoutchoutique [42]. On distingue deux types de phase amorphe. A de faibles taux de cristallinité, on rencontre une phase amorphe indépendante libre. Tandis qu'à des taux de cristallinité élevés la phase amorphe est confinée entre les cristallites (ou lamelles cristallines), il s'agit de la phase amorphe interlamellaire. La phase amorphe est liée aux cristallites par les molécules liens qui permettent la transmission des contraintes aux lamelles cristallines adjacentes dès les premiers stades de la déformation [43]. Deux mécanismes de déformation de cette phase amorphe interlamellaire sont décrits dans la littérature et sont représentés sur la figure I.16.

Le premier mode de déformation est le glissement interlamellaire (figure I.16.b). Il résulte d'un cisaillement entre deux lamelles cristallines sous l'effet d'une contrainte appliquée [44-47]. Il en résulte une orientation importante des lamelles dans la direction de la sollicitation mécanique. Le second mode de déformation de cette phase amorphe est la séparation interlamellaire (figure I.16.c). Elle se traduit par une variation de la distance entre deux lamelles cristallines lorsqu'une contrainte est appliquée perpendiculairement aux lamelles [45,46,48]. Cette séparation induit une augmentation de la longue période. La phase amorphe présente entre deux lamelles se désenchevêtre et occupe un plus grand espace. Cette dilatation de la phase amorphe peut permettre l'apparition de microcavités [45,49-52].

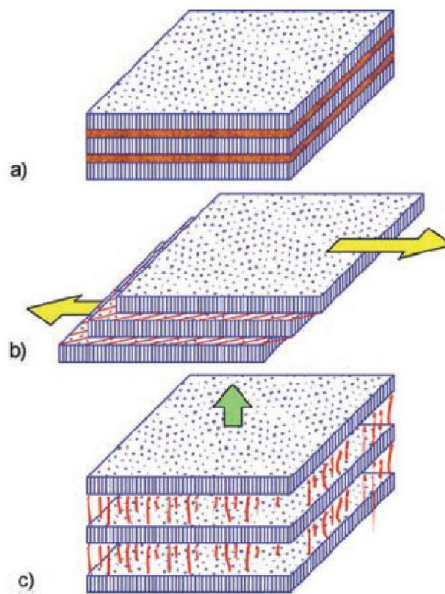


Figure I.16. : Mécanismes de déformation interlamellaire : a) état non déformé, b) glissement interlamellaire et c) séparation interlamellaire [88].

I.5.1.2. Déformation de la phase cristalline

Les cristallites de polymères se déforment par glissement suivant les plans réticulaires les plus denses de la maille cristalline. A la différence des métaux, seuls les systèmes de glissements dont le plan contient l'axe des chaînes macromoléculaires sont actifs [53]. Cela s'explique par la présence des liaisons covalentes fortes le long des chaînes. Par conséquent, les plans de glissement privilégiés sont parallèles aux chaînes macromoléculaires et sollicitent uniquement les liaisons de faible énergie de type van der Waals [54]. Si la direction des macromolécules est selon l'axe des cristaux [001], l'indice de Miller des plans de glissement est (hk0). Deux directions de glissement sont alors possibles :

- i) parallèle à l'axe des chaînes $\langle 001 \rangle$
- ii) perpendiculaire à l'axe des chaînes $\langle uv0 \rangle$ (figure I.17).

I.5.1.3. Fragmentation des lamelles cristallines

Lors d'une sollicitation mécanique, les zones cristallines et amorphes des polymères semi-cristallins sont soumises à des déformations en traction, en cisaillement, en flexion ou en compression selon leur orientation au sein du sphérolite [45,50,53,55-57]. Les mécanismes de déformation de la phase amorphe et de la phase cristalline interagissent ensemble pendant la destruction de la morphologie semi-cristalline initiale.

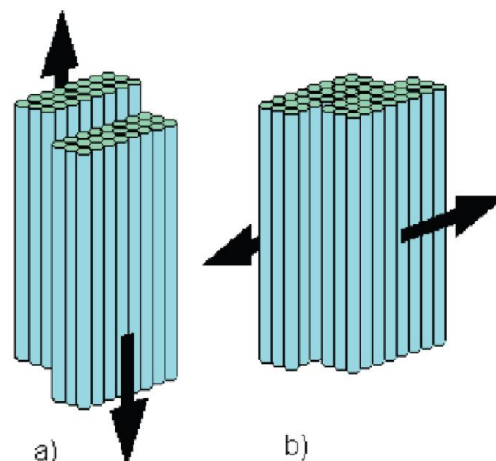


Figure I.17. : Processus de glissements a) parallèle et b) perpendiculaire aux chaînes des lamelles cristallines [80,88].

Selon Schultz (1974), [58] et Friedrich (1983), [50], le mécanisme de cisaillement (Figure I.18) de l'empilement de lamelles cristallines et de phase amorphe intervient à la suite de la séparation et du glissement interlamellaire. En effet une fois les chaînes amorphes totalement étirées dans la direction de la sollicitation mécanique, le cisaillement est transmis aux cristallites. Les mécanismes de glissement entre chaînes macromoléculaires de la phase cristalline s'activent et induisent alors une orientation macromoléculaire parallèle à l'axe de sollicitation. Ainsi, cette action de cisaillement qui s'applique conduit à une fragmentation de la phase cristalline (Figure I.18). Certains segments de chaînes des blocs cristallins se déplient. Une structure fibrillaire apparaît, où les fragments de lamelles sont reliés entre eux par des chaînes amorphes étirées selon l'axe de traction. Ce mécanisme de destruction des lamelles est amplifié par un effet de compression latéral des cristallites [57].

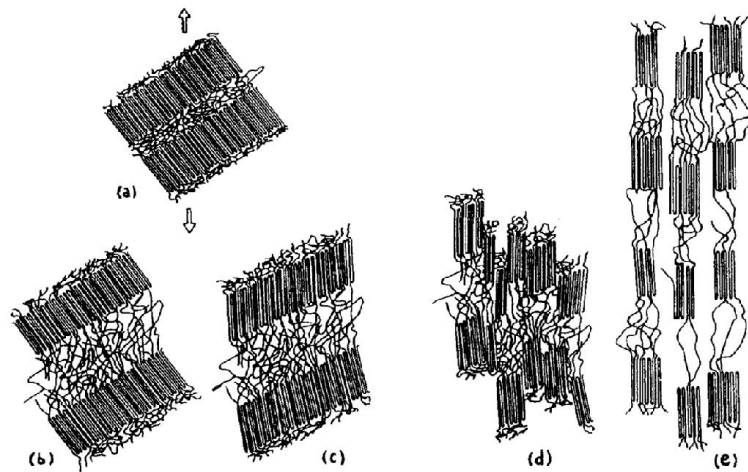


Figure I.18. : Modèle de Schultz décrivant les étapes successives de déformations des polymères semicristallins [58].

b) mise en traction, b) glissement et séparation interlamellaires, c) basculement des chaînes, d) fragmentation des lamelles, e) fibrillation.

Nitta et Takayanagi [56], proposent un autre modèle de fragmentation des lamelles, dans le cas où celles-ci ont une orientation qui ne favorise pas les glissements cristallographique. Une fois la phase amorphe interlamellaire étirée (figure I.19.a)), les molécules liens transmettent les contraintes aux cristallites. Une force de flexion s'applique alors sur les cristallites (figure I.19.b)), qui finissent par se fissurer (figure I.19.c)) et donnent naissance à des blocs cristallins.

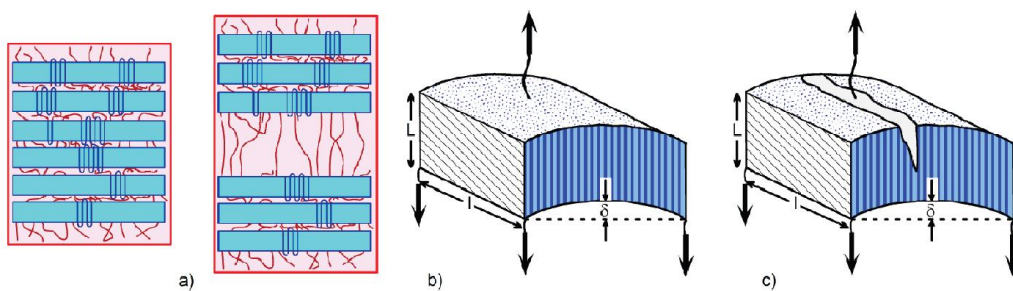


Figure I.19. : Modèle de déformation des polymères semi-cristallins : a) séparation interlamellaire, b) déformation des lamelles en flexion et c) rupture des lamelles, [56].

I.5.1.4. Processus de déformation des sphérolites

Les sphérolites sont des structures complexes, résultants de l'arrangement radial des lamelles cristallines dans les trois directions de l'espace. La déformation d'une telle structure doit prendre en compte l'anisotropie des lamelles par rapport à la direction de sollicitation. La symétrie sphérique du sphérolite permet de réduire sa description en un problème bidimensionnel (Figure I.20.). La contrainte mécanique macroscopique s'applique de façon différente à l'échelle des lamelles en fonction de la région du sphérolite [58,46]. On doit distinguer trois régions :

- Une région équatoriale (figure I.20.a)
- Une région diagonale (figures I.20.b et d)
- Une région polaire (figure I.20.c)

La déformation d'un sphérolite s'initie dans sa région équatoriale débute par séparation interlamellaire de la phase amorphe (figure I.20.a)). Une fois les chaînes amorphes étirées dans le sens de la traction, la contrainte est transmise aux cristallites, qui conduit au mécanisme de rupture par flexion des lamelles cristallines (Figure I.19).

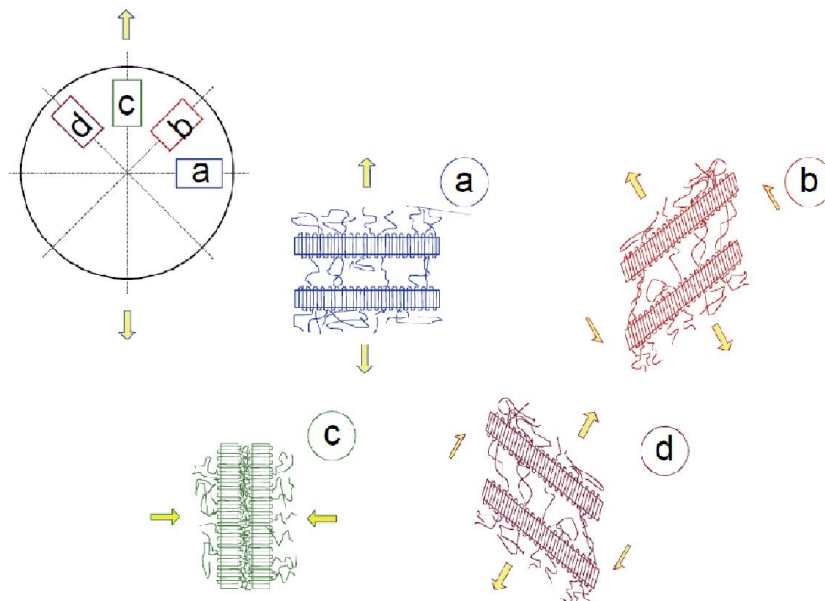


Figure I.20. : Mécanismes de déformation dans un sphérolite sollicité en traction uniaxiale [59].

Dans la région diagonale (figure I.20.b) et d)), les lamelles cristallines sont orientées à 45° par rapport à l'axe de traction, ce qui leur confère une contrainte locale de cisaillement. La phase amorphe se déforme par glissement interlamellaire de manière à orienter ses chaînes macromoléculaires dans la direction de la sollicitation mécanique. Après quoi des plans de

glissement cristallographique de la phase cristalline s'activent (Figure I.17). Ces processus induisent une rotation des lamelles, dont les chaînes s'orientent selon la direction de traction, comme l'explique le modèle de Schultz [58] de la figure I.18. Enfin aux plus grandes déformations, les lamelles nouvellement orientées se fragmentent à leur tour.

Dans les régions polaires (figure I.20.c)), les chaînes macromoléculaires de la phase cristalline sont initialement orientées perpendiculairement à l'axe de sollicitation. Les cristallites subissent une compression latérale, provoquant leur fragmentation, après quoi les lamelles fragmentées s'orientent dans la direction de traction. L'ensemble de ces déformations locales mène à la destruction de la structure sphérolitique, transformée en une structure fibrillaire fortement orientée selon l'axe de sollicitation. Ce processus de destruction de la structure semi-cristalline s'accompagne du phénomène d'endommagement volumique par cavitation, décrit par Friedrich [50].

I.6. Le polypropylène

Après avoir défini les différents micromécanismes de déformation des polymères semi-cristallins, nous nous attachons maintenant à décrire plus spécifiquement le matériau de l'étude. Pour cela nous décrivons en premier lieu, le polypropylène isotactique qui est la matrice de référence de notre étude. Une seconde partie est dédiée aux matériaux composites, ainsi qu'au rôle joué sur les propriétés mécaniques par l'addition des charges minérales.

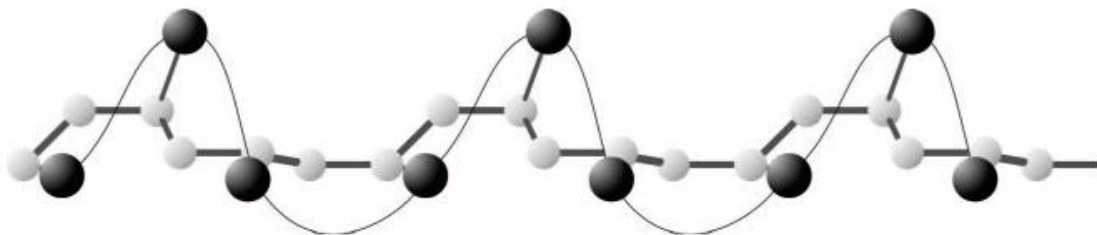


Figure I.21 : Conformation en hélice de la chaîne du polypropylène isotactique.

I.6.1. Matrice de référence : le polypropylène isotactique

Nous nous intéressons en premier lieu à la matrice de référence du matériau étudié dans cette thèse : le polypropylène isotactique.

I.6.1.1. Synthèse et microstructure

Le polypropylène isotactique figure (I.22), noté en abrégée iPP est un polymère de grande consommation. C'est une polyoléfine synthétisée selon la catalyse Ziegler Natta (1954), qui consiste en la polymérisation radicalaire du monomère polypropylène de métallocène (catalyseur) à haute stéréosélectivité, la structure du catalyseur détermine la tacticité du polypropylène obtenu.

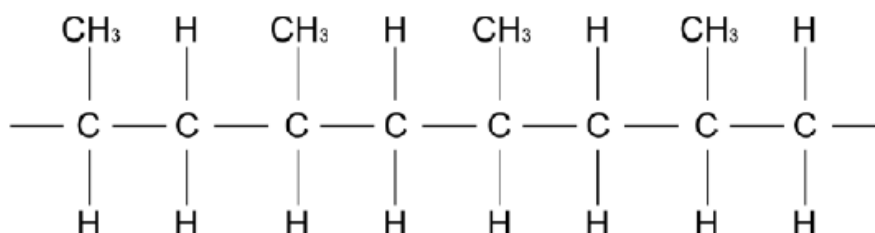


Figure I.22. : Représentation du polypropylène isotactique.

L'iPP est un polymère semi-cristallin, sa phase amorphe se caractérise par une absence d'ordre à grande distance, les chaînes sont désordonnées et enchevêtrées, on parle de pelotes statistiques [61,62]. Tandis que la phase cristalline dans laquelle des segments d'une même macromolécule s'alignent parallèlement à d'autres segments d'autres chaînes a un arrangement périodique d'atomes formant la maille cristalline.

Le faible encombrement stérique de son motif monomère induit une importante mobilité de ses chaînes macromoléculaires et lui confère une cristallinité relativement élevée. L'iPP est un polymorphe, il peut ainsi selon les conditions de cristallisation, s'arranger en trois types de structure différentes, répertoriées dans le tableau I.3.

La phase α est la plus rencontrée, sa découverte est le fruit des travaux de Natta et Corradini (1960) [63]. Sa vitesse de germination est rapide, mais sa vitesse de croissance est lente ; les conditions d'obtention de la phase α sont donc, un refroidissement lent pour des températures supérieures à 132°C. La phase β , quant à elle, fut découverte par Keith et al (1959) [64], avant d'être étudiée par Turner-Jones et Cobbold (1968) [65]; mais elle n'a été clairement identifiée et définie que 26 ans plus tard par Meille et al. (1994) [66] et Lotz et al (1994) [67].

Contrairement à la phase α , sa vitesse de croissance est très supérieure à la vitesse de germination. Ainsi, elle est principalement obtenue par un refroidissement dans la gamme de température 141 °C à 105°C ou en présence d'agent nucléant tel que le talc [68].

Enfin, la phase γ est restée méconnue de nombreuses années, sa première observation est attribuée à Addink et Bientema (1961) [69]. Elle est beaucoup plus improbable que les structures précédentes, car ses conditions de cristallisation sont plus élevées. Elle s'obtient notamment sous haute pression ou en présence de faible quantité de copolymère [70].

Tableau. I.3. : Structure et propriétés des trois mailles cristallines principales de l'iPP

	α monoclinique	β hexagonale	γ orthorhombique
Paramètres de maille	a = 6,666 Å° b = 20,78 Å° c = 6,495 Å° $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 99,6^\circ$ $\gamma = 90^\circ$ Natta et Corradini (1960), Turner-Jones et al (1994).	a = b = 19,08 Å° c = 6,42 Å° $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ Samuels et al (1974), Turner-Jones (1994).	a = 8,6 Å° b = 10 Å° c = 43 Å° $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90$ Meille et Bruckner (1989).
Température de fusion (°C)	160 (dépend du degré d'isotacticité)	150 (dépend du degré d'isotacticité)	140 (dépend du degré d'isotacticité)
Densité ρ (g/cm³)	0,936 Natta et Corradini (1960), Basset et al (1984)	0,922 Natta et Corradini (1960), Basset et al (1984)	0,939 Addink et al (1961), Basset et al (1984)

La phase β métastable est susceptible en phase α stable lors d'un chauffage à haute température (150°C [71,72]). A cette température la phase β fond et se transforme en phase α . Dans les conditions bien particulières, la structure de l'iPP peut être partiellement ordonnée, le terme de mésophase est alors employé. En physique un état mésomorphe (du grec « de forme intermédiaire ») est un état de la matière intermédiaire entre liquide et solide. La cristallisation de l'iPP par trempe depuis l'état fondu peut conduire à une mésophase [63,73].

La structure de la mésophase de l'iPP, que nous appellerons α_2 , contient des hélices parallèles de différentes chiralités [73]. Ces hélices sont identiques à celles constituant les polymères cristallins de l'iPP, comme le confirme Natta et Corradini (1960) [63] et Miller (1960) [74] par

spectroscopie infrarouge et diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS). La mésophase est reconnue par WAXS par deux halos de diffusion, l'un d'espacement approximatif de 0,59 nm est lié à la distance entre les chaînes parallèles alignées dans la mésophase ; l'autre est associé à une distance de 0,41 nm et est attribué à la période répétée des hélices.

Quel que soit le type de phases et selon les conditions de refroidissement, les structures cristallines s'organisent sous forme de sphérolites caractérisées par une croissance radiale des lamelles cristallines à partir d'un germe initial.

L'observation des sphérolites est possible à l'aide de microscope optique sous une lumière polarisée. L'apparition de croix de Malte illustre la biréfringence radiale des sphérolites (figure I.23), [59,75,76].

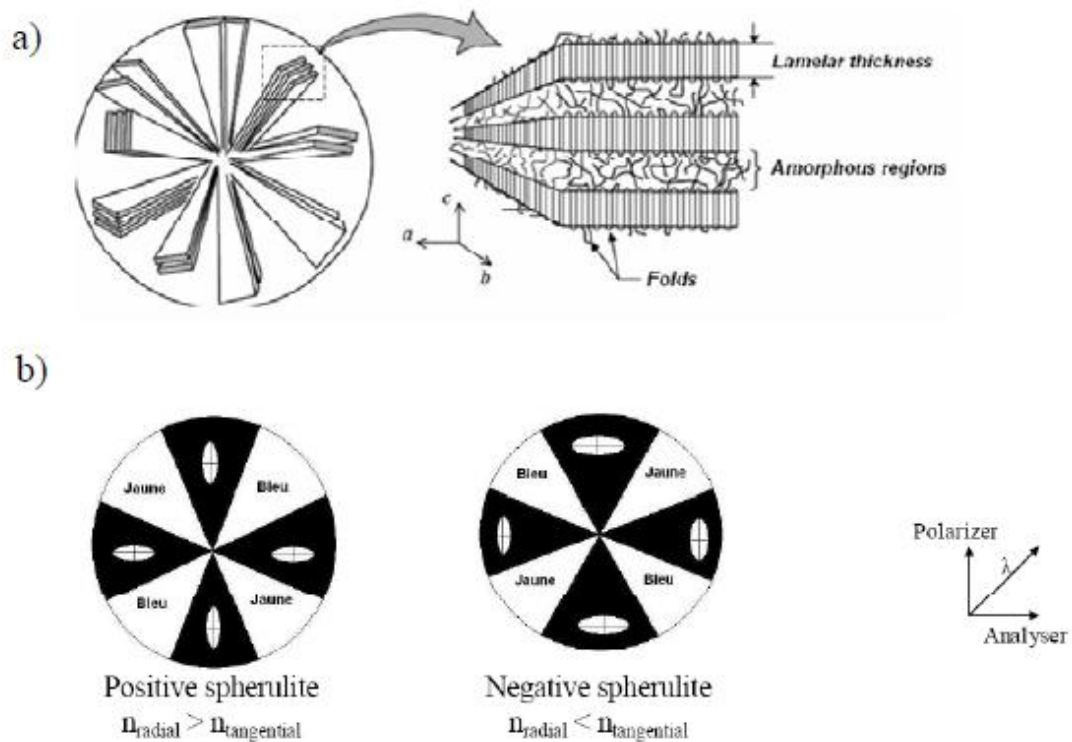


Figure I.23. : a) Structure d'un sphérolite. B) Représentation d'un sphérolite observé sous lumière polarisée (n = indice de réfraction) avec l'utilisation d'une lame quart d'onde jaune [77].

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet la distinction des sphérolites α et β par différence de contraste [59,76]. Comme cela est par le cliché de la figure I.24, les sphérolites β représentent un aspect nettement plus brillant. Ce phénomène est le résultat d'une topographie

plus ou moins plane après l'attaque chimique des échantillons. Cette attaque chimique est une étape importante permettant de révéler en microscopie électronique à balayage la microstructure cristalline, car elle élimine les phases d'écrouissage et amorphe.

Les sphérolites de la phase β possèdent une plus grande quantité de la phase amorphe interlamellaire. Par conséquent, leur surface observée au MEB est plus rugueuse ce qui entraîne une diffusion multidirectionnelle des électrons incidents dans l'espace. Le signal perçu par le détecteur des électrons secondaires est alors plus intense.

Norton et Keller (1985) [76] proposent en particulier deux types de sphérolites suivant la nature cristallographique des lamelles. Ceux qui sont constitués de lamelles à maille monoclinique α ont une croissance multidirectionnelle à partir d'un germe central. Tandis que ceux qui contiennent des lamelles hexagonales β croissent en faisceau avec germe unidirectionnel par griffage de lamelles désorientées (figure I.24,25).

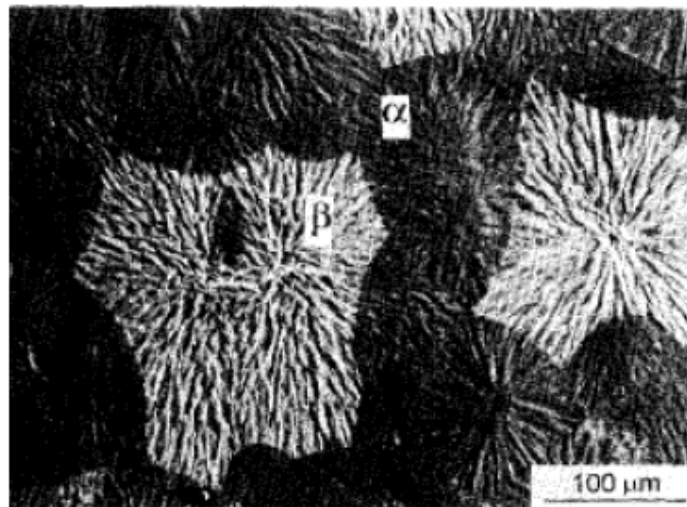


Figure I.24. : Morphologie des sphérolites α (sombres) β (clairs) révélée sur un échantillon de polypropylène (3050 MNI d'Atochem) poli et attaqué chimiquement (élimination de la phase amorphe) [59].

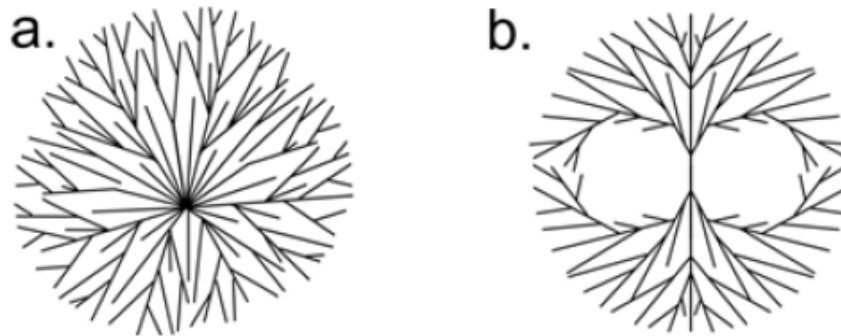


Figure I.25.: Représentation schématique de deux modes de croissance sphérolitique : a) croissance multidirectionnelle à partir d'un point central (sphérolite α) et b) croissance unidirectionnelle en germe depuis un monocristal (sphérolite β), [76].

La particularité des sphérolites de la phase α consiste en la présence d'un entrecroisement quasiment orthogonal des lamelles cristallines, formant un arrangement particulier baptisé [78,79].

De nombreux auteurs (Dahoun 1992 [80], Aboulfaraj et al. 1995 [59], Karger-Coscis et Varga 1966 [81], Labour et al. 2001 [82]) ont étudié les mécanismes de déformation des phases cristallines α et β du polypropylène lors de sollicitation unidirectionnelle et en cisaillement simple. L'arrangement des lamelles cristallines au chacun des deux types impose des mécanismes totalement différents. Ces auteurs rapportent que les sphérolites β possèdent une très bonne aptitude à la déformation alors que les sphérolites α font apparaître des craquelures qui se développent à partir de leur centre et perpendiculairement à la direction de la traction. Le comportement des polymères semi-cristallins aux grandes déformations est contrôlé par des mécanismes de glissement inter-plans. Les lamelles cristallines tangentielles présentes au sein des sphérolites α agissent alors comme des éléments bloquants limitant ces glissements.

I.6.1.2. Informations mécaniques spécifiques à la déformation de l'iPP

Dans le cas particulier de la maille monoclinique α du polypropylène isotactique, les systèmes de glissement parallèles aux chaînes sont : $(100)[001]$, $(010)[001]$, et $(110)[001]$.

Les systèmes de glissement perpendiculaires à la direction des chaînes sont : $(100)[010]$, $(010)[100]$, et $(110)\langle 001 \rangle$, (figure I.26) [80].

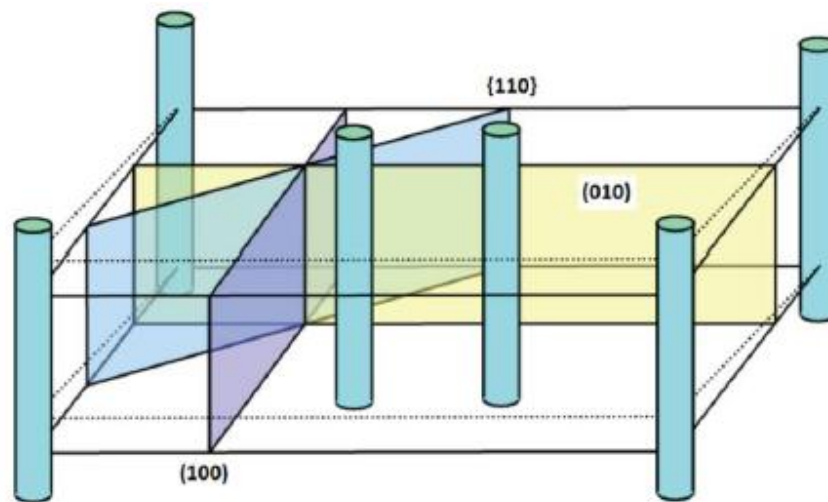


Figure I.26. : Systèmes de glissement perpendiculaires aux chaînes des cristallites au sein d'une maille monoclinique de polypropylène α , [80].

La phase cristalline peut aussi subir des transformations de phases sous contrainte. Dans le cas du polypropylène cristallisé sous sa forme β , il a été observé que lors du développement de la striction la phase β disparaît au profit de la phase α [83,84].

En ce qui concerne l'endommagement volumique de l'iPP, la vitesse de déformation joue un rôle important. Les faibles vitesses de déformation (ordre de 10^{-4} S^{-1}) favorisent le développement de bandes de cisaillement, tandis qu'à des vitesses plus élevées, le développement de cavités réparties de façon homogène dans le matériau est prépondérant [85,86]. Les travaux de Zok et Shinozaki (1987), [87] menés sur le polypropylène sollicité en traction et compression ont mis en évidence une variation de volume significative du fait de craquelage. Ils ont montrés en particulier que l'augmentation du volume, qui accompagne le passage à la limite élastique, est reliée à la manifestation d'une instabilité plastique émanant de l'accumulation de variation de volume critique ou d'un nombre de craquelures critique.

I.7. Matériaux composites

Les matériaux composites à base de polymères se composent au minimum de deux matériaux, généralement chimiquement différents, dont l'un c'est un matériau polymère assurant la cohésion du matériau composite ; il s'agit de la matrice.

Le ou les autres matériaux peuvent être organiques ou inorganiques et diffèrent principalement de la matrice polymère par leur comportement mécanique. Les différents constituants des matériaux composites sont en général associés physiquement, les uns aux autres, plus rarement chimiquement. Les composites sont, en principe, élaborés dans l'objectif

d'atteindre des propriétés définies, par modification des propriétés initiales, et / ou de réduire les coûts de production.

Cette partie présente les principales modifications sur la microstructure que peut induire l'ajout d'additifs dans la matrice d'iPP. Dans notre cas il s'agit de l'ajout de charges minérales (particules de talc en deux tailles : micronique et standard), ainsi que de faire une comparaison avec d'autres charges minérales : le carbonate de calcium (CaCO_3).

I.7.1 Introduction aux mélanges de polymères

Il est observé la non-miscibilité quasi-générale des polymères de structure chimique différente. Ce phénomène de démixtion s'explique d'un point de vue fondamental d'après le second principe de la thermodynamique, où l'état de miscibilité de tout mélange est gouverné par l'enthalpie libre de mélange ΔG_m :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m \quad (\text{I.7})$$

Où ΔH_m et ΔS_m sont respectivement l'enthalpie et l'entropie du mélange. Ainsi la condition nécessaire, mais non suffisante, pour qu'un mélange soit miscible est que ΔG_m soit négative.

Dans le cas où ΔG_m est positive, le mélange devient bi-phasique.

L'approche thermodynamique de la miscibilité d'un mélange de polymère conduit au classement en trois catégories du système considéré [89]:

- les polymères sont non miscibles, quelles que soient leurs proportions relatives et la température considérée,
- les polymères sont miscibles en toutes proportions sur tout le domaine de température où ils sont stables,
- les polymères sont partiellement miscibles : selon les conditions, l'état thermodynamique stable correspond soit à l'existence d'une phase homogène, soit à l'existence de deux phases distinctes, dont chacune est enrichie en l'un des deux constituants.

I.7.2. Influence des charges minérales sur la matrice de l'iPP

L'incorporation de charges minérales au sein d'une matrice polymère en modifie largement sa microstructure et par la suite son comportement lors de sollicitations mécaniques.

L'utilisation de charges minérales dans l'industrie plastique est un moyen courant pour améliorer les propriétés mécaniques des polymères thermoplastiques telles que : dureté, rigidité et stabilité dimensionnelle.

Les effets de ces charges dépendent fortement de leur forme, de la taille des particules, de la taille des agrégats, des caractéristiques de surface (fonctionnalisation) et du degré de dispersion au sein de la matrice polymère [90-93].

I.7.3. Charges et renforts

Le chargement et le renforcement des polymères consistent en l'addition d'un composant au matériau de base, défini comme matrice. On parle de renforcement si les caractéristiques mécaniques (résistance et rigidité) du matériau composite final sont supérieures à celles du polymère initial non renforcé. Il faut toutefois préciser que la même propriété ou d'autres peuvent diminuer dans une autre direction [94].

Si le composant ajouté ne permet pas un renforcement du matériau mais une réduction de son prix de revient (avec ou sans altération des propriétés mécaniques) et / ou une meilleure processabilité, on parle de chargement.

Les charges reçoivent des traitements de surface qui facilitent la mise en œuvre du polymère ; ils permettent aussi la modification physico-chimique de la surface pour assurer une cohésion de l'interface entre la charge et le polymère, cela pour que les efforts se transmettent bien entre les constituants du composite. Les renforts sont souvent classés suivant leur forme soit de granulés ou de sphères, de lamelles, d'aiguilles et de fibres [94].

Les composites comportant des renforts appartenant aux trois premiers groupes sont mis en œuvre comme tous les polymères non renforcés, par des techniques classiques : extrusion, injection par moulage. Par contre, les composites à fibres longues du quatrième groupe, nécessitent des techniques particulières ; par exemple, on peut renforcer un réservoir métallique de faible épaisseur en bobinant sur les parois métalliques les fibres longues, celles-ci étant ensuite imprégnées d'un polymère thermodurcissable (résine époxyde), par projection ou immersion dans le polymère liquide. On obtient alors un réservoir léger supportant des pressions gazeuses internes très élevées, et c'est très intéressant dans le domaine de l'aérospatiale [3].

Ainsi selon les applications et les propriétés désirées, différents types de renforts sont utilisés :

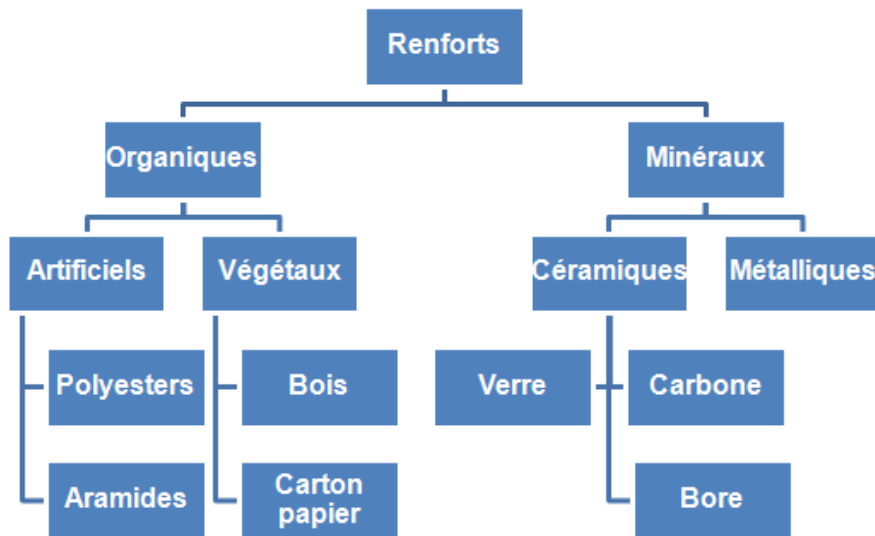


Figure I.27. : Organigramme des différents types de renforts.

Paramètres influant sur le renforcement

Pour un polymère donné, le choix d'une charge est déterminé en fonction des modifications recherchées pour l'objet fini. Mais, d'une manière générale, les substances utilisables comme charges des matières plastiques devront d'abord satisfaire à un certain nombre d'exigences énoncées ci après :

- Propriétés de la charge (physique, chimique, mécanique,...),
- Chimie de surface des charges (formation de liaison covalente, hydrogène, VDW,...),
- Distribution spatiale du renfort (agrégats chemin percolant, dispersé,...),
- Type de polymère (amorphe, semi-cristallin), longueur et distribution des chaînes polymères, additifs, nature, ... etc.

I.7.3.1. Charges minérales

Ce sont des poudres d'origine naturelle — carbonates, talc, mica, bentonites — dont la forme est plus ou moins sphérique ou présentant un facteur de forme plaquettes de mica, fibres d'amiante. D'autres sont synthétiques — poudre de silice amorphe, dioxyde de titane, fibres courtes de verre et de carbone. Ces dernières résultent de la coupure de fibres continues industrielles. La taille et la régularité de forme des charges sont assurées par la préparation industrielle. Les charges reçoivent des traitements de surface qui ont deux objectifs :

- la facilité de la mise en œuvre, c'est-à-dire la possibilité de les disperser et de les manipuler (ensimage des fibres) ;
- la modification physico-chimique de la surface pour assurer une cohésion de l'interface entre la charge et le polymère [95].

I.7.3.1.1. Talc

Le talc pur est un minéral doux avec une dureté de Mohs égale à 1. C'est un minéral organophile, hydrofuge, chimiquement inerte.

La formule chimique du talc est $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$, $H_2Mg (SiO_3)_4$ ou $Al_2Si_4O_{10} (OH)_2$. Sa structure (Figure I.28) cristalline monoclinique consiste en une couche de brucite ($Mg(OH)_2$), prise en sandwich entre deux couches de silice SiO_2 .

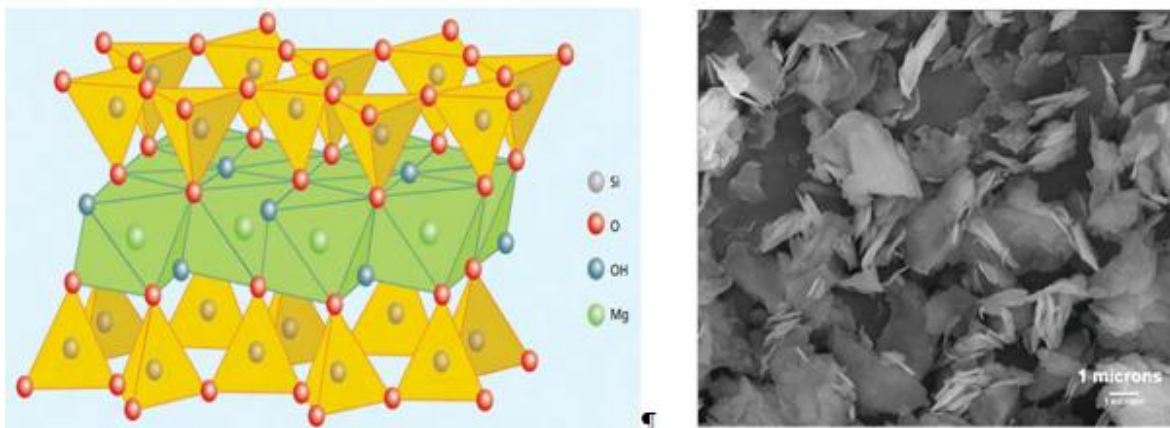


Figure I.28.: Structure cristalline du talc.

La couleur du minéral varie du vert pomme, gris ou blanc jusqu'à l'argent, et brille d'un éclat perlé ou gras. Le talc est un minéral très commun, et apparaît en masses étendues de schiste cristallin avec de la serpentine, de la dolomite et du chlorite. Le plus souvent, on le trouve dans les roches métamorphiques en forme de feuillets ou sous forme compacte granuleuse connue sous le nom de stéatite ou pierre de savon. Du fait de sa grande résistance à la chaleur et de sa malléabilité, le talc a été très utilisé dans l'antiquité pour la fabrication de poteries ; il était souvent appelé pierre à pots. C'est un ingrédient utilisé pour la fabrication du savon, des lubrifiants, mais il est surtout employé comme poudre de toilette. Parmi les caractéristiques du talc, nous citons :

- Il a une dureté Mohs de 1 à 1,5 et une densité de 2,7 à 2,8,
- Bonne inertie aux agents chimiques,

- Coloration facile,
- Bonne stabilité thermique jusqu'à 300 °C,
- Faible conductivité thermique,
- Bonne résistance aux chocs thermiques,
- Facilité de répartition dans la matrice et atoxicité.

Le talc est la charge la plus utilisée dans les thermoplastiques, il est surtout employé pour améliorer l'isolation thermique, la résistance à l'eau et faciliter l'opération de moulage.

I.7.3.1.2. Craie et carbonates CaCO_3

Le carbonate de calcium, quant à lui, de formule chimique CaCO_3 . Sa structure cristalline est rhomboédrique, et sa dureté sur l'échelle de Mohs est de 3. Le carbonate de calcium, de forme sphérique, n'induit pas de texturation particulière de chaînes macromoléculaires alors que le talc, de forme plaquettaire, va s'orienter dans la direction du flux d'écoulement de la mise en forme, induit une orientation macromoléculaire. La taille moyenne des particules de CaCO_3 varie de 1 à 3 μm .

Le carbonate de calcium précipité est un mélange pratiquement pur à 99 % de calcite et d'aragonite, obtenu sous forme de particules très fines (0,05 à 16 μm). Il est souvent traité par des acides gras, pour ses applications dans les plastiques. Par addition de CaCO_3 dans du polystyrène choc, on améliore l'aptitude à l'emboutissage et l'on économise les agents de nucléation destinés à améliorer la transparence [96].

De plus, Leong et Abu Bakar (2004), [91] ainsi que Leong et al. (2004), [92] affirment que plus le pouvoir de nucléation d'une charge minérale est grand (talc) et plus il va modifier et changer la structure cristalline du PP vers la forme α . Au contraire, le carbonate de calcium, au plus faible pouvoir de nucléation, est assimilé comme étant un agent nucléant spécifique de la phase β . Dans le cas du talc, le phénomène de transcristallinité a lieu en surface des particules [98].

On l'appelle aussi orientation des cristaux PP selon l'axe \vec{b} puisqu'ils ont leurs axes \vec{a} et \vec{c} dans le plan de l'écoulement. Ceci induit une orientation des cristaux perpendiculaire aux charges et donc perpendiculaire à la direction d'écoulement [99,100].

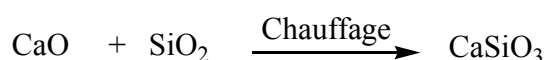
La craie ou blanc de champagne peut contenir jusqu'à 99 % de calcite, de la silice et d'autres corps minéraux.

I.7.3.1.3. Silices SiO_2

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 : sables (farines) de silice, quartz, soit sous forme synthétisée.

