

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ ABBES LAGHROUR-KHENCHELA

FACULTÉ DES SCIENCES ET DE TECHNOLOGIE

Département de science et technologie



جامعة عباس لغزور خنشلة

كلية العلوم و التكنولوجيا

قسم : العلوم و التكنولوجيا

Mémoire de Master

No. Réf. : 22/06/2017

Domaine : génie des procédés
Filière : Génie des procédés
Spécialité : Génie des procédés et environnement

Réalisé par :

M./Melle Siad Hanane et Baghzou Zahia

Thème

Effet de renforcement du polypropylène isotactique sur la cinétique de cristallisation

Soutenu le 01/07/2017 devant la commission d'examen composée de :

M.	Taouti Amina	Président
M.	Makhlouf azzedine	Directeur du Mémoire
M.	Djefjel Khaled .	Examineur

Dédicaces

JE M'INCLINE DEVANT DIEU TOUT PUISSANT QUI M'A OUVERT LA PORTE DU SAVOIR
ET M'A AIDE A LA FRANCHIR .

JE DEDIE CE MODESTE TRAVAIL :

A LA MEMOIRE DE MA MERE QUE DIEU EST PITIE DE SON
AME ET L'ACCUEIL DANS SON VASTE PARADIS.

A MA CHERE ET TENDRE MERE FATIMA , SOURCE D'EFFECTUATION DE
COURAGE ET D'INSPIRATION QUI A AUTANT *SACRIFIE POUR ME VOIR*
ATTEINDRE CE JOUR

A MON PERE SALEH SOURCE DE RESPECT , EN TEMOIGNAGE DE MA
PROFONDE RECONNAISSANCE POUR TOUTE L'EFFORT ET LE SOUTIENT INCESSANT QUI M'A
TOUJOURS APPORTE

A MES FRERES : LAZHER , TOUHAMI ET FAYCEL.

ET LES PETITES : INAS , NOUR ,ABD HAK .SADJA ,NOUR DJIHAN , DAYAA ,
NOUR SINE , NIZAR

A TOUS LE GROUPE DE GP

A MES TANTE, MES ONCLES AINSI
QUE LEURS FAMILLES.

A TOUS CEUX QUE J'AIME ET JE RESPECTE.

Hanane

A ma mère Nedjema, pour ton soutien tes encouragements.

Et la patience et l'amour de papa Taher.

Pour la compréhension et tes prières des mes chères sœurs

Ghalia ,Nassema, Sabrina

L'encouragement et l'effort de mon cher frère Abd Al-hamide.

Et les petites Mohamed, Amin, Hussam , Samia

Pour tous les chère de mon cœur.

Les amie : Hanane Sara iman assomma

Remerciements

Nos devons mettre à genoux pour remercier **ALLAH** le tout puissant qui nous aide à affronter tous les obstacles pour réaliser notre rêve , et nos montré le bon chemin ... , louange **ALLAH** pour la volonté et la patience qu'il nous' a donné durant ces longues années d'études afin qu'on puisse arriver à ce stade.

Mes remerciements s'adressent en particulier à mon professeur : A.MAKHLOF pour les précieux conseils qui a bien voulu me fournir afin de réaliser ce travail, s'est toujours montré à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'il a bien voulu me consacrer et sans qui ce mémoire n'aurait jamais vu le jour.

Je remercie également tous les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail :

- Dr. **Taouti Amina**
- Dr . **Djefjel Khaled**

Mes remerciements et ma grande gratitude s'adressent particulièrement à Monsieur **Bourrasse** pour son aide et ses conseils judicieux .

- A tous les enseignants du département de sciences techniques, particulièrement aux enseignants **Djefjel, Makhloufi , Mechri , Taouti , Redjil , kihal , khemiss** .

- J'adresse aussi toute ma gratitude au chef département de génie industrielle(Yacine , saidi) .

-Sans oublier mes amis et collègues de la promotion 2016/2017.

Sommaire

Introduction Générale.....	XI
Chapitre 01 (étude bibliographique).....	1
1.Introduction	1
1.2. –définition.....	2
1.2.3-la nature des polymères	2
1.2.3.1-selon l’origine	3
1.2.3.2-selon l’architecture	3
1.2.3.2.1-linéaire.....	3
1.2.3.2.2-bidimensionnels.....	4
1.2.3.2.3-tridimensionnels	5
1.2.4-classification des polymères	6
1.2.4.1-classification selon les propriétés.....	6
1.2.4.1.1-les polymères thermoplastiques	6
1.2.4.1.2-les polymères thermodurcissables	7
1.2.4.1.3-les élastomères	7
1.2.5- la structure des polymères	7
1.2.5.1- les polymères amorphe	7
1.2.5.2-les polymères semi -cristallins	8
1.2.5.3- les polymères cristallins	9
1.2.6-les propriétés des polymères.....	10
1.2.6.1- les propriétés mécaniques	10
1.2.6.2-les propriétés chimiques	11
1.2.6.3- les propriétés optiques	12
1.2.6.3.1-indice de réfraction	12
1.2.6.3.2-réflexion	12
1.2.6.3.3-dispersion	13
2-les composites	14
2.1-les principaux composites	14
2.1.1-les composites naturels	14