I.7.3.1.4. Wollastonite

C'est un méta-silicate de calcium (CaSiO_3), obtenu par granulation et raffinage de la wollastonite naturelle. Elle peut aussi être synthétisée suivant la réaction:



Elle est utilisée dans les résines époxydes pour assurer une bonne stabilité dimensionnelle ainsi que l'isolation thermique et électrique, et permet un contrôle du retrait au moulage. Cette charge se présente sous différentes formes: aiguilles, granulés et fibres [96].

I.7.3.1.5. Argiles et aluminosilicates

Ces substances minérales sont en grande partie constituées par de la silice (42 à 70%) et de l'alumine (14 à 45%).

I.7.4. Les additifs

Les additifs sont des matières qui, ajoutées à un polymère, modifient ses propriétés ou ses caractéristiques [5]. Il existe une grande variété d'additifs pour une multitude de fonctions : développer ou étendre les propriétés des thermoplastiques, améliorer leur transformation, modifier leur aspect ou augmenter leur résistance à l'environnement extérieur. Cette action sur les caractéristiques et les propriétés des emballages thermoplastiques s'opère de plusieurs manières : ils peuvent apporter une protection contre les rayons ultraviolets et l'oxygène pour étendre la durée de vie du produit ; ils peuvent aussi faciliter le processus de fabrication du polymère et améliorer l'apparence de l'emballage et par extension l'attractivité du produit.

Deux principales classes d'additifs sont à prendre en compte : les stabilisants et les adjuvants technologiques.

I.7.4.1. Les stabilisants

Ces additifs permettent de conserver les propriétés physico-chimiques des polymères au cours du temps en réagissant à la place du polymère.

Ils s'opposent au vieillissement, c'est-à-dire inhibent ou retardent le processus responsable des altérations de la structure pendant la mise en œuvre ou l'utilisation des matériaux. On distingue deux principaux types de stabilisants [97]:

- **Les antioxydants** : Ces additifs permettent de protéger les polymères contre l'oxydation. L'oxydation est catalysée par la présence de résidu de catalyseur, de défauts dans les chaînes de polymères et aussi par la lumière et la température. Ils génèrent sur les chaînes de polymère des radicaux libres, puis par réaction avec l'oxygène des radicaux peroxyde et enfin des groupements hydro-peroxyde. Les antioxydants primaires, en réagissant avec les radicaux peroxyde pour donner des hydro-peroxydes, inhibent l'arrachement de l'hydrogène au polymère. Les antioxydants secondaires désactivent les hydro-peroxydes en les transformant en alcools. Les deux types d'antioxydants sont généralement utilisés simultanément dans les polymères, car ils sont complémentaires.

- **Les anti-lumières** : ces additifs absorbent la lumière à la place du polymère (directement ou par transfert de l'énergie absorbée par le polymère) en empêchant la création de radicaux libres sur les chaînes macromoléculaires. Généralement, ces substances transforment l'énergie lumineuse en chaleur.

I.7.4.2. Les adjuvants technologiques

Les adjuvants technologiques permettent de modifier les propriétés physiques et/ou chimiques des polymères. Il en existe une grande diversité, que l'on peut classer par leur mode d'action [97]:

- **Les modificateurs de propriétés mécaniques**, qui rendent le polymère plus résistant aux sollicitations mécaniques (charges, renforts, antichoc, plastifiants... etc.),
- **Les additifs de mise en œuvre** (plastifiants, stabilisants, agents de nucléation, agents de réticulation... etc.),
- **Les modificateurs des propriétés de la surface du polymère** (antistatique, lubrifiants... etc.).

I.7.5. Interfaces

L'utilisation d'une couche d'interface permet d'assurer la compatibilité entre le renfort et la matrice. Les fibres destinées à la fabrication des composites reçoivent un apprêt spécifique comportant un agent collant qui permet de coller les filaments pour en faire des fils et assure, en outre, une fonction de lubrification (pour le protéger contre l'abrasion due au frottement entre fibres).

I.7.6. Matrices

La matrice permet de relier les renforts entre eux, ainsi que de répartir les efforts dans le composite. La matrice assure aussi la protection chimique des renforts, généralement, c'est un polymère ou une résine organique. L'organigramme suivant récapitule les différentes familles de matrice :

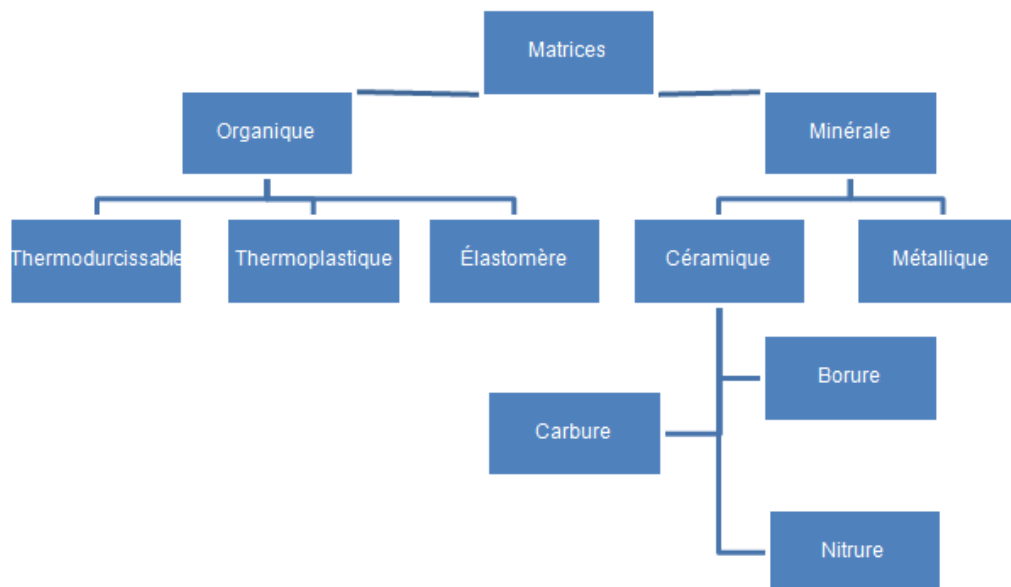


Figure I.29. : Organigramme de différentes familles de matrices.

I.8. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la microstructure des polymères semi-cristallins à différentes échelles. Les polymères semi-cristallins peuvent être considérés comme hétérogènes

avec la phase cristalline comme des nanoparticules de renfort et la phase amorphe comme la matrice. La phase amorphe est mécaniquement isotrope. En revanche, la phase cristalline est macroscopiquement anisotrope. Le développement de la phase cristalline au cours de la cristallisation est également décrit. L'effet du confinement de la phase amorphe dû à la présence de la phase cristalline est pris en compte. Ainsi, les propriétés mécaniques de chaque phase sont généralement abordées. Pour mettre en évidence cet aspect, il est nécessaire de caractériser structurellement et mécaniquement le polymère semi-cristallin pour voir comment sa microstructure influence ses propriétés mécaniques.

Deuxième chapitre :
Matériaux et Techniques de
Caractérisation

Chapitre II : Matériaux et Techniques de Caractérisation

II.1. Introduction

Le polypropylène isotactique chargé avec le noir de carbone, CaCO₃ ou les fibres de verre a fait l'objet de nombreuses recherches et publications, mais les travaux sur celui renforcé par le talc sont moins importantes alors que ceux sur les composites (iPP/ μ -talc) sont très rares. Le rôle des charges est multiple, il peut s'agir de remplir à moindre frais un volume, si la charge est beaucoup moins chère que le polymère, mais aussi de modifier les propriétés macroscopiques. Dans cette optique, les industriels ne cessent de développer de nouvelles charges en jouant sur les propriétés géométriques ainsi que la surface spécifique. Le microtalc faisant l'objet de cette étude entre dans la catégorie de ces nouvelles charges introduites dans une matrice de polypropylène isotactique dans le but d'acquérir des propriétés mécaniques qui s'approchent à celles des nanocharges mais avec une taille intermédiaire entre les composites classiques et les nanocomposites.

Les lois de comportement mécanique des polymères semi-cristallins sont particulièrement difficiles à déterminer. En effet, leur comportement est fortement lié à la morphologie microstructurale et aux propriétés des phases amorphes et cristallines et de l'état de confinement de la phase amorphe. La caractérisation du comportement mécanique des polymères se fait généralement à des dimensions supérieures aux dimensions caractéristiques de la microstructure et n'aboutit pas à des lois de comportement suffisamment fines pour prédire convenablement le comportement mécanique du polymère. Ce même constat est amplifié dans le cas des matériaux plastiques où l'apport de charges modifie le comportement mécanique du polymère. Faute de ces connaissances, les pièces mécaniques en polymères sont surdimensionnées ou exclues de choix lors de la conception. Dans ce contexte, la combinaison des approches expérimentales macroscopiques de caractérisation morphologique (diffraction des rayons X par exemple) et mécanique (Essais statiques, dynamiques et nano-indentation) présentent un grand intérêt pour pallier aux difficultés de caractérisation multi-échelles. Avec le développement des nouvelles techniques de caractérisation, l'hétérogénéité des matériaux est de mieux en mieux prise en considération d'un point de vue morphologique.

L'objectif de ce chapitre est de présenter les techniques expérimentales abordées durant cette thèse qui vont nous permettre de répondre aux besoins suivants :

- *Composition du matériau : fraction volumique de chaque phase,*
- *Morphologie microstructurale : taille et forme des phases constituantes*

- Propriétés mécaniques à différentes échelles : macroscopique et locale.

Pour répondre aux attentes spécifiées précédemment, il faut rappeler qu'il existe une large gamme de méthodes qui permettent de caractériser d'une part la microstructure des matériaux semi-cristallins et d'autre part les propriétés mécaniques et cela de l'échelle macroscopique à l'échelle microscopique (Figure II.1).

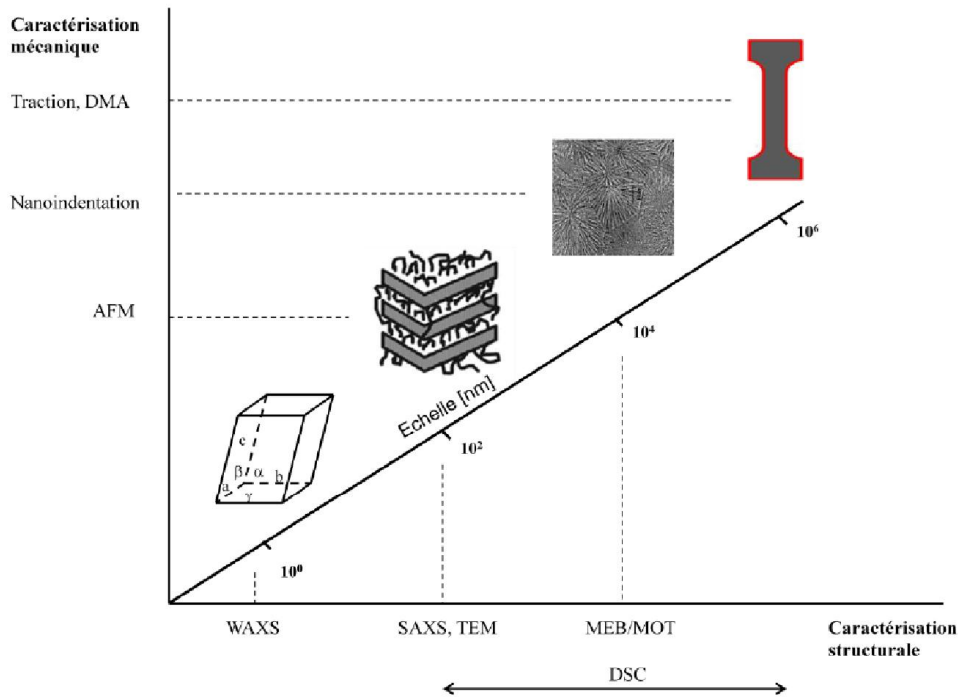


Figure II.1 : Techniques de caractérisation structurale et mécaniques à différentes échelles [1].

Parmi les techniques les plus utilisées à cette fin on peut citer les méthodes de caractérisation structurale qu'on va utiliser dans ce travail telles que la densimétrie, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), les techniques de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et aux grands angles (WAXS).

II.2. Matériaux

Cette étude porte sur le polypropylène isotactique (iPP) fourni par Multibase, de masse molaire en poids $M_w=380000$ et d'indice de polymolécularité $IP \approx 12$. Les charges étudiées sont des plaquettes de Talc de taille micronique. Le taux de charge varie de 03% à 30% de μ -talc en masse. A des fins comparatives le polypropylène pur, 03% talc industrie et 20% talc industriel

(de taille plus importante), ainsi des iPP renforcés par les carbonate de calcium et des fibres de verres, ont été également étudiés.

Tableau. II.1 : caractéristiques géométriques des charges

	μ -Talc	Talc industriel
Facteur de forme	5.5	1.3
Surface spécifique (m ² /g)	17	6.2

II.3. Caractérisation structurale des polymères

II.3.1. Densimétrie

La densimétrie est une méthode utilisée pour déterminer le taux de cristallinité d'un polymère semi-cristallin. Cette méthode est basée sur la différence de masse volumique que présentent la phase cristalline (ρ_c), et la phase amorphe (ρ_a). Elle est souvent utilisée quand les valeurs de ρ_c et ρ_a sont suffisamment éloignées pour obtenir une précision suffisante. Elle consiste dans un premier temps à mesurer la masse volumique d'un polymère semi-cristallin en pesant un échantillon dans l'air puis dans un liquide. Le liquide utilisé dans ces mesures est l'eau distillée. La densité du polymère semi-cristallin est calculée à partir de la formule suivante :

$$\rho = \frac{\rho_{eau} \cdot m_{air}}{m_{air} - m_{eau}} \quad (II.1)$$

Où m_{air} est la masse de l'échantillon dans l'air, m_{eau} est la masse de l'échantillon dans l'eau et ρ_{eau} est la densité de l'eau à la température de l'essai.

Le taux de cristallinité (X_c) en masse est calculé en utilisant la formule ci-dessous :

$$X_c = \frac{\rho_c(\rho - \rho_a)}{\rho(\rho_c - \rho_a)} \quad (II.2)$$

Et en volume comme :

$$X_v = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \quad (II.3)$$

Dans cette thèse, quand on parle du taux de cristallinité, on comprend le taux de cristallinité en volume et on note X_c .

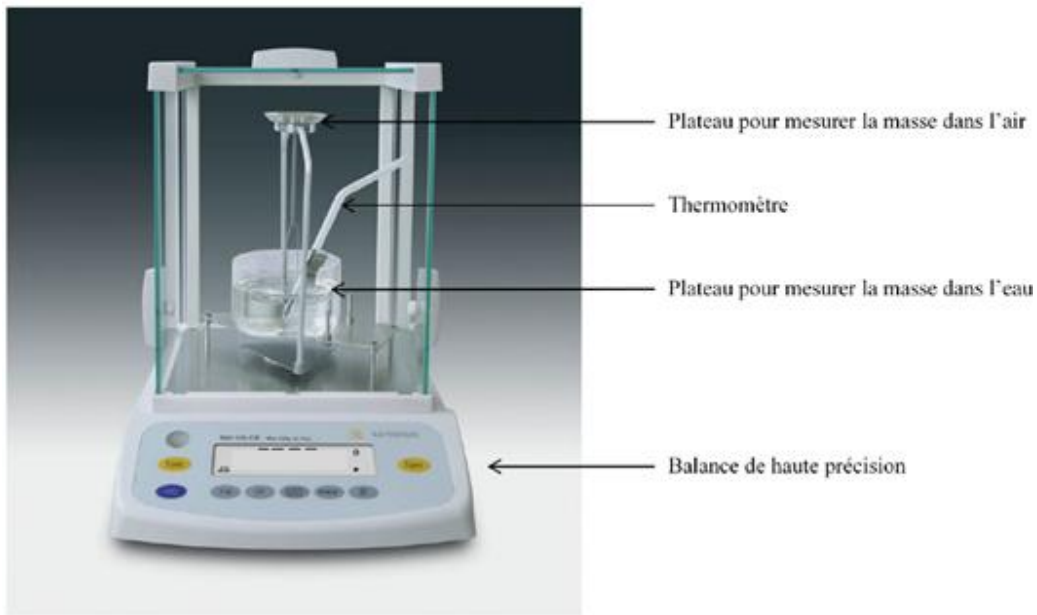


Figure II.2 : Dispositif de densimétrie Sartorius YDK01.

II.3.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC : Differential Scanning Calorimetry en anglais) est une technique permettant d'étudier les transitions thermiques des matériaux. On peut ainsi détecter la transition vitreuse, la cristallisation et la fusion (Figure II.3).

Dans le cas des polymères semi-cristallins, l'analyse par DSC permet de déterminer les températures des transformations (fusion T_f , cristallisation T_c , et transition vitreuse T_g), le taux de cristallinité X_c et l'épaisseur des cristallites L_c . Comme dit précédemment la transition vitreuse est une transformation du second ordre, elle se détermine donc par un changement de pente de la courbe (énergie/température) en marquant un épaulement endothermique. Il faut noter que pour certain matériau dont l'iPP et plus particulièrement lorsque la cristallinité est élevée, la détermination de T_g devient complexe [101-103].

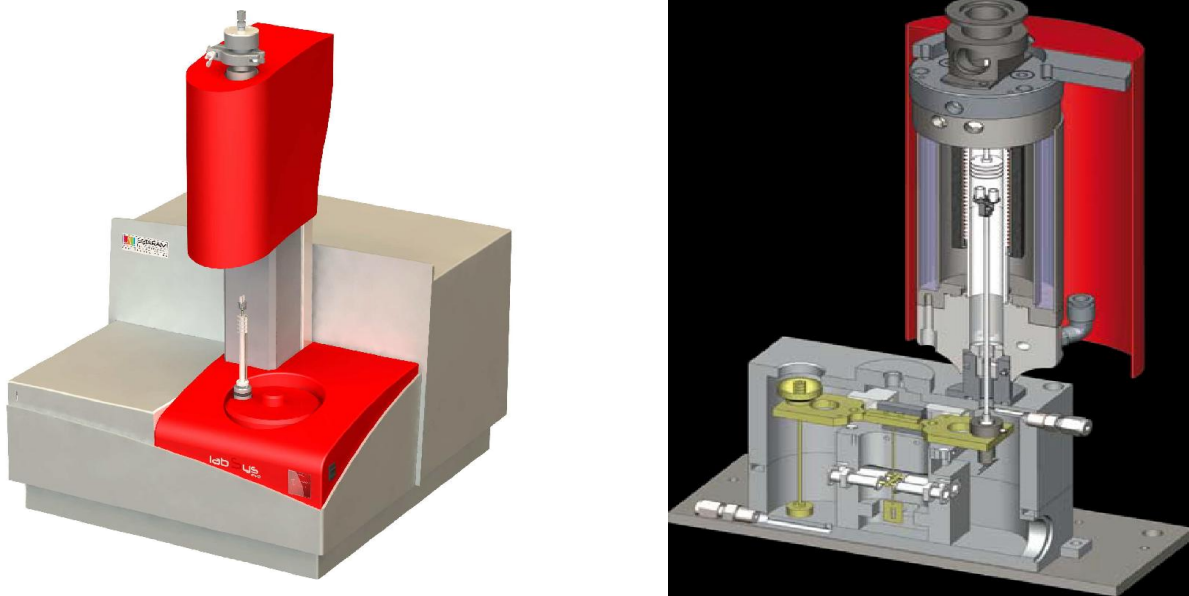


Figure II.3 : photo d'un appareil DSC LabcysTM Evo 1600 de SETARAM.

Principe de l'appareil

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique utilisée pour étudier ce qui arrive aux polymères lorsqu'ils sont chauffés. Cette technique sert à étudier les transitions thermiques d'un polymère. Les transitions thermiques sont les changements qui interviennent dans un polymère quand on le chauffe. La fonte d'un polymère cristallin ou la transition vitreuse en sont des exemples.

Ainsi comment peut-on étudier ce qui arrive à un polymère lorsqu'on le chauffe ? La première étape consiste à le chauffer, évidemment. C'est ce que l'on fait dans la Calorimétrie Différentielle à Balayage, (DSC).

Le polymère est chauffé dans un dispositif qui ressemble à cela:

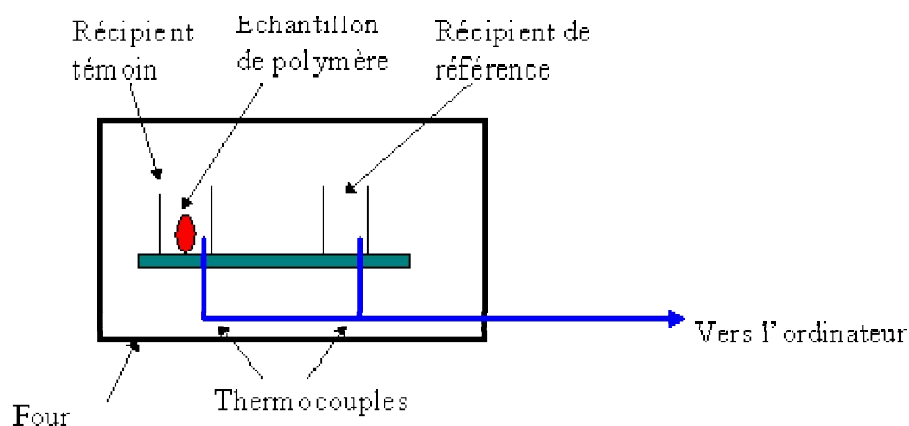


Figure II.4 : Schéma de principe d'un appareil de DSC.

Il y a deux récipients. Dans l'un des deux, le récipient témoin, nous mettons notre échantillon de polymère. L'autre, que nous laissons vide, est le récipient de référence. Les deux récipients se trouvent dans un four qui chauffe habituellement à une vitesse comme $10^{\circ}\text{C}/\text{minute}$. Chaque récipient contient un thermocouple relié à un ordinateur. L'ordinateur fait la différence entre la température de l'échantillon et celle de la référence, et les convertit en flux de chaleur.

L'échantillon de polymère représente de la matière supplémentaire dans le récipient témoin par rapport au récipient de référence. La présence de cette matière supplémentaire et son "inertie thermique" (plus y'a de matière, plus il faut de temps pour que tout soit chaud) font que le récipient témoin ne sera pas à la même température que le récipient de référence.

Dans les grandes lignes, voici ce que nous faisons lors d'une manipulation DSC : Sur l'axe des abscisses nous traçons la température (du four). Sur l'axe des ordonnées nous traçons la différence de chaleur entre les deux récipients, témoin et référence.

Explication de la courbe DSC

La capacité thermique

Nous pouvons apprendre beaucoup de cette courbe. Quand nous commencerons à chauffer nos deux récipients, l'ordinateur tracera la différence entre les chaleurs des deux récipients en fonction de la température. C'est-à-dire, nous tracerons la chaleur absorbée par le polymère en fonction de la température. La courbe ressemblera à ceci :

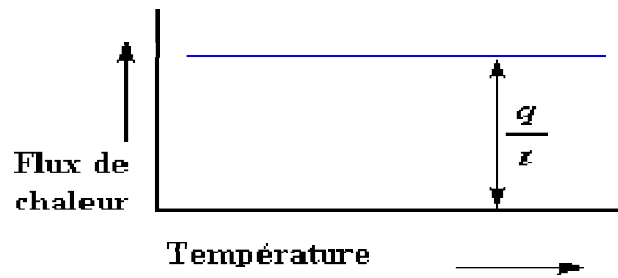


Figure II.5 : Tracé du flux de chaleur en fonction de la température.

Le flux de chaleur à une température donnée est plein de renseignements. Il va être donné en unités de chaleur (q) par unité de temps (t). La vitesse de chauffage est l'augmentation de la température (T) par unité de temps (t).

$$\frac{\text{Chaleur}}{\text{Temps}} = \frac{q}{t} = \text{Flux de chaleur} \quad (\text{II.4})$$

$$\frac{\text{Augmentation de la température}}{\text{Temps}} = \frac{\Delta T}{t} = \text{Vitesse de chauffe} \quad (\text{II.5})$$

Divisons maintenant le flux de chaleur (q/t) par la cadence de chauffage (T/t). Nous obtenons la chaleur supplémentaire fournie, divisée par l'augmentation de la température.

$$\frac{\frac{q}{t}}{\frac{\Delta T}{t}} = \frac{q}{\Delta T} = C_p = \text{Capacité thermique} \quad (\text{II.6})$$

Quand on donne une certaine quantité de chaleur à un élément, sa température montera d'une certaine quantité, et cette quantité de chaleur qu'utilise l'élément pour obtenir une telle augmentation de température s'appelle la capacité de chaleur, ou le C_p .

Nous obtenons la capacité de chaleur en divisant la chaleur fournie par l'augmentation résultante de température. Et c'est tout simplement ce que nous avons fait dans l'équation présentée plus haut. Nous avons trouvé la capacité de chaleur à partir de la courbe de DSC.

La température de transition vitreuse (T_g)

Bien sûr, la DSC peut-nous en apprendre beaucoup plus sur un polymère que sa capacité de chaleur. Regardons ce qui se produit lorsque nous chauffons le polymère un petit peu plus.... Après une certaine température, notre tracé se décalera soudainement vers le bas, comme ceci:

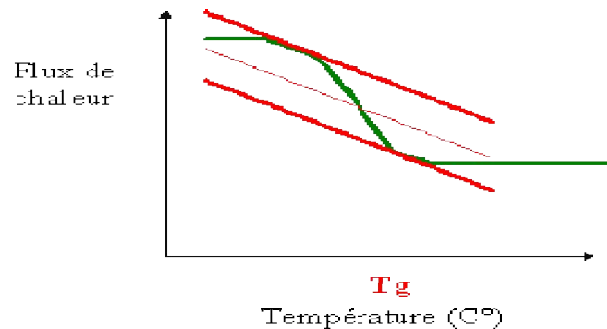


Figure II.6 : Localisation de la T_g par DSC.

Cela signifie que le flux de chaleur augmente, et que la capacité de chaleur de notre polymère augmente. Ceci se produit parce que le polymère vient juste de passer par la phase de transition vitreuse. Et comme nous le savons, les polymères ont une capacité de chaleur plus élevée au-dessus de la température de transition vitreuse. Grâce à ce changement de capacité de chaleur ayant lieu à la transition vitreuse, nous pouvons utiliser la DSC pour mesurer la température de transition vitreuse d'un polymère.

On remarque que le changement ne se produit pas instantanément, mais il a lieu sur une plage de températures. Cela rend la détermination exacte de (T_g) plutôt difficile, mais nous utilisons la méthode bien connue des tangentes pour déterminer (T_g), (figure II.6).

La cristallisation

Au-dessus de la transition vitreuse, les polymères sont très mobiles. Ils s'agitent et se tortillent, ne restent jamais en position très longtemps. Quand les polymères atteignent la bonne température, ils ont gagné assez d'énergie pour entrer dans des arrangements très ordonnés que nous appelons des cristaux.

Quand les polymères se transforment en ces arrangements cristallins, ils expulsent de la chaleur, que le thermocouple du récipient témoin peut mesurer. Cette augmentation du flux de chaleur se voit très bien sur la courbe du flux de chaleur en fonction de la température.

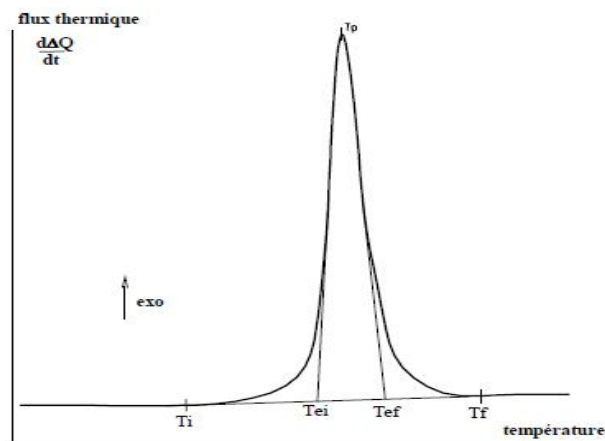


Figure II.7 : Courbe de cristallisation d'un polymère par DSC.

La température au point le plus haut est appelée température de cristallisation du polymère (T_c). Il est également possible de mesurer l'aire du "pic", qui est la valeur de la chaleur latente de cristallisation du polymère.

Mais n'oublions pas le plus important, cette hausse nous indique que le polymère peut cristalliser. Si on analyse un polymère 100% amorphe, comme le polystyrène atactique, on n'obtient pas de hausse sur la courbe, parce que de tels matériaux ne cristallisent pas.

En outre, parce que le polymère dégage la chaleur quand il se cristallise, nous appelons la cristallisation une transition exothermique.

La fusion

La chaleur peut permettre à des cristaux de se former dans un polymère, mais trop de chaleur peut conduire à leur démantèlement. Si nous continuons à chauffer notre polymère après son point de cristallisation (T_c), nous atteignons peut être une autre transition thermique appelée fusion. Quand nous atteignons la température de fusion du polymère (T_f), ces cristaux de polymère commencent à s'écrouler, c'est qu'ils fusionnent. Les chaînes de molécules sortent de leurs arrangements ordonnés, et commencent à bouger librement.

Quand on atteint la température (T_f), il est grand temps de reprendre ce qui a été donné. Il existe une chaleur latente de fusion aussi bien qu'une chaleur latente de cristallisation. Quand les cristaux de polymère fondent, ils ont besoin d'absorber de la chaleur. La fusion est une transformation du premier ordre. Cela signifie que lorsque l'on atteint la température de fusion, la température du polymère ne s'élèvera pas tant que tous les cristaux n'aient pas fondus. Cette absorption de chaleur pendant la fusion (baisse de température au niveau du thermocouple du récipient témoin) apparaît sous la forme d'un grand creux sur notre courbe de DSC.

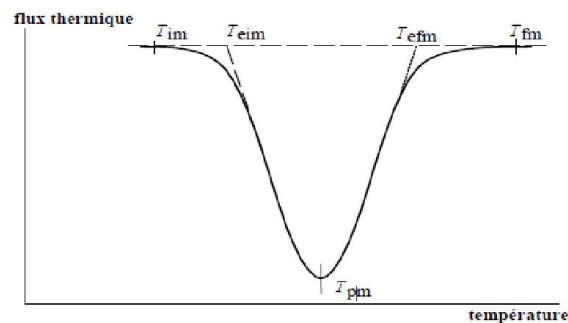


Figure II.8 : Courbe de fusion d'un polymère par DSC.

Ainsi, nous pouvons mesurer la chaleur latente de fusion en mesurant l'aire de cette crête. La température la plus basse du creux est appelée température de fonte du polymère, (T_f) ; puisque nous devons donner de l'énergie au polymère pour le faire fondre, la fusion est une transition endothermique.

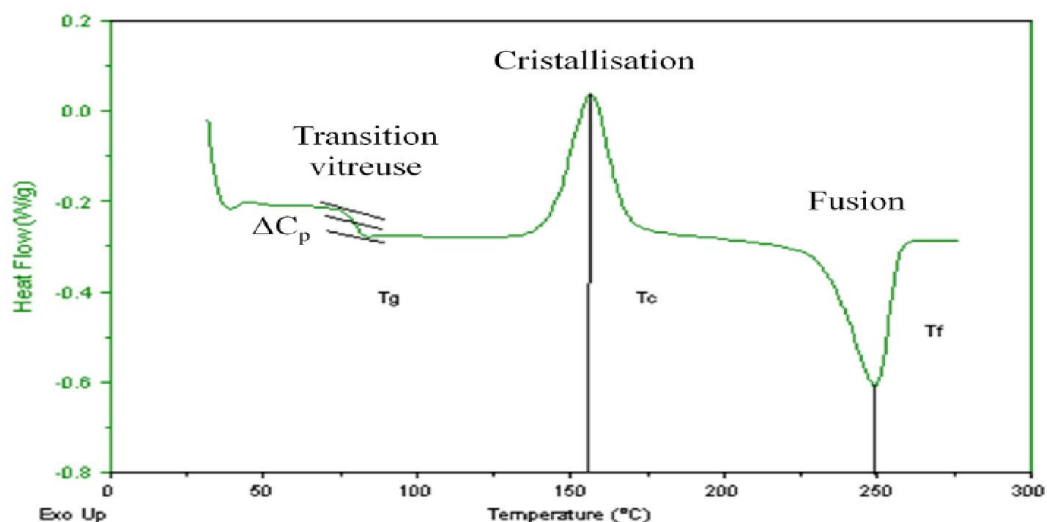


Figure II.9 : Courbe DSC de PET.

Le pic de cristallisation et le creux de fusion apparaîtront seulement pour les polymères qui peuvent former des cristaux. Les polymères complètement amorphes ne montreront ni cristallisation ni fusion. Mais les polymères à la fois cristallins et amorphes passeront par les trois étapes décrites plus haut.

Si nous regardons la courbe de DSC, nous constatons une grande différence entre la transition vitreuse et les deux autres transformations, cristallisation et fusion thermique. Pour la transition vitreuse, il n'y a ni crête ni creux. C'est parce qu'il n'y a aucune chaleur latente dégagée, ou absorbée par le polymère.

La seule chose que nous voyons à la température de transition vitreuse est un changement de la capacité de chaleur du polymère. Puisqu'il y a changement de celle-ci, mais qu'il n'y a aucune chaleur latente impliquée, la transition vitreuse est appelée transformation du second ordre. Les transitions comme la fusion et la cristallisation, qui ont des chaleurs latentes, sont des transformations du premier ordre.

La fraction de la phase amorphe est calculée à partir de la différence de capacité thermique (ΔC_p) au cours de la transition vitreuse du polymère semi-cristallin.

II.3.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Principe

La plupart des phénomènes physiques, chimique ou physico-chimique se caractérisent par des variations de masse des échantillons réactifs lorsque ces échantillons sont soumis à des conditions d'environnement diverses, tel que, par exemple, un changement de la température. La thermogravimétrie est donc basée sur une pesée de la masse de l'échantillon. La thermobalance permet de porter un solide à des températures déterminées, en enregistrant les variations de masse en fonction du temps. On dispose de trois variables, la masse m , le temps t et la température T . Habituellement, on trace des courbes soit à température constante, soit en faisant varier la température linéairement en fonction du temps (ce qui est le cas ici).

Intérêt de la technique

Elle doit permettre de déterminer avec précision les taux de charge en talc contenus dans les échantillons d'iPP, ces derniers étant nécessaires pour calculer les taux de cristallinité en DSC. En effet, ce sont les seuls composants qui restent après passage à haute température.

Les essais de dégradation thermique sont effectués sur un appareil **Shimadzu DTG.60** (Figure ci-dessous) dans la gamme de température (25– 600)°C à une vitesse de 5°C/min sous atmosphère d'azote ou sous air (débit du gaz de purge : 20 mL/min).

La température de dégradation thermique de PP isotactique (T_D) est déterminée à partir du minimum de la dérivée première de la courbe $m = f(T)$



Figure II.10 : appareil Shimadzu DTG.60

II.3.3.1. Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie simultanée (DTA – TG)

Dans cette analyse, le but de l'expérience est d'enregistrer l'évolution de la masse en mesurant la différence de température entre un échantillon et une référence (matériau inerte thermiquement) en fonction du temps ou de la température lorsqu'ils sont soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée (air).

Préparation des échantillons

- Les échantillons présentent une masse voisine de 10 mg.
- Ils sont étudiés sur une plage de température 25-600 ° C à une vitesse de balayage 5 °C/min.
- On utilise des creusets en aluminium Al.

Principe de la (DTA – TG)

Après avoir préparé l'échantillon, ce dernier doit être placé dans un creuset en aluminium qui sera placé dans le four.

Chargez l'échantillon et la référence dans le Shimadzu simultané DTG 60 de la manière suivante:

1. Ouvrez le couvercle pivotant de la tête de mesure.
2. Avec les brucelles, placez l'échantillon en capsulé dans le four de gauche et mettez un creuset vide (référence) dans le four de droite.
3. Refermez le couvercle de la tête de mesure cliquez dans le rectangle open /close
4. A l'aide du logiciel TA 60 WA, entrez les paramètres dans les pages préférences.
5. Cliquez sur detector pour enregistrer la ligne de base auto zéro de DTA et de TG.
6. Une fois la collecte de données terminée, cliquez sur le bouton mesure start pour commencer l'acquisition.

Tous les essais ont été réalisés avec un appareil de type Shimadzu DTG-60 sur les différents polypropylènes pour une vitesse de balayage égale 5° C/min.

II.3.4. Diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS)

Montage expérimental

La diffusion aux rayons X est un processus élastique mettant en avant les hétérogénéités physiques du matériau, (changement de densité, taille de cristaux...), rendant ainsi compte de la structure et de la géométrie de la matière. Il faut dire que depuis la découverte des rayons X en 1895 (des électrons en 1897, et des neutrons en 1939), l'étude des interactions de ces particules avec la matière a permis d'obtenir la majorité des informations dont nous disposons sur sa structure.

Le dispositif de diffusion des rayons X est schématisé par la figure II.11. D'après le schéma il se compose de deux parties, l'une située à gauche du tube de rayons X et l'autre située à droite du tube de rayons X, qui permet les études WAXS et SAXS.

Cette partie se compose d'un tube de rayons X produit par un générateur dont la tension et l'intensité sont respectivement de 100KV et 40mA. La source de rayonnement est le cuivre dont le rayonnement sélectionné est celui de sa raie $K_{\alpha 1}$ d'une longueur d'onde de 1,54 Å. Un miroir multicouche parabolique de marque Göbel Xenocs (Grenoble, France) permet cette sélection. Le système possède deux modes de détection le premier aux grands angles, où un détecteur 2D situé à une courte distance de l'échantillon récupère le signal diffracté. Puis un second mode de détection aux petits angles où après le passage dans un tube sous vide le détecteur 2D muni d'un beamstop centrale collecte le signal diffusé autour du faisceau central. Les modèles 2D-WAXS ont été enregistrées sur un appareil photo SCX2D-CCD de Princeton Instruments (Trenton NJ, USA). Des corrections de données ont été effectuées pour le coefficient de transmission et de diffusion de fond. L'intégration azimutale des modèles 2D a été réalisée en utilisant le logiciel FitD2 afin d'obtenir des profils d'intensité en fonction de l'angle de diffusion. Cela a permis de caractériser la texturation cristalline des échantillons induits par le processus de moulage par injection, en plus de l'indication de leur forme cristalline. Les échantillons ont été découpés à la matrice à partir de feuilles.

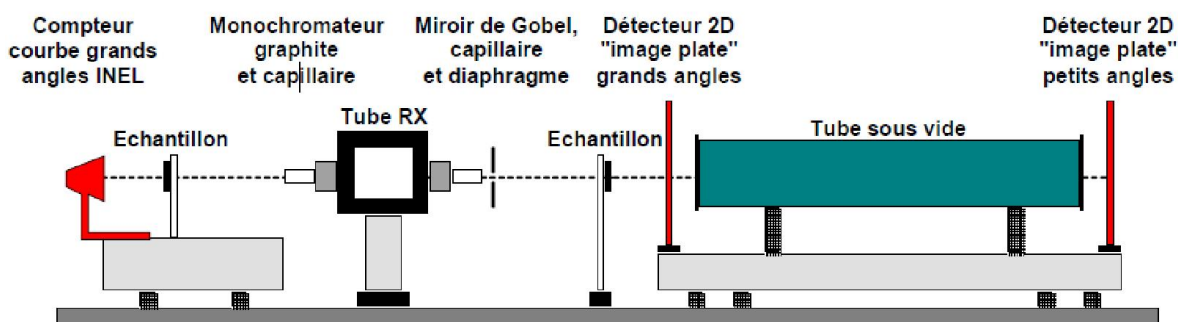


Figure II.11: Dispositif expérimentale de diffusion des rayons X [77].

L'analyse d'un diffractogramme X d'un polymère semi-cristallin conduit à la détermination du taux de cristallinité après identification des plans cristallographiques [2,3,8].

L'intensité des rayons X d'un échantillon est la superposition des intensités des composants présents dans l'échantillon. La diffraction du matériau est alors la contribution de sa phase cristalline (raies cristallines) et de la phase amorphe (halo amorphe). La mesure du taux de

crystallinité est faite par l'évaluation de l'aire relative de ces deux parties. A_t est l'aire totale sous les pics (l'intégrale de l'intensité diffractée) est :

$$A_t = A_c + A_a \quad (\text{II.7})$$

Où A_c et A_a sont la contribution du composant cristallin et du composant amorphe respectivement. Le taux de cristallinité est déterminé comme :

$$X_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} \quad (\text{II.8})$$

La diffraction des rayons X aux grands angles permet une analyse microstructurale basée sur le principe suivant : si un faisceau de rayons X rencontre une famille de plans réticulaires d'indices de Miller h, k et l avec un angle incident θ , on observe une diffraction de ce faisceau lorsque ces plans sont dits en position de Bragg (figure II.12), c'est-à-dire qu'ils vérifient la relation de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (\text{II.9})$$

Où n est un nombre entier, λ la longueur d'onde du faisceau incident et d_{hkl} , la distance inter-réticulaire.

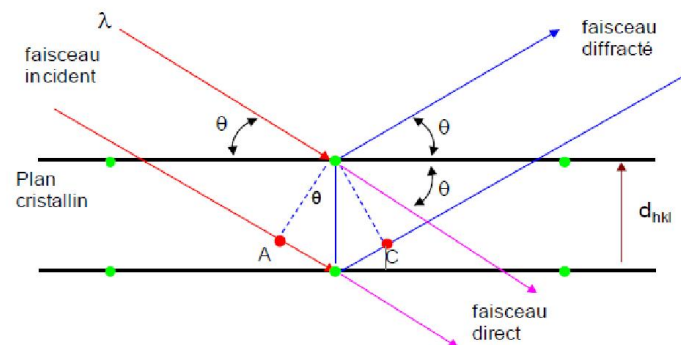


Figure II.12: Diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires d'une maille cristalline de polymère (règle de Wulff), [104].

La distance inter-réticulaire d'une même famille de plans cristallins peut être calculée dès que l'on connaît le type de maille ainsi que ses paramètres géométriques :

- Maille monoclinique (PP α) :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \cdot \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \cdot \sin^2 \beta} - \frac{2h \cdot l \cdot \cos \beta}{a \cdot c \cdot \sin^2 \beta} \quad (\text{II.10})$$

- Maille hexagonale (PP β) :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} + \frac{(h^2 + k^2 + h \cdot k)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{II.11})$$

- Maille orthorhombique (PP γ) :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{II.12})$$

Un plan réticulaire est dit diffractant lorsqu'il est en position de Bragg et que la valeur de son facteur de structure est non nulle. La position des pics de diffraction du matériau est dépendante de la longueur d'onde du rayonnement utilisé.

Tableau II.2 : Angle de Bragg 2θ des familles de plans (hkl) des mailles monoclinique- α et hexagonale- β de l'iPP.

Laboratoire		IJL	ESRF	DEZY
Longueur d'onde λ (Å)		1,54	0,7748	0,206023
Maille	Plan hkl	Angle de Bragg 2θ (degrés)		
Monoclinique α	110	14,16	7,09	1,88
	040	17,09	8,55	2,27
	130	18,64	9,32	2,48
	111	21,39	10,69	2,84
	041	22,07	11,02	2,93
Hexagonale β	300	16,12	8,07	2,14
	301	21,29	10,64	2,82

II.3.4.1. Calcul du taux de cristallinité et de la proportion des phases en présence.

Sur les diffractogrammes obtenus en diffraction des rayons X aux grands angles par le compteur courbe, la méthode de Hermans et Weidinger [105] permet de déterminer le taux de cristallinité d'un matériau. Le traitement des diffractogrammes qui représentent l'intensité en fonction de 2θ se fait à l'aide de logiciel de déconvolution, tel que PeakFit (SPSS Inc.) ou Fityk (Logiciel libre). Les étapes de cette déconvolution étant tout d'abord l'élimination du fond continu, puis l'extraction du halo amorphe comme représenté à la figure II.13.

L'intensité alors obtenue doit être corrigée par la relation d'absorption de Beer-Lambert afin de tenir compte du volume de matière absorbante en fonction de la position angulaire 2θ :

$$I = I_0 \exp\left(\frac{\mu \cdot e}{\cos(2\theta)}\right) \quad (\text{II.13})$$

Où μ est le coefficient d'absorption du matériau en cm^{-1} , e est l'épaisseur de l'échantillon, et I_0 est l'intensité du faisceau incident.

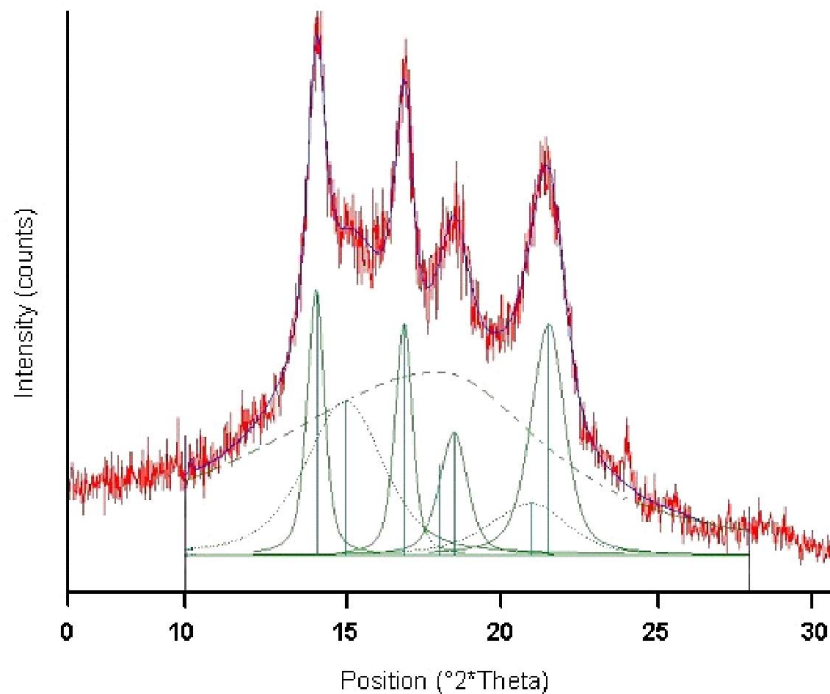


Figure II.13 : Schéma de la déconvolution d'un diffractogramme de rayons X du polypropylène isotactique [104].

Par déconvolution, nous mesurons donc la contribution de la phase amorphe et de la phase cristalline au diffractogramme, modélisée par des fonctions gaussiennes [107]. D'après la méthode développée par Hermans et Weidinger (1961), [106] le taux de cristallinité en volume peut s'écrire :

$$X_c = \frac{C}{A+C} \quad (\text{II.14})$$

Où C et A sont respectivement la somme des aires intégrées des pics de diffraction de la phase cristalline et l'aire du halo de diffusion de la phase amorphe.

Dans le cas des matériaux présentant une coexistence de différentes phases cristallines, la déconvolution des diffractogrammes autorise le calcul des proportions volumiques de chacune des phases présentes.

II.3.4.2. Mesure de la taille des cristallites

La taille des cristaux est obtenue à partir de l'élargissement angulaire à mi-hauteur des pics du diffractogramme aux grands angles. La dimension d'une cristallite L_{hkl} définie dans la direction normale aux plans cristallins (hkl), est déterminée sur le pic de diffraction correspondant et centré sur $2\theta_{hkl}$ en utilisant la formule de Debye-Scherrer [108,109] :

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{\Delta 2\theta \cdot \cos\theta} \quad (\text{II.15})$$

Où λ est la longueur d'onde de la radiation utilisée, $\Delta 2\theta$ la largeur à mi-hauteur du pic (hkl) considéré, θ le demi angle de diffraction des plans (hkl) considérés, et K, appelé constante de Scherrer qui vaut 0,9 [110].

Ainsi, la mesure de la largeur à mi-hauteur des plans diffractant (h00), (0k0) et (00l) lorsqu'ils existent, permet de déterminer les dimensions des lamelles cristallines respectivement dans les directions \vec{a} , \vec{b} , et \vec{c} de la maille cristalline. Dans le cas de la phase monoclinique α du polypropylène isotactique (figure II.14), la longueur et la largeur des lamelles cristallines sont obtenues à partir des pics de diffraction des plans (040) et (130), respectivement. L'erreur commise sur le calcul de la largeur est faible et peut être négligée.

En effet, l'angle qui sépare la normale \vec{a} de la normale aux plans (130) est de 6° . On déduit la véritable valeur de la largeur en divisant L_{130} par $\cos(6^\circ) = 0,99$.

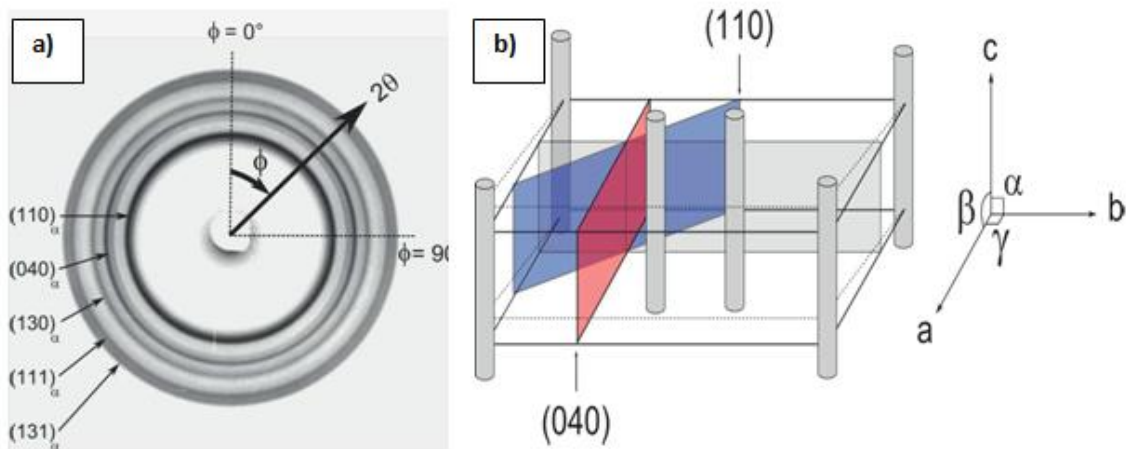


Figure II.14 : Arrangement cristallographique des plans réticulaires d'une maille monoclinique α du polypropylène, a) cliché de diffraction WAXS pour l'iPP à l'état non déformé, b) représentation schématique de la maille monoclinique α de l'iPP [111].

II.3.4.3. Diffusion des Rayons X aux petits angles (SAXS)

La diffusion des rayons X aux petits angles dite SAXS se distingue de la diffusion aux grands angles WAXS dites diffraction reposant sur la loi de Bragg, qui caractérise des structures périodiques. Le rayonnement X est associé à un champ électromagnétique, dont la propagation dans un milieu est décrite par les équations de Maxwell. Dans la partie qui suit nous présentons les principales formules utilisées pour l'exploitation d'un diffractogramme SAXS.

Dans le cas des clichés SAXS obtenus avec la source $K_{\alpha 1}$ du cuivre, avant de réaliser la correction de Lorentz, on soustrait un diffractogramme obtenu sans échantillon avec le même temps d'exposition. Cette correction permet de supprimer le bruit de fond et d'éliminer les taches induites par la fente du collimateur.

II.3.4.3.1. Calcul de la longue période

Dans le cas des polymères semi-cristallins la différence de densités d'électrons entre les phases amorphes et cristallines varie de 10 à 15 % selon Cser (2001) [112]. Ce contraste entre les deux phases permet une diffusion caractéristique de la structure semi-cristalline.

Les clichés de diffusion des rayons X aux petits angles permettent de remonter à la longue période d'un polymère semi-cristallin (figure II.15), c'est-à-dire à la longueur moyenne (au sommet du pic de diffraction) d'un motif lamelle cristalline et zone amorphe.

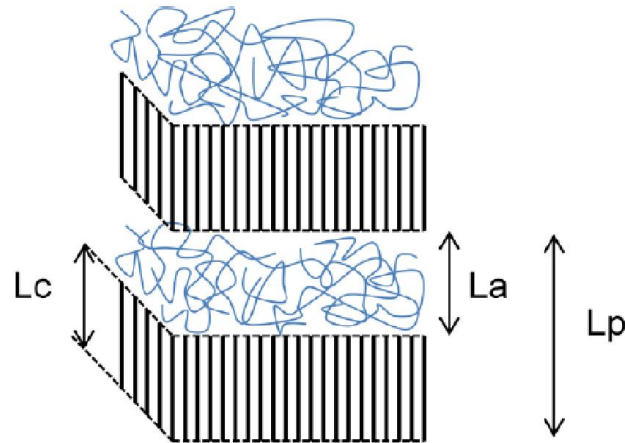


Figure II.15 : Illustration de la longue période d'un polymère semi-cristallin [77].

Afin de calculer avec précision la longue période d'un polymère semi-cristallin par SAXS, la représentation de Kratky,[113] du diagramme de diffusion est utilisée. Elle consiste à multiplier l'intensité I par q^2 .

Ainsi, l'évolution de $(I \cdot q^2)$ en fonction de q est représentée. La position du pic de diffraction nous donne accès à la longue période définie par :

$$L_p = \frac{2\pi}{q} \quad (\text{II.16})$$

II.3.4.3.2. Calcul des longueurs cristallines et amorphes

Le calcul de L_p au sommet du halo de diffraction détermine la valeur de la longue période majoritaire dans le matériau. Connaissant le taux de cristallinité du matériau, les épaisseurs des lamelles cristallines et de la phase amorphe sont obtenus avec respectivement :

$$L_c = X_c \cdot L_p \quad (\text{II.17})$$

$$L_a = L_p - L_c \quad (\text{II.18})$$

Où X_c est le taux de cristallinité mesuré par WAXS.

II.3.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La **microscopie électronique à balayage (MEB** ou **SEM** pour *Scanning Electron Microscopy* en anglais) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière.

S'appuyant sur les travaux de Mak Knoll et Manfred Von Ardenne dans les années 1930, la MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

Les travaux menés dans les années 1960 dans le laboratoire de Charles Oatley à l'université de Cambridge ont grandement contribué au développement de la MEB. Aujourd'hui, la microscopie électronique à balayage est utilisée dans des domaines allant de la biologie à la science des matériaux, et un grand nombre de constructeurs proposent des appareils de série équipés de détecteurs d'électrons secondaires et dont la résolution se situe entre 0,4 nanomètre et 20 nanomètres.

Principe

La figure ci-dessous illustre le schéma de principe d'un MEB : une sonde électronique fine (faisceau d'électrons) est projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

La sonde électronique fine est produite par un « canon à électrons » qui joue le rôle d'une source réduite par des « lentilles électroniques » qui jouent le même rôle vis-à-vis du faisceau d'électrons que des lentilles conventionnelles, *photoniques* dans un microscope optique. Des bobines disposées selon les deux axes perpendiculaires à l'axe du faisceau et parcourues par des courants synchronisés permettent de soumettre la sonde à un *balayage* du même type que celui de la télévision. Les lentilles électroniques, qui sont généralement des lentilles magnétiques et les bobines de balayage forment un ensemble que l'on appelle la *colonne électronique*.

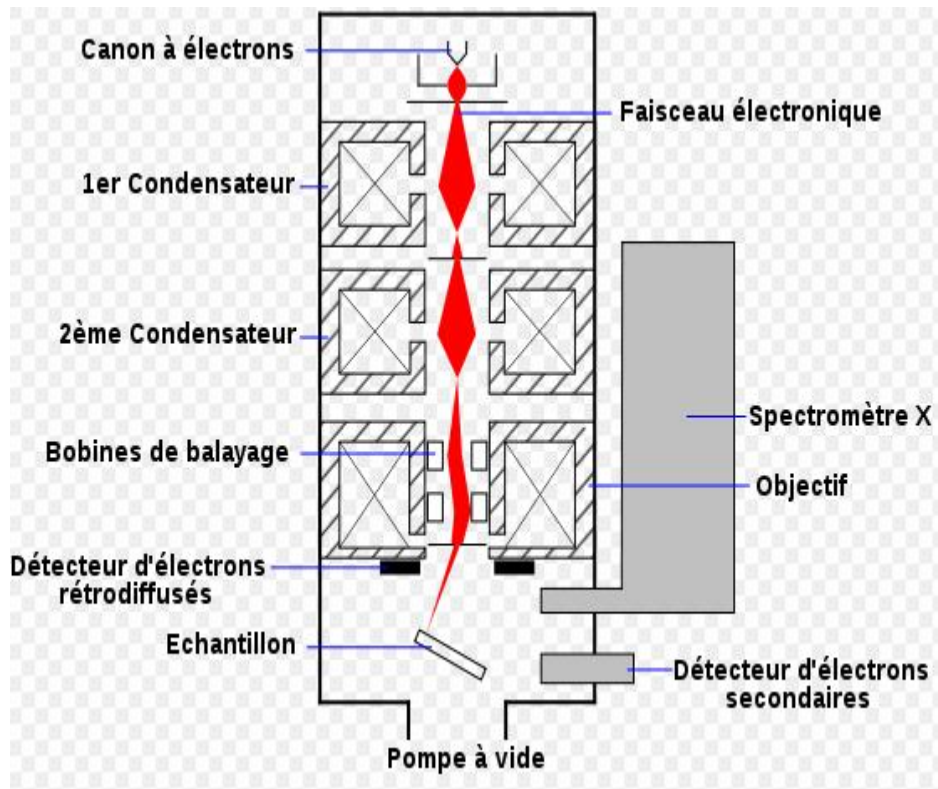


Figure II.16 : Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X « EDS » (à dispersion d'énergie).

Dans les MEB modernes, la cartographie d'électrons secondaires est enregistrée sous forme numérique, mais le MEB a pu être développé dès le début des années 1960, bien avant la diffusion des moyens de stockage informatique, grâce à un procédé analogique qui consistait, comme sur le schéma de la figure II.16, à synchroniser le balayage du faisceau d'un tube cathodique avec celui du MEB, en modulant l'intensité du tube par le signal secondaire. L'image de l'échantillon apparaissait alors sur l'écran phosphorescent du tube cathodique et pouvait être enregistrée sur une pellicule photographique.

Un microscope électronique à balayage est essentiellement composé d'un canon à électrons et d'une colonne électronique, dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions et de détecteurs permettant de capter et d'analyser les rayonnement émis par l'échantillon. En outre l'appareil doit nécessairement être équipé d'un système de pompes à vide.

Préparation de l'échantillon

La qualité des images obtenues en microscopie électronique à balayage dépend grandement de la qualité de l'échantillon analysé. Idéalement, celui-ci doit être absolument propre, si possible plat et doit conduire l'électricité afin de pouvoir évacuer les électrons.

Il doit également être de dimensions relativement modestes, de l'ordre de 1 à 2 centimètres. Toutes ces conditions imposent donc un travail préalable de découpe et de polissage. Les échantillons isolants (échantillons biologiques, polymères, ... etc.) doivent en plus être métallisés, c'est-à-dire recouverts d'une fine couche de carbone ou d'or.

Cependant cette couche métallique, du fait de son épaisseur, va empêcher la détection de détails très petits. On peut donc utiliser un faisceau d'électrons de plus basse énergie qui évitera de charger l'échantillon (et donc de perdre de la visibilité), la couche métallique ne sera alors plus nécessaire.

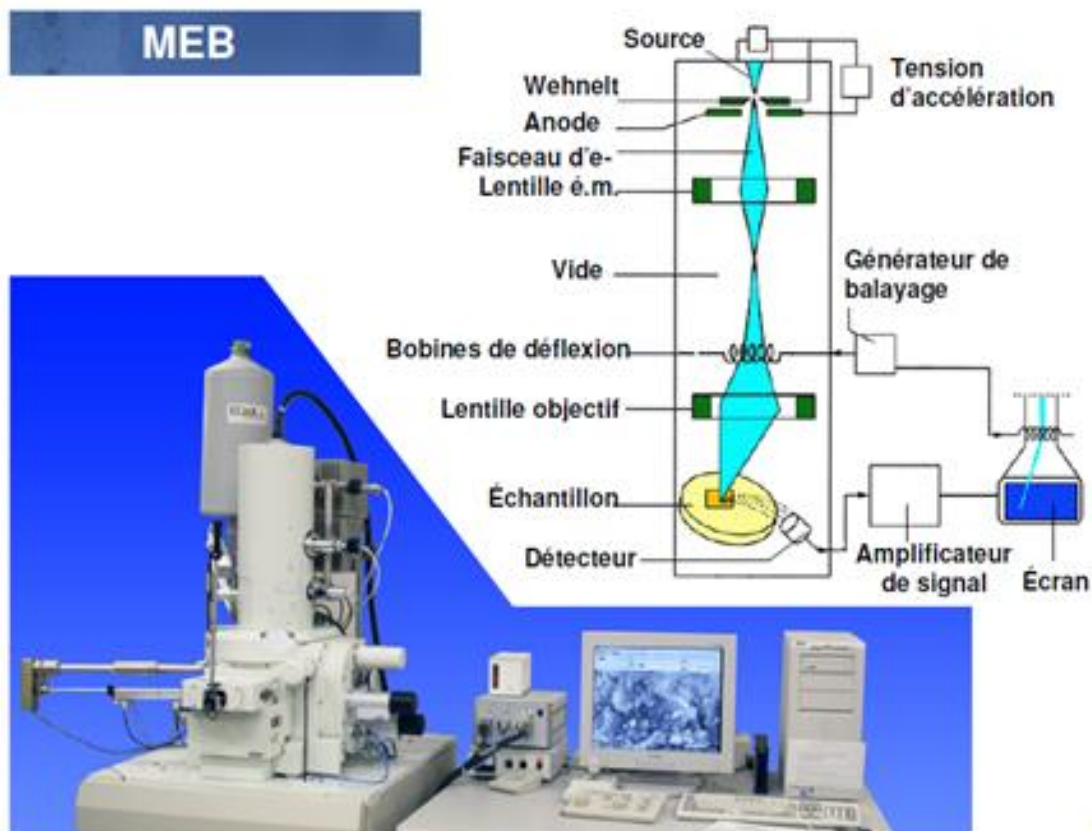


Figure II.17 : Microscope électronique à balayage JEOL 840 A LGS.

II.4. Caractérisation mécanique

II.4.1. Vidéo-traction (traction)

Le système Vidéo-TractionTM est une technique d'essai mécanique à pilotage vidéométrique commercialisé par Provisys Engineering (Nancy) développé au sein du laboratoire Si2M de l'institut Jean Lamour (IJL) depuis les années 90 par G'Sell et al. (1992), [114] et breveté par G'Sell et Hiver (2001), [115]. Au cours de l'essai l'ordinateur associé au système vidéométrique, calcul en temps réel la déformation locale du Volume Élémentaire Représentatif (VER), ainsi on détermine le comportement vrai du matériau. La détermination du comportement vrai du matériau est un enjeu majeur dans l'étude des polymères, car leur déformation plastique est importante et localisée dans une striction rendant la caractérisation par le comportement nominal obsolète.

La mesure des déformations au cours des essais de traction se fait par le suivi du barycentre des 4 tâches déposées à la main au préalable sur la surface de l'éprouvette. Une loupe binoculaire équipée d'une cible permet de reproduire avec précision le dépôt des marqueurs. Le marqueur utilisé est un mélange de noir de carbone, de latex et d'un solvant organique, ce qui confère aux marqueurs une bonne adhérence au matériau, mais aussi une bonne amplitude à la déformation. Au cours de l'essai le logiciel via la caméra et une image binarisée, détermine le barycentre de chaque tâche et calcul les déplacements relatifs de chacune d'elles, ce qui permet de calculer les déformations selon l'axe axial de déformation et l'axe transversal.

Ces mesures étant réalisées de façon continu, elles permettent un asservissement de la traverse de la machine de traction afin de réaliser les essais de traction à une vitesse de déformation vraie constante et non pas à une vitesse de traverse constante. La machine de traction utilisée est de marque MTS, modèle 810. Le système vidéométrique est composé d'une caméra CCD de résolution 800 x 600 pixels permettant de suivre en temps réel les tâches à une cadence de 50 images par seconde, le signal de la caméra est récupéré sur un ordinateur équipé d'une carte d'acquisition Genesis de Matrox et d'une carte de conversion analogique – digitale National Instrument, [116].

Les essais ont été réalisés sur une machine de traction MTS 1-ME équipée d'une cellule de force de 5 kN à température ambiante et pour une vitesse de 2 mm/min, ce qui correspond à une vitesse de déformation initiale de 10^{-3} s^{-1} . Les échantillons sont des éprouvettes de type haltère. La figure II.18 illustre le système de marquage utilisé en traction uniaxiale.

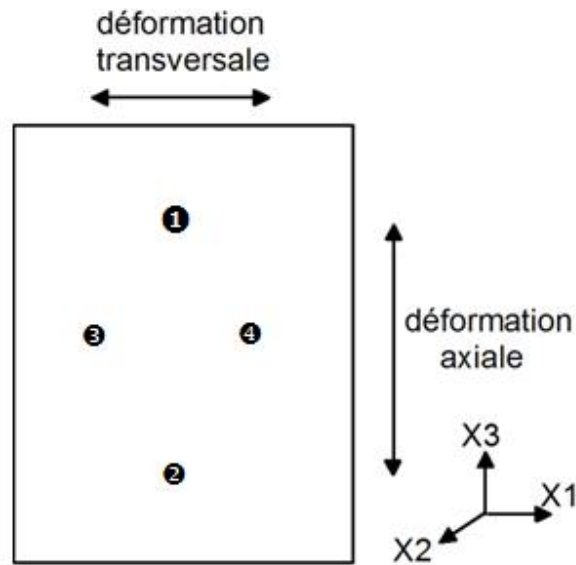


Figure II.18 : Dispositions des taches sur l'éprouvette de traction

Ainsi, le système vidéotraction, en mode 4 taches disposées à proximité du plan médian, est utilisé pour le calcul de la déformation sur un domaine restreint de la zone utile (figure II.18). Deux taches, figurées ① et ②, disposées parallèlement au sens de sollicitation permettent le calcul de la composante longitudinale (ε_{vL}) de la déformation. Deux autres ③ et ④, disposées perpendiculairement à la sollicitation conduisent à l'expression de la composante transverse (ε_{vT}). En supposant que la déformation dans l'épaisseur est égale à sa valeur mesurée dans le sens de la largeur, la dimension de la section locale peut être évaluée à chaque instant selon la relation :

$$S(t) = S_0 (1 + \varepsilon_{vT})^2 \quad (\text{II.19})$$

Compte tenu du fait que les plaquettes utilisées sont texturées, nous avons mesuré les propriétés dans la direction de l'injection (Z) et dans la direction perpendiculaire (Y) pour détecter d'éventuels effets d'anisotropie. Les mesures ont été réalisées sur quatre éprouvettes (pour chaque formulation).

Afin de déterminer la contrainte vraie, dite contrainte de Cauchy, il est nécessaire de tenir compte de la réduction de la section de l'éprouvette qui a lieu au cours de l'essai. A fin de déterminer cette réduction de section une hypothèse forte doit être utilisée. L'hypothèse est la suivante : la déformation transverse selon la largeur de l'éprouvette (selon X1) est égale à la déformation selon l'épaisseur (selon X2). Ce principe largement formulé dans la littérature se nomme principe d'isotropie transverse [43,116-118].

1. Intérêt

L'essai de traction vise à connaître la contrainte dans un matériau en fonction de la déformation qu'il subit. On accède également par conséquent à la limite élastique, au module d'Young et à la résistance mécanique du matériau. Un désavantage de la plupart des essais de traction réside dans le fait que l'extensomètre mesure les contraintes et les déformations globales et non locales. On ne peut pas obtenir ainsi les contraintes et déformations vraies caractéristiques du matériau. La vidéo-traction nous permis de mesurer les contraintes et les déformations vraies à vitesse de déformation constante [119].

La vitesse de déformation constante est indispensable pour déterminer une loi de comportement du matériau, car dans un essai classique la vitesse change lors de la striction puis lors de la propagation. Pour imposer cette vitesse de déformation vraie constante, il faut avoir une boucle de régulation qui modifie en temps réel la vitesse de traverse.

2. Présentation du système

Le système vidéo-traction que nous avons utilisé a été inventé à l'école des mines de Nancy au laboratoire de physique de solide par l'équipe du Professeur G'Sell. Le système repose sur la mesure précise de la déformation et de la contrainte vraies d'une éprouvette au cours de la déformation et cette mesure de déformation ne se fait que dans un volume élémentaire représentatif.

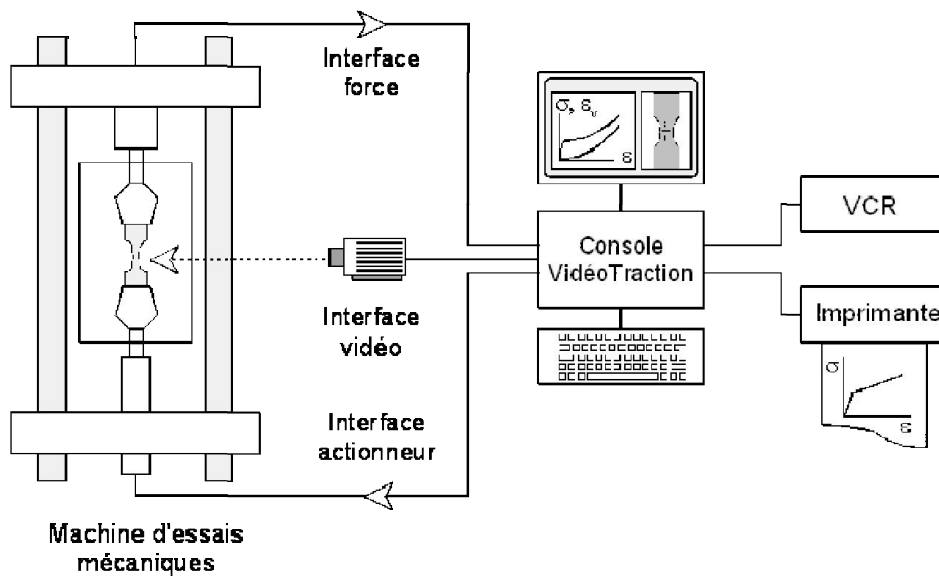


Figure II.19 : dispositif de Vidéo-TractionTM [116].

Ce type de mesure est rendu possible, par exemple, par un système de vidéo-traction permettant, par un dispositif vidéo relié à un micro-ordinateur doté d'un système d'analyse d'image, de piloter un essai de traction (ou de compression) à vitesse de déformation locale constante. Ce pilotage est réalisé grâce à un ordinateur interfacé à la machine d'essai qui peut commander le vérin avec une vitesse de déformation constante. Pour cela, il détermine la déformation du matériau en temps réel à l'aide de l'image fournie par la caméra vidéo. On enregistre au cours de l'essai les allongements locaux à partir des marques imprimées sur la surface de l'éprouvette avant l'essai. Comme l'indique G'Sell et ses collaborateurs [114].

3. Notion de volume élémentaire

Pour chaque matériau et chaque type d'essai, il faut définir l'échelle à laquelle la loi de comportement est pertinente pour décrire les propriétés recherchées. On détermine ainsi un Volume Élémentaire Représentatif (VER) dans lequel on suppose que les champs des contraintes et des déformations peuvent être assimilés à des champs moyens homogènes. Si l'on considère les hétérogénéités d'ordre microstructurale (lamelles, sphérolite, charges...), on comprend bien que le VER doit être assez grand pour inclure un grand nombre de ces entités. Si ce n'était pas le cas, la loi de comportement trouvée serait caractéristique de la lamelle, ou du sphérolite individuel et non pas du matériau considéré dans son ensemble. D'un autre côté, si l'on considère les hétérogénéités d'ordre comportemental (notamment la striction), il faut que le VER soit petit par rapport à sa dimension caractéristique afin que la loi de comportement représente bien le

comportement intrinsèque du matériau et non pas une moyenne des contraintes et des déformations dans la striction et en dehors de la striction [119].

4. Mesure de la déformation et de la contrainte

L'objectif étant de connaître le comportement réel du matériau et non de la structure d'essai qui est l'éprouvette. Il faut procéder à un traitement des données expérimentales pour aboutir à des courbes « contraintes-déformations » appelées courbes rationnelles ou vraies. Les courbes vraies sont obtenues à partir des deux grandeurs suivantes [119]:

- la contrainte rationnelle ou vraie définie au sens de Cauchy comme étant la force rapportée à la section réelle de l'éprouvette en cours d'essai.

$$\sigma_v = \frac{F}{S(t)} \quad (\text{II.19})$$

* la section au temps t est reliée à sa valeur à l'instant initial :

$$S(t) = \frac{S_0 \ell_0}{\ell(t)} = \frac{S_0}{(1 + \varepsilon_n(t))} \quad (\text{II.20})$$

* la contrainte vraie prend en compte la diminution de la section des éprouvettes qui est importante dans le cas des polymères, compte tenu des grandes déformations observées.

- la déformation rationnelle ou vraie est définie à partir de l'allongement de l'élément de matière de longueur initiale ℓ_0 par la relation :

$$\varepsilon = \int_{\ell_0}^{\ell} \frac{d\ell}{\ell_0} = \ln\left(\frac{\ell}{\ell_0}\right) = \ln(1 + e) \quad (\text{II.21})$$

Les contraintes vraie et nominale d'une part, ou les déformations vraie et nominale d'autre part, sont très voisines aux faibles déformations notamment en élasticité. Par contre elles diffèrent largement en grandes déformations. De plus, il est possible, à partir des grandeurs mesurées de calculer la déformation volumique du matériau dans la zone étudiée, ce qui renseigne sur son endommagement au cours de l'essai (formation de craquelures). Cette déformation est donnée par l'équation suivante :

$$\varepsilon_v = \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) \quad (\text{II.22})$$

Avec V_0 et V les volumes initiaux et en cours d'essai de la zone étudiée.

Le tableau suivant résume les principales grandeurs caractéristiques d'un essai de traction.

Tableau II.3: Grandeurs caractéristiques d'un essai de traction [119].

Grandeurs	Symbole utilisé
<p>Contraintes :</p> <ul style="list-style-type: none"> ◆ Contrainte nominale (force rapportée à la section initiale S_0). ◆ Contrainte vraie ($\sigma_v > \sigma_n$ rapportée à la section instantanée $S(t)$). ◆ Relations entre σ_v et σ_n 	$\sigma_n = \frac{F}{S_0}$ $\sigma_v = \frac{F}{S(t)}$ $\sigma_n = \frac{\sigma_v}{(1+e)} = \frac{\sigma_v}{\lambda}$
<p>Résistance :</p> <p>Contrainte :</p> <ul style="list-style-type: none"> ◆ Seuil d'écoulement plastique ; seuil de plasticité. (Yield) ◆ Résistance mécanique maximale. ◆ Contrainte à la rupture ou résistance à la rupture 	σ_Y σ_M σ_R
<p>Déformation :</p> <ul style="list-style-type: none"> ◆ Déformation nominale ou allongement relatif (exprimé généralement en %). ◆ Taux d'allongement ou rapport d'extension (ou coefficient d'étirage). ◆ Déformation vraie ε : est telle que $\varepsilon = \int_{\ell_0}^{\ell} \frac{d\ell}{\ell} = \ln\left(\frac{\ell}{\ell_0}\right) = \ln(1+e)$ 	$e = \left(\frac{\ell - \ell_0}{\ell_0}\right) = \left(\frac{\Delta\ell}{\ell_0}\right)$ $\lambda = \frac{\ell}{\ell_0}$ $\varepsilon = \ln\left(\frac{\ell}{\ell_0}\right) = \ln(1+e)$
<p>Etirabilité :</p> <ul style="list-style-type: none"> ◆ Allongement au seuil découlement plastique ◆ Allongement à la rupture 	e_Y e_R

5. Courbes conventionnelles (ou nominales) et rationnelles (ou vraies)

* Courbes conventionnelles ou nominales

Lors d'un essai de traction ou de compression classique le comportement de l'éprouvette testée se traduit par une courbe reliant la contrainte nominale (force F rapportée à la section initiale A_0 de l'éprouvette de longueur ℓ_0) à la déformation nominale ou l'allongement relatif :

$$e = \left(\frac{\ell - \ell_0}{\ell_0} \right) = \left(\frac{\Delta \ell}{\ell_0} \right) \quad (\text{II.23})$$

Ces courbes sont les courbes conventionnelles ou nominales dont l'allure généralement observée pour un thermoplastique à 25°C est représentée sur la figure II.20.

a) Limite d'élasticité

La limite d'élasticité correspond à la fin de la linéarité de la courbe de traction au voisinage de l'origine. On la détermine souvent par le point où la courbe s'écarte de la droite élastique initiale d'un pourcentage spécifié.

b) Seuil de plasticité σ_Y (Yield)

Sur les courbes nominales il est possible de définir d'une manière pratique et non rigoureuse le seuil de plasticité qui apparaît :

- soit sous la forme d'un maximum, suivi d'un amincissement local de l'éprouvette : la striction (cas (a)) de la figure II.20).
- soit sous la forme d'un changement de pente lorsqu'il n'y a pas de maximum ; le seuil de plasticité correspond au point d'intersection entre la droite élastique initiale (tangente à l'origine) et le prolongement de la zone plastique de la courbe de traction (cas (c) de la figure (II.20).

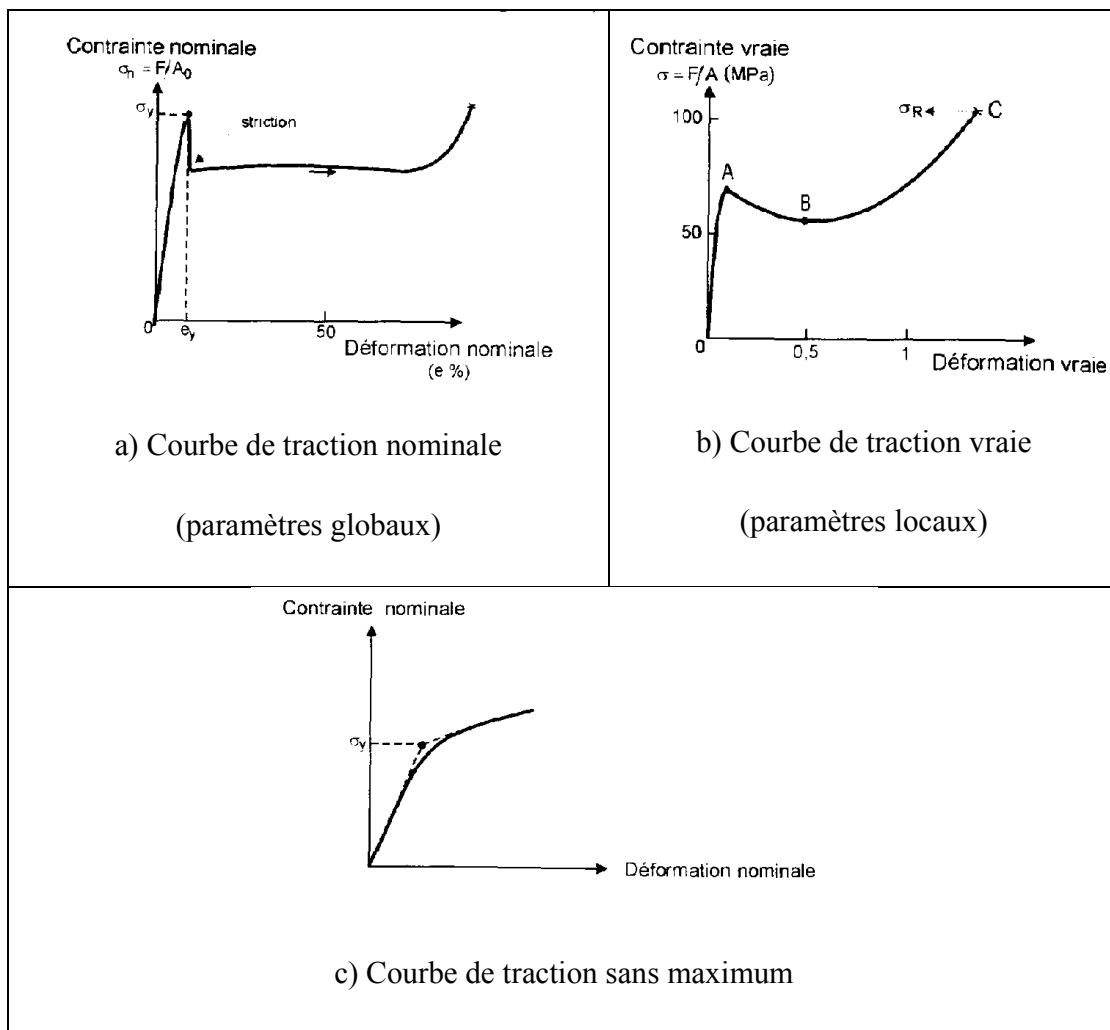


Figure II.20: Courbes de traction [119].

a) et b) courbes obtenues sur le même thermoplastique à 25°C. On remarque que sur la courbe nominale, le durcissement du polymère est peu visible, alors qu'il est bien mis en évidence sur la courbe vraie par la partie BC. D'autre part, les lettres A_0 et A représentent la section de l'éprouvette respectivement à l'instant initial ou lors de l'essai.

6. Dimensions des éprouvettes et conditions d'essais

Préparation des échantillons

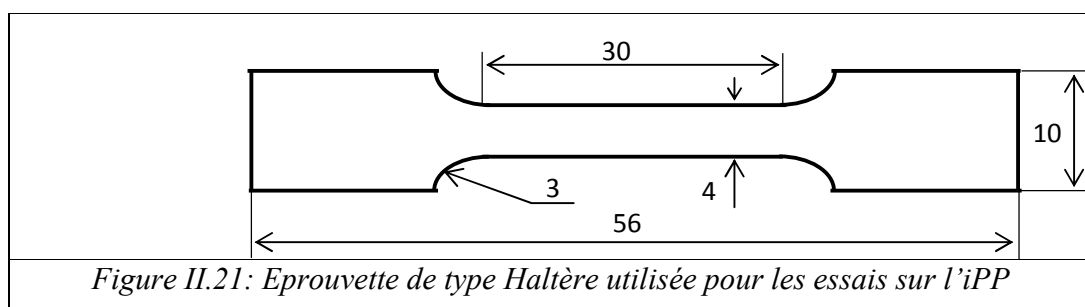


Figure II.21: Epreuve de type Halter utilisée pour les essais sur l'iPP

L'ensemble des essais mécaniques réalisés au cours de cette thèse, l'ont été à l'aide du système Vidéo-TractionTM, qui permet d'effectuer des essais à vitesse de déformation constante, grâce à un système de régulation. Outre le fait de réaliser l'essai à une vitesse de déformation constante, l'autre intérêt principal de ce système est le suivi de la mesure dans une zone de déformation localisée de l'éprouvette appelée volume élémentaire représentatif, noté VER par la suite.

Les éprouvettes sont usinées dans différentes plaques injectées de 4 et 5 mm d'épaisseur. L'usinage des éprouvettes dans des plaques permet de réduire les effets de microstructures induites au cours de la mise en forme, contrairement aux éprouvettes injectées. L'usinage des éprouvettes a été effectué à l'aide d'une machine-outil à commande numérique de type CNC, il s'agit d'une fraiseuse numérique de marque CHARLYROBOT (modèle CR.A4) gérée par un logiciel de CAO. La géométrie des éprouvettes de traction est de type haltère à section rectangulaire variable (Figure II.21).

Ces éprouvettes ont donc une longueur totale de 56 mm, les deux extrémités de sections larges permettent une bonne accroche dans les mors de traction. Un épaulement permet le passage à la zone centrale de 30 mm de long et 4 mm de large. Au centre de cette zone un défaut géométrique est induit, par réduction légère de la largeur à l'aide d'un rayon de courbure de 3 mm. Ce défaut permet de localiser le lieu de déformation plastique, afin que le système vidéométrique en mesure la déformation. Après l'usinage, les éprouvettes sont polies manuellement au niveau des surfaces usinées, afin d'éliminer toutes imperfections de surface qui pourrait initier d'éventuelle fissuration au cours de l'essai. Enfin avant la réalisation d'essai des marqueurs sont déposés à la main sur l'éprouvette, cette opération demande beaucoup de rigueur, elle est effectuée sous un binocle équipé d'une cible permettant un dépôt précis des marqueurs dans l'environnement du défaut induit.

II.5. Analyse Thermo-Mécanique (TMA)

De nombreux matériaux subissent des changements au niveau de leurs propriétés thermomécaniques durant la chauffe ou le refroidissement. Pour exemple, les changements de phase, les étapes de frittage ou le ramollissement peuvent s'ajouter à l'expansion thermique.

Les analyses TMA peuvent ainsi fournir de précieuses informations concernant la composition, la structure, les conditions de production ou les possibilités d'application pour différents matériaux.

Principe général

L'analyse thermomécanique mesure de façon précise les changements dimensionnels d'un échantillon en fonction de la température, du temps, et de la force constante appliquée. Les transitions éventuelles d'une substance peuvent être détectées [120]. Les plastiques amorphes, par exemple, ont généralement plusieurs transitions.