2.3- la structure de talc	38
2.4- les propriétés de talc	38
2.4.1- Lamellarité de talc	38
2.4.1.1- les talcs très lamellaires	39
2.4.1.2- les talcs lamellaire	39
2.5-les propriétés chimiques de talc	40
2.6- les propriétés physiques de talc	40
2.7- les propriétés optiques de talc	41
2.8- les utilisation de talc	41
3- Calométrie différentielle à balayage DSC	42
3.1-définition de DSC	42
3.2- principe de DSC	44
3.3- explication de la courbe DSC	45
3.3.1-la capacité de chaleur	45
3.3.2-la température de transition vitreuse	46
3.3.3-la cristallisation	47
3.4-la fusion	48

CHAPITRE 03

CHAPITRE 3(RERESULTATS ET DISCUSSION	48
3.1. .les courbes de DSC pour les 4 composites	49
3.2-les courbes de cristallinité relative en fonction de la température.....	52
3.3.-. les courbes de cristallinité relative en fonctio du temps	Erreur ! Signet 54
3.4- étude de la cinétique de cristallisation anisotherme	Erreur ! Signet 56
3.4.1- application de la théorie d'Avrami	Erreur ! Signet 56
3.4.2-Etude de la cristallisation par application de la théorie de mo ...	60
3.4.3-Etude de la cristallisation par application de la théorie d'Ozawa	64
CONCLUSION GENERALE	69
références bibliographiques	

Liste des figures

Figure I.1. enchainement des molécules dans une seule direction	4
Figure I.2-polymères ramifiés	4
Figure I.3-enchainement bidimensionnels des molécules	5
Figure I.4-enchainement tridimensionnels des molécules	5
Figure I.5-polymères amorphe	8
figure I.6-polymères semi-cristallin	8
figure I.7-schéma des différentes morphologies dans les polymères	9
figure I.8-schéma de la structure semi - cristallin des polymères.....	10
figure I.9-fibre de carbone tissée	16
figure I.10-micrographie optique de la cristallisation de poly (L-lactique acide) à 130°C.....	19
figure I.11-microstructure d'un sphérolites de polymère organique	20
figure I.12-formation d'un sphérolitique à partir d'un germe	21
figure I.13-distribution schématique de la phase amorphe inter lamellaire et inter sphérolitique ...	22
figure I.14-représentation de la région amorphe inter lamellaire	23
figure I.15-schéma de la structure semi -cristalline d'un polymères semi - cristallin	25
figure I.16-mécanisme de déformation inter lamellaire	26
figure I.17-processus de glissement parallèle et les lamelles cristallines	27
figure I.18-modèle de SCHULTZ décrivant les étapes successives de déformations des polymères semi - cristallins	28
figure I.19-modèle de déformation des polymères semi -cristallins	28
figure I.20 mécanisme de déformation dans un sphérolite silicate en traction uni axiale	29
figure II.1-schéma de la configuration isotactique du pp	32
figure II.2-schéma de la configuration syndiotactique du pp	33
figure II. 3- schéma de la configuration atactique du pp	33
figure II.4-talc très lamellaires	39
figure II.5-schéma structural du talc	40
figure II.6 - photo d'un appareil DSC	43
figure II . 7- schéma de principe d'un appareil de DSC	44
figure II.8- tracé du flux de chaleur en fonction de la température	45
figure II.9-localisation de la T_G par DSC	46
figure II.10- courbe de cristallisation d'un polymères par DSC	47
figure II .11- courbe de fusion d'un polymères par DSC	48
figure II .12- courbe DSC de PET	49
figure III.1-les courbes de DSC pour iPP -pure , iPP-5%- μ talc , iPP-10%- μ talc et iPP-20%- μ talc.	50
figure III.2-les courbes de la cristallinité relative en fonction de la température pour les 4 composite.....	53
figure III.3-les courbes de la cristallinité relative en fonction du temps pour les 4 composites	54
figure III.4-les courbes d'Avrami pour les 4 composites	58
figure III.5-les courbes de mo pour les 4 composites	61
figure III.6-les courbes d'Ozawa pour les 4 composites	65