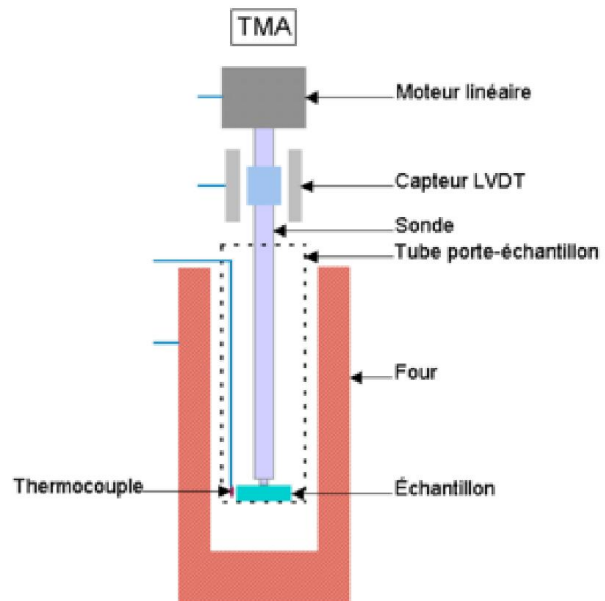


Figure II.22 : Schéma de principe d'un analyseur thermomécanique TMA.

Les sondes de mesure et les supports d'échantillon sont généralement en quartz [121]. La géométrie de ces pièces impose un mode de mesure. Les modes possibles sont les suivants :

- **expansion** (sonde utilisée sans force sur l'échantillon) pour la détermination de coefficient de dilatation en dilatométrie ;
- **pénétration** ; une forte contrainte, créée par une forte force appliquée par une sonde de faible diamètre, augmente la contribution de la pénétration par rapport à l'expansion ;
- **traction** (échantillon fixé par deux petites pinces) pour l'étude de films ou de fibres sous traction ;
- **flexion** trois points (montage composé d'appuis en forme de couteau) ;
- **expansion volumique** (montage composé d'un creuset et d'une sonde à fond plat) pour l'étude de la dilatation des poudres, par exemple.

Pour les modes en pénétration et en flexion, une contrainte plus importante est imposée à l'échantillon.

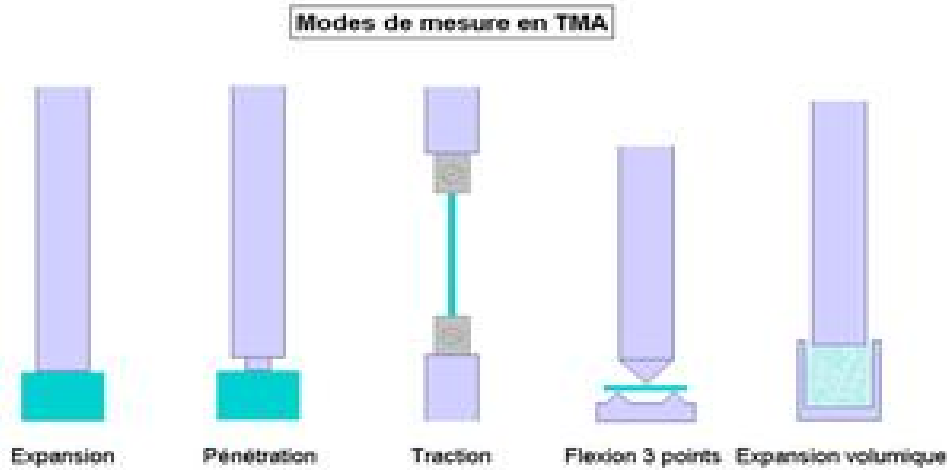


Figure II.23 : Modèles de mesure en TMA.

Les appareils d'ATM enregistrent en continu la déformation d'une substance, sous charge fixe, pendant qu'elle est soumise à un programme de température contrôlé. La thermodilatométrie, d'autre part, mesure les changements dimensionnels d'une substance en fonction de la température sans appliquer de force. Pour cette technique, il est possible de calculer la courbe dérivée de la fonction :

$$\frac{\Delta L}{L_0} = f(T) \quad (\text{II.24})$$

Avec :

ΔL , l'augmentation de longueur ;

L_0 , la longueur initiale de l'échantillon ;

T , la température,

Ce qui permet de déterminer le coefficient de dilatation linéaire (ou linéique) α (aussi noté α_L). Des accessoires fournis avec les appareils de TMA permettent d'accéder au coefficient de dilatation volumique (K) (aussi noté α_v ou β).

Pour un matériau isotrope [120] : $K = 3 \alpha$.

Note : la dilatation thermique des matériaux est inversement proportionnelle à leur rigidité [122]. Les plastiques ont ainsi des coefficients de dilatation élevés comparativement aux métaux.

Exemple : mesure des transitions vitreuses

La transition vitreuse s'observe fréquemment pour les polymères. Ce phénomène s'accompagne en particulier d'une augmentation du volume libre, donc du coefficient de dilatation.

Le coefficient de dilatation thermique (*coefficient of thermal expansion, CTE*) variant brusquement au voisinage de la température de transition vitreuse (T_g) des polymères, il sera possible de déterminer en TMA la température de cette transition [121].

Pour un polymère donné, le coefficient (α) mesuré à une température supérieure à la transition vitreuse est environ trois fois plus élevé que celui mesuré à l'état vitreux [121].

L'exemple de la figure suivante illustre l'évolution de la longueur en fonction de la température pour un élastomère : le polychloroprène, on observe par ailleurs une zone de fusion (T_F) révélant la présence de zones cristallines.

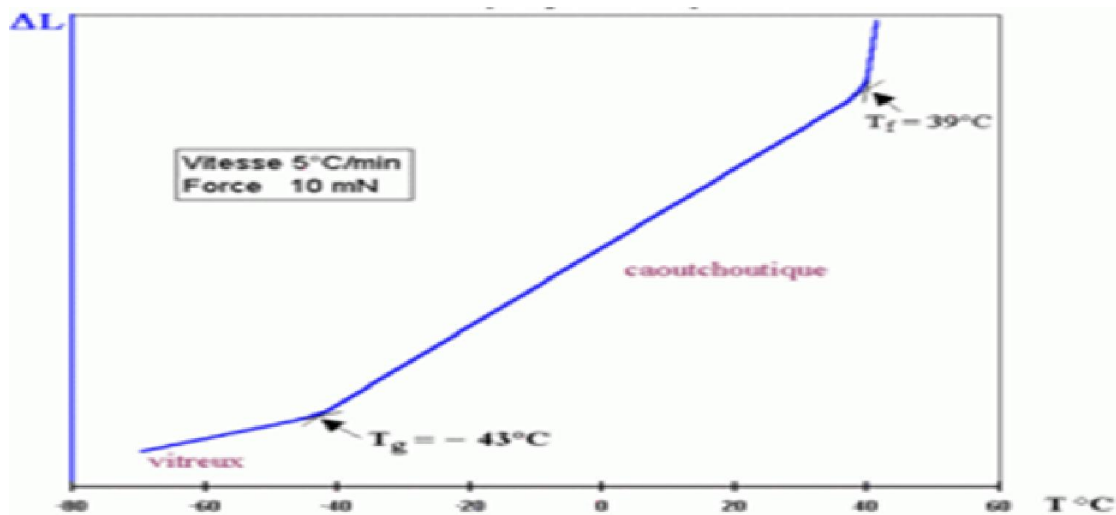


Figure II.24 : Thermogramme d'un polychloroprène, obtenu par analyse thermomécanique

II.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté des méthodes de caractérisation structurale et mécanique des polymères semi-cristallins. L'objectif de ces caractérisations est de mieux comprendre ce qui se passe réellement dans le matériau pendant la cristallisation au niveau de la microstructure et au niveau de comportement mécanique, et si possible, de trouver une relation entre les deux.

Troisième chapitre :
Etude statistique par plans
d'expériences

Chapitre III : Etude Statistique par Plans d'Expériences

III.1. Introduction

L'analyse de la variance (terme souvent abrégé par ANOVA, *analysis of variance* en anglais) est un test statistique permettant de vérifier que plusieurs échantillons sont issus d'une même population. Ce test s'applique lorsque l'on mesure une ou plusieurs variables explicatives catégorielles (appelées alors facteurs de variabilité, leurs différentes modalités étant parfois appelées « niveaux ») qui ont de l'influence sur la distribution d'une variable continue à expliquer. On parle d'analyse à un facteur lorsque l'analyse porte sur un modèle décrit par un seul facteur de variabilité, d'analyse à deux facteurs ou d'analyse multifactorielle sinon.

L'analyse de la variance a pour objectif d'étudier l'influence d'un ou plusieurs facteurs sur une variable quantitative. Nous nous intéresserons ici au cas où les niveaux, ou modalités, des facteurs sont fixés par l'expérimentateur. On parle alors de modèle fixe.

C'est la comparaison de moyennes pour plusieurs groupes (> 2). Il s'agit de comparer la variance intergroupe (entre les différents groupes : écart des moyennes des groupes à la moyenne totale) à la variance intragroupe (somme des fluctuations dans chaque groupe).

S'il n'y a pas de différence entre les groupes, ces deux variances sont (à peu près) égales; sinon, la variance intergroupe est nécessairement la plus grande.

L'ANOVA se résume à une comparaison multiple de moyennes de différents échantillons constitués par les différentes modalités des facteurs. Les conditions d'application du test paramétrique de comparaison de moyennes s'appliquent donc à nouveau.

On souhaite tester les effets de k traitements qui ont été administrés respectivement à n_1, \dots, \dots, n_k individus. En analyse de variance, le paramètre susceptible d'influer sur les données étudiées s'appelle un facteur, et ses valeurs sont les modalités ou les niveaux. Dans le modèle probabiliste, chaque modalité correspond à un échantillon. Pour $h = 1, \dots, k$, on note :

$$(X_1^h, \dots, X_{n_h}^h)$$

On cherche à savoir si la variabilité observée dans les données est uniquement due au hasard, ou s'il existe effectivement des différences significatives entre les classes, imputables au facteur. Pour cela, on va comparer les variances empiriques de chaque échantillon, à la variance de l'échantillon global, de taille $n_1 + \dots + n_k = n$. La moyenne des variances (pondérée par les

effectifs) résume la variabilité à l'intérieur des classes, d'où le nom de variance intra-classes (intragroupes), ou variance résiduelle. La variance des moyennes décrit les différences entre classes qui peuvent être dues au traitement, d'où le nom de variance interclasses (intra-groupes), ou variance expliquée.

III.2. Principe

L'analyse de la variance permet d'étudier le comportement d'une variable continue à expliquer en fonction d'une ou de plusieurs variables explicatives catégorielles. Lorsque l'on souhaite étudier le comportement de plusieurs variables à expliquer en même temps, on utilisera une analyse de la variance multiple (MANOVA). Si un modèle contient des variables explicatives catégorielles et continues et que l'on souhaite étudier les lois liant les variables explicatives continues avec la variable à expliquer en fonction de chaque modalité des variables catégorielles, on utilisera alors une analyse de la covariance (ANCOVA).

III.3. Intérêts des plans d'expériences

Les plans d'expériences sont utilisés dans les études industrielles en recherche-développement. Ils interviennent dans de nombreux domaines industriels. On peut notamment citer :

- industries chimiques, pétrochimiques et pharmaceutiques,
- industries mécaniques et automobiles,
- industries métallurgiques.

Leur utilisation vise aux buts suivants :

- détermination des facteurs clés dans la conception d'un nouveau produit ou d'un nouveau procédé,
- optimisation des réglages d'un procédé de fabrication ou d'un appareil de mesure,
- prédiction par modélisation du comportement d'un procédé.

Les plans d'expériences s'inscrivent dans une démarche générale d'amélioration de la qualité. Le succès de la démarche originale des plans d'expériences réside dans la possibilité d'interprétation de résultats expérimentaux avec un effort minimal sur le plan expérimental : la minimisation du nombre nécessaire d'expériences permet un gain en temps et en coût financier. Il faut néanmoins comprendre que les plans d'expériences ne sont pas un outil destiné a priori à la recherche fondamentale car ils ne permettront jamais une explication du phénomène physico-chimique étudié [125-128].

III.4. Vocabulaire de base des plans d'expériences

Le scientifique est souvent amené à comprendre comment réagit un système en fonction des facteurs susceptibles de le modifier. Pour visualiser cette évolution, il mesure une réponse et va ensuite essayer d'établir des relations de cause à effet entre les réponses et les facteurs [129].

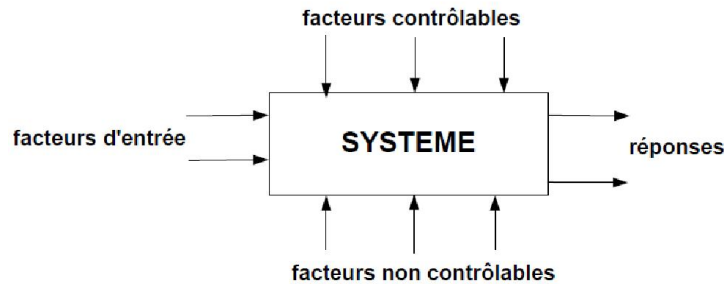


Figure III.1 : Différents paramètres d'un plan d'expérience.

Parmi les facteurs on distinguera:

- les facteurs contrôlables qui dépendent directement du choix du technicien (pression, température, matériau ...),
- les facteurs non contrôlables qui varient indépendamment du choix du technicien (conditions climatiques, environnement d'utilisation...),
- les facteurs d'entrée dont on cherche à analyser une influence (matière première, vitesse d'agitation, température, rendement ...).

Les facteurs étudiés dans un plan d'expériences sont bien entendu les facteurs d'entrée. Un facteur est une grandeur le plus souvent mesurable mais il peut s'agir d'une grandeur qualitative comme les différents lots d'une matière première.

La réponse est la grandeur mesurée à chaque essai; le plan vise à déterminer quels facteurs l'influencent ou quelle est son évolution en fonction de ceux-ci. Cette grandeur est le plus souvent mesurable mais elle peut également être qualitative. Dans ce cas elle peut être par exemple une appréciation visuelle sur l'état d'une surface ou une appréciation bon, moyen ou mauvais sur un produit alimentaire [125,127,128,130].

Une notion importante est celle d'interaction entre deux facteurs d'entrée. On parle d'interaction entre deux facteurs A et B quand l'effet du facteur A sur la réponse va dépendre de la valeur du facteur B. On peut citer l'exemple :

- une étude sur l'usure des pneus (réponse) montre une interaction entre la vitesse et la pression de gonflage (facteurs).

III.5. Notion d'espace expérimental

Un expérimentateur qui lance une étude s'intéresse à une grandeur qu'il mesure à chaque essai. Cette grandeur s'appelle la *réponse*, c'est la grandeur d'intérêt. La valeur de cette grandeur dépend de plusieurs variables. Au lieu du terme «variable» on utilisera le mot *facteur*. La réponse dépend donc d'un ou de plusieurs facteurs.

Le premier facteur peut être représenté par un axe gradué et orienté (Figure III.2). La valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai est appelée *niveau*. Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, en général, on limite ses variations entre deux bornes. La borne inférieure est le niveau bas [125,129]. La borne supérieure est le niveau haut.

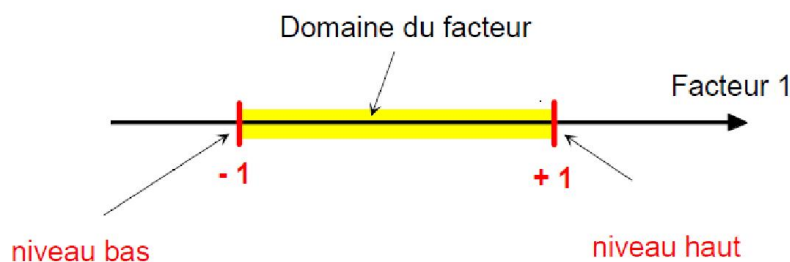


Figure III.2 : Le niveau bas du facteur est noté par -1 et le niveau haut par $+1$. Le domaine de variation du facteur est constitué de toutes les valeurs comprises entre le niveau bas et le niveau haut, [125].

L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut, s'appelle le domaine de variation du facteur ou plus simplement le *domaine* du facteur. On a l'habitude de noter le niveau bas par -1 et le niveau haut par $+1$.

S'il y a un second facteur, il est représenté, lui aussi, par un axe gradué et orienté. On définit, comme pour le premier facteur, son niveau haut, son niveau bas et son domaine de variation. Ce second axe est disposé orthogonalement au premier. On obtient ainsi un repère cartésien qui définit un espace euclidien à deux dimensions. Cet espace est appelé *l'espace expérimental* (Figure III.3) [128].

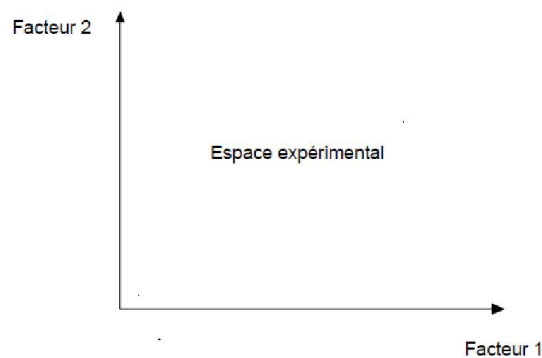


Figure III.3 : Chaque facteur est représenté par un axe gradué et orienté. Les axes des facteurs sont orthogonaux entre eux. L'espace ainsi défini est l'espace expérimental, [125].

Le niveau x_1 du facteur 1 et le niveau x_2 du facteur 2 peuvent être considérés comme les coordonnées d'un point de l'espace expérimental (Figure III.3). Une expérience donnée est alors représentée par un point dans ce système d'axes. Un plan d'expériences est représenté par un ensemble de points expérimentaux.

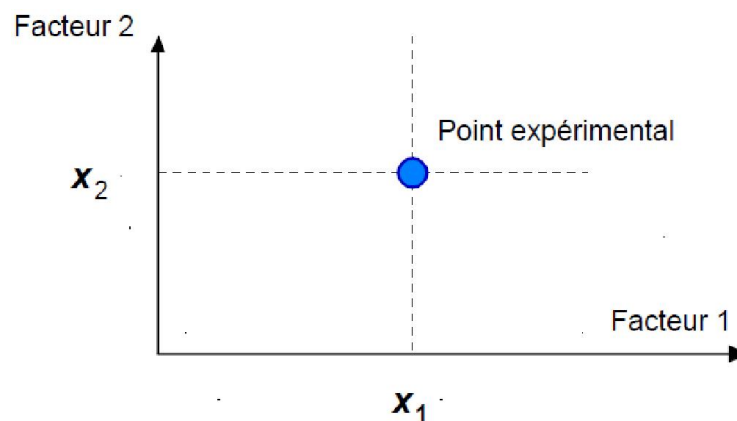


Figure III.4 : Dans l'espace expérimental, les niveaux des facteurs définissent des points expérimentaux, [125].

Le regroupement des domaines des facteurs définit le «*domaine d'étude*». Ce domaine d'étude est la zone de l'espace expérimental choisie par l'expérimentateur pour faire ses essais. Une étude, c'est-à-dire plusieurs expériences bien définies, est représentée par des points répartis dans le domaine d'étude (Figure III.5).

Cette façon de représenter une expérimentation par des points dans un espace cartésien est une représentation géométrique de l'étude.

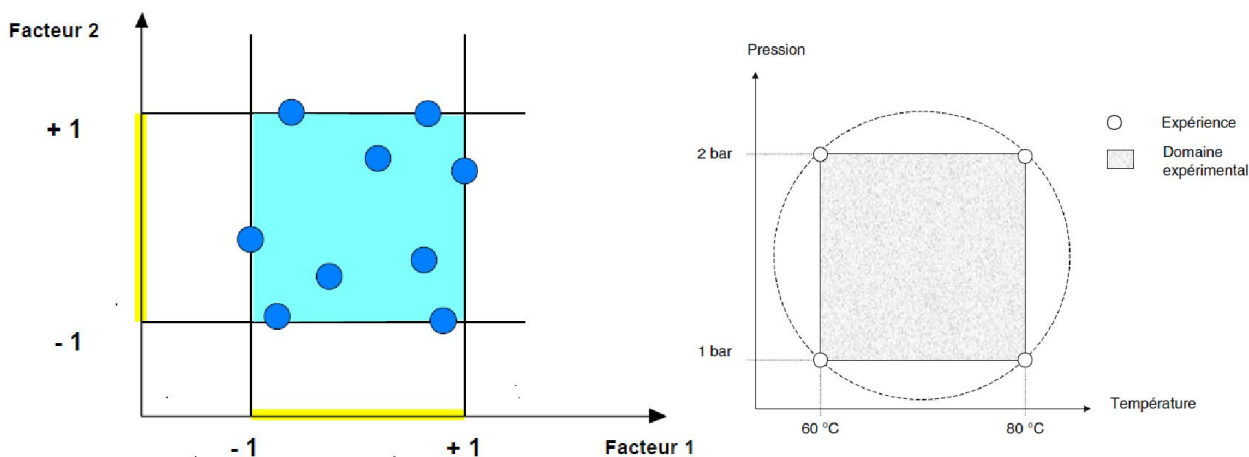


Figure III.5 : Les points expérimentaux sont disposés dans le domaine d'étude défini par l'expérimentateur, [125,129].

Les définitions qui ont été données s'appliquent bien aux variables continues. Mais il existe d'autres types de variables. Il y a les variables discrètes comme par exemple des personnes.

On peut encore parler d'espace expérimental mais il n'aura pas les mêmes propriétés que l'espace des variables continues. Il y a également les grandeurs ordonnables comme, par exemple, des distances qui peuvent être courtes, moyennes et longues. Là aussi, la notion d'espace expérimental existe toujours mais cet espace possède des propriétés différentes des deux premiers.

III.6. Notion de surface de réponse

Les niveaux x_i représentent les coordonnées d'un point expérimental et y est la valeur de la réponse en ce point. On définit un axe orthogonal à l'espace expérimental et on l'attribue à la réponse. La représentation géométrique du plan d'expériences et de la réponse nécessite un espace ayant une dimension de plus que l'espace expérimental. Un plan à deux facteurs utilise un espace à trois dimensions pour être représenté : une dimension pour la réponse, deux dimensions pour les facteurs [125,127,130].

A chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. A l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localisent sur une surface appelée la surface de réponse (Figure III.6).

Le nombre et l'emplacement des points d'expériences est le problème fondamental des plans d'expériences. On cherche à obtenir la meilleure précision possible sur la surface de réponse tout en limitant le nombre d'expériences [130].

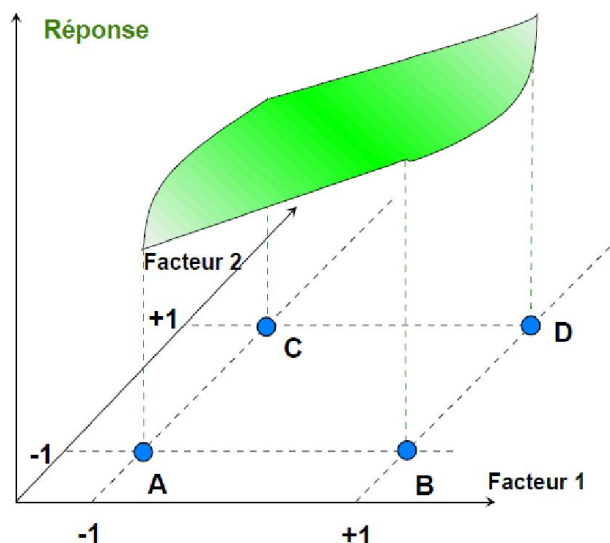


Figure III.6 : Les réponses associées aux points du domaine d'étude forment la surface de réponse. Les quelques réponses mesurées aux points du plan d'expériences permettent de calculer l'équation de la surface de réponses, [125].

III.7. Etapes d'une étude par plans d'expériences

III.7.1. Détermination de la réponse et des facteurs d'étude

La première étape consiste à recenser les paramètres du système. Ces paramètres correspondent à des grandeurs physiques du produit industriel, que l'on peut régler directement ou que l'on s'autorise à modifier lors d'une reconception (par exemple en fabriquant de nouveaux prototypes).

La seconde étape est de préciser les valeurs que l'on souhaite leur donner. Sur le produit réel, les paramètres peuvent varier de façon continue (avec une infinité de valeurs possibles) ou discrète (avec un nombre fini de valeurs possibles). Les paramètres que l'on fait varier au cours des essais sont appelés **facteurs** [123-130] et les valeurs possibles que l'on attribue à un facteur sont appelées **niveaux**.

L'étude doit avant tout avoir un but précis: minimiser un coût de fabrication, chercher les paramètres influents ...A ce niveau, il est important de rassembler l'ensemble des personnes ayant à titre divers une connaissance du sujet : l'ingénieur de production, le responsable du laboratoire d'analyses, le technicien en charge de la fabrication, l'opérateur de fabrication ...

Tous peuvent fournir une information essentielle pour les questions suivantes :

- choix de la réponse la plus judicieuse,

- moyens de mesure adaptés,
- facteurs potentiellement influents,
- choix du domaine d'étude de ces facteurs,
- éventuelles interactions à rechercher,
- contrôle des facteurs non étudiés.

La connaissance du sujet acquise auparavant dans l'entreprise peut rendre de grands services à cette étape. Le résultat final peut avoir des conséquences catastrophiques pour l'entreprise si un facteur oublié se trouve être un facteur d'influence [127].

Une difficulté importante est la détermination du domaine d'étude. Le domaine de variation des facteurs doit permettre de couvrir le domaine réel d'utilisation des facteurs... mais pas plus. Il est ainsi inutile d'avoir des informations pour une substance à une concentration qu'elle n'est pas autorisée à atteindre à cause de contraintes environnementales.

Ainsi le domaine ne doit pas être trop large ... mais à l'inverse pas trop étroit si on cherche à déterminer une influence possible. Dans ce dernier cas des limites trop étroites risquent de "noyer" une influence dans le "bruit" de l'erreur aléatoire due aux incertitudes de mesure [129].

III.7.2. Choix d'un modèle

La première étape d'une analyse de la variance consiste à écrire le modèle théorique en fonction de la problématique à étudier. Il est souvent possible d'écrire plusieurs modèles pour un même problème, en fonction des éléments que l'on souhaite intégrer dans l'étude [129].

Le but des essais est d'identifier ce modèle de comportement. Dans cette ressource, nous supposons que la réponse s'exprime à l'aide d'une fonction des facteurs, et uniquement des facteurs :

$$y = f(x_1, \dots, x_n) \quad (\text{III.1})$$

Où y est la réponse et x_1, \dots, x_n sont les facteurs. Ce modèle est *déterministe* (la réponse dépend uniquement des facteurs sans aucune incertitude possible, ce qui revient à ignorer les bruits tels que les erreurs de mesure) et *invariant* (le comportement n'évolue pas au cours du temps).

Les plans d'expériences dits factoriels utilisent tous le modèle mathématique suivant qui relie la réponse y aux facteurs $x_1, x_2, \dots, x_i \dots x_n$.

Il s'agit d'un modèle polynomial.

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + \dots + a_nx_n + \sum_{i,j=1}^n a_{ij}x_i x_j + \sum_{i,j,k=1}^n a_{ijk}x_ix_jx_k + \dots \quad (\text{III.2})$$

où $a_0, a_1 \dots$ sont les coefficients du polynôme.

Les termes produits de type par exemple $a_{ij} \cdot x_i \cdot x_j$ correspondent aux interactions.

Pour un plan factoriel à 3 facteurs x_1, x_2 et x_3 , on obtient :

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{23}x_2x_3 + a_{123}x_1x_2x_3 \quad (\text{III.3})$$

L'écriture du modèle consiste simplement à postuler une forme pour f , faisant intervenir des coefficients qui seront identifiés au cours des essais. Nous présentons ici quelques exemples courants.

Modèle affine sans interactions

Un choix extrêmement simple est le suivant :

$$y = c + \sum_{i=1}^n a_i x_i \quad (\text{III.4})$$

Il s'agit d'un modèle affine par rapport à chacun des facteurs (en fixant tous les facteurs autres que x_i , on a une relation du type $f(x_i) = A \cdot x_i + B$). Notons que l'influence de chacun des facteurs sur la réponse "va toujours dans le même sens" : si a_i est positif, la réponse sera toujours croissante en fonction de x_i .

Modèle affine avec interactions doubles

En réalité, la forme ci-dessus est souvent insuffisante, car les facteurs agissent rarement de manière indépendante les uns des autres ; l'influence d'un facteur sur la réponse peut dépendre du niveau des autres facteurs. Supposons par exemple que, sur une sélection de deux facteurs ayant chacun deux niveaux, on ait testé les 4 combinaisons possibles et obtenu les résultats suivants [128,131,134]:

Tableau III.1 : Exemple des interactions doubles

	Bandage	Angle armement	Distance en mm
Essai	P ₁	P ₂	Réponse
1	-1	-1	10
2	+1	-1	20
3	-1	+1	200
4	+1	+1	140

Dans le tableau ci-dessus, chaque ligne correspond à un essai ; la première colonne en donne le numéro, les suivantes (jusqu'à l'avant-dernière) donnent les niveaux pris par les différents facteurs (+1 désigne le niveau "haut" et -1 le niveau "bas"), et la dernière colonne sert à inscrire le résultat de l'essai. En comparant les essais deux à deux, on constate que :

- (essais 1 et 2) lorsque x_2 est au niveau bas, x_1 a un "effet positif" sur la réponse : celle-ci est plus élevée lorsque x_1 est au niveau haut.
- (essais 3 et 4) lorsque x_2 est au niveau haut, x_1 a un "effet négatif" sur la réponse.

L'influence de x_1 sur la réponse dépend donc du niveau de x_2 . Or, ce type de comportement ne peut être représenté correctement par la forme précédente : l'influence de x_1 est uniquement déterminée par la valeur du coefficient a_1 . Pour introduire cette dépendance, on peut ajouter des termes "croisés" au modèle précédent ; on obtient alors la forme suivante :

$$y = c + \sum_{i=1}^n a_i x_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n b_{ij} x_i x_j \quad (\text{III.5})$$

Ce modèle est lui aussi affine par rapport à chacun des facteurs ; les produits permettent de prendre en compte les **interactions doubles** ou interactions d'ordre 2 entre les facteurs, puisque l'influence d'un facteur x_i peut maintenant dépendre du niveau de ses voisins x_j .

Naturellement, il peut arriver que certains couples de facteurs interagissent fortement entre eux, et d'autres faiblement voire pas du tout ; si le concepteur a connaissance de cette situation avant de réaliser les essais, il a tout intérêt à adapter le modèle en conséquence, en excluant les interactions pouvant raisonnablement être négligées. En effet, il est clair que plus

un modèle possède de coefficients, plus il faut réaliser d'essais pour les identifier, et plus cette identification s'avère coûteuse.

Modèle affine avec interactions d'ordre supérieur

La notion d'interaction peut se généraliser à plus de deux variables. Par exemple, un modèle avec interactions d'ordre 3, ou **interactions triples**, s'écrira sous la forme suivante :

$$y = c + \sum_{i=1}^n a_i x_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \sum_{k=j+1}^n c_{ijk} x_i x_j x_k \quad (\text{III.6})$$

Les produits triples permettent de modéliser des phénomènes se produisant lorsque trois facteurs sont à un niveau donné. On définit de même des interactions d'ordre 4, 5... Dans un modèle à n facteurs, il existe ainsi des interactions jusqu'à l'ordre n .

Cependant, en pratique, les interactions d'ordre élevé ont souvent une influence très faible sur la réponse. Il est donc possible de ne pas les inclure dans le modèle, ce qui conduit à faire moins d'essais ; ce principe est utilisé dans la construction de nombreux plans d'expériences.

Dans de nombreuses applications, on obtient des résultats tout à fait satisfaisants en se limitant aux interactions doubles.

Autres modèles

Enfin, il est tout à fait possible d'utiliser des fonctions non affines par rapport à un ou plusieurs des facteurs : des fonctions quadratiques (ou d'ordre plus élevé), ou des fonctions particulières si la connaissance que l'on a du problème le justifie. Dans ce cas, il faut naturellement veiller à attribuer suffisamment de niveaux aux facteurs concernés pour que l'identification soit possible ; par exemple, si l'on souhaite introduire une dépendance quadratique par rapport à un facteur, il faut faire varier ce dernier sur au moins trois niveaux, car il faut m points pour identifier un polynôme de degré $m-1$ de manière unique.

III.7.3. Plans d'expériences

Une fois le modèle choisi, l'étape suivante est de définir l'ensemble d'essais qui permettra d'en identifier les coefficients. Dans le cadre de la conception ou de la validation d'un produit industriel, il est rarement judicieux d'utiliser une approche "naïve" (du type "faire varier un

facteur à la fois"). En effet, les études expérimentales sont généralement coûteuses ; les concepteurs souhaitent donc les réaliser de manière :

- *efficace*, c'est-à-dire en effectuant le moins d'essais possible pour aboutir au résultat,
- *robuste*, c'est-à-dire en minimisant l'impact des erreurs de mesure et de modélisation sur les résultats.

Or, l'efficacité et la robustesse dépendent d'une part du **choix** des combinaisons testées (c'est-à-dire des niveaux affectés aux différents facteurs), et d'autre part de l'**ordre** dans lequel ces tests sont effectués. C'est précisément l'objet des plans d'expériences ; un plan d'expériences n'est rien d'autre qu'une **liste ordonnée d'essais** à effectuer, permettant d'identifier les coefficients d'un modèle donné de manière efficace et robuste. Ces plans reposent sur des théories statistiques ; on peut les classer en deux catégories.

III.7.3.1. Plans complets

Une première catégorie de plans d'expériences est destinée à fournir une information la plus complète possible sur des systèmes présentant relativement peu de facteurs. Ces plans consistent à tester **toutes les combinaisons possibles**, en faisant varier tous les facteurs à tous leurs niveaux de manière exhaustive, d'où leur nom de plans factoriels complets ou plus simplement **plans complets**.

Pour ce faire, Yates et Hunter ont proposé une technique simple pour le cas où chaque facteur n'a que deux niveaux. Elle consiste à numéroter les facteurs et à faire varier successivement leurs niveaux de la façon suivante :

- Au premier essai, tous les facteurs sont au niveau bas,
- On change le niveau du premier facteur à chaque essai...,
- ... celui du deuxième facteur tous les 2 essais...,
- ... et, plus généralement, celui du $k^{\text{ième}}$ facteur tous les 2^{k-1} essais.

La méthode peut s'adapter au cas où les facteurs ont plus de deux niveaux [127,130-132].

Exemple : sur la catapulte, limitons-nous pour simplifier aux trois facteurs suivants, classés dans l'ordre qui suit, chacun étant supposé n'avoir que deux niveaux.

- x_1 : angle d'armement (niveau haut : 180° , niveau bas : 150°)
- x_2 : accrochage (niveau haut : position 3, niveau bas : position 1)

- x_3 : bandage (niveau haut : position 4, niveau bas : position 2)

La liste des essais à effectuer est alors la suivante :

Tableau III.2 : Plan complet pour trois facteurs à deux niveaux chacun.

Essai	x_1	x_2	x_3
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1

Dans le cadre d'un modèle affine, ce plan permet d'identifier l'influence de tous les facteurs et de toutes les interactions, jusqu'à l'ordre maximal. En effet, on a $2^3 = 8$ essais, et 8 coefficients à identifier puisque le modèle complet s'écrit :

$$y = c + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + c_{123}x_1x_2x_3 \quad (\text{III.7})$$

Il reste alors à choisir l'ordre dans lequel ces essais sont effectués. Pour cela, la plupart des approches tiennent compte du fait que les phénomènes réels sont rarement invariants, et que l'influence des facteurs et de leurs interactions est susceptible d'évoluer au cours du temps. Des considérations statistiques permettent alors de choisir cet ordre de sorte que les résultats soient les moins biaisés possibles.

III.7.3.2. Plans réduits

En pratique, les plans complets ne sont utilisables que sur des systèmes avec très peu de facteurs, ou lorsque chaque essai prend très peu de temps ; par exemple, dans le cas de la catapulte avec ses 5 facteurs à 3 niveaux, un plan complet demanderait d'effectuer $3^5 = 243$ essais... Des **plans réduits**, consistant à **sélectionner certaines combinaisons**, ont donc été

proposés. Ils permettent naturellement de réduire les coûts mais diminuent également l'information disponible sur le comportement du système ; il faut donc s'assurer de la pertinence de la sélection par rapport au modèle à identifier.

Pour cela, on part du constat qu'un plan factoriel complet qui permet d'identifier les coefficients de toutes les interactions, jusqu'à l'ordre le plus élevé. Or, comme nous l'avons vu, on prend rarement en compte toutes les interactions possibles dans le modèle (les interactions d'ordre élevé, en particulier, sont souvent négligées). L'idée est donc d'éliminer des essais de sorte à ne "faire travailler" que les interactions retenues ; les plans obtenus étant des sous-ensembles du plan factoriel complet, on les appelle **plans factoriels fractionnaires**.

Concrètement, l'usage de ces plans demande tout d'abord d'écrire le modèle (c'est-à-dire de lister les facteurs et les interactions à prendre en compte) et de choisir le nombre de niveaux des facteurs. Différentes techniques sont alors utilisables ; nous en présentons deux :

Méthode de Box et Hunter

La méthode de Box et Hunter permet de construire soi-même des plans réduits à partir de plans complets. Elle s'adresse exclusivement aux modèles à deux niveaux par facteur et se base sur la définition suivante.

Définition : soient x_i et x_j deux facteurs admettant chacun deux niveaux, notés +1 et -1. On appelle **niveau de l'interaction** entre x_i et x_j , et on note I_{ij} , le produit de leurs niveaux respectifs.

Ainsi, si x_i et x_j sont tous deux au niveau haut (+1) ou au niveau bas (-1), leur interaction est au niveau haut (+1) ; dans le cas contraire, elle est au niveau bas. Le niveau de l'interaction de deux facteurs exprime donc formellement si, lors d'un essai donné, les deux facteurs agissent "dans le même sens" ou non ; cette définition correspond tout à fait aux termes d'interaction "croisés". Elle se généralise à plus de deux facteurs : ainsi, étant donnés trois facteurs x_i , x_j et x_k admettant chacun deux niveaux, on note I_{ijk} le produit de leurs trois niveaux respectifs, et ainsi de suite. On peut ainsi monter jusqu'à un ordre égal au nombre de facteurs.

La méthode de Box et Hunter consiste à négliger l'interaction d'ordre le plus élevé, et à ne conserver que les essais donnant un même signe (par exemple +1) à cette interaction. En reprenant l'exemple de la catapulte avec trois facteurs à deux niveaux, les niveaux des interactions sont donnés ci-dessous :

Tableau III.3 : Méthode de Box et Hunter avec trois facteurs à deux niveaux

Essai	x ₁	x ₂	x ₃	I ₁₂	I ₁₃	I ₂₃	I ₁₂₃
1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1
2	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1
3	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1
4	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1
5	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1
7	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1
8	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1

La démarche conduit donc à ne sélectionner que les essais 2, 3, 5 et 8, ce qui permet de diviser le nombre d'essais par deux par rapport à un plan complet. Il y a cependant un problème : même si l'interaction triple est réellement nulle, il peut rester jusqu'à 7 autres coefficients dans le modèle, alors que l'on ne dispose que de 4 résultats d'essais pour les identifier. Autrement dit, à moins que l'on sache **a priori** qu'au moins 3 de ces coefficients sont nuls, on n'obtiendra au mieux que des **relations** entre les coefficients et l'identification rigoureuse sera impossible. Ce phénomène, présent dans de nombreux plans réduits, est appelé **alias** ou **confusion des actions** ; nous verrons dans la partie suivante qu'il peut introduire des erreurs significatives dans les coefficients identifiés. Il s'agit d'une limitation naturelle, non spécifique à cette méthode ; il n'est pas possible de réduire indéfiniment le coût d'une étude expérimentale sans en dégrader la robustesse.

Tables de Taguchi

La construction d'un plan fractionnaire adapté à un modèle donné est souvent délicate pour un non-spécialiste. Pour cette raison, on trouve dans le commerce des recueils de plans réduits

"prêts à l'emploi", chacun adapté à un ou plusieurs modèles donnés ; un des exemples les plus connus est celui des **tables de Taguchi**, conçues par le statisticien Génichi Taguchi dans le but de minimiser l'effet des alias et des erreurs de mesure [134,136].

Concrètement, une table de Taguchi se présente sous forme d'un tableau associé à un ou plusieurs graphes linéaires, comme sur la Figure III.7. Ces derniers précisent les modèles avec lesquels la table peut être utilisée. Les sommets représentent les facteurs ; les symboles donnent une indication sur la fréquence de modification de leurs niveaux. Plus le cercle est rempli, plus cette fréquence est élevée, et plus on a donc intérêt à associer un facteur facilement modifiable à ce sommet. Les arcs, quant à eux, représentent les interactions entre deux facteurs ; les interactions d'ordre supérieur à 2 ne sont pas prises en compte.

En pratique, on ne trouve pas toujours un graphe correspondant exactement au modèle considéré ; il faut alors choisir un graphe **incluant** les interactions voulues, et nécessitant le moins d'essais possibles. Une fois le graphe choisi, le tableau donne directement la liste des essais à effectuer ; les numéros se trouvant près des sommets ou arcs correspondent aux numéros des colonnes dans le tableau.

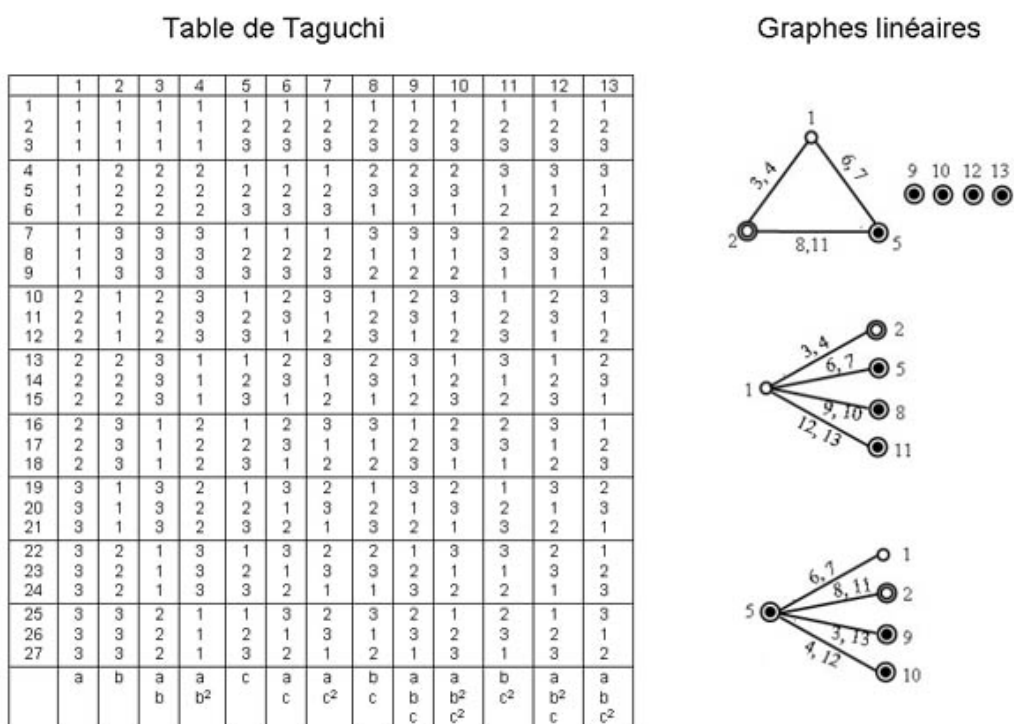


Figure III.7 : Table de Taguchi $L_{27} (3^{13})$.