Liste des tableaux

Tableau I.1.- les polymères usuels	2
tableau I.2 -les valeurs de l'exposant d'Avrami "n" pour différents types de nucléation et des géométries de croissance	20
Tableau . II.1- les propriétés mécaniques de pp	35
Tableau II .2.- les propriétés électriques de pp	36
Tableau II.3.- les propriétés physiques de talc	41
tableau II.4- les propriétés optiques de talc	41
tableau III.1-les valeurs de T_c et $t_{1/2}$ pour chaque composite	51
tableau III.2-les valeurs de Z_c , n et R^2 obtenus à partir de la figure III.4	59
tableau III.3- les valeurs de $F(T)$, α et obtenus) partir de la figure III.5.....	63
tableau III.4-les valeurs de $\log K(T)$, m et R^2 obtenus à partir de la figure III.6.....	66

Listes des Acronymes et Symboles

Acronymes

PE : polyéthylène

PP : poly propylène

PVC ; polychlorure de vinyle

PS : polystyrènes

PAN : poly acrylonitrile

PMMA : poly méthacrylate de méthyle

TPE : élastomères thermoplastiques

CMO : composite à matrice organique

CMC : composite à matrice céramique

CMM : composite à matrice métallique

UP : polyester insaturé

EP : les résines époxydes

PF : les résines phénoliques

PIRP : les résines poly imides thermodurcissables

BMI : polybisamoluimides

PEI : polyétherimide

PPS : poly sulfure de phénylène

PEEK : poly éther –éther cétone de phénylène

CVD : dépôt chimique en phase vapeur

GFP : groupe français des polymères

RAF : phase amorphe rigide

DMA : Dynamic Mechanical Analysis

PTT : poly tri méthylène téréphtalate

SAXS : small angle x-ray scattering

DMA : module d'élasticité

DSC : calorimétrie différentielle à balayage

iPP : polypropylène isotactique

Symboles

T_G : transition vitreuse

σ : limite de repture

E : module d'Young

R_M : fraction molaire

ρ : la masse spécifique

V₀ : le volume molaire

M₀ : la masse molaire de limite de répartition

α_a : angle d'incidence

α_b : angle de réfraction

n_a : les indices de réfraction dans le milieu a

n_b : l'indice de réfraction dans le milieu b

V_D : nombre d'abbe

n_c , **n_d** et **n_f** : étant les indices de réfraction aux longueur d'onde des raies C , D et F du spectre du sodium

X_C : taux de cristallinité

t : temps de cristallisation

n : la valeur exposant d'Avrami

X_m : le taux de cristallinité en masse

X_v : le taux de cristallinité en volume

ρ_c : la masse volumique de l'état cristallin

ρ : la masse volumique de l'état de semi –cristallin

T_c : température de cristallisation

t_c : le temps de cristallisation

σ : pic tan

T_f : la température de fusion

IF : indice de fluidité

Q : la chaleur

C_p : la capacité de chaleur

ΔC_p : la différence de la capacité thermique

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

L'amélioration de la qualité de la vie quotidienne constitue depuis une des préoccupations majeures de l'homme . c'est dans ce cadre que s'inscrit la recherche perpétuelle de nouveaux matériaux plus performants et mieux adaptés aux exigences de l'époque . Cette recherche a ainsi permis la découverte des matières plastiques durant le premier quart du 20ème siècle . A l'heure actuelle , les matières plastiques sont requises pour de très nombreuses applications à un point tel que nous ne pourrions imaginer la vie de tous les jours sans celles –ci ! Ces matières polymères sont utilisées dans des domaines de la vie quotidienne aussi divers que les secteurs de l'automobile , le bâtiment ou encore la cosmétique mais aussi dans des secteurs plus pointus : biomédical , pharmaceutique , optoélectrique ou aéronautique .

Le polypropylène (PP) est un polymère issu de source fossile. Le polypropylène est le polymère qui offre probablement le meilleur rapport prix/performance parmi tous les thermoplastiques. Il peut être modifié de plusieurs manières et ses grades renforcés par des fibres concurrencent même des polymères de technologie. Il est largement utilisé dans de nombreux secteurs industriels comme l'emballage alimentaire, le soin médical et l'automobile .

Le PP existe sous trois microstructures différentes dû à la présence d'un carbone tertiaire. Selon la façon dont les groupes méthyles et les atomes d'hydrogène se répartissent de part et d'autre du plan formé par la chaîne carbonée , le PP peut être isotactique (les groupes méthyles sont toujours placés du même côté du plan), syndiotactique (les groupes méthyles sont répartis alternativement de part et d'autre du plan) ou atactique (répartition aléatoire).