III.7.4. Identification des coefficients

Le plan d'expériences donne directement la séquence d'essais à réaliser. Une fois ceux-ci effectués, il ne reste plus qu'à en exploiter les résultats afin d'identifier les coefficients du modèle. Pour cela, on utilise des techniques statistiques, fondées sur une propriété importante des plans d'expériences utilisés : l'orthogonalité [125,130].

Définition : on dit qu'un plan d'expériences ou qu'un ensemble d'essais est **orthogonal** lorsque pour tout couple de facteurs (x_i, x_j) , chaque niveau de l'un est associé à chaque niveau de l'autre un même nombre de fois, indépendamment du couple choisi.

On vérifie facilement que tous les plans d'expériences présentés dans cette ressource sont orthogonaux : chaque couple de niveaux est présent deux fois dans le plan complet, une fois dans le plan de Box et Hunter, et trois fois dans le plan de Taguchi de la Figure III.7.

III.7.4.1. Effet de facteurs ou d'interactions

Pour identifier les coefficients du modèle, une approche "naïve" serait de comparer directement les essais deux à deux, et d'en déduire à chaque fois une relation entre les coefficients. Le problème est que ce mode opératoire est peu robuste ; en effet, lorsque l'on fait varier un facteur x_i entre deux mesures, la différence des réponses provient non seulement de l'influence de ce facteur et de ses interactions, mais également de tout ce qui a été négligé dans le modèle : interactions d'ordre élevé, bruits et erreurs de mesure. Ainsi, ce que l'on croit identifier comme étant l'influence d'un facteur est en réalité "parasité" par de nombreux phénomènes incontrôlés.

Pour que ces phénomènes ne soient pas complètement négligeables ou s'additionnent entre eux, on peut obtenir une erreur significative dans les coefficients [129,133,134,136].

Afin de limiter cette erreur, l'idée est d'utiliser des calculs de moyennes sur des ensembles de résultats "équilibrés", c'est-à-dire orthogonaux : c'est la notion d'**effet**. Il en résulte de même que pour tous facteurs x_i et x_j , la somme des effets de leur interaction aux différents niveaux de l'un ou de l'autre des deux facteurs est nulle. En particulier, pour deux facteurs à deux niveaux, on peut se contenter de calculer une seule valeur : on prend généralement celle obtenue lorsque les

deux facteurs sont au niveau "haut" et on la note C_{ij} . L'effet des interactions d'ordre supérieur à 2 est défini selon le même principe.

Pour que ces outils statistiques aient du sens, il est essentiel que le plan d'expériences utilisé soit **orthogonal**. En effet, lorsque l'on calcule l'effet d'un facteur x_i , il faut que tous les autres facteurs apparaissent autant de fois au niveau "haut" qu'au niveau "bas", sinon leur effet biaiserait celui de x_i ; ceci éclaire le choix du terme "orthogonal" pour cette propriété : elle permet d'étudier l'effet d'un facteur **indépendamment des autres facteurs** à partir des résultats des essais.

Le principal avantage de cette méthodologie est sa robustesse, c'est-à-dire la faible influence des bruits et autres interactions négligées. En effet, calculer un effet sur un plan orthogonal revient à comparer deux ensembles de résultats dans lesquels tous les autres facteurs prennent tous leurs niveaux [129,131]. Ainsi, **sous réserve que le plan utilisé comporte suffisamment d'expériences**, les influences des interactions négligées et des bruits vont se compenser lorsque l'on calculera les deux moyennes pour prendre leur différence ; l'erreur introduite sera donc plus faible. Inversement, lorsque l'on utilise une approche "naïve" consistant à comparer des résultats d'essais deux à deux, les interactions négligées ne sont pas compensées, et peuvent tout à fait se cumuler ; l'erreur introduite est donc plus importante [133-135].

Attention, cette "compensation" ne constitue naturellement pas une garantie contre les phénomènes d'alias (ou confusion des actions) se produisant lorsque l'on utilise un plan réduit avec trop peu de mesures, puisque dans ce cas on ne sait pas ce qu'on identifie [128].

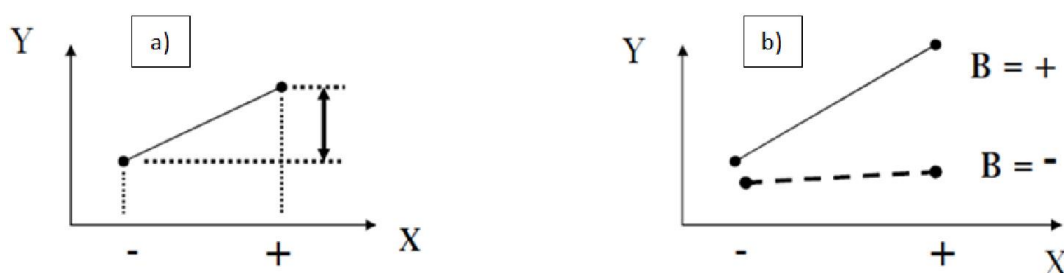


Figure III. 8 :a) effet principal et b) effet d'interaction, [128].

Pour étudier l'influence de deux facteurs sur une réponse, on peut adopter deux stratégies expérimentales pour la conception des essais.

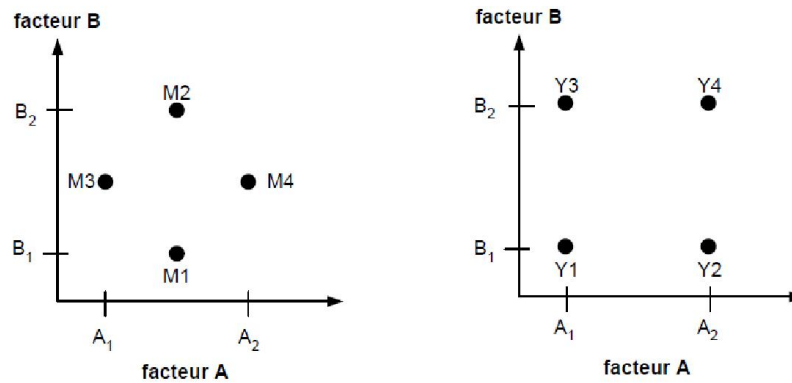


Figure III.9 : Etude de l'influence de facteurs sur la réponse, [129].

Selon la méthode traditionnelle, on bloque le facteur A au centre du domaine de variation et on fait varier le facteur B aux deux extrémités de son domaine: on obtient les mesures M1 et M2. Avec le facteur A on réalise la même opération pour obtenir les points M3 et M4. Dans cette méthode, l'effet de B sera mesuré à partir des mesures M1 et M2 et celui de A à partir des mesures M3 et M4. Donc pour chaque facteur la moitié des mesures seulement est utilisée pour rendre compte d'un effet [129].

La méthode des plans d'expériences consistera à réaliser 4 essais aux extrémités du domaine expérimental. L'effet de A apparaît comme la différence entre la moyenne $(Y_2+Y_4)/2$ et la moyenne $(Y_1+Y_3)/2$. Le même raisonnement s'applique pour l'effet de B.

Remarque : l'effet de A peut être décrit autrement en écrivant l'expression sous la forme suivante:

$$\text{effet de A} = \frac{y_2+y_4}{2} - \frac{y_1+y_3}{2} = \frac{y_4-y_3}{2} - \frac{y_2-y_1}{2} \quad (\text{III.7})$$

Le terme $\frac{y_4-y_3}{2}$ est le demi-effet de A quand B est au niveau haut (c'est-à-dire la demi-variation de la réponse quand A passe du niveau bas A_1 au niveau haut A_2). De même le terme $\frac{y_2-y_1}{2}$ est le demi-effet de A quand B est au niveau bas.

Dans cette deuxième stratégie toutes les mesures sont utilisées pour le calcul d'un effet. On comprend donc que la précision obtenue sera supérieure avec la méthode de plans d'expériences. Un autre avantage de la méthode des plans réside dans un nombre beaucoup plus faible

d'expériences à réaliser que dans la méthode traditionnelle quand le nombre de facteurs augmente [125,129,130,132].

Il reste néanmoins à connaître la méthode générale pour trouver les "bonnes" expériences à réaliser et cette méthode dépend du modèle mathématique choisi.

Exemple : reprenons la catapulte "simplifiée" (3 facteurs à 2 niveaux), étudiée par le plan complet. Les résultats des mesures, et les effets associés, sont donnés dans le tableau ci-dessous:

Tableau III.4 : Effet des facteurs à deux sur la réponse.

	Bandage	Angle armement	Accrochage	Distance en mm				
Essai	x ₁	x ₂	x ₃	Réponse	I ₁₂	I ₁₃	I ₂₃	I ₁₂₃
1	-1	-1	-1	10	+1	+1	+1	-1
2	+1	-1	-1	20	-1	-1	+1	+1
3	-1	+1	-1	200	-1	+1	-1	+1
4	+1	+1	-1	140	+1	-1	-1	-1
5	-1	-1	+1	60	+1	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1	100	-1	+1	-1	-1
7	-1	+1	+1	205	-1	-1	+1	-1
8	+1	+1	+1	172	+1	+1	+1	+1
	C ₁ =-5,3	C ₂ =65,9	C ₃ =20,8	m=113,3	C ₁₂ =-17,8	C ₁₃ =7,1	C ₂₃ =-11,7	C ₁₂₃ =-0,375

L'effet C₁ du facteur x₁, par exemple, est obtenu par :

$$C_1 = \frac{y_2 + y_4 + y_6 + y_8}{4} - m = \frac{20 + 140 + 100 + 172}{4} - 113,3 = -5,3$$

où y_k désigne le résultat du k^{ième} essai et m la moyenne générale des 8 essais. L'effet C₁₂ est quant à lui obtenu par :

$$C_{12} = \frac{y_4 + y_8}{2} - C_1 - C_2 - m = \frac{140 + 172}{2} + 5,3 - 65,9 - 113,3 = -17,8$$

Les effets des autres facteurs et interactions sont obtenus de façon identique.

III.7.4.2. Expression du modèle

Dans le cas d'un modèle affine à deux niveaux par facteur, les coefficients sont directement donnés par les effets. En adoptant la valeur +1 pour le niveau "haut" et -1 pour le niveau "bas", on montre en effet que le modèle s'exprime de la façon suivante :

$$y = m + \sum_{i=1}^n C_i x_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n C_{ij} x_i x_j \quad (\text{III.8})$$

où m est la moyenne générale. Si l'on a utilisé un plan d'expériences minimal, on obtient alors un modèle passant exactement par les mesures. Autrement, ce n'est pas forcément le cas [129,131,136].

Exemple : pour la catapulte "à 3 facteurs", le modèle obtenu est le suivant :

$$y = m + C_1 x_1 + C_2 x_2 + C_3 x_3 + C_{12} x_1 x_2 + C_{13} x_1 x_3 + C_{23} x_2 x_3 + C_{123} x_1 x_2 x_3 \quad (\text{III.9})$$

Si l'étude a été réalisée par le plan complet de l'exemple précédent, les valeurs numériques des coefficients sont données dans la dernière ligne du tableau correspondant, et on obtient alors un modèle passant exactement par les mesures (on a identifié 8 coefficients en faisant 8 essais).

Pour les modèles à **plus de deux niveaux par facteur**, le principe est le même, mais on ne peut naturellement plus se contenter d'une seule valeur C_i ou C_{ij} pour caractériser les effets d'un facteur ou d'une interaction. On obtient donc des expressions plus complexes ; de plus, le modèle ne passera par les mesures que si la dépendance en fonction des facteurs est exactement affine (employer plus de deux niveaux par facteur permet donc de tester la pertinence d'un modèle affine)[130,134,135].

Enfin, pour les modèles **quadratiques** (ou, plus généralement, non affines), le principe est le même, mais l'identification est plus complexe : il faut en effet trouver les coefficients de la "parabole" ou courbe passant par les trois (ou plus) niveaux considérés, ce qui demande quelques calculs supplémentaires. En pratique, des logiciels ou des macros pour tableurs réalisant automatiquement ces calculs sont disponibles dans le commerce.

III.7.4.3. Validation du modèle

Enfin, une fois les coefficients identifiés, il est recommandé de s'assurer de la **validité** du modèle obtenu dans le domaine concerné. Pour ce faire, une technique classique est de vérifier si le modèle passe bien par les mesures en calculant l'écart entre les mesures et les prédictions du modèle, ou **résidu**.

Si ce résidu est trop important, on peut alors envisager d'enrichir ou de corriger le modèle, puis éventuellement de mettre à jour le plan d'expériences et de refaire d'autres essais. La méthode peut ainsi être mise en œuvre de manière **adaptative**, c'est-à-dire en améliorant successivement le modèle en fonction des insuffisances rencontrées [129-132].

III.7.5. Réalisation de simulations

A l'issue du plan d'expériences, on dispose d'un modèle du comportement global du produit, qui peut alors être utilisé pour réaliser des simulations. Ces simulations peuvent servir à **valider** une solution (c'est-à-dire à prévoir la réponse pour un jeu de facteurs donné, qui n'a pas forcément été testé) ou bien à en **concevoir** une, c'est-à-dire à trouver un jeu de facteurs répondant à un objectif et des contraintes.

Dans les cas les plus simples, l'objectif de la conception est une optimisation de la performance, soit dans l'absolu ("la catapulte doit tirer le plus loin possible"), soit par rapport à une valeur nominale ("la catapulte doit tirer à une distance la plus proche possible de 2 mètres"). Un tel problème d'optimisation peut aisément être résolu à l'aide d'une macro ou d'un logiciel dédié, [130,134,136].

Dans d'autres cas, les objectifs sont multiples. Par exemple, de plus en plus de produits sont conçus de sorte à optimiser leur robustesse, c'est-à-dire à minimiser l'influence des variabilités (dues à la fabrication du produit, à son vieillissement, aux changements imprévus de son environnement...) sur leurs performances. Cet objectif peut être partiellement contradictoire par rapport à l'optimisation de la performance nominale "brute" : il s'agit alors d'un problème

d'optimisation multi-objectives qui demande d'effectuer des compromis entre robustesse et performance.

Dans tous les cas, une fois les "bons" niveaux des facteurs identifiés et le produit conçu et fabriqué, le modèle fait généralement l'objet d'une ultime vérification à **posteriori** dans le cadre du retour d'expérience.

III.8. Conclusion

Les plans d'expériences offrent un moyen simple et efficace de réduire le coût et d'augmenter la robustesse des études expérimentales effectuées lors de la conception ou de la validation d'un produit industriel. Ils permettent d'utiliser toute la connaissance du produit dont le concepteur peut disposer à priori, offrent un cadre de modélisation rigoureux, et leur mise en œuvre ne nécessite que des connaissances mathématiques élémentaires.

Quatrième chapitre :
Résultats expérimentaux et
Discussion

Chapitre IV : Résultats Expérimentaux et Discussion

IV.1. Introduction

Le chapitre présent récapitule l'ensemble des résultats expérimentaux concernant :

- 1) la caractérisation structurale et le comportement mécanique des différents composites. Comme toute inclusion des charges renforçantes dans une matrice de polymère vise principalement à améliorer les propriétés pour élargir le domaine d'utilisation, ce travail entre dans le cadre de l'étude des relations : structure / propriétés mécaniques des composites (iPP/ μ - talc).*
- 2) La modélisation du taux de cristallinité en fonction de la vitesse de refroidissement et le taux de renfort incorporé dans la matrice de l'iPP, et cela par planification des expériences.*

Nous signalons que cette charge a été développée dans le but de régler les problèmes d'exfoliation causés par l'introduction des nanocharges dans la matrice du composite, tout en gardant des propriétés d'utilisation nettement supérieures à celles des charges classiques.

A cet effet, une série d'expériences a été faite dans le but de mieux comprendre :

- 1- la répartition des charges ;*
- 2- l'orientation des charges ;*
- 3- le comportement mécanique des composites (iPP/ μ -Talc).*

IV.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Cette technique a été utilisée pour déterminer avec précision les taux de charge en talc contenus dans les échantillons de travail, ces derniers étant nécessaires pour calculer les taux de cristallinité en DSC. En effet, ce sont les seuls composants qui restent après passage à haute température. Les essais de dégradation thermique sont effectués sur un appareil **Shimadzu**

DTG.60 dans la gamme de température (25– 600)°C à une vitesse de 5°C/min sous atmosphère d'azote ou sous air (débit du gaz de purge : 20 ml/min).

La température de dégradation thermique du PP isotactique (T_d) est déterminée à partir du minimum de la dérivée première de la courbe : $m = f(t)$.

Les thermogrammes obtenus (figure IV.1) en ATG présentent un seul et unique processus de dégradation se produisant à haute température et correspondant à la dégradation thermique du constituant organique, c'est-à-dire du PP isotactique. Cette dégradation est complète pour des températures voisines de 500°C et le produit encore présent peut être attribué au constituant ajouté au PP isotactique comme renfort (talc). On peut donc en déduire les pourcentages réels massiques en renforts. Les valeurs moyennes sur (x) échantillons sont représentées dans le tableau IV.1. Le taux réel de talc mesuré par ATG étant très proche de la valeur de consigne, seule cette dernière sera gardée par la suite.

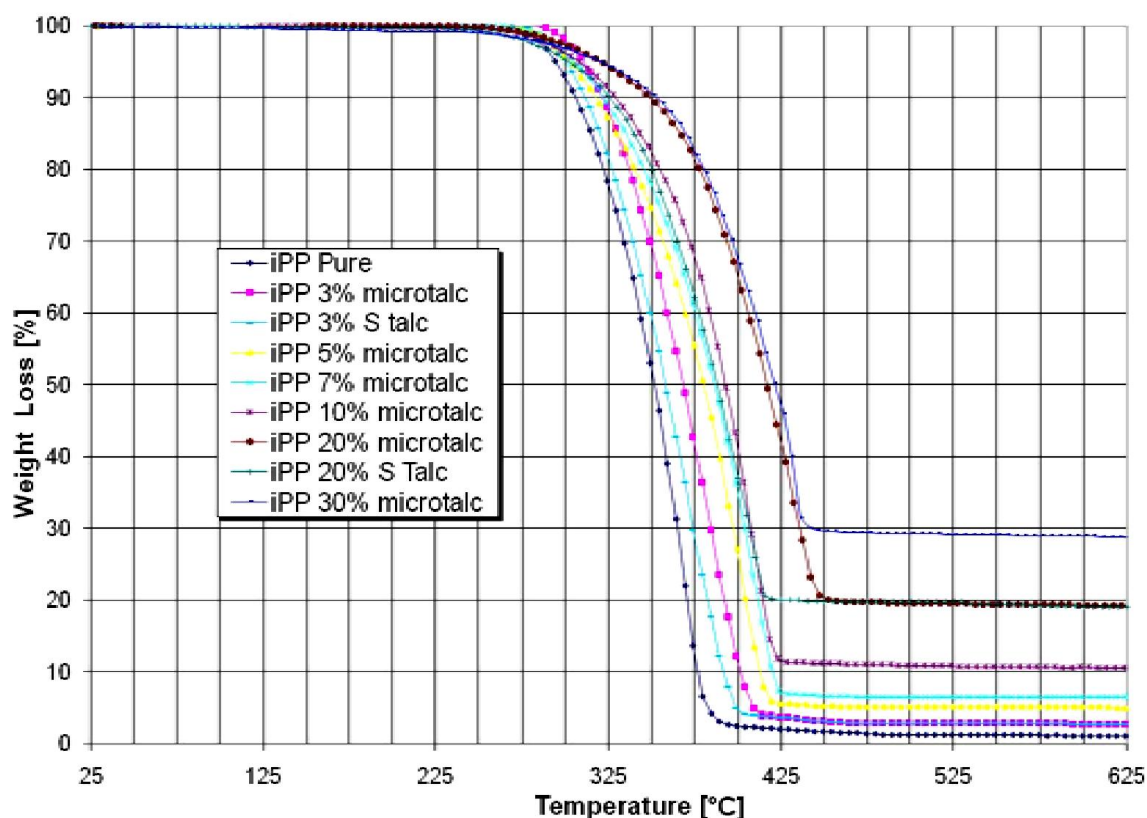


Figure IV.1 : Différentes courbes de perte en poids en fonction de la température des différents composites.

La figure (IV.1) représente la perte de masse en fonction de la température. La masse résiduelle des échantillons après chauffage au-delà de 550 °C est très proche de celle attendu à partir de la fraction pondérale de la charge introduite à l'étape de traitement, pour tous les composites.

Une autre observation de la figure (IV.1) est que les courbes se déplacent progressivement à température plus élevée avec l'augmentation de la teneur en talc, une preuve de l'efficacité de talc pour son pouvoir retardateur d'incendie indiquant une meilleure résistance à la décomposition thermique comme le montre la figure (IV.2) [137].

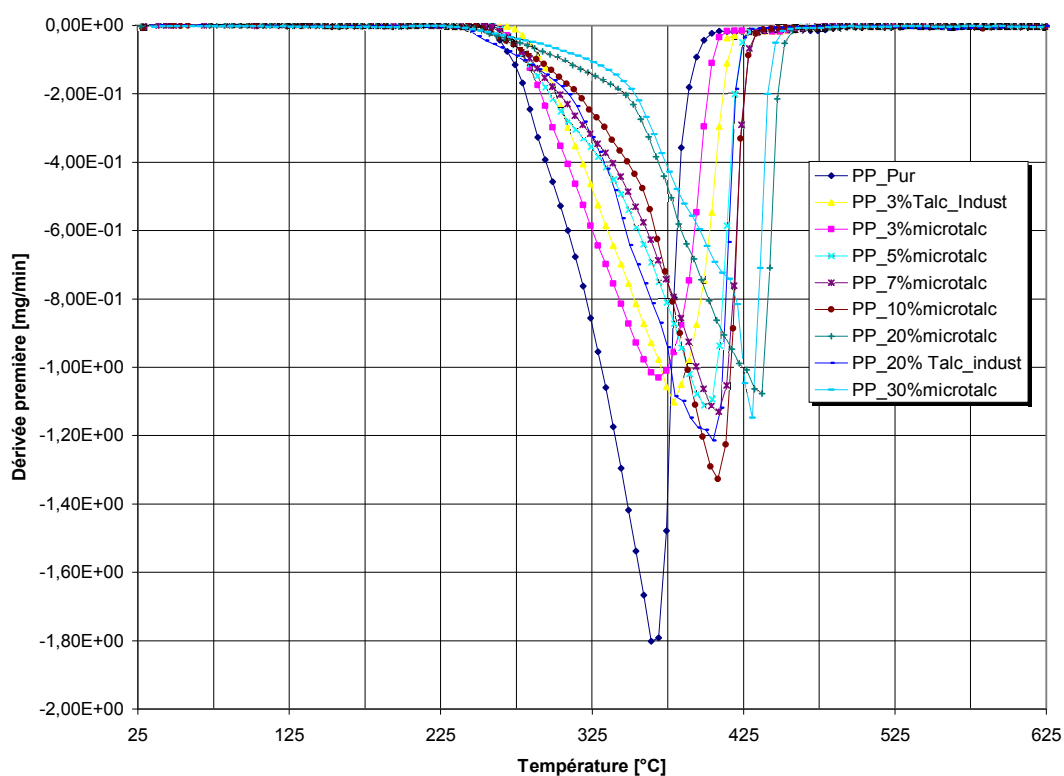


Figure IV.2: Courbes de dégradation des différents composites en fonction de la température.

En outre, le décalage des courbes pour les composites μ -talc est plus notable que celui pour les composites de talc industriel à la même quantité de charge (figure IV.3 et figure IV.4). Cela

souligne l'effet bénéfique de μ -talc par rapport au talc classique du point de vue de la résistance au feu en raison de sa plus grande surface spécifique qui renforce l'activité d'intumescence [137].

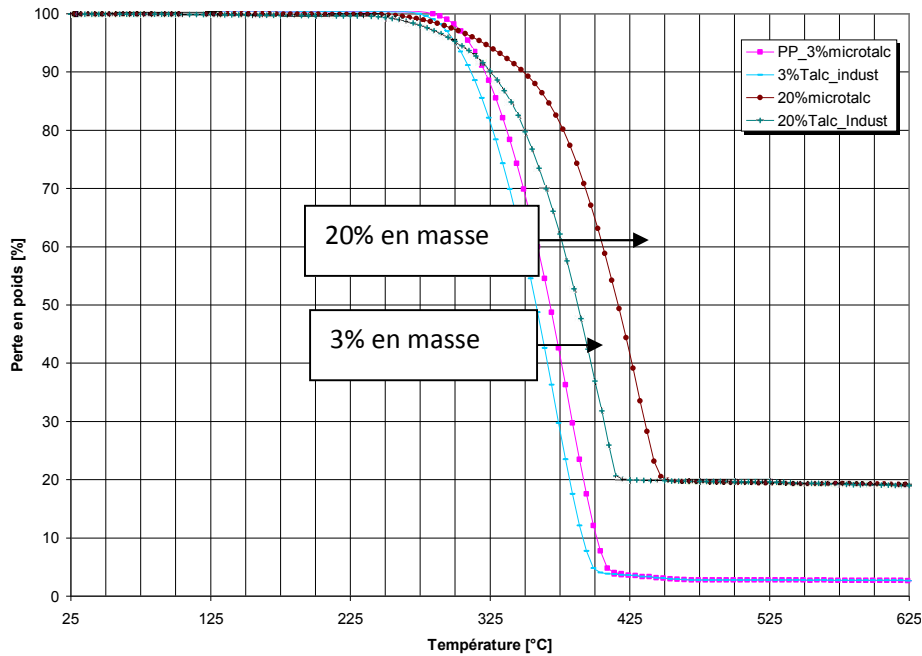


Figure IV.3 : Comparaison des courbes de pertes en poids en fonction de la température pour les composites à taux de charges égales.

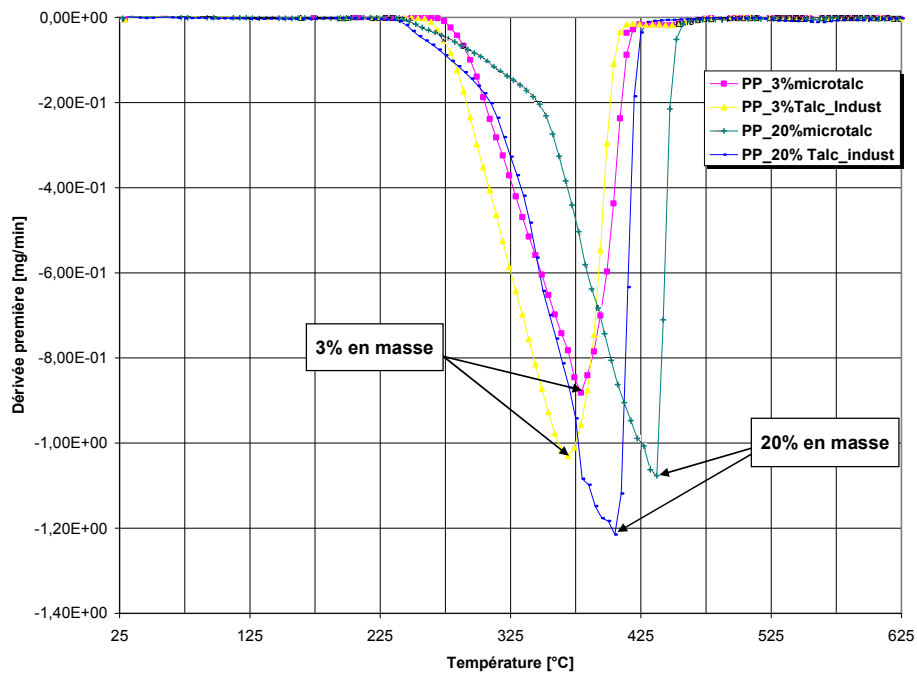


Figure IV.4: Comparaison des courbes de dégradation des composites à taux de charges égales.

Tableau IV.1 : Taux de charge réels et températures de dégradation des différents composites.

Polymères	Taux de charge nominal (%)	Taux de charge réel (%)	Température de dégradation (°C)
PP / Pur	0	0	367.2
PP/03% microtalc	3	2.7	379.0
PP/03% talc Industriel	3	2.6	369.0
PP/05% microtalc	5	5.2	400.9
PP/07% microtalc	7	6.4	407.9
PP/10% microtalc	10	10.6	407.6
PP/20% microtalc	20	19.2	435.0
PP/20% talc Industriel	20	19.8	405.7
PP/30% microtalc	30	28.9	430.0

IV.3. Calorimétrie différentielle à balayage

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a été effectuée sur un appareil SETARAM (Lyon, France), modèle Labsys evo. Les échelles de température et de flux de chaleur ont été calibrés à l'aide d'indium haute pureté à une vitesse de refroidissement de 10 ° C / min. Les échantillons d'environ 10 mg ont été chauffés de 25°C jusqu'à 210 °C et maintenus à 210 °C pendant 5 min afin d'effacer l'historique thermique de l'iPP, due à la transformation. Cette méthodologie a permis de déterminer l'effet de nucléation réelle de μ -talc. Les échantillons sont ensuite refroidis à 25 °C à différentes vitesses de refroidissement dans la plage de (2-40) °C / min. Un chauffage ultérieur a été effectué à 10 °C / min à fin d'enregistrer l'endotherme de

fusion et de déterminer l'enthalpie de fusion. La fraction de poids du cristal a été ensuite calculée à partir de la relation :

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \quad (\text{IV.1})$$

Où ΔH_f est l'enthalpie de fusion du polymère (iPP) et $\Delta H_f^0 = 207 \text{ J/g}$ est l'enthalpie de fusion de l'iPP parfaitement cristallin sous la forme de cristaux α [138].

Dans le cas de matériaux composites, la fraction de poids réelle de la matrice de polymère a été prise en compte.

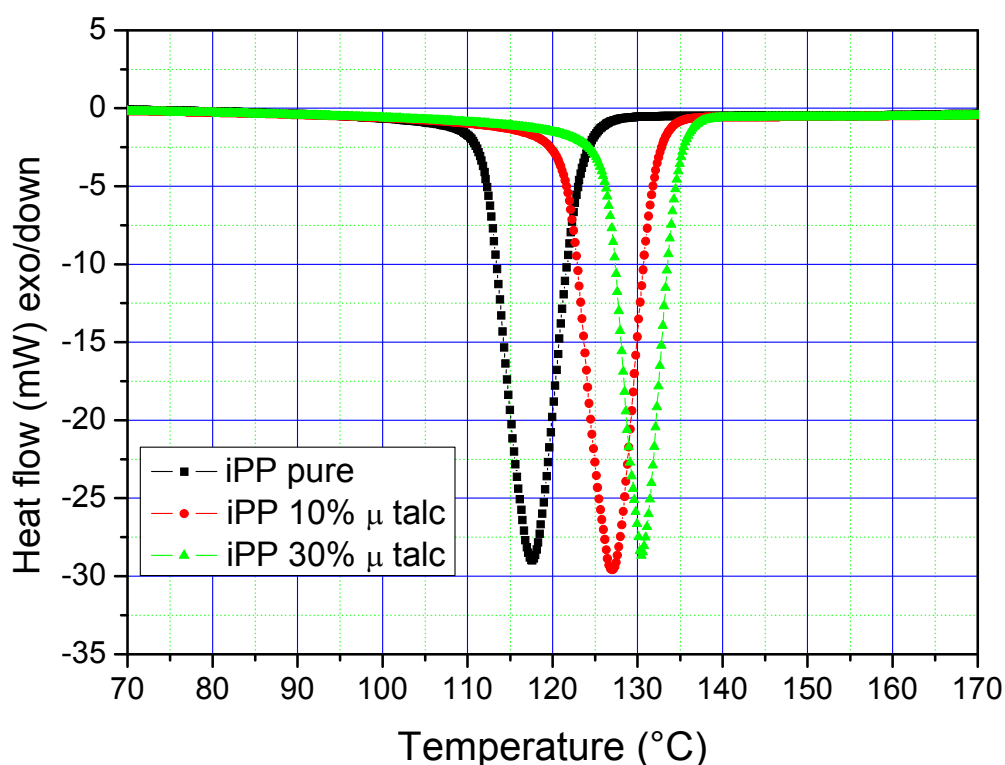


Figure IV.5 : Courbes DSC de cristallisation de l'iPP pur et des composites (iPP / 10% μ -talc) et (iPP / 30% μ -talc) lors du refroidissement à $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ à partir de $210 \text{ }^\circ\text{C}$.

La figure IV.5 représente le tracé des courbes de refroidissement DSC du polymère (iPP pur) et des composites (iPP / μ -talc) contenant (10 et 30) % de μ -talc. Le passage progressif à la température plus élevée de la réaction exothermique de cristallisation avec une teneur croissante en μ -talc révèle clairement l'effet de nucléation des particules de μ -talc qui favorisent une

crystallisation initiale au début de la matrice d'iPP. En ce qui concerne le pic de la réaction exothermique qui est plus pertinent pour le taux de cristallisation globale y compris la nucléation et la croissance, la très légère différence entre les composites 10% et 30% μ -talc (Figure IV.5) suggère qu'un obstacle à la cristallisation globale se produit pour un chargement important en μ -talc.

Un tel phénomène a été observé dans les nanocomposites ainsi que dans les composites conventionnels basés sur différentes matrices des polymères semi-cristallins [139-145]. L'explication actuelle est qu'à des taux élevés de charges, les particules de renfort génèrent une barrière physique pour la croissance des lamelles cristallines et limitent ainsi la cristallisation.

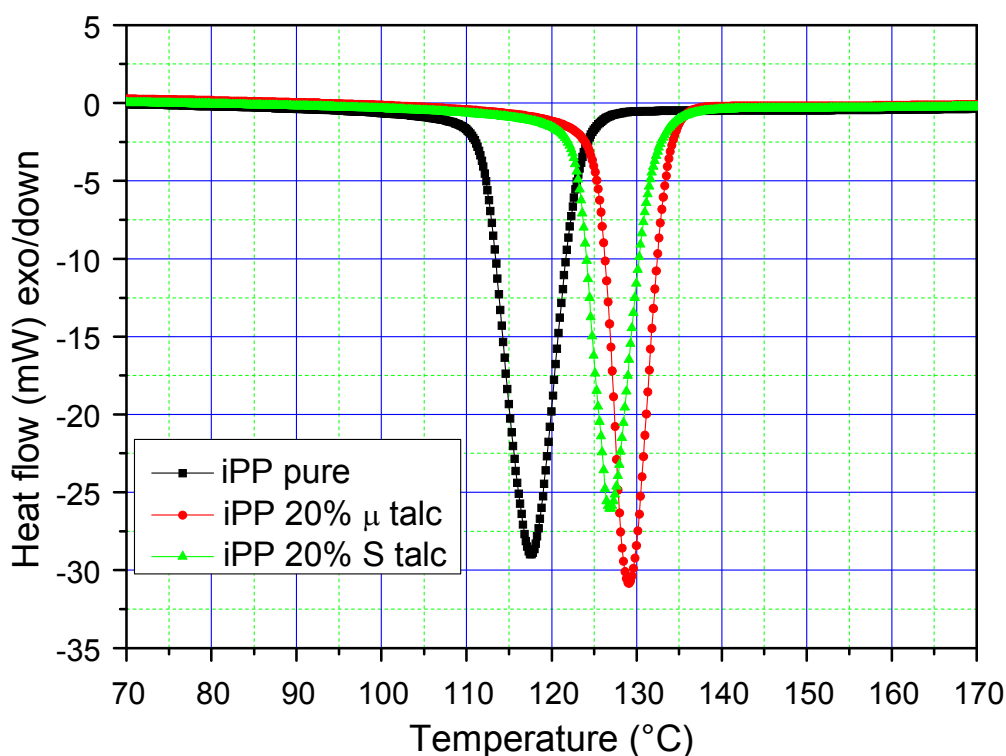


Figure IV.6 : Courbes DSC de cristallisation de l'iPP pur et des composites iPP / 20% de μ -talc et iPP / S-20% de talc lors du refroidissement à 10 °C / min à partir de 210 °C.

L'effet de nucléation de μ -talc est comparé à celui de talc standard (S-talc) par la courbe en DSC des composites pour le même taux de charge et la même vitesse de refroidissement (figure IV.6).

Le passage à la haute température de la réaction exothermique de cristallisation est légèrement supérieur pour le μ -talc, indiquant un meilleur effet de nucléation en raison de sa grande surface spécifique par rapport au S-talc.

IV.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Préparation des échantillons

Les observations ont été réalisées sur un appareil **JEOL 840 A LGS** en mode topographique sur des surfaces d'échantillons rendues conductrices par métallisations (dépôt de Au). Les échantillons sont au préalable cryo-fracturés après avoir été plongés dans de l'azote liquide pendant une à deux minute environ pour avoir des faciès de rupture fragile. La tension d'accélération des électrons retenue est 20kV de manière à éviter tout risque de dégradation des échantillons.

A titre d'exemple nous présentons ici des images de microscopie électronique qui ont été prises pour les composites : iPP/10% μ -talc et iPP/30% μ -talc qui montrent bien que les plaquettes de talc ont une orientation bien déterminée.

La microscopie électronique à balayage MEB a également été utilisée pour une autre caractérisation structurale des matériaux composites. Les figures IV.7 et IV.8 représentent respectivement des images MEB de la surface de fracture des composites : iPP / 10% μ -talc et iPP / 30% μ -talc. Les plaquettes de talc semblent être assez bien dispersées et alignées le long de l'injection.

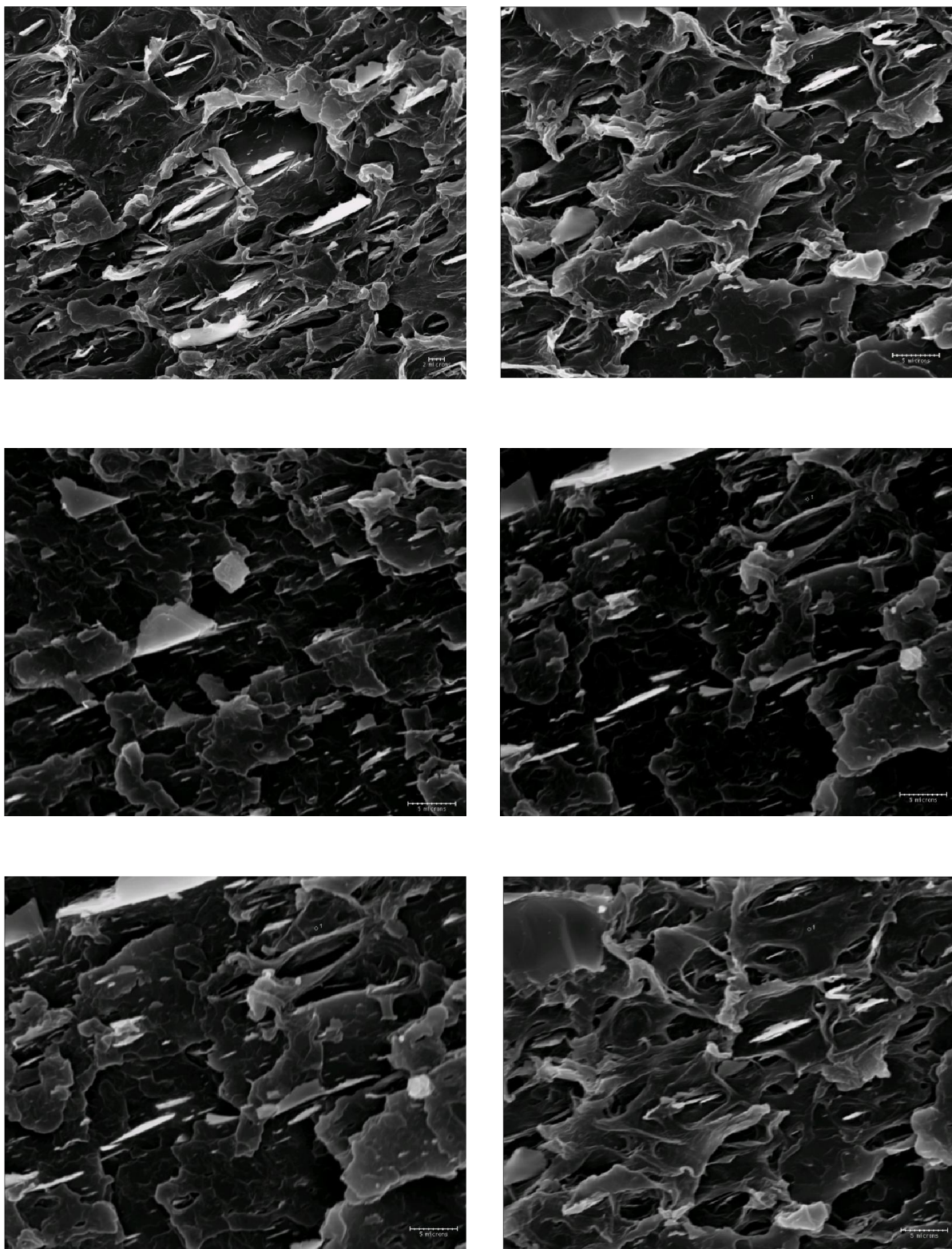


Figure IV.7 : Images de microscopie électronique pour l'i PP/10%μ-talc ($\times 2500$).