Le polypropylène isotactique (iPP) est l'un des thermoplastiques , qui est largement utilisé dans l'industrie , car il a de bonnes propriétés mécaniques , le traitement possible , et à bas prix , une forte résistance aux chocs , une haute rigidité ainsi qu'un faible coefficient de dilatation thermique .

ses utilisations dans la vie quotidienne sont nombreuses par exemple (dans le domaine de la construction , de l'automobile ou encore de l'aéronautique électrique et électronique , donc il attire l'attention de nombreux chercheurs . les propriétés physiques et mécaniques des polymères cristallins sont déterminées par la structure et la morphologie des cristaux , ce qui à son tour est influencé par le comportement de cristallisation du polymère . ainsi , l'étude des isothermes et la cinétique de cristallisation anisotherme est très importante pour mieux comprendre les propriétés des produits polymères . de nombreux modèles , comme le modèle d'Avrami , Jeziorny , Ozawa et le modèle de

mo , ont été utilisés pour décrire la cinétique de cristallisation anisotherme du polypropylène isotactique (iPP) chargé par le talc de taille submicronique (microtalc : μ -talc) ainsi que l'iPP pur . la cristallisation est un des phénomènes de transformation intervenant dans le matériau au cours de sa mise en forme dans les procédés industriels . nous savons très bien qu'il existait une forte interaction entre la cristallisation et les autres phénomènes physiques (écoulement , transferts thermiques) , dans cet objectif , une série d'essais expérimentale a été réalisé par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) sur des composites iPP / μ -talc . ainsi la cinétique de cristallisation anisotherme de ces différents matériaux a été réalisé en faisant intervenir les modèles d'Avrami , Jeziorny , Ozawa et Mo .

Chapitre 01 : étude bibliographique

I . Introduction :

A une époque où la société exige des matériaux aux propriétés de plus en plus spécifiques, les mélanges de polymères ont su trouver leur place en se révélant tout à fait appropriés à de nombreuses applications industrielles, en particulier dans le domaine de l'automobile. Leur étude a été particulièrement stimulée ces dernières années de par l'intérêt qu'ils suscitent aussi bien d'un point de vue universitaire qu'industriel^[1].

Les matériaux composites offrent de nombreuses perspectives pour l'avenir, et ce dans des secteurs d'activités comme l'aéronautique, le médical, le sport^[2]

Un matériau composite peut être assimilé à une combinaison de deux ou plusieurs Composés^[3,4]. L'association de ces matériaux élémentaires (renforts et matrices) aux caractéristiques complémentaires permet de conférer au matériau composite un ensemble original de propriétés à l'échelle macroscopique (des matériaux composites renforcés par des particules , renforcés par des fibres ...)^[5]

I. 1-Les polymères

I.1.1-définition :

Le mot (polymère) vient du grec « poly » signifiant plusieurs et « meros » parties ou unités. En effet, un matériau macromoléculaire ou polymère est constitué de longues chaînes dont les unités de répétition sont -toutes les mêmes (homopolymère) ou de nature différentes (copolymère). La cohésion des atomes sur une même chaîne est assurée par des liaisons chimiques fortes, tandis que les liaisons inter chaînes sont plus faibles.

La présence de liaisons faibles et fortes apporte aux matériaux polymères des propriétés physicochimiques particulières^[6].

Exemple de polymères usuels :

Tableau I. 1 : les polymères usuels

éthylène	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	polyéthylène (PE) $\text{-(CH}_2 - \text{CH}_2\text{)}_n$
tétrafluoroéthylène	$\text{CF}_2 = \text{CF}_2$	polytétrafluoroéthylène (PTFE) $\text{-(CF}_2 - \text{CF}_2\text{)}_n$
propylène	$\text{CH}_2 = \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}$	polypropylène (PP) $\text{-(CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{)}_n$
chlorure de vinyle	$\text{CH}_2 = \overset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{CH}}}$	polychlorure de vinyle (PVC) $\text{-(CH}_2 - \overset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{)}_n$
styrène	$\text{CH}_2 = \overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{ }{\text{CH}}}$	polystyrène (PS) $\text{-(CH}_2 - \overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{)}_n$
acrylonitrile	$\text{CH}_2 = \overset{\text{CN}}{\underset{ }{\text{CH}}}$	polyacrylonitrile (PAN) $\text{-(CH}_2 - \overset{\text{CN}}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{)}_n$
méthacrylate de méthyle	$\text{CH}_2 = \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O} = \text{C} - \text{O} - \text{CH}_3}{\text{C}}}$	polyméthacrylate de méthyle (PMMA) $\text{-(CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O} = \text{C} - \text{O} - \text{CH}_3}{\text{C}}}\text{)}_n$

I.1.1-la nature des polymères :

Il existe plusieurs manières de classer les polymères, selon que l'on adopte un point de vue chimique ou physique.

I.1.1-Selon l'origine : On distingue les polymères naturels, les polymères Artificiels et les polymères Synthétiques :

- ✓ Les polymères **naturels** : Issus des règnes végétal, animal ou minéral leur économique et le rôle qu'ils jouent dans les mécanismes vitaux leur à assuré une place de premier choix depuis une trentaine d'années ^[7] .

Exemples : -Les polysaccharides (cellulose, amidon...).

- Les protéines (la laine