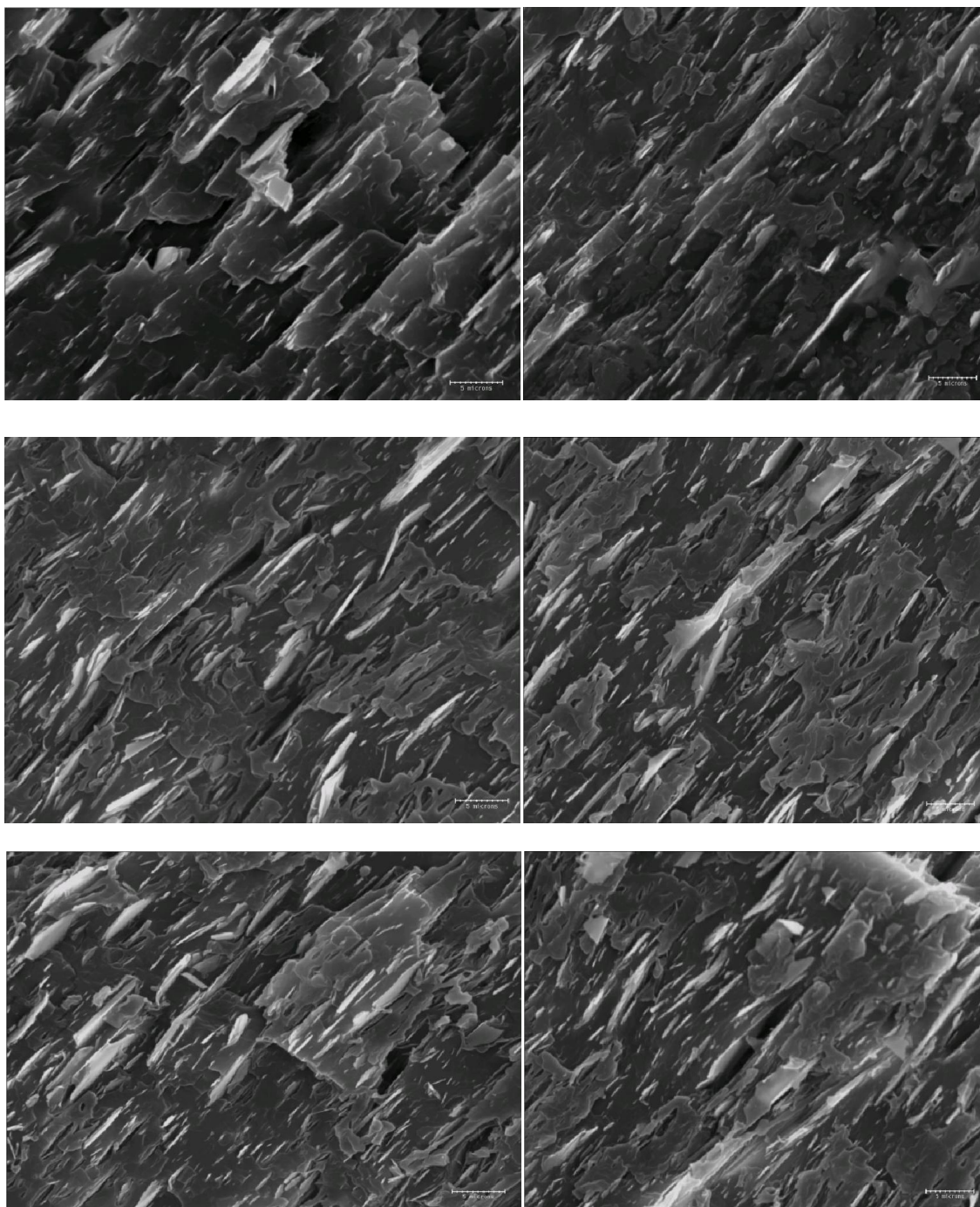


Figure IV.8 : Images de microscopie électronique pour l'iPP/ 30% μ -talc ($\times 2500$).

Une meilleure identification des plaquettes de talc et confirmation à la fois de leur dispersion et orientation est fournie par les images correspondantes de microanalyse par EDX (*energy-dispersive X-ray*) d'un échantillon de composite : iPP/30% μ -talc, montrant les distributions des éléments Si et Mg de talc au sein de la matrice d'iPP (figure IV.9). Cette dispersion suit fortement une direction préférentielle (le sens de l'injection), de même on remarque que cette orientation s'accroît lorsqu'on passe d'un faible taux en μ -talc à un taux plus élevé.

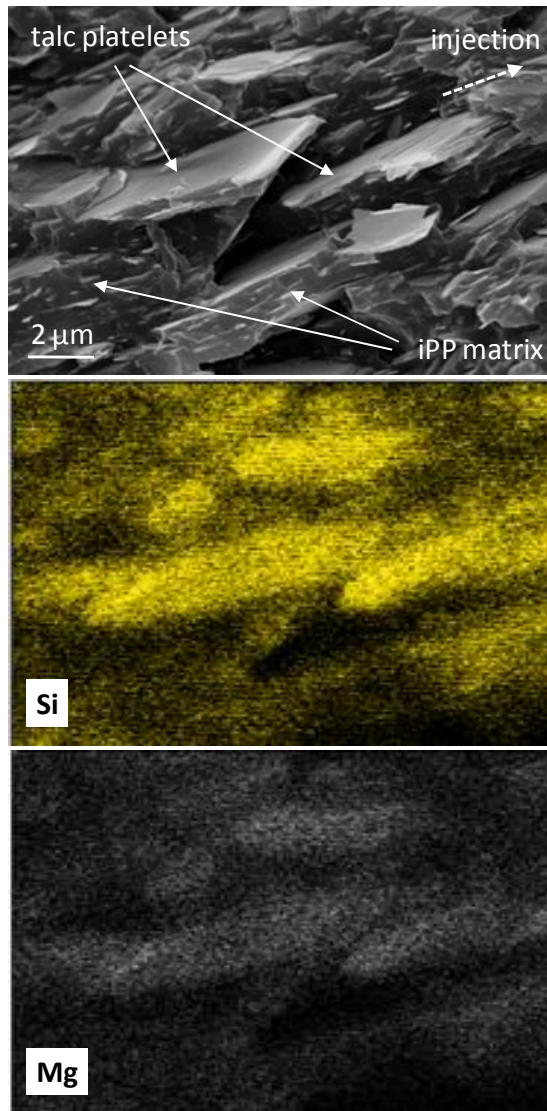
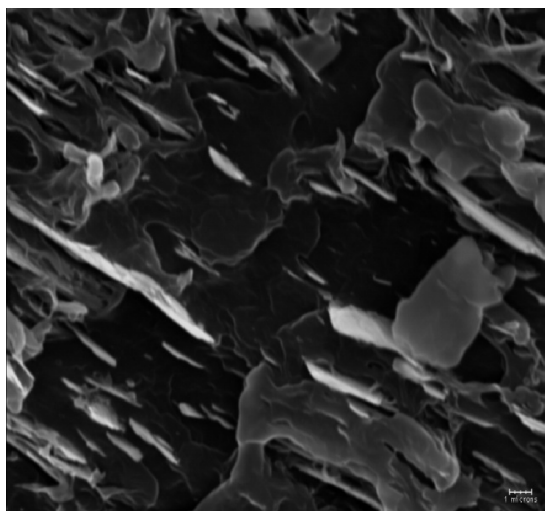


Figure IV. 9 : Image MEB (supérieure) du centre d'une section transversale d'une moulée par injection iPP / 30% μ -talc et images EDX correspondantes du Si (milieu) et Mg (inférieure) montrant la distribution atomiques dans les plaquettes de talc.

Des exemples de faciès de rupture pour les composites : iPP/20% μ -talc et iPP/20% talc standard observés par le MEB sont représentés sur les figures IV.10a et IV.10b. Ces images mettent en évidence l'orientation éventuelle des plaquettes de talc (soit le μ -talc ou le talc Standard de taille plus grande) [181].

Ainsi, nous pouvons dire que la distribution des épaisseurs suit une distribution normale, avec une épaisseur moyenne de 0.39 μm et un écart type de 0.13 μm et que cette épaisseur peut être considérée comme une valeur submicronique (d'où l'appellation du micro talc) [163]. En ce qui concerne le talc standard (industriel) le nombre de mesure réalisé a donné une valeur moyenne de l'épaisseur 1.3 μm avec un écart type de 0.4 μm ce qui a confirmé une autre fois que ces particules possèdent des tailles micrométriques. L'épaisseur moyenne des plaquettes de talc industriel est environ trois fois l'épaisseur des plaquettes dites μ -talc [163,18].

(a)



(b)

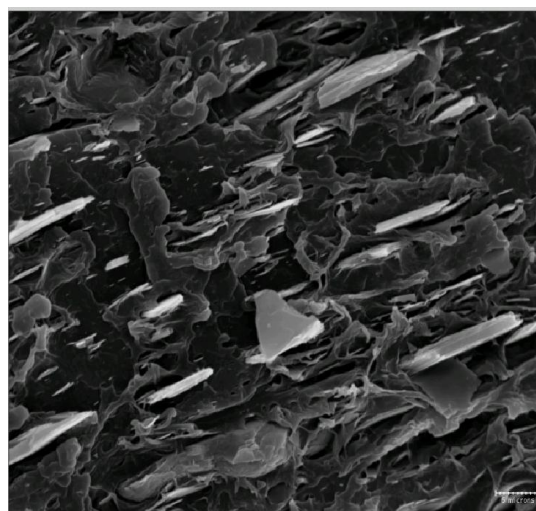


Figure IV.10 : Images MEB des composites (a) iPP/20% μ -talc et (b) iPP/20% talc standard.

IV.5. Diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS)

Les expériences ont été réalisées à température ambiante dans le mode de transmission sur une paillasse de laboratoire équipé d'un Cu-anode tournant Rigaku (Tokyo, Japon) fonctionnant à 100 kV et 40 mA. Le faisceau de rayons X a été collimaté avec des miroirs de Göbel Xenocs (Grenoble, France) qui ont fourni un rayonnement monochromatique Cu-K α (longueur d'onde = 0,154 nm) et des points de focalisation parallèles grâce à deux paires de fentes des anti-diffusion. Les modèles 2D-WAXS ont été enregistrés sur un appareil photo SCX2D-CCD de Princeton

Instruments (Trenton NJ, USA). Des corrections de données ont été effectuées pour le coefficient de transmission et de diffusion de fond. L'intégration azimutale des modèles 2D a été réalisée en utilisant le logiciel FitD2 afin d'obtenir des profils d'intensité en fonction de l'angle de diffusion. Cela a permis de caractériser la texturation cristalline des échantillons induits par le processus de moulage par injection, en plus de l'indication de leur forme cristalline. Les échantillons ont été découpés à la matrice à partir de feuilles, comme indiqué sur la figure IV.11. Tous les échantillons ont été analysés avec le faisceau de rayons X parallèle à chacune des 3 directions principales, à savoir injection, transversal et d'épaisseur.

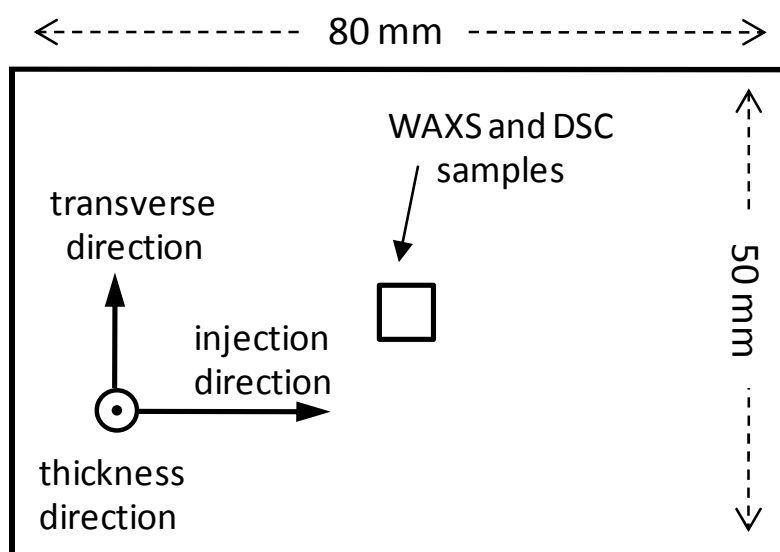


Figure IV.11: Représentation schématique de la feuille moulée par injection et directions caractéristiques.

Les profils d'intensité de WAXS le long des trois (3) directions des échantillons parallélépipédiques de l'iPP et du composite iPP / 7% μ -talc sont reportés sur les figures (IV.12 et IV.13). Seules les principales réflexions de la forme α - monoclinique de l'iPP sont observées à la fois pour l'échantillon pur et le composite. Ceci est cohérent avec des rapports antérieurs : que le talc est un agent α -nucléant pour l'iPP [146-153]. Les trois profils d'intensité de l'iPP pur montrent une grande similitude pertinente d'une isotropie structurale (Figure IV.12). En revanche les différents profils le long de la matrice d'iPP dans le composite iPP / 7% μ -talc, témoignent l'existence d'une solide texture cristalline en raison à la fois du moulage par injection et de l'effet de nucléation (Figure IV.13).

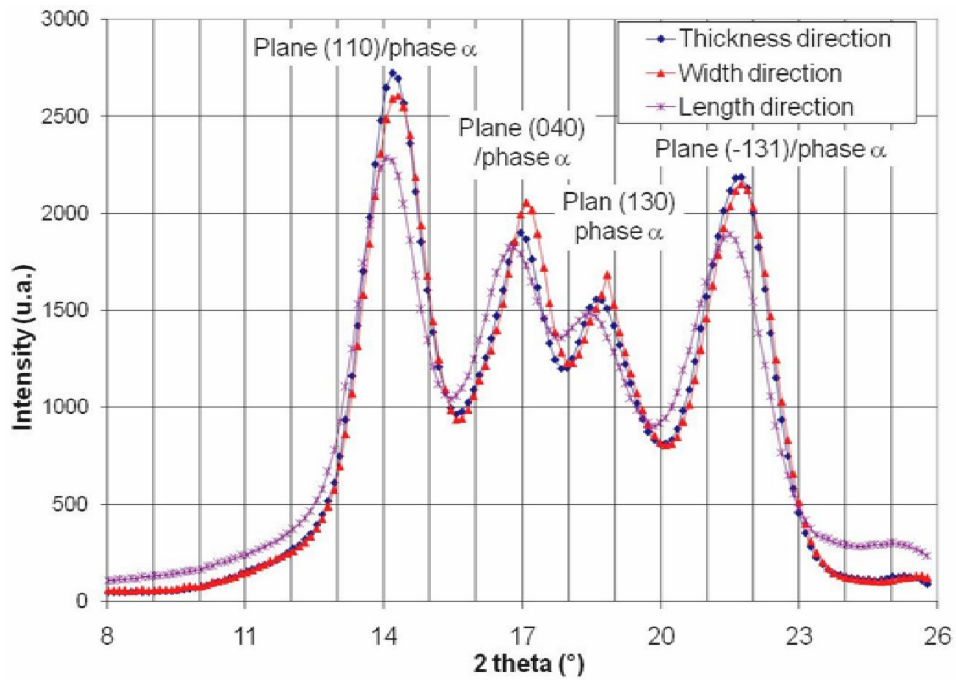


Figure IV.12 : Profils d'intensité de WAXS de l'iPP pur (moulage par injection).

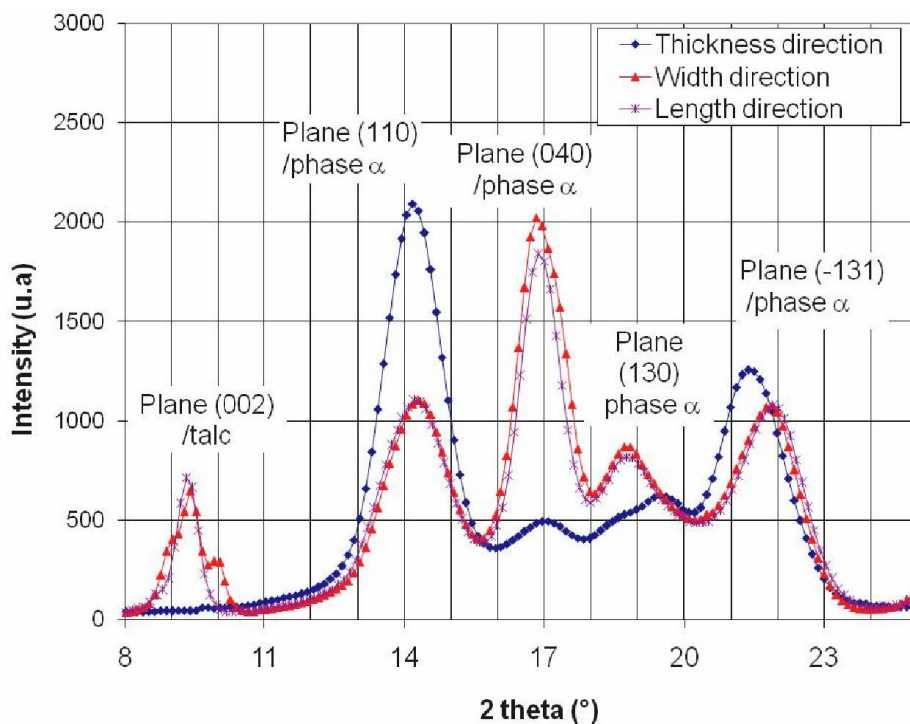


Figure IV.13 : Les profils d'intensité de WAXS du composite iPP/ 7% μ - talc (moulage par injection).

En particulier, la très faible intensité du plan (040) de réflexion de l'iPP dans le profil WAXS à travers l'épaisseur est une indication claire que les chaînes d'iPP sont couchées dans le plan de l'échantillon [150-153].

Par ailleurs, l'absence totale du plan (002) de réflexion de talc sur le profil WAXS à travers l'épaisseur de l'échantillon (figure IV.13) montre que les plaquettes de talc sont également situées dans le plan de l'échantillon. En effet, le plan (002) est une caractéristique des feuilles de silicate de renfort de talc sur les plus grandes dimensions des plaquettes de talc. La combinaison de cette caractéristique cristallographique des plaquettes de talc avec leur effet nucléant se traduit par une orientation des cristaux de l'iPP presque normale aux plaquettes de talc [150-154]. Cette concomitance d'orientation des chaînes et des plaquettes de talc est une caractéristique commune des composites moulés par injection renforcés par des charges de taux élevé qui tendent à s'aligner le long de la direction de l'écoulement [153,159,173-175]. Dans le cas de composites à charges lamellaires, ce phénomène est renforcé par, soi-disant, l'effet d'amplification de cisaillement [176].

La nucléation induite par cisaillement peut se rivaliser avec nucléation induite par une charge [177] et peut même l'emporter sur elle [159]. Dans la présente étude, le traitement thermique des échantillons à $T = 210^\circ \text{C}$ pendant 5 min avant les expériences de cristallisation de DSC a été effectué afin d'effacer toute orientation de la chaîne induite par cisaillement dû à la transformation. Par conséquent, la sensibilité de la cinétique des composites iPP / μ -talc à la teneur en charge de cristallisation peut être affectée à la nucléation en surface du μ -talc en raison de l'énergie libre de surface favorable [137].

IV.6. Comportement en traction (Vidéo-traction)

L'objectif de la vidéo-traction est de connaître le comportement réel (vrai) du matériau et non de la structure d'essai qui est l'éprouvette. Pour cela, nous avons utilisé un système de vidéo-traction qui a été mis au point à l'école des mines de Nancy au laboratoire de physique du solide par l'équipe du professeur G'Sell [93].

Les essais ont été réalisés sur une machine de traction MTS 1-ME équipée d'une cellule de force de 5 kN à température ambiante et pour une vitesse de 2 mm/min, ce qui correspond à une

vitesse de déformation initiale de 10^{-3} s^{-1} . Les échantillons sont des éprouvettes de type haltère (Figure IV-14)

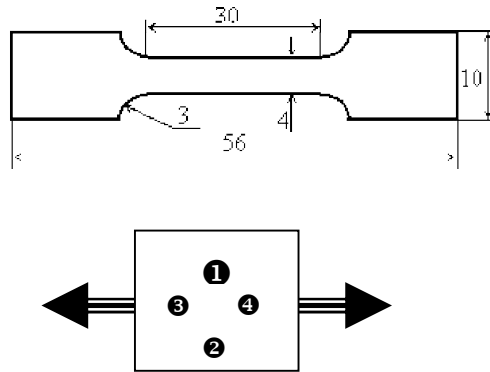


Figure IV.14 : Caractéristiques dimensionnelles (en mm) et dispositions des taches sur l'éprouvette de traction.

Ainsi, le système vidéo-traction, en mode 4 taches disposées à proximité du plan médian, est utilisé pour le calcul de la déformation sur un domaine restreint de la zone utile (figure IV.14). Deux taches, figurées ① et ②, disposées parallèlement au sens de sollicitation permettent le calcul de la composante longitudinale (ε_{vL}) de la déformation. Deux autres taches ③ et ④, disposées perpendiculairement à la sollicitation conduisent à l'expression de la composante transverse (ε_{vT}). En supposant que la déformation dans l'épaisseur est égale à sa valeur mesurée dans le sens de la largeur, la dimension de la section locale peut être évaluée à chaque instant selon la relation :

$$S(t) = S_0(1 + \varepsilon_{vT})^2 \quad (\text{IV.1})$$

Compte tenu du fait que les plaquettes utilisées sont texturées, nous avons mesuré les propriétés dans la direction de l'injection (Z) et dans la direction perpendiculaire (Y) pour détecter d'éventuels effets d'anisotropie. Les directions choisies sont illustrées sur la figure IV.15.

Les mesures ont été réalisées sur quatre éprouvettes (pour chaque formulation).

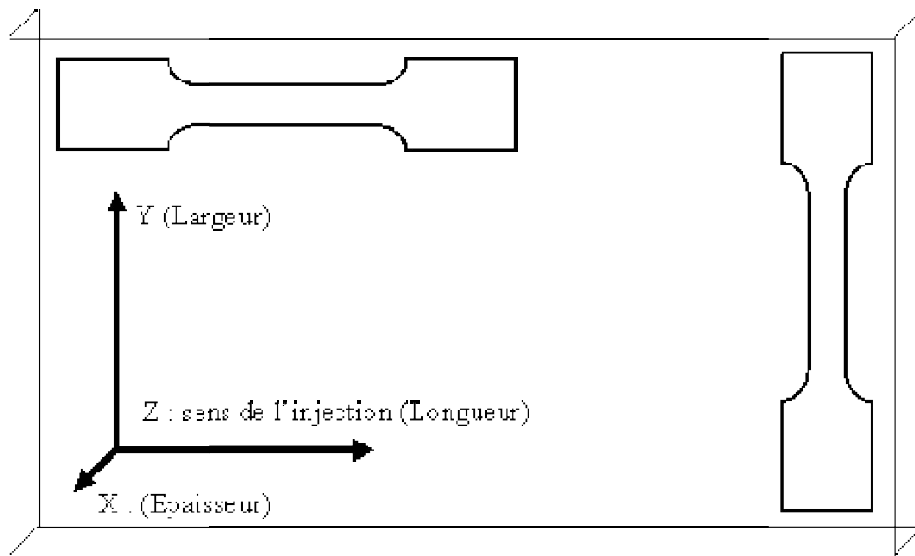


Figure IV.15 : Orientation des éprouvettes de traction dans une plaquette injectée.

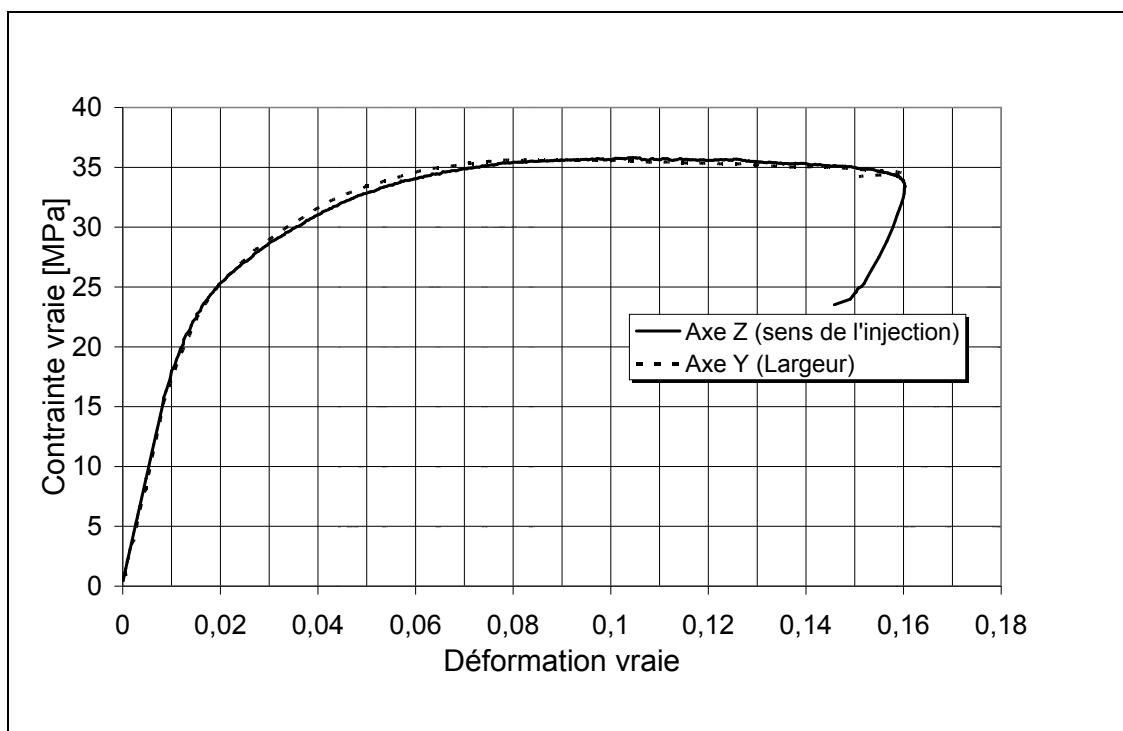


Figure IV.16 : Evolution de la contrainte vraie en fonction de déformation vraie pour le PP pur.

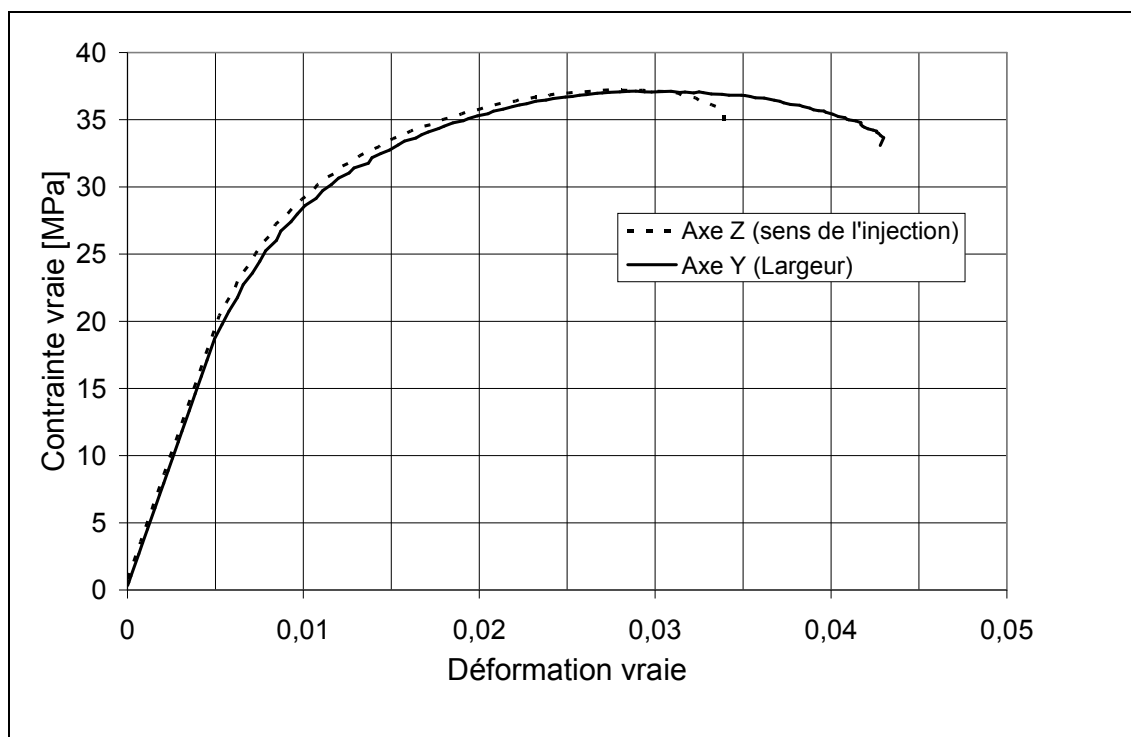


Figure IV.17: Evolution de la contrainte vraie en fonction de déformation vraie pour l'iPP/ 20 % μ -talc.

Les figures IV.16 et IV.17 représentent respectivement l'évolution de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie pour l'iPP-pur et l'iPP/20% μ -talc. Nous pouvons dire que dans les deux directions (Y et Z) la matrice iPP et les composites possèdent le même comportement, cela confirme l'isotropie déjà signalée [119,181].

La différence dans les taux de déformation à rupture vient toujours du fait que les éprouvettes ne sont pas découpées dans le même endroit. Les propriétés mécaniques des composites iPP ont été caractérisées à température ambiante. Les principales propriétés déterminées par traction sont généralement le module d'Young, la contrainte d'écoulement et la déformation à la rupture.

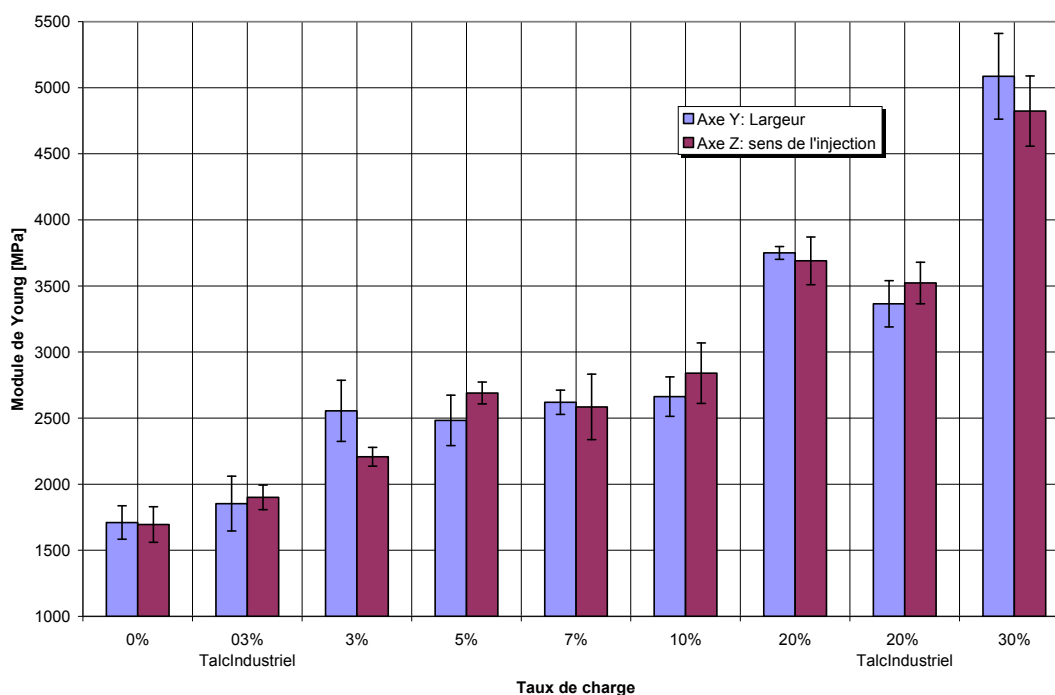


Figure IV.18 : Effet de la taille de charge sur le module d'Young (E) lors d'un essai de traction.

La figure IV.18 représente l'évolution du module d'Young (E) dans les deux directions (vu les dimensions des plaques injectées, dont l'épaisseur est ≈ 3 mm, on n'a pas pu réaliser des éprouvettes pour les essais dans la troisième direction).

Tout d'abord, on constate pour les composites que le module élastique est peu sensible à la direction de sollicitation, comme attendu car la texture cristalline semblait conduire à des propriétés orthotropes. De plus, le renforcement élastique augmente avec le taux de renfort [94] c'est le principal effet de toute introduction de renfort dans une matrice [119]. Dans nos composites renforcés par du μ -talc, avec seulement 03% on a un gain en module élastique d'environ 30%. A partir de ce taux de charge et jusqu'à 10% de μ -talc, on peut dire qu'il y a constance dans l'évolution du module, ce n'est qu'à partir de 10% que l'augmentation du module devient claire et atteint les 200% environ, pour les deux directions, avec un taux de charge de 30% μ -talc. De ce fait, on peut dire, vu l'évolution du module longitudinal (E), que le réseau percolant formé par le talc et les lamelles cristallines commence à prendre naissance à partir de 03% de μ -talc et se sature au dessus de 10% de μ -talc.

Le module d'Young peut être représenté en fonction du taux de charge en μ -talc (figure IV.19). Ainsi, pour l'ensemble des composites, aucune différence significative, comme prévue, n'a été observée entre les deux directions (suivant la longueur et suivant la largeur).

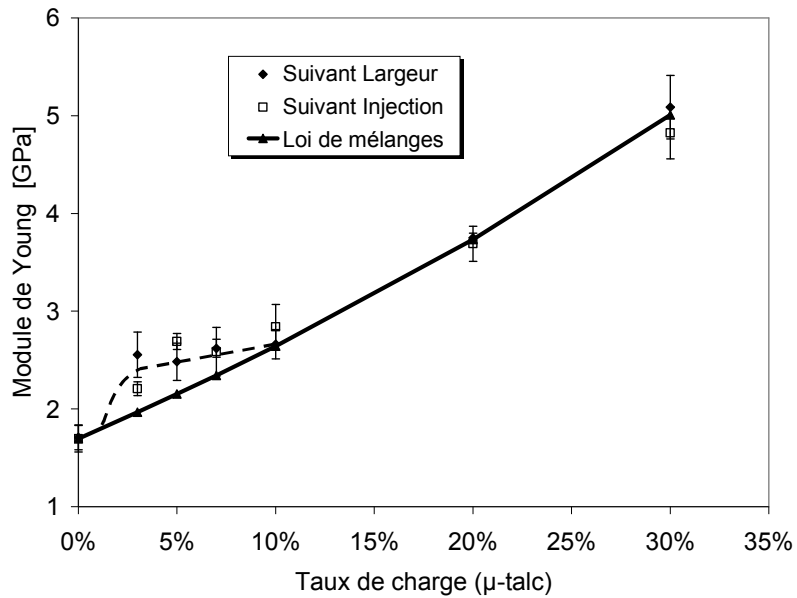


Figure IV.19: Evolution du module d'Young en fonction du taux de charge [119].

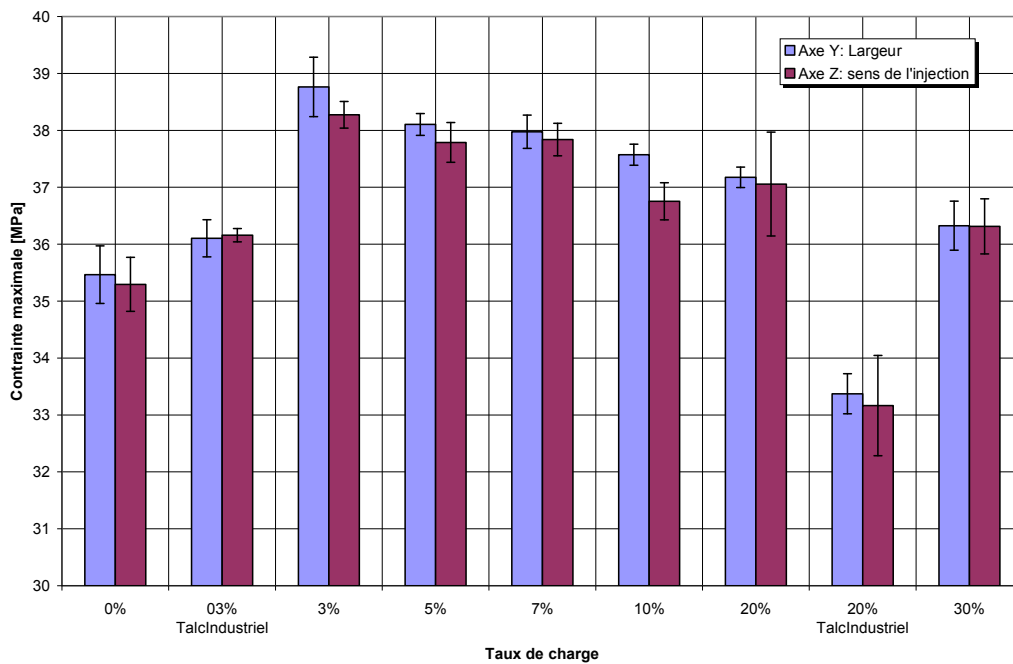


Figure IV.20 : Evolution de la contrainte maximale en fonction du type de charge.

Egalement, l'évolution de la contrainte d'écoulement et la déformation à la rupture conduisent à la même conclusion concernant la formation du réseau. On a une forte augmentation de la contrainte d'écoulement à 03% de μ -talc (figure IV.20), elle se stabilise jusqu'à 10% de μ -talc, au-delà de ce pourcentage elle commence à diminuer.

Nous tenons à signaler que dans le cas de l'iPP avec le μ -talc et contrairement à l'iPP avec le talc industriel ou l'iPP avec carbonate de calcium [94,119], la contrainte maximale augmente (par rapport à celle de l'iPP pur : figure IV-20) en présence de cette nouvelle charge renforçante. Ce comportement est similaire à celui où l'iPP est renforcé par les fibres de verre (nous avons remarqué la même chose pour la déformation à la rupture). A 03% de μ -talc, on a une diminution importante par rapport à la matrice puis une stabilisation, et au-delà de 10% de μ -talc commence la diminution.

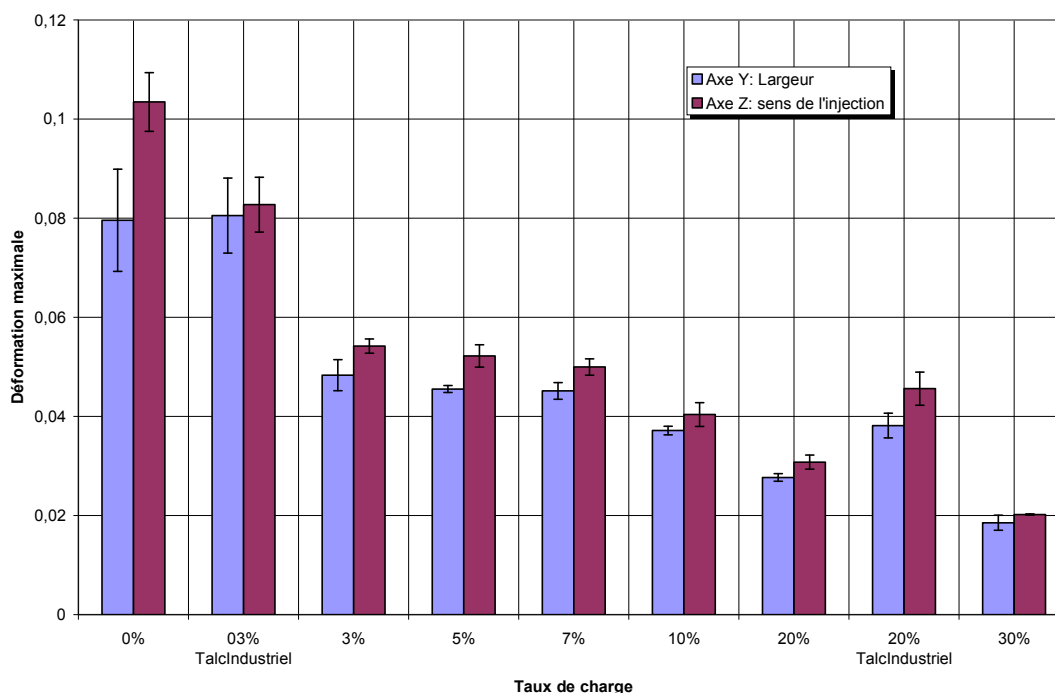


Figure IV.21 : Evolution de la déformation maximale en fonction du type de charge.

Afin de voir l'effet des paramètres géométriques du μ -talc (facteur de forme et surface spécifique), les mêmes essais mécaniques ont été réalisés, avec les mêmes conditions, sur le polypropylène chargé avec 03% et 20% en masse de talc industriel et dont le facteur de forme et surface spécifique sont respectivement 1,3 et 6,2. Nous avons constaté que les propriétés mécaniques surtout le module longitudinal (figure IV.18) et la contrainte maximale du polypropylène renforcé par 03% en masse de talc industriel (figure IV.20) se rapprochent

beaucoup aux propriétés de la matrice et sont nettement inférieures à celles obtenues pour un polypropylène chargé avec 03% en masse de μ -talc. Cette différence diminue au fur et à mesure que le réseau se forme. Donc, au delà de 10% en masse, l'effet des paramètres géométriques du talc commence à diminuer. Pour un même taux de charge (03% en masse), on obtient des propriétés mécaniques plus importantes (E , σ) avec le μ -talc qu'avec le talc industriel (classique). Nous tenons à signaler que les deux talcs ont les mêmes propriétés, la seule différence réside dans la géométrie et en plus l'obtention du μ -talc est plus facile et moins coûteuse que les charges nanoscopiques [119].

Ainsi, il est possible d'obtenir un matériau avec de meilleures caractéristiques mécaniques tout en introduisant à la matrice (iPP) un taux de charge en masse (μ -talc) minime (03% à 07%) au lieu d'utiliser un taux supérieur ou égal à 20% de talc industriel. Ce qui offre une importante réduction du poids et par conséquent le prix du matériau.

IV.7. Densimétrie

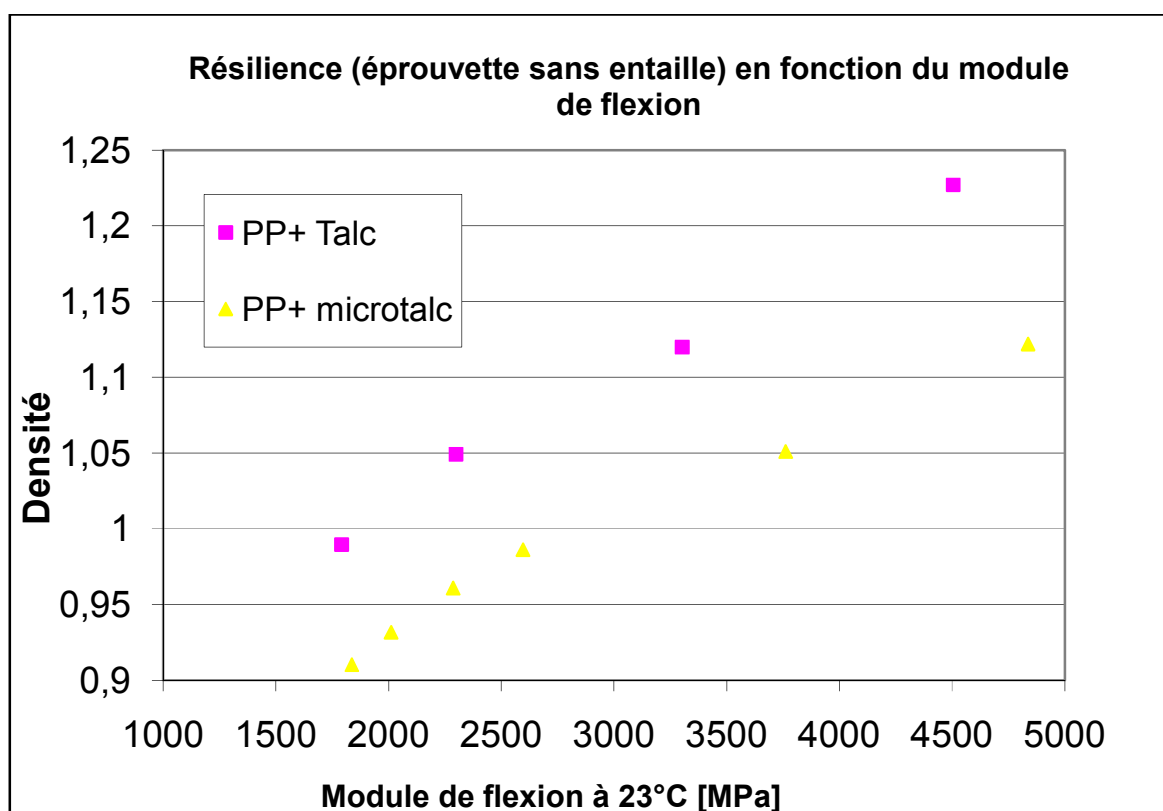


Figure IV.22 : Comparaison de l'évolution de la densité en fonction du module de flexion pour les deux composites (iPP/ μ -talc, iPP/talc).

La figure IV.22 ci-dessus illustre une différence bien claire de la densité du composite iPP/ μ -talc qui est toujours inférieure à celle du composite iPP/talc standard et cela pour toutes les charges de l'essai.

Ce qui montre que les composites renforcés avec le μ -talc sont moins denses par rapport à ceux préparés avec du talc standard et par la suite ils seront plus légers.

IV.8. Analyse thermo-mécanique TMA

- Evolution of CLTE from -50°C to 100°C, cross direction.

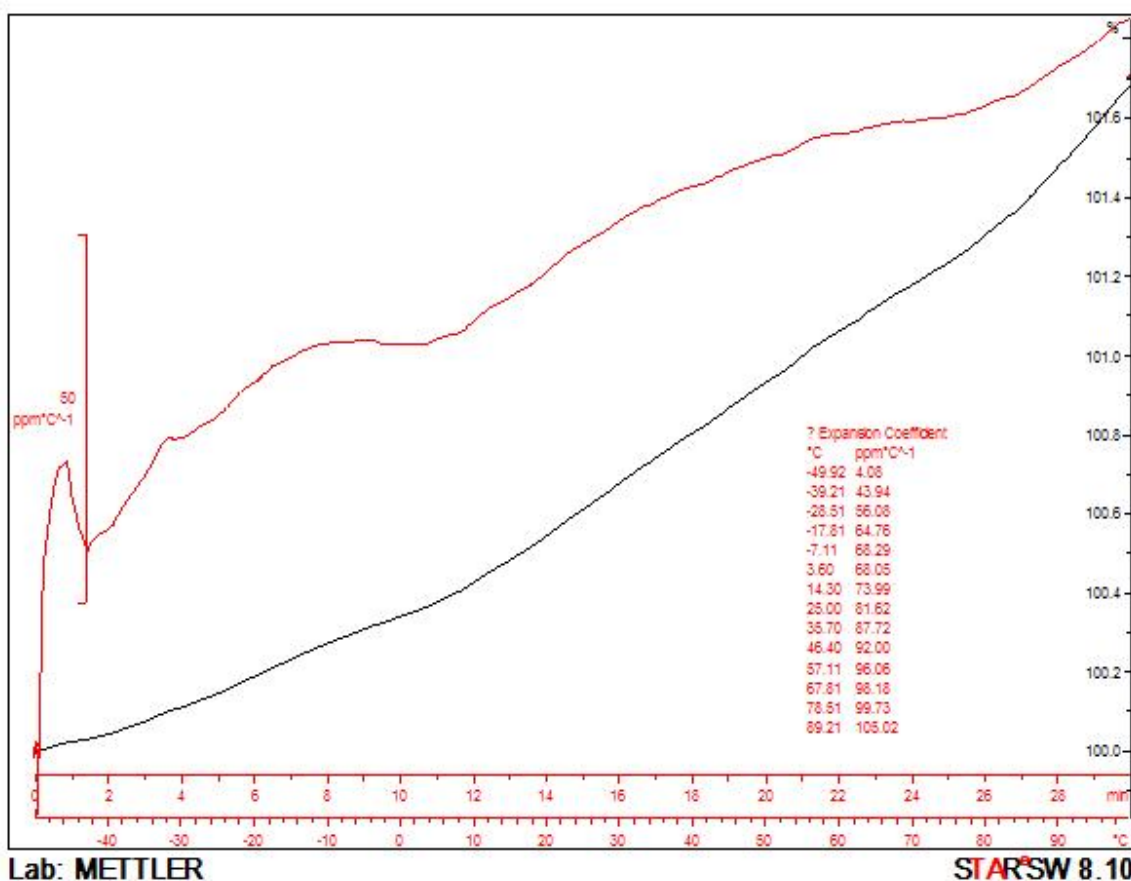


Figure IV.23 : Evolution du coefficient longitudinal de dilatation (CLTE) du composite : iPP/7% μ -talc mesurée par TMA dans la gamme de température (-50°C à 100°C), [179].

Les résultats de TMA pour le composite iPP/7% μ -talc par exemple, figure IV.23, montrent que la valeur du coefficient longitudinal de dilatation thermique

CLTE est proportionnelle à la température et elle passe de $4,08 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$ à la température $(-49,92^\circ\text{C})$ jusqu'à $105,02 \text{ ppm}^\circ\text{C}^{-1}$ pour la température $89,21^\circ\text{C}$.

IV.9. Cristallinité en fonction : du taux de renfort en μ -talc et de la vitesse de refroidissement.

La cristallinité a été déterminée pour les 49 essais de la série, à savoir l'iPP pur avec six (6) composites de différents taux de charges en μ -talc cristallisés à sept (7) différentes vitesses de refroidissement. Toutes les données du taux de cristallinité (X_C) sont représentées dans le Tableau IV.2.

L'examen de ces données révèle que le taux de cristallinité diminue avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement (C_R) pour une valeur donnée du taux de renfort (F_R). Moins de temps est accordé à la matrice d'iPP pour cristalliser dans sa plage optimale de température ($110 < T_c^{\text{max}} < 130^\circ\text{C}$, Figure IV.5) lorsque C_R est élevée. Inversement, X_C augmente avec F_R à une vitesse C_R donnée, de plus, un taux de renfort supérieur offre plus de surface de particules pour la nucléation dans la matrice d'iPP.

Cependant, on peut voir au tableau IV.3 que l'évolution de X_C est différente si on tient compte de la sensibilité à C_R des différents matériaux. À faible vitesse de refroidissement, c.-à-dire : $C_R = 2^\circ\text{C} / \text{min}$, les valeurs plutôt élevées de X_C augmentent rapidement dans une première étape avec l'augmentation de F_R alors qu'elles ont une tendance à se stabiliser pour $F_R > 7\%$ en masse.

En revanche, à des vitesses de refroidissement plus élevées, c.-à-dire : $C_R = 40^\circ\text{C} / \text{min}$, les valeurs de X_C , significativement plus faibles affichent une augmentation plus ou moins linéaire avec F_R sans plafonnement.

Cette constatation peut être attribuée à un effet de barrière physique ou de l'encombrement stérique des plaquettes de μ -talc à la croissance des lamelles cristallines de l'iPP à un taux de renfort élevé et une vitesse de refroidissement basse quand la cristallinité est élevée. L'effet de barrière des plaquettes de μ -talc serait moins efficace à des vitesses de refroidissement élevées,

parce que l'empêchement stérique est moindre à la croissance de cristal quand la cristallinité est faible.

Pour des raisons de comparaison, les données de cristallinité pour les composites S-talc sont rapportées dans le tableau IV.3 en fonction de C_R , pour deux valeurs de F_R (3% et 20%).

Bien que les différences ne sont pas dramatiques entre les deux types de composites, les données de X_C sont systématiquement plus élevées pour les composites de μ -talc, indépendamment de C_R et F_R , ce qui confirme le meilleur effet de nucléation de μ -talc en raison de sa surface spécifique plus élevée.

IV.10. Analyse statistique et modélisation

L'analyse statistique de la réponse à tout type d'expérience est un outil utile pour sonder l'incidence des divers paramètres expérimentaux ou d'entrée sur la réponse. Un rapport numérique peut être établi entre la réponse et les paramètres d'entrée [138 ,170 ,171 ,179]. Les valeurs numériques de la réaction peuvent être ensuite comparées aux données expérimentales.

Dans la présente étude le nombre de facteurs est : $k = 2$ et le nombre de niveaux est : $q = 7$, d'où le nombre d'essais est : $N = 49$. Les valeurs des variables des essais sont listées dans le tableau IV.2

Tableau IV.2 : Données de la planification d'expériences

Niveaux	C_R (°C/min)	F_R (%)
1	2	0
2	5	3
3	10	5
4	15	7
5	20	10
6	30	20
7	40	30

Le logiciel de conception Design Expert 8 a été utilisé dans cette étude en association avec l'analyse de la variance ANOVA.

Les résultats sont illustrés dans le tableau IV.3 ci-dessous :

Tableau IV.3 : Données de Cristallinité pour le plan d'expérience.

(μ et s sont utilisés pour les exposants des composites : μ-talc et S-talc)

Run	C _R (°C/min)	F _R (%)	X _c ^μ (%)	X _c ^S (%)
1	2	0	53.8	-
2	2	3	54.3	54.0
3	2	5	55.0	-
4	2	7	59.2	-
5	2	10	59.6	-
6	2	20	61.2	58.2
7	2	30	62.2	-
8	5	0	51.4	-
9	5	3	53.7	52.7
10	5	5	54.2	-
11	5	7	56.7	-
12	5	10	59.4	-
13	5	20	61.0	(58.5)
14	5	30	61.9	-
15	10	0	49.2	-
16	10	3	51.5	50.5
17	10	5	53.2	-
18	10	7	53.4	-
19	10	10	53.5	-
20	10	20	54.9	53.5
21	10	30	58.8	-
22	15	0	44.5	-
23	15	3	47.4	46.1
24	15	5	49.8	-
25	15	7	50.2	-
26	15	10	53.0	-
27	15	20	53.5	52.8
28	15	30	57.2	-
29	20	0	43.9	-
30	20	3	44.0	43.6
31	20	5	45.1	-
32	20	7	46.9	-
33	20	10	48.4	-
34	20	20	52.2	48.2
35	20	30	55.9	-
36	30	0	35.2	-
37	30	3	37.3	36.4
38	30	5	38.5	-
39	30	7	42.4	-
40	30	10	42.6	-
41	30	20	43.9	42.1
42	30	30	48.8	-
43	40	0	34.5	-
44	40	3	36.6	35.7
45	40	5	37.0	-
46	40	7	37.6	-
47	40	10	37.9	-
48	40	20	39.3	37.8
49	40	30	43.4	-

L'expression numérique de la cristallinité en fonction des paramètres expérimentaux est :

$$X_C = + 53,77850 - 0,42080 * C_R + 1,02231 * F_R + 3,89570 * 10^{-3} * C_R F_R - 0,015739 * C_R^2 - 0,047613 * F_R^2 - 3,31598 * 10^{-4} * C_R^2 F_R + 3,35287 * 10^{-4} * C_R F_R^2 + 3,52478 * 10^{-4} * C_R^3 + 7,63055 * 10^{-4} * F_R^3 \text{ (IV.4)}$$

Avec un coefficient de régression : $R^2 = 98,5$.

Les résidus signalés dans la Figure IV.24 pour les 49 expériences ou essais ne dépassent pas 2,5% de la valeur de X_C et sont distribués au hasard sur la valeur de X_C de chaque course. En outre, la figure IV.24 montre que les résidus obéissent à une distribution équitable de la loi normale.

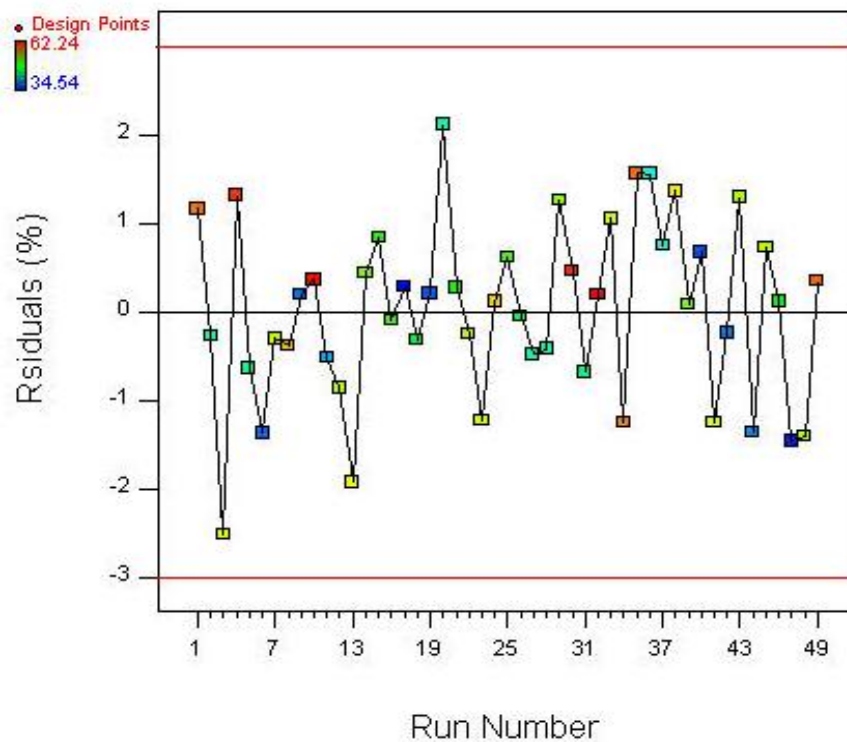


Figure IV.24 : Les résidus pour le taux de cristallinité à partir de l'analyse statistique

(même nombre d'essais comme dans le tableau IV.2).

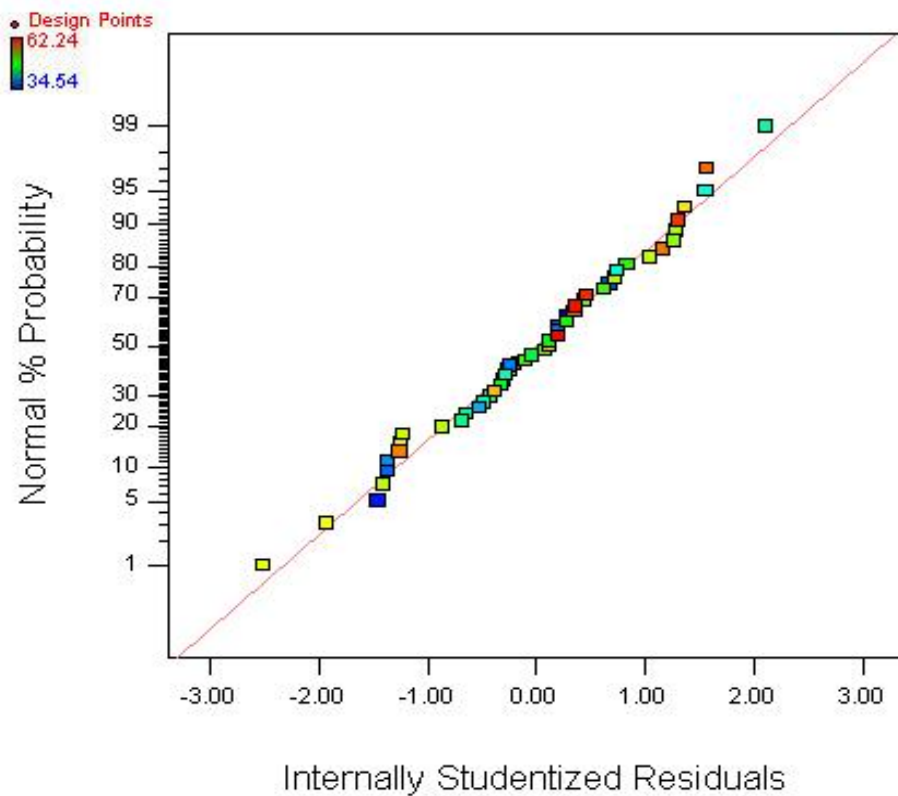


Figure IV.25 : Distribution des résidus du taux de cristallinité.

(même échelle de couleur selon la figure IV.24).

R^2 est un coefficient de détermination multiples, qui mesure la proportion de variation dans l'ensemble des expériences. La figure ci-dessus révèle que les résidus tombent sur une ligne droite, ce qui implique que les erreurs sont distribuées normalement d'où on peut conclure que nos essais ont été bien menés.

Dans notre étude, les valeurs de R^2 sont très proches de 1, suggérant une qualité raisonnable du modèle donné par l'équation (IV.4), qui peut être employé pour la prévision dans les limites des facteurs étudiés. La figure IV.25 représente également l'effet de probabilité normale des erreurs sur la cristallinité.

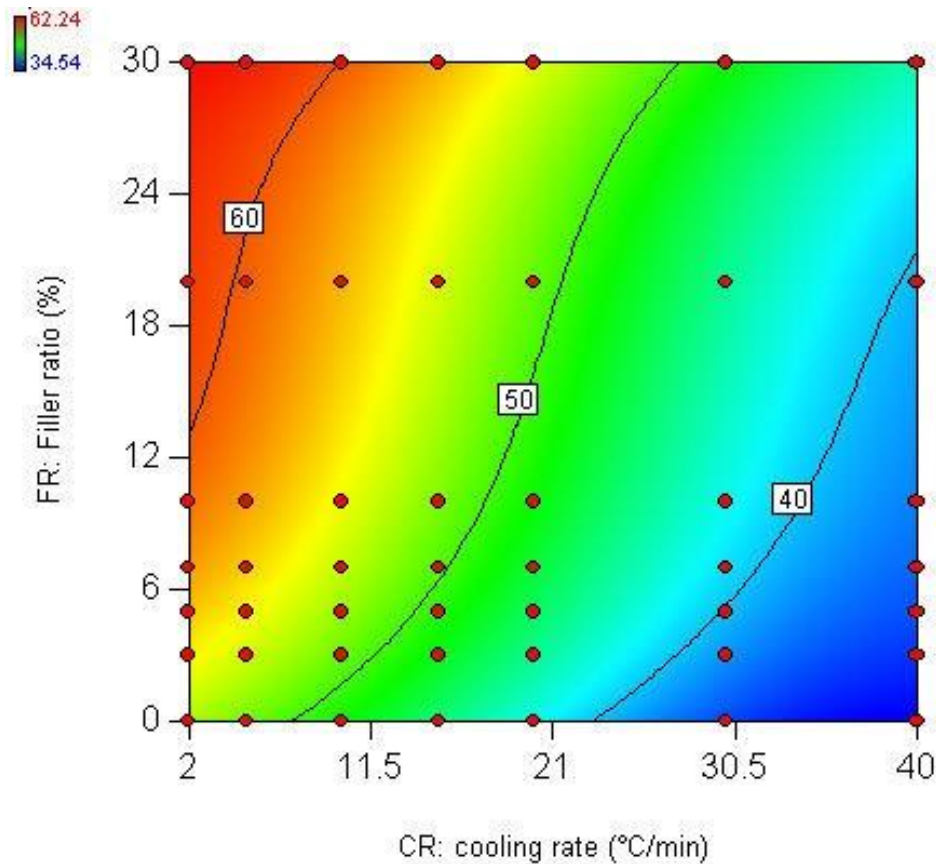


Figure IV.26 : Cartographie 2D du taux de cristallinité prédit par rapport à C_R et F_R .

(les traits pleins représentent les courbes d'iso-cristallinité; symboles valables pour les données expérimentales).

La figure IV.26 illustre le domaine d'influence des paramètres d'entrée (C_R et F_R) sur le taux de cristallinité X_C . Les graphes 2D de contour permettent de visualiser la surface de réponse (X_C), et aussi d'établir les valeurs de réponse et les conditions d'exploitation souhaitables.

La gamme de couleurs du bleu au rouge représente la plage de cristallinité complète de la présente étude ($34,5\% < X_C < 62,2\%$) [181].

La figure IV.27 est un schéma en 3D de X_C en fonction de C_R et F_R . Cette figure montre que : dans les plages accessibles expérimentalement de C_R et F_R , X_C est beaucoup plus sensible à la vitesse de refroidissement C_R que du taux de renfort F_R . En effet, dans le domaine des valeurs

élevées du taux de cristallinité, la zone rouge sur la figure IV.27, X_C se prolonge plus le long de la plage de F_R que le long de la plage de C_R

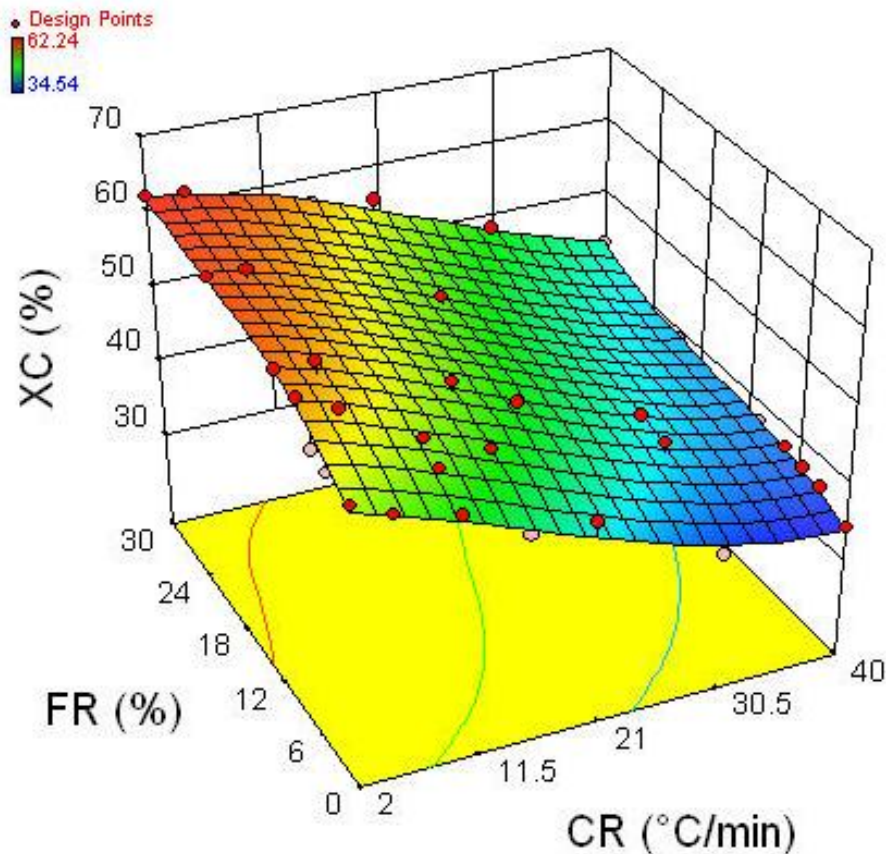


Figure IV.27 : Tracé en 3D de la surface de X_C par rapport à C_R et F_R .

De même, dans le domaine des basses valeurs du taux de cristallinité, la zone bleue sur la figure IV.27, X_C se prolonge plus le long de la plage de F_R que le long de la plage de C_R .

La figure IV.27 révèle également qu'à une teneur élevée de talc, c'est-à-dire : pour $F_R \geq 20\%$ en masse, X_C a tendance à se saturer à sa valeur maximale pour $C_R \leq 5^\circ \text{C} / \text{min}$, comme jugé à partir de la pente de la variation de X_C prédite par rapport à F_R . Par conséquent, on ne peut pas s'attendre à un taux de cristallinité, $X_C > 62,2\%$ même avec un chargement en μ -talc $F_R \gg 30\%$.

De même, la très faible pente de la variation de X_C prédit avec des faibles valeurs de C_R nous laisse suggérer que l'on peut difficilement s'attendre à un taux de cristallinité, $X_C > 62,2\%$, même si nous utilisons des vitesses de refroidissement, $C_R \ll 2^\circ \text{C} / \text{min}$ [181].

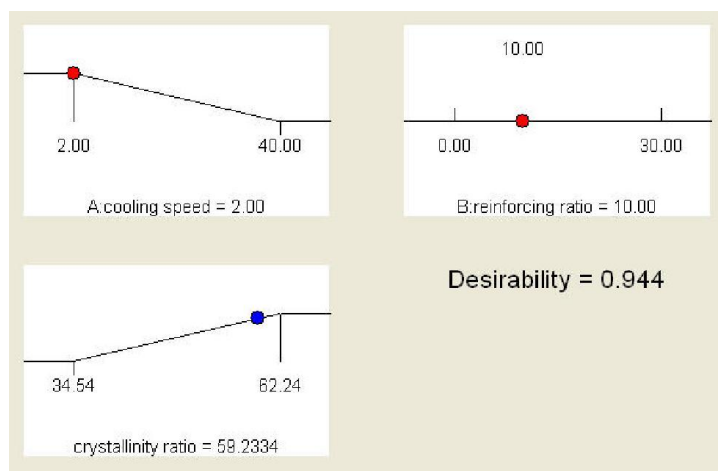


Figure IV.28 : rapport de rampes sur l'optimisation de X_c .

L'affichage de la rampe sur la figure IV.28 combine les graphiques individuels pour une plus facile interprétation.

Le point sur chaque rampe reflète la prédiction de la réponse pour cette solution. La hauteur du point montre comment il est souhaitable. Les points rouges représentent les niveaux composant le mélange particulier ; les points bleus représentent le niveau d'intervention pour les niveaux des composants particuliers dans le mélange.

L'outil de modélisation fournit également un histogramme montrant bien comment chaque variable satisfait les critères et la désirabilité globale combinée.

Les fonctions de désirabilité partielle (d_i) de la réponse, et la moyenne géométrique calculée comme la valeur maximale de la fonction de désirabilité globale ($D = 0.94417$), sont représentées dans la figure IV.29, dans laquelle (d_i) varie de 0 à 1, en fonction de la proximité de la réponse à sa valeur cible ; les valeurs de désirabilité près de 1 sont déclarées bonnes (1 c'est le cas idéal) [181].

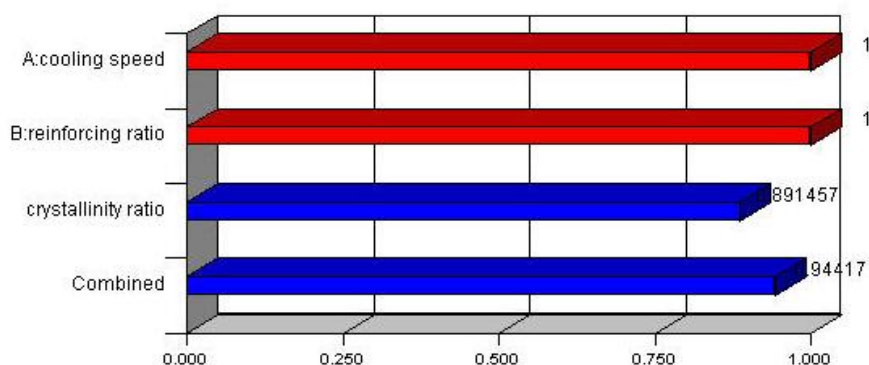


Figure IV.29 : Histogramme de désirabilité pour l'optimisation de X_c .

Les résultats de l'analyse de variance ANOVA pour le taux de cristallinité sont indiqués dans le tableau IV.4, qui montre que la prévisibilité du modèle est à 95%, c'est-à-dire dans l'intervalle de confiance. La prédite réponse correspond bien à celles obtenues expérimentalement.

Il ressort clairement du tableau IV.4 que toutes les valeurs prédites des réponses sont entre 95% PI min et 95 % PI max [181].

Tableau IV.4 : prédiction de la réponse pour X_c

Factor	Name	Level	Low Level	High Level	Std. Dev	Coding		
A	Cooling speed	2.00	2.00	40.00	0.00	Actual		
B	Reinforcing ratio	10.00	0.00	30.00	0.00	Actual		
Response	Pridiction	Std. Dev	SE Mean	95% CI low	95% CI high	SE Pred	95% PI low	95% PI high
Crystallinity ratio	59.23	1.08	0.46	58.30	60.16	1.18	56.85	61.61

Tableau IV.5 : Résultats de l'analyse de variance (ANOVA), pour le taux de cristallinité(X_c)

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F
Model	2985.23	9	331.69	281.89	< 0.0001
A-vitesse de refroidissement (V_R)	336.86	1	336.86	286.28	< 0.0001
B-taux de renforcement (%)	31.41	1	31.41	26.69	< 0.0001
AB	5.635E-004	1	5.635E-004	4.789E-004	0.9827
A ²	1.78	1	1.78	1.51	0.2263
B ²	10.92	1	10.92	9.28	0.0041
A ² B	10.22	1	10.22	8.69	0.0054
AB ²	5.58	1	5.58	4.74	0.0356
A ³	10.79	1	10.79	9.17	0.0043
B ³	12.55	1	12.55	10.67	0.0023
Residual	45.89	39	1.18		
Cor Total	3031.12	48			

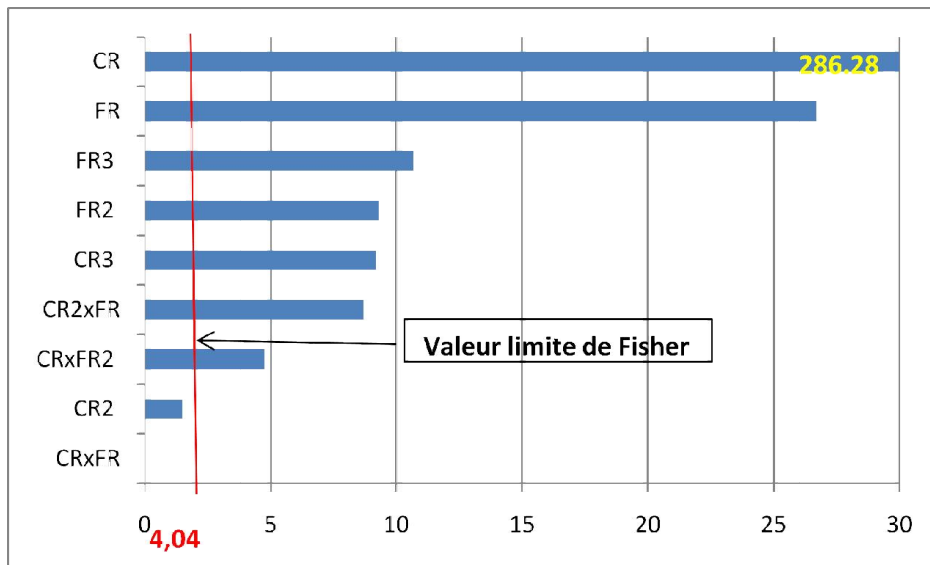


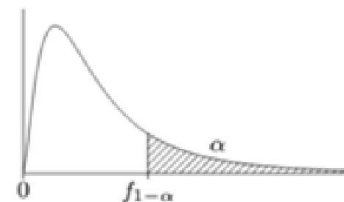
Figure IV.30 : Diagramme de Pareto des effets normalisés (réponse = Y, $\alpha = 0,05$)

On comparant les résultats de l'ANOVA du tableau IV.5 et le diagramme de Pareto de la figure IV.30, et en revenant au tableau de Fisher, on trouve la valeur limite minimale $F=4,04$.

Nous pouvons conclure que les termes : Cr, Fr, Fr^2 , Cr^2 , Fr^2*Cr , Cr^2*Fr , Fr^3 et Cr^3 ont un effet significatif sur le modèle ; alors que les termes : Cr^2 et $Cr*Fr$ n'ont pas d'effet sur le modèle d'où on peut les exclure dans le modèle réduit.

Loi de Fisher-Snedecor ($\alpha = 0,05$)

$\nu_2 \backslash \nu_1$	1	2	3	4	5	6	8	10	15	20	30	∞
1	161	200	216	225	230	234	239	242	246	248	250	254
2	18,5	19,0	19,2	19,2	19,3	19,3	19,4	19,4	19,4	19,4	19,5	19,5
3	10,1	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,85	8,79	8,70	8,66	8,62	8,53
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,04	5,96	5,86	5,80	5,75	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,82	4,74	4,62	4,56	4,50	4,36
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,15	4,06	3,94	3,87	3,81	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,73	3,64	3,51	3,44	3,38	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,44	3,35	3,22	3,15	3,08	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,23	3,14	3,01	2,94	2,86	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,07	2,98	2,85	2,77	2,70	2,54
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	2,95	2,85	2,72	2,65	2,57	2,40
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,85	2,75	2,62	2,54	2,47	2,30
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,77	2,67	2,53	2,46	2,38	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,70	2,60	2,46	2,39	2,31	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,64	2,54	2,40	2,33	2,25	2,07
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,59	2,49	2,35	2,28	2,19	2,01
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,55	2,45	2,31	2,23	2,15	1,96
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,51	2,41	2,27	2,19	2,11	1,92
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,48	2,38	2,23	2,16	2,07	1,88
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,45	2,35	2,20	2,12	2,04	1,84
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,40	2,30	2,15	2,07	1,98	1,78
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,36	2,25	2,11	2,03	1,94	1,73
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,32	2,22	2,07	1,99	1,90	1,69
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,29	2,19	2,04	1,96	1,87	1,65
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,27	2,16	2,01	1,93	1,84	1,62
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,18	2,08	1,92	1,84	1,74	1,51
50	4,03	3,18	2,79	2,56	2,40	2,29	2,13	2,03	1,87	1,78	1,69	1,44



Si F est une variable aléatoire suivant la loi de Fisher-Snedecor à (ν_1, ν_2) degrés de liberté, la table donne la valeur $f_{1-\alpha}$ telle que : $P \{F \geq f_{1-\alpha}\} = \alpha = 0,05$. Ainsi $f_{1-\alpha}$ est le quantile d'ordre $1 - \alpha = 0,95$ de la loi de Fisher-Snedecor à (ν_1, ν_2) degrés de liberté.

Effets principaux de X_c

Lorsque la courbe est une ligne horizontale (parallèle à l'axe des X), cela signifie qu'il n'y a aucun effet principal. Chaque niveau du facteur affecte la réponse de la même manière et la moyenne de réponses est la même pour tous les niveaux de facteurs.

Lorsque la courbe n'est pas une ligne horizontale, alors elle indique l'existence d'un effet principal ; dans ce cas les différents niveaux du facteur affectent différemment la réponse ; plus la pente de la ligne est raide, plus la valeur de l'effet principal est élevée. Les graphiques des effets principaux de ces deux facteurs sont représentés sur la figure IV.31 ci-dessous. Les paramètres des essais (C_R, F_R) semblent avoir une incidence sur le taux de cristallinité, car la ligne n'est pas horizontale [181].

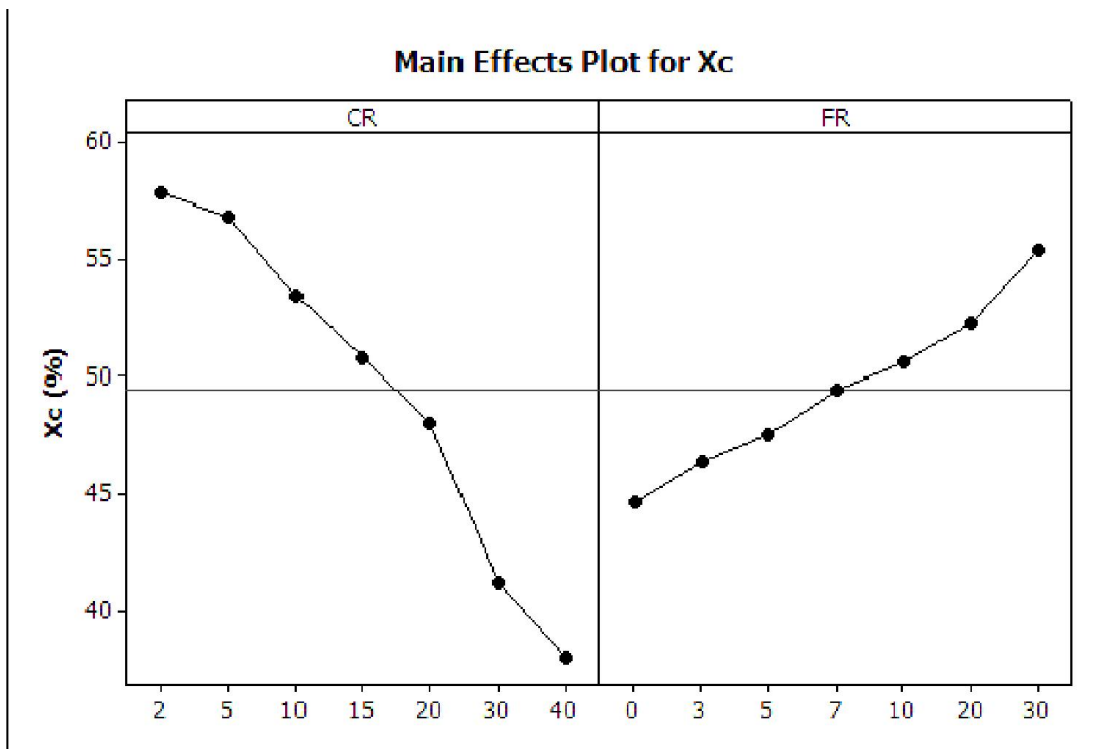


Figure IV.31 : Graphique des effets principaux pour X_c .

IV.11. Conclusions

L'étude thermique, microscopique et cristallographique des composites iPP / μ -talc a montré que le talc est en fait un agent de nucléation de la matrice iPP, indépendamment des effets potentiels induits par cisaillement dues à la transformation. Cet effet de nucléation est plus prononcé avec le μ -talc que pour le talc standard ayant une surface spécifique d'environ 3 fois inférieure à celle du μ -talc. La combinaison de cet effet de nucléation avec l'orientation entraînée par injection des plaquettes génère une forte texturation des échantillons.

Une conception d'expériences a été adoptée pour optimiser le taux de cristallinité, les deux variables étant le rapport de remplissage et la vitesse de refroidissement. L'objectif de cette analyse était d'identifier la pertinence statistique des facteurs sous enquête et de leurs interactions et les conséquences sur la réponse. L'analyse de la variance ANOVA a été utilisée pour déterminer la loi mathématique. Les surfaces de réponse 3D (RS) ont été construites en utilisant le logiciel de statistiques Design-Expert-8.

L'utilisation de l'analyse ANOVA d'un ensemble de données expérimentales de cristallinité (X_C) pour différentes valeurs de la vitesse de refroidissement (C_R) et différentes valeurs de la teneur en charge (F_R) a permis de dessiner une surface numérique en 3D : $X_C = f(C_R, F_R)$ pour prédire la cristallinité des matériaux composites pour un taux de remplissage et une vitesse de refroidissement contenus avec un niveau supérieur à 95% de confiance.

Cette surface 3D montre clairement la plus grande sensibilité de X_C à C_R par rapport à F_R . Il a été aussi clairement montré que la saturation de X_C est atteinte à une vitesse de refroidissement faible ($C_R \leq 5 \text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$) et un taux de chargement élevé en μ -talc ($F_R \geq 20\%$).

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail de thèse s'est développé autour de la caractérisation microstructurale ainsi que macroscopique de l'un des polymères semi-cristallins le plus utilisé : le polypropylène isotactique. L'analyse thermique soit par DSC ou ATG a été au cœur de ce travail.

Une recherche bibliographique a permis de faire un bilan sur les polymères thermoplastiques et leurs composites en particulier le polypropylène renforcés par des charges minérales. Nous avons également fait le bilan des lois de comportement les plus aptes à reproduire le comportement global des polymères solides.

Notre travail s'inscrit dans le cadre de recherches au sein du laboratoire qui visent à élaborer des surfaces polymères présentant une hétérogénéité chimique et / ou physique contrôlée avec la perspective de répondre à des applications dans lesquelles des propriétés superficielles sont requises. Pour atteindre cet objectif, nous avons orienté nos investigations dans deux directions:

La première tâche a été de faire une étude microstructurale par différentes techniques à savoir la DSC, l'ATG, la DRX et le MEB, ainsi que d'étudier le comportement mécanique des matériaux de l'étude par vidéo-tractionTM et TMA.

De façon générale, l'ensemble des études des comportements mécaniques réalisées de nos matériaux déformés en traction uniaxiale, au-dessus de leur température de transition vitreuse, permet la confirmation et l'observation des micromécanismes de déformation des polymères semi-cristallins non chargés et chargés connus et décrits dans la littérature. Les différents stades mécaniques déterminés à partir des courbes de comportement vrai ont été observés.

L'influence de la vitesse de déformation a été montrée et justifiée par les micromécanismes actifs selon la formulation de nos matériaux.

Il ressort des études mécaniques et microstructurales comparées de ces matériaux en traction uniaxiale, que le matériau pur, l'iPP se déforme par allongement des sphérolites selon les mécanismes de Schultz dans le sens de la sollicitation principale. La fragmentation lamellaire qui en résulte s'accompagne du développement de l'endommagement volumique par cavitation et de la transformation à un état fibrillaire de la microstructure.

En présence de charges minérales, la cavitation est facilitée. Elle apparaît dès le domaine viscoélastique par la décohésion entre les charges minérales et la matrice iPP, puis se développe fortement au cours de la déformation plastique.

L'étude thermique, microscopique et cristallographique des composites iPP / μ -talc a montré que le talc est en fait un agent de nucléation de la matrice iPP, indépendamment des effets potentiels induits par cisaillement dues à la transformation. Cet effet de nucléation est plus prononcé avec le μ -talc que pour le talc standard ayant une surface spécifique d'environ 3 fois inférieure à celle du μ -talc. La combinaison de cet effet de nucléation avec l'orientation entraînée par injection des plaquettes génère une forte texturation des échantillons.

Le deuxième volé de notre travail a été consacré pour la modélisation du système : taux de cristallinité/vitesse de refroidissement et taux de renfort (X_C/C_R et F_R) pour tous les composites étudiés, en vue de l'obtention d'un outil d'aide à la conception des composites à matrice de polypropylène isotactique renforcée par des charges minérales, qui servira à la prédiction du taux de cristallinité de composites obtenus et par la suite l'amélioration des performances mécaniques de ces matériaux.

Une conception d'expériences a été adoptée pour optimiser le taux de cristallinité, les deux variables d'entrée étant le rapport de remplissage et la vitesse de refroidissement. L'objectif de cette analyse était d'identifier la pertinence statistique des facteurs sous enquête et de leurs interactions et les conséquences sur la réponse. L'analyse de la variance ANOVA a été utilisée pour déterminer la loi mathématique.

Les surfaces de réponse 3D (RS) ont été construites en utilisant le logiciel de statistiques Design-Expert-8.

L'utilisation de l'analyse ANOVA d'un ensemble de données expérimentales de la cristallinité (X_C) pour différentes valeurs de la vitesse de refroidissement (C_R) et différentes valeurs de la teneur en charge (F_R) a permis de dessiner une surface numérique en 3D :

$X_C = f(C_R, F_R)$ pour prédire la cristallinité contenue, des matériaux composites pour un taux de remplissage et une vitesse de refroidissement, avec un niveau supérieur à 95% de confiance.

Références

Références

- [1] C. Oudet – Polymères structure et propriétés, Editor MASSON, Paris, **1994**.
- [2] E. Serge, Introduction à la physique des polymères, Dunod Edition, **2002**.
- [3] P. Combette et I. Ernoult, Physique des polymères I: Structure, Fabrication, Emploi, Hermann Editeurs, **2005**.
- [4] R. d. P. Daubeny et C. W. Bunn, «The Crystal Structure of Polyethylene Terephthalate,» *Proc. R. Soc. Lond. A.*, vol. 226, pp. 531-542, **1954**.
- [5] C. W. Bunn, *Transactions of the Faraday Society*, vol. 35, pp. 482-491, **1939**.
- [6] P. D. Santis et A. J. Kovacs, *Biopolymers*, vol. 6, pp. 299-306, **1968**.
- [7] W. Hoogsteen, A. Postema et A. Pennings, *Macromolecules*, vol. 23, pp. 634-642, **1990**.
- [8] C. G'Sell et J. M. Haudin, Introduction à la mécanique des polymères, INPL, **1995**.
- [9] I. M. Ward, Structure and properties of oriented polymer, Chapman & Hall, **1997**.
- [10] P. J. Hine et I. M. Ward, *Journal of Materials Science*, vol. 31, pp. 371-379, **1996**.
- [11] H. M. d. Oca et I. M. Ward, *Journal of Polymer Science part B: Polymer Physics*, vol. 45, pp. 892-902, **2007**.
- [12] G. C. Rutledge, *Macromolecules*, vol. 30, pp. 2785-2791, **1997**.
- [13] C. Choy et W. Leung, *Polymer*, vol. 23, pp. 1759-1780, **1985**.
- [14] K. Tashiro, M. Kobayashi et H. Tadokoro, *Polymer*, vol. 24, pp. 899-916, **1992**.
- [15] M. Matsuo et C. Sawatari, *Polymer Journal*, vol. 22, pp. 518-538, **1990**.
- [16] H.H. Kausch, N. Heymans, C. J. Plummer et P. Decroly, Matériaux polymères: propriétés mécaniques et physiques: Principes de mise en oeuvre, Presse polytechnique et universitaires Romandes, **2001**.
- [17] I. Sakurada, Y. Nukushina et T. Ito, *Journal of Polymer Science*, vol. 57, pp. 651-660, **1962**.
- [18] F. Bédoui, J. Diani, G. Régnier et W. Seiler, *Acta Materialia*, vol. 54, pp. 1513-1523, **2006**.

- [19] W. W. Graessley et S. F. Edwards, *Polymer*, vol. 22, pp. 1329-1334, **1981**.
- [20] F. Bédoui et M. Guigon, *Polymer*, vol. 51, pp. 5229-5235, **2010**.
- [21] J. D. Hoffman et R. L. Miller, *Polymer*, vol. 38, pp. 3151-3212, **1997**.
- [22] C. M. G. Kortaberria, A. Jimeno., P. Arruti et I. Mondragon, *Journal of Microscopy*, vol. 224, pp. 277-289, **2006**.
- [23] M. J. Avrami, *Chem.Phys*, vol. 7, p. 1130, **1939**.
- [24] M. J. Avrami, *Chem. Phys*, vol. 8, p. 212, **1940**.
- [25] M. J. Avrami, *Chem. Phys*, vol. 9, p. 177, **1941**.
- [26] Z. AMALOU, *Contribution à l'étude de la structure semi-cristalline des polymères à chaînes semi-rigides*, Thèse, Bruxelles, **2006**.
- [27] Wunderlich, *Prog Polym Sci*, vol. 28, p. 383, **2003**.
- [28] M. Arnoult, E. Dargent et F. J. Mano, *Polymer*, vol. 48, pp. 1012-1019, **2007**.
- [29] J. Menczel, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*.
- [30] P.-D. Hong, W.-T. Chuang, W.-J. Yeh et T.-L. Lin, *Polymer*, vol. 43, pp. 6879-6886, **2002**.
- [31] Y. Yang, S. Funarin et F. Mano, *Macromol. Chem. Phys*, vol. 207, pp. 1262-1271, **2006**.
- [32] J. Menczel et M. Jaffe, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 89, pp. 357-362, **2007**.
- [33] J. Menczel et B. Wunderlich, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, vol. 18, pp. 1433-1438, **1980**.
- [34] J. Menczel et B. Wunderlich, *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, vol. 19, pp. 261-264, **1981**.
- [35] J. Menczel et B. Wunderlich, *Polymer*, vol. 22, pp. 778-782, **1981**.
- [36] Wunderlich, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, vol. 20, pp. 719-728, **1982**.

- [37] H. Xu et P. Cebe, *Macromolecules*, vol. 37, p. 2797, **2004**.
- [38] M. Alsleben et C. Schick, *Thermochim Acta*, vol. 238, p. 203, **1994**.
- [39] R. Androsch et B. Wunderlich, *Polymer*, vol. 46, pp. 12556-12566, **2005**.
- [40] H. Chen, H. Xu et P. Cebe, *Polymer*, vol. 48, pp. 6404-6414, **2007**.
- [41] I. Kolesov et R. Androsch, *Polymer*, vol. 53, pp. 4770-4777, **2012**.
- [42] L.R.G. Treloar, "*The physics of rubber elasticity*" Clarendon, 3rd Edition, Oxford, **1975**.
- [43] S. Castagnet, « *Comportement mécanique du PVDF : compétition entre cavitation et écoulement visqueux* », Thèse de doctorat de l'université de Poitiers, **1998**.
- [44] A. Peterlin, «*Plastic deformation of polyethylene by rolling and drawing* », *Kolloid Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, 233, 857-862 **1969**.
- [45] F.J. Balta Calleja et A. Peterlin, « *Plastic deformation of polypropylene : VI : Mechanisms and properties* », *Journal of Macromolecular Science-Physics*, B4-3, 519-540, **1970**.
- [46] J.M. Haudin, C. G'Sell, "*Mécanismes microscopiques de déformation des polymères semicristallins*", Introduction à la mécanique des polymères, Edité par G'sell C. et Haudin J.M., Institut National polytechnique de Lorraine, (Nancy, France), 251-273, **1995**.
- [47] G. Coulon, G. Castelein, C. G'sell, "*Scanning force microscopic investigation of plasticity and damage mechanisms in PP sphérolites under simple shear*" *Polymer* 40, 95-110, **1998**.
- [48] J. Petermann et J.M. Schultz, « *Lamellar separation during the deformation of HDPE* », *Journal of Materials Science*, 13, 50-54, **1978**.
- [49] A. Keller et D.P. Pope, « *Identification of structural processes in deformation of oriented polyethylene* », *Journal of Materials Science*, 6, 453-478, **1971**.
- [50] K. Friedrich., "*Crazes and shear bands in semi-crystalline thermoplastics*", *Advances in Polymer Science*, *Crazing in polymers*, 52/53, Edited by Kausch, H.H., Springer-Verlag, (Berlin-Heidelberg, Germany), 225-274, **1983**.
- [51] S. Castagnet, J.L. Ganougnolle, P. Dang, « *Correlation between macroscopical viscoelastic behavior and micromechanisms in strained a polyvinylidene fluoride (PVDF)* », *Materials Science and Engineering*, A276, 152-159, **2000**.

- [52] M.G.A. Tjissen, E. Van der Giessen, L.J. Sluysa, “*Simulation of mode I crack growth in polymers by crazing*”, International Journal of Solids and Structures, 37, 7307-7327, **2000**.
- [53] A. Peterlin, “*Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene*”, Journal of Materials Science, 6, 490-508, **1971**.
- [54] L. Lin et A.S. Argon, « *Structure and plastic deformation of polyethylene* », Journal of Materials Science, 29, 294-323, **1988**.
- [55] K.H. Nitta, M. Takayanagi, “*Role of tie molecules in the yielding deformation of isotactic polypropylene*”, Journal of Polymer Science, Part B : Polymer Physics, 37, 357-368, **1999**.
- [56] K.M Nitta, M. Takayanagi, “*Tensile yield of isotactic polypropylene in terms of a lamellar cluster model*”, Journal of Polymer Science, Part B : Polymer Physics, 38, 1037-1044, **2000**.
- [57] Fond C. et G'Sell C., « *Localisations des déformations et mécanismes d'endommagements dans les polymères multiphasés* », Mécanique et Industries, 3, 431-438, **2002**.
- [58] J.M. Schultz, “*Polymer materials science*”, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, **1974**.
- [59] M. Aboulfaraj, B. Ulrich, A. Dahoun., C. G'Sell, “*In situ observation of the plastic deformation of PP sphérolites under uniaxial tension and simple shear in the scanning electron microscope*”, Polymer, 36(4), 731-742, **1995**.
- [60] J.L. Halary, F. Lauprêtre et L. Monnerie, « *Mécanique des Matériaux Polymères* » Edition Belin, Collection Echelles, Paris, **2008**.
- [61] F. Bueche, « *Physical Properties of Polymers* » John Wiley & Sons, New York, **1962**.
- [62] J.L. Halary et F. Lauprêtre, “*De la macromolécule au Matériau Polymère: Synthèse et Propriétés des chaînes* » Edition Belin, Collection Echelles, Paris, **2006**.
- [63] G. Natta et P. Corradini, « *Structure and properties of isotactic polypropylene* », Il Nuovo Cimento, 15 (1), 40-51, **1960**.
- [64] H.D.Jr. Keith, F.J. Padden, N.M. Walter et H.W Wickoff, “*Evidence for a Second Crystal Form of Polypropylene*”, Journal of Applied Physics, 30 (10), 1485-1488, **1959**.
- [65] A. Turner-Jones et A.J. Cobbold, « *The β crystalline form of isotactic propylene*”, Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Letters, 6 (8), 539-546, **1968**.

- [66] S.V. Meille, D.R. Ferro, S. Bruckner, A.J. Lovinger et F. Padden, « *Structure of β isotactic polypropylene : a long-standing structural puzzle* », *Macromolecules*, 27 (9), 2615-2622, **1994**.
- [67] B. Lotz, S. Kopp et D. Dorset, “*Sur une structure cristalline originale de polymères en conformation hélicoïdale 31 ou 32 = An original crystal structure of polymers with ternary helices*”, *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série II, Mécanique, physique, chimie, astronomie*, 319 (2), 187-192, **1994**.
- [68] B. Lotz, J.C. Wittmann et A.J. Lovinger, “*Structure and morphology of poly(propylenes) : a molecular analysis*”, *Polymer*, 37 (22), 4979-4992, **1996**.
- [69] E.J. Addink et J. Beintema, “*Polymorphism of crystalline polypropylene*”, *Polymer*, 2, 185-193, **1961**.
- [70] K. Mezghani et P.J. Phillips, “*The γ phase of high molecular weight isotactic polypropylene. II: The morphology of the γ form crystallized at 200 MPa*”, *Polymer*, 38 (23), 5725-5733, **1997**.
- [71] R.J. Samuels, « *Structured polymer properties: the identification, interpretation and application of crystalline polymer structure* », John Wiley and Sons, New York, **1974**.
- [72] P. Duffo, “*Etude théorique et expérimentale du procédé de fabrication de films minces de polypropylène par extrusion bi-étirage*” Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, Science des Matériaux, Valbonne, **1990**.
- [73] G. Natta, M. Peraldo, P. Corradini, “*Smectic mesomorphic form of isotactic polypropylene*” *Rend Accad Naz Lincei* 26:14e7, **1959**.
- [74] R.L. Miller, “*On the existence of near-range order in isotactic polypropylenes*” *Polymer*; 1:135e43, **1960**.
- [75] R.H. Olley et D.C. Bassett, *Polymer* 30, 399-409, **1989**.
- [76] D.R. Norton et A. Keller, “*The spherulitic and lamellar morphology of melt-crystallized isotactic polypropylene*”, *Polymer*, 26 (5), 704-716, **1985**.
- [77] M. Ponçot, “*Caracterización térmica y mecánica del EVOH puro procesado por extrusión*”, Centre Català del Plàstic, Universitat Politècnica de Catalunya (Espagne), **2006**.
- [78] F.J. Padden, H.D. Keith, 1973 “*Spherulitic crystallization in polypropylene*” *Journal of Applied Physics*, 44, 1217-1230, **1973**.

- [79] B. Lotz et J.C. Wittmann, “*The molecular origin of lamellar branching in the α (monoclinic) form of isotactic polypropylene*”, Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 24 (7), 1541-1556, **1986**.
- [80] A. Dahoun, “*Comportement plastique et textures de déformation des polymères semicristallins en traction uniaxiale et en cisaillement simple*”, Thèse de doctorat de l’Ecole des Mines de Nancy - INPL, Spécialité «Sciences et Génie des Matériaux», **1992**.
- [81] J. Karger-Kocsis et J. Varga, “*Effects of α - β transformation on the static and dynamic tensile behavior of isotactic polypropylene*”, Journal of Applied Polymer Science, 62 (2), 291-300, **1996**.
- [82] T. Labour, C. Gauthier, R. Séguéla, G. Vigier, Y. Bomal et G. Orange, “*Influence of the β crystalline phase on the mechanical properties of CaCO_3 -filled polypropylene: I. Structural and mechanical characterization*”, Polymer, 42, 7127-7135, **2001**.
- [83] J.X. Li et W.L. Cheung, “*On the deformation mechanisms of β -PP: I: Effect of necking on β -PP crystals*”, Polymer, 39 (26), 6935-6940, **1998**.
- [84] R. Séguéla, “*On the strain-induced crystalline phase changes in semi-crystalline polymers: mechanisms and incidence on the mechanical properties*” Polymer Reviews, 45, 263 – 287, **2005**.
- [85] P.T.S Dijkstra, D.J Van Dijk., J. Huetink, “*Morphological study of strained polypropylene*”, Polymer processing Society PPS 18, Portugal, juin **2002**.
- [86] H.H. Kausch, Polymer fracture, Springer-Verlag, Berlin, Germany, **1978**.
- [87] F. Zok, Shinozaki D.M., Journal of Materials Science 22 3995-4001, **1987**.
- [88] C. G’Sell et A. Dahoun, “*Evolution of microstructure in semi-crystalline polymers under large plastic deformation*”, Materials Science and Engineering, A175, 183-199, **1994**.
- [89] M. Jaziri « *Etude du greffage à l’état fondu de l’anhydride maléique sur l’ABS Influence du composé obtenu sur l’élaboration et les propriétés des mélanges PC/ABS* » Thèse Université Jean Monnet - Saint Etienne, p. 5-6, **1992**.
- [90] J.C. Foster et P.C. Wernett, “*Filler Basics for Vinyl Plastisols*”, Specialty Minerals Inc, Vinyl Formulators Division, **2005**.
- [91] Y.W. Leong, M.B. Abu Bakar, Z.A. Mohd. Ishak., A. Ariffin et B. Pukanszky, “*Comparison of the mechanical properties and interfacial interactions between talc, kaolin, and calcium*

carbonate filled polypropylene composites”, Journal of Applied Polymer Science, 91 (5), 3315-3326, **2004a**.

[92] Y.W Leong., Z.A Mohd. Ishak et A. Ariffin, “Mechanical and thermal properties of talc and calcium carbonate filled polypropylene hybrid composites”, Journal of Applied Polymer Science, 91 (5), 3327-3336, **2004b**.

[93] C.A Wah, L.Y Choong et G.S Neon, “Effects of titanate coupling agent on rheological behavior, dispersion characteristics and mechanical properties of talc filled polypropylene”, European Polymer Journal, 36 (4), 789-801, **2000**.

[94] W. Gottfried, Ehrenstein- Fabienne Montagne –Matériaux polymères (structure, propriétés et applications), pp 59, 61, 66 , 83, - HERMES Science Publications, paris, **2000**.

[95] M. Carrega, les polymères, de la molécule à l’objet, pp 104-120, edp science, Grenoble, **1999**.

[96] C.A. Naudin. et C. Clozza, plastique généralité A9I A3220 Charges, Techniques de l’ingénieur 8-**1987**.

[97] Déterre Rémi et Froyer Gérard, introduction aux matériaux polymères, p22, Technique & Documentation, PARIS, **1997**.

[98] M. Naiki, Y. Fukui T. Matsumura, T. Nomura T. et M. Matsuda, “*The effect of talc on the crystallization of isotactic polypropylene*”, Journal of Applied Polymer Science, 79 (9), 1693-1703, **2001**.

[99] Y. Obata, T. Sumitomo et T. Ijitsu, “*The effect of talc on the crystal orientation in polypropylene/ethylene-propylene rubber/talc polymer blends in injection molding*”, Polymer Engineering & Science, 41 (3), 408-416, **2001**.

[100] W.J Choi, et S.C Kim, “*Effects of talc orientation and non-isothermal crystallization rate on crystal orientation of polypropylene in injection-molded polypropylene/ethylene-propylene rubber/talc blends*”, Polymer, 45 (7), 2393-2401, **2004**.

[101] B. Wunderlich, “*Macromolecular Physics, Volume 1: Crystal structure, morphology, defects*”, Academic Press, New York, **1973**.

[102] B. Wunderlich, “*Macromolecular Physics, Volume 3: Crystal melting*”, Academic Press, New York, **1980**.

- [103] J. Runt et I.R. Harrison, “*Thermal analysis of polymers*”, Methods of experimental Physics, 16 (B), Polymer Crystal Structure and Morphology, Fava R.A., Academic Press (New York), **1980**.
- [104] S. Devisme, “*Contribution à l’étude de l’extrusion couchage du polypropylène sur l’aluminium*”, Thèse de doctorat de l’Ecole des Mines de Paris, Spécialité «Sciences et Génie des Matériaux», **2006**.
- [105] P.H. Hermans et A. Weidinger, “*Quantitative X-ray investigations on the crystallinity of cellulose fibers. A background analysis*”, Journal of Applied Physics, 19 (5), 491-506, **1948**.
- [106] P.H. Hermans, A. Weidinger, “On the determination of the crystalline fraction of isotactic polypropylene from X-ray diffraction” Makromolekulare, Chemie, 50, 98, **1961**.
- [107] A. Galeski, A.S. Argon et R.E. Cohen, “*Deconvolution of X-ray diffraction data to elucidate plastic deformation mechanisms in the uniaxial extension of bulk nylon 6*”, Macromolecules, 24, 3945-3952, **1991**.
- [108] E. Alexander, “*X-ray diffraction methods in polymer science*”, Wiley (New York), **1969**.
- [109] M. Kakudo et N. Kasai, “*X-ray diffraction by polymers*”, Kodansha Scientific Books (Tokyo, Japan) et Elsevier Publishing Company (Amsterdam, The Netherlands; New York, USA), **1972**.
- [110] M. Smole et P. Zipper, “*The influence of different treatment media on the structure of PET fibers*”, Materials Research Innovations, 6 (2), 55-64, **2002**.
- [111] A. Dahoun, “*Etude des mécanismes de déformation et d’endommagement plastique des polymères solides*”, Habilitation à Diriger des Recherches, INPL (Nancy), Spécialité « Sciences et Génie des Matériaux », **2004**.
- [112] F. Cser, “*About the Lorentz correction used in the interpretation of small angle X-ray scattering data of semi-crystalline polymers*”, Journal of Applied Polymer Science, 80, 2300-2308, **2001**.
- [113] A. Deschamps, “*Précipitation durcissante dans les matériaux de structure*”, Habilitation à diriger des recherches de l’Institut National Polytechnique de Grenoble, **2009**.
- [114] C. G’Sell, J.M. Hiver, A. Dahoun, et A. Souahi, “*Video-controlled tensile testing of polymers and metals beyond the necking point*”, Journal of Materials Science, 27, 5031-5039, **1992**.

- [115] C. G'Sell et J.M. Hiver, “*Dispositif de caractérisation optique du comportement mécanique local d'une structure pouvant présenter des déformations finies non homogènes*”, Brevet français déposé à l'INPI (France) le 23 avril 2001 sous le numéro 010542100, **2001**.
- [116] C. G'Sell, J.M. Hiver et A. Dahoun, “*Experimental characterization of deformation damage in solid polymers under tension and its interrelation with necking*”, International Journal of Solids and Structures, 39, 3857-3872, **2002**.
- [117] C.B. Bucknall et D. Clayton, “*Rubber-toughening of plastics, part 1: Creep mechanisms in HIPS*”, Journal of Materials Science, 7, 202-210, **1972**.
- [118] S.I. Naqui et I.M. Robinson, “*Review tensile dilatometric studies of deformation in polymeric materials and their composites*”, Journal of Materials Science, 28, 1421-1429, **1993**.
- [119] D. Frihi, thèse : Etude du comportement mécanique et rhéologique des polymères, Annaba, **2010**.
- [120] R. Bourgeois, H. Chauvel et J. Kessler, *MémoTech Génie des matériaux*, p. 79, 76, éd. Casteilla, Paris, ISBN 2-7135-2246-3, **2001**.
- [121] G. Lachenal, Bull. Scient. sur la TMA, p. 1, Laboratoire d'Études des Matériaux Plastiques et des Biomatériaux II, UCBL, Villeurbanne, **1984**.
- [122] R. Deterre et G. Froyer, *Introduction aux matériaux polymères*, p. 106-107, Tec & Doc Lavoisier, Paris, ISBN 2-7430-0171-2, **1997**.
- [123] J. Goupy, Introduction aux plans d'expériences, seconde édition, Dunod, **2001**.
- [124] J. Goupy, Modélisation par les plans d'expériences, Techniques de l'ingénieur, R275.
- [125] J. Goupy et L. CRIGHTON, introduction aux plans d'expériences, DUNOD, **2006**.
- [126] M. Pillet, Les plans d'expériences par la méthode Taguchi, Les Editions d'organisation, Paris **1997**.
- [127] S. Vivier, Méthode des plans d'expériences (internet).
- [128] B. Clément, Planification et analyse d'expériences avec STATISTICA, Génistat Conseils Inc. Montréal, Canada, **2004**.
- [129] P. Triboulet, notions de bases sur les plans d'expériences, **2008**.

- [130] A. Lamure, méthodologie des plans d'expériences, INP.ESIACET.A7.
- [131] P. Souvay, Les plans d'expériences , Méthode Taguchi, AFNOR, **1994**.
- [132] G. & M.C sado, Les plans d'expériences, AFNOR, **2000**.
- [133] J. Demonsant, Comprendre et mener des plans d'expériences, AFNOR, **1996**.
- [134] J. Alexis, Pratique industrielle de la méthode Taguchi - Les plans d'expériences, AFNOR, **1995**.
- [135] P. Schimmerling P, J.C. sisson, A. Zaidi, Pratique des plans d'expériences, Lavoisier, Paris, **1998**.
- [136] G. Taguchi et S. Konishi, Orthogonal arrays and linear graphs, American supplier institute, inc, Dearborn, **1987**.
- [137] E. Ferrage, F. Martin, A. Boudet, S. Petit., G. Fourty, F. Jouffret, P. Micoud , P. de Parseval, S. Salvi, C. Bourgerette, J. Ferret , Y. Saint-Gerard, S. Buratto, J.P. Fortune, Talc as nucleating agent of polypropylene: morphology induced by lamellar particles addition and interface mineral-matrix modelization. *Journal of Materials Science* **37**, 1561–1573 (**2002**). DOI: 10.1023/A:1014929121367.
- [138] B. Wunderlich, *Macromolecular Physics, Vol.1: Crystal Structure, Morphology and Defects*; Academic Press, New York (**1973**).
- [139] B. Chabert, J. Chauchard, J. Cinquin, Etude par DSC de la cristallization non-isotherme de matrices PA66 en présence de fibres de verre. *Macromolecular Chemistry, Macromolecular Symposia* **9**, 99–111 (**1987**). DOI: 10.1002/masy.19870090112.
- [140] L. Valentini, J. Biagiotti, J.M. Kenny, Santucci, Morphological characterization of single-walled carbon nanotubes-PP composites. *Composites Science and Technology* **63**, 1149–1153 (**2003**). DOI: 10.1016/S0266-3538(03)00036-8.
- [141] T.D. Fornes, D.R. Paul, Crystallization behavior of nylon6 nanocomposites. *Polymer* **44**, 3945–396 (**2003**). DOI: 10.1016/S0032-3861(03)00344-6.
- [142] D.M. Lincoln, R.M. Vaia, R. Krishnamoorti, Isothermal crystallization of nylon6/montmorillonite nanocomposites. *Macromolecules* **37**, 4554–4561 (**2004**). DOI: 10.1021/ma049768k.

- [143] Z. Yang, S. Huang, T. Liu, Crystallization behavior of polyamide11/multi-wall carbon nanotube composites. *Journal of Applied Polymer Science* **122**, 551–560 (2011). DOI: 10.1002/app.34118.
- [144] Y. Zare, H. Garmabi, Non-isothermal crystallization and melting behavior of PP/nanoclay/CaCO₃ nanocomposite. *Journal of Applied Polymer Science* **124**, 1225–1233 (2012). DOI: 10.1002/app.35134.
- [145] G.S. Deshmukh, D.R. Peshwe, S.U. Pathak, J.D. Ekhe, Non-isothermal crystallization kinetics and melting behavior of poly(butylene-terephthalate) and calcium carbonate nanocomposites. *Thermochimica Acta* **606**, 66–76 (2015). DOI: 10.1016/j.tca.2015.03.008.
- [146] J. Menczel, J. Varga, Influence of nucleating agents on crystallization of polypropylene. Talc as a nucleating agent. *Journal of Thermal Analysis* **28**, 161–174 (1983). DOI: 10.1007/BF02105288.
- [147] F. Rybnikar, Orientation in composite of polypropylene and talc. *Journal of Applied Polymer Science* **38**, 1479–1490 (1989). DOI: 10.1002/app.1989.070380806.
- [148] E.S. de Medeiros, R.S. Tocchetto, L.H.de Carvalho, I.M.G. Santos, A.G. Souza, Nucleating effect and dynamic crystallization of a poly(propylene)/talc system. *Journal of Thermal Analysis* **66**, 523–531 (2001). DOI: 10.1023/A:1013121102536.
- [149] N. Kocic, K. Kretschmer, M. Bastian, P. Heidemeyer, The influence of talc as a nucleation agent on the non-isothermal crystallization and morphology of isotactic polypropylene: The application of the Lauritzen-Hoffmann, Avrami, and Ozawa theories. *Journal of Applied Polymer Science* **126**, 1207–1217 (2012). DOI: 10.1002/app.36880.
- [150] W.J. Choi, S.C. Kim, Effects of talc orientation and non-isothermal crystallization rate on crystal orientation of polypropylene in injection-moulded polypropylene / ethylene-propylene rubber/talc blends. *Polymer* **45**, 2393–2401 (2004). DOI: 10.1016/j.polymer.2004.01.058.
- [151] M. Fujiyama, T. Wakino, Crystal orientation in injection molding of talc-filled polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science* **42**, 9–20 (1991). DOI: 10.1002/app.1991.070420103.
- [152] M. Fujiyama, Crystal orientation in injection moldings of talc-filled polyolefins. *International Polymer Processing* **13**, 284–290 (1998).
- [153] M.C. Branciforti, X.A. Oliveira, J.A. de Sousa, Molecular orientation, crystallinity, and flexural modulus correlations in injection molded polypropylene/talc composites. *Polymer Advances and Technology* **21**, 322–330 (2010). DOI: 10.1002/pat.1431.

- [154] S.N. Maiti, K.K. Sharma, Studies on polypropylene composites filled with talc particles. 1. Mechanical properties. *Journal of Materials Science* **27**, 4605-4613 (1992). DOI: 10.1007/BF01165994.
- [155] Z. Liu, M. Gilbert, Structure and properties of talc-filled polypropylene: Effect of phosphate coating. *Journal of Applied Polymer Science* **59**, 1087-1098 (1996). DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19960214)59:7<1087::AID-APP5>3.3.CO;2-S.
- [156] M.A. Huneault, P.G. Godfroy, P.G. Lafleur, Performance of talc/ethylene-octene copolymer polypropylene blends. *Polymer Engineering and Science* **39**, 1130–1138 (1999). DOI: 10.1002/pen.11500.
- [157] X.P. Zhou, X.L. Xie, Z.Z. Yu, Y.W. Mai, Intercalated structure of polypropylene in situ polymerization-modified talc composites via melt compounding. *Polymer* **48**, 3555–3564 (2007). DOI: 10.1016/j.polymer.2007.04.033.
- [158] L.A. Castillo, S.E. Barbosa, N.J. Capiati, Surface-modified talc particles by acetoxo groups grafting: Effects on mechanical properties of polypropylene/talc composites. *Polymer Engineering and Science* **53**, 89-95 (2013). DOI: 10.1002/pen.23243.
- [159] B. Fiorentino, R. Fulchiron, J. Duchet-Rumeau, V. Bounor-Legare, J.C. Majeste, Controlled shear-induced molecular orientation and crystallization in polypropylene/talc microcomposites : Effects of the talc nature. *Polymer* **54**, 2764–2775 (2013). DOI: 10.1016/j.polymer.2013.03.057.
- [160] B. Fiorentino, R. Fulchiron, V. Bounor-Legare, J.C. Majeste, J. Crepin-Leblond, J. Duchet-Rumeau, Chemical modification routes of synthetic talc: Influence on its nucleating power and on its dispersion state. *Applied Clay Science* **110**, 107–118 (2015). DOI: 10.1016/j.clay.2015.02.026.
- [161] B. Rotzinger, Talc-filled PP: a new concept to maintain long term heat stability. *Polymer Degradation and Stability* **91**, 2884–2887 (2006). DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2006.09.008.
- [162] S. Duquesne, F. Samyn, S. Bourbigot, P. Amigouet, F. Jouffret, K. Shen, Influence of talc on the fire retardant properties of highly filled intumescent polypropylene composites. *Polymer Advances and Technology* **19**, 620–627 (2008). DOI: 10.1002/pat.1127.
- [163] D. Frihi, K. Masenelli-Varlot, G. Vigier, H. Satha, Mixed percolating network and mechanical properties of PP/talc composites. *Journal of Applied Polymer Science* **114**, 3097–3105 (2009). DOI: 10.1002/app.30890.

- [164] Polymer blends, Vol. 2: Performance (eds.: Paul D.R. & Bucknall C. B.) John Wiley & Sons, New York (2000).
- [165] A. van der Wal, J.J. Mulder, R.J. Gaymans, Fracture of polypropylene: 2. The effect of crystallinity. *Polymer* **39**, 5477–5481 (1998). DOI: 10.1016/S0032-3861(97)10279-8.
- [166] S. Piccarolo, Morphological changes in isotactic polypropylene as a function of cooling rate. *Journal of Macromolecular Science, Physics* **B31**, 501-511 (1992). DOI: 10.1080/00222349208215467.
- [167] M. van Drongelen, T.B. van Erp, G.W.M. Peters, Quantification of non-isothermal, multi-phase crystallization of isotactic polypropylene: The influence of cooling rate and pressure. *Polymer* **53**, 4758-4769. DOI: 10.1016/j.polymer.2012.08.003.
- [168] M. Gahleitner, K. Bernreitner, W. Neissl, Correlation between rheological and mechanical properties of mineral filled polypropylene compounds. *Journal of Applied Polymer Science* **53**, 283-289 (1994). DOI: 10.1002/app.1994.070530304.
- [169] M.H. da Costa, D.V. Ramos, G.M. de Oliveira, Degradation of polypropylene during multiple extrusions: thermal analysis, mechanical properties and analysis of variance. *Polymer Testing* **26**, 676–684 (2007). DOI: 10.1016/j.polymertesting.2007.04.003.
- [170] R. Gu, B.V. Kokta, Maximization of mechanical properties of bitch-polypropylene composites by statistical design. *Journal of Thermoplastic Composite Materials* **23**, 239–263 (2010). DOI: 10.1177/0892705708103402.
- [171] I. Hejazi, F. Sharif, H. Garmabi, Effect of material and processing parameters on mechanical properties of polypropylene/ethylene-propylene-diene-monomer/clay nanocomposites. *Materials Design* **32**, 3803–3809 (2011). DOI: 10.1016/j.matdes.2011.03.017.
- [172] R.S. Raja, K. Manisekar, V. Manikandan, Study on mechanical properties of fly ash impregnated glass fiber reinforced polymer composites using mixture design analysis. *Materials Design* **55**, 499–508 (2014). DOI: 10.1016/j.matdes.2013.10.026.
- [173] J.L. Thomason, The influence of fiber length and concentration on the properties of glass fiber reinforced polypropylene. 6. The properties of injection moulded long fiber PP at high fiber content. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing* **36**, 995–1003 (2005). DOI: 10.1016/j.compositesa.2004.11.004.
- [174] J.L. Thomason, Structure–property relationships in glass-reinforced polyamide. Part 1: The effects of fiber content. *Polymer Composites* **27**, 552–562 (2006). DOI: 10.1002/pc.20226.

- [175] V. Miri, S. Elkoun, F. Peurton, C. Vanmansart, J.M. Lefebvre, P. Krawczak, R. Seguela, Crystallization kinetics and crystal structure of nylon6-clay nanocomposites: Combined effects of thermomechanical history, clay content and cooling conditions. *Macromolecules* **41**, 9234–9244 (2008). DOI: 10.1021/ma801804y.
- [176] B. Yalcin, D. Valladares, M. Cakmak, Amplification effect of platelet type nanoparticles on the orientation behavior of injection molded nylon 6 composites. *Polymer* **44**, 6913–6925 (2003). DOI: 10.1016/j.polymer.2003.07.010.
- [177] J.L. Thomason, A.A. van Rooyen, Trans-crystallized interphase in thermoplastic composites. Part II. Influence of interfacial stress, cooling rate, fiber properties and polymer molecular weight. *Journal of Materials Science* **27**, 897–907 (1992). DOI: 10.1007/BF01197639.
- [178] C.N. Barbosa, R. Simoes, M. Franzen, J.C. Viana, Thermomechanical environment characterization in injection molding and its relation to the mechanical properties of talc-filled polypropylene. *Journal of Materials Science* **48**, 2597–2607 (2013). DOI: 10.1007/s10853-012-7052-4.
- [179] Laboratoire de MULTIBASE, Dow Corning Company, France.
- [180] H-H. Kausch, N. Heymans, C.J. Plummer, P. Decroly, *Matériaux polymères: propriétés mécaniques et physiques*, Presses polytechniques et universitaires romandes CH-1015 Lausanne, **2001**.
- [181] A. Makhoul¹, H. Satha^{1*}, D. Frihi¹, S. Gherib¹, R. Seguela², Optimization of the crystallinity of polypropylene/submicronic-talc composites: The role of filler ratio and cooling rate. *eXPRESS Polymer Letters* Vol.10, No.3 (2016) 237–247.

Résumé

Abstract. *Isotactic polypropylene (iPP) filled with mineral particles such as calcium carbonate (CaCO₃) or with short glass fibers has been the subject of lot of research. The role of fillers in polymer based composites is multiple: it helps reducing the composite cost as it is generally less expensive than the polymer, but it also contributes improving the mechanical performances and the physical properties if properly dispersed in the polymer matrix.*

Isotactic polypropylene is one of the most largely used semi-crystalline polymer for structural applications in automotive industry, household appliances, construction, packaging, ropes, etc ... Mineral fillers proved to provide a toughening effect on iPP bulk pieces due to the ability to initiate elementary plasticity processes at the particle-matrix interface.

Since the early 80's, profuse studies have been devoted to the mechanical reinforcement of iPP by nanofillers such as clay. Such kind of nanofillers were shown to noticeably improve the fire-resistance of thermoplastic polymers in addition to the mechanical performances. In the case of polymer matrices such as iPP having poor if any interaction with the nanofillers, surface treatment techniques of the nanoparticles were required as well as specific preparation methods involving the use of compatibilizing agents. Micronic and submicronic mineral fillers recently appeared as efficient reinforcing agents for polyolefins in addition to the benefit of bypassing the exfoliation/dispersion problem encountered in the case of incorporation of nanoscopic fillers such as clay. Submicronic-talc, designated as μ -talc, belongs to this kind of new fillers. This work was aimed at searching to optimize the crystallinity ratio of isotactic polypropylene in the presence of μ -talc in relation to the filler ratio of the composites and the cooling rate from the melt. In order to highlight the efficiency of the μ -talc on the crystallization of polypropylene comparison has been made with PP composites containing conventional talc particles. The study has been carried out on samples having μ -talc weight fractions covering the range 3-30%. In the context of optimizing the crystallinity ratio of the polypropylene matrix in the composites, calorimetric experiments have been planned using a full factorial design. The results were statistically processed by analysis of the variance via mathematical models for predicting the crystallinity ratio in relation to the cooling rate and the filler ratio. Contour graphs have been plotted to determine the effect of each parameter on crystallinity. The cooling rate proved to have a significantly stronger influence on crystallinity than the type and content of filler.

Keywords : polypropylene composite, micro-talc, crystallinity, ANOVA method.

Résumé : Le polypropylène isotactique (iPP) renforcé par des particules minérales tel que le carbonate de calcium (CaCO_3) ou avec des fibres de verre courtes a fait l'objet de beaucoup de recherches. Le rôle des charges dans les composites à base de polymère est multiple: il permet de réduire le coût du composite, comme il est généralement moins coûteux que le polymère, mais il contribue aussi à améliorer les performances mécaniques et les propriétés physiques si bien dispersées dans la matrice de polymère.

Le polypropylène isotactique est l'un des polymères semi-cristallins le plus largement utilisé pour des applications structurelles dans l'industrie automobile, l'électroménager, la construction, l'emballage, cordes, ...etc.

Depuis les 80 dernières années, des études abondantes ont été consacrées au renforcement mécanique de l'iPP par des nanocharges comme l'argile. Ce type de nanocharges a été montré pour améliorer sensiblement la résistance au feu de polymères thermoplastiques en plus des performances mécaniques. Dans le cas des matrices polymères telles que l'iPP ayant une faible interaction avec le cas échéant des nanocharges, des nanoparticules techniques de traitement de surface ont été nécessaires ainsi que des procédés de préparation spécifiques impliquant l'utilisation d'agents compatibilisants.

Les charges minérales microniques et submicroniques, récemment apparues comme agents efficaces de renforcement pour les polyoléfines, ont l'avantage de contourner le problème d'exfoliation / dispersion rencontré dans le cas d'incorporation de charges nanoscopiques telle que l'argile. Le talc submicronique, désigné comme μ -talc, appartient à ce genre de nouvelles charges.

Ce travail avait pour but de chercher à optimiser le taux de cristallinité de polypropylène isotactique en présence de μ -talc, en ce qui concerne le taux de remplissage des composites et la vitesse de refroidissement de la masse fondue. Afin de mettre en évidence l'efficacité du μ -talc sur la cristallisation, une comparaison de polypropylène a été réalisée avec des matériaux composites d'iPP contenant des particules de talc classiques. L'étude a été faite sur des échantillons ayant des fractions de poids en μ -talc

couvrant la gamme 3-30%. Dans le cadre de l'optimisation du taux de cristallinité de la matrice de polypropylène dans les composites, des expériences calorimétriques ont été menées en utilisant un plan factoriel complet. Les résultats ont été statistiquement traités par analyse de la variance avec des modèles mathématiques pour prédire le taux de cristallinité par rapport à la vitesse de refroidissement et le taux de remplissage. Des contours graphiques ont été tracés pour déterminer l'effet de chaque paramètre sur la cristallinité. La vitesse de refroidissement prouvée avoir une influence beaucoup plus forte sur la cristallinité que le type et le contenu de la charge.

Mots-clés: *polypropylène isotactique, composites, micro-talc, cristallinité, méthode ANOVA.*

ملخص

البولي بروبلين الأيزوتاكتيك (iPP) المدعم بالجزيئات المعدنية مثل كربونات الكالسيوم (CaCO_3) أو بالألياف الزجاجية القصيرة كان موضوع الكثير من البحوث. دور التدعيم في المركبات البوليمرية متعدد:

أنه يساعد على الحد من تكلفة المركب الناتج فهو على العموم أقل تكلفة من البوليمر ذاته، كما أنه يساهم في تحسين أداء الخواص الميكانيكية والخواص الفيزيائية إذا تم توزيع هذه المواد المدعمة بشكل صحيح في مصفوفة البوليمر.

البولي بروبلين الأيزوتاكتيك هو أحد المركبات البوليميرية شبه البلورية الأكثر استعمالاً في مختلف المجالات: في التطبيقات الهيكلية في صناعة السيارات، والأجهزة المنزلية، والبناء، والتغليف، والحبال، الخ... منذ حوالي 80 سنة كرسّت دراسات وافرة حول التعزيز الميكانيكي للـ iPP بواسطة الدعائم النانومترية مثل الطين، هذه الدعائم النانومترية استعملت من أجل تحسين مقاومة الحريق من طرف البوليمرات البلاستيكية حرارية بالإضافة إلى تحسين الأداء الميكانيكي.

في حالة البوليمرات مثل iPP التي تتميز بتواصل ضعيف مع الدعائم النانومترية فإن بعض الدعائم التقنية ذات المعالجة السطحية كانت ضرورية وكذلك بعض الأساليب الخاصة التي تتطلب استعمال عوامل المجانسة.

الدعائم المعدنية الميكرونية وشبه الميكرونية التي ظهرت مؤخراً كعامل فعال لتدعيم البولي أوليفينات تتميز بقدرتها على التغلب على إشكال توزيع هذه الدعائم في مصفوفة البوليميرات شبه البلورية كما كان عليه الحال مع الدعائم النانومترية.

من أجل تسليط الضوء على كفاءة $\mu\text{-m}$ تلك على درجة البلورة مقارنة بالدعائم التقليدية شملت الدراسة عينات من البولي بروبيلين المدعم بنسبة من μ تلك تتراوح بين 3-30% و تم إجراء العديد من التجارب المسعرية DSC وتم معالجة النتائج إحصائياً من خلال تحليل التباين عن طريق النماذج الرياضية للتنبؤ بنسبة التبلور فيما يتعلق بمعدل التبريد ونسبة الدعم.

أثبتت هذه الدراسة أن سرعة التبريد لها تأثير أقوى بكثير من معدل الدعم على نسبة التبلور في البوليمر المدروس.

كلمات مفتاحية: مادة البولي بروبيلين المركب، ميكروتلك، التبلور، طريقة ANOVA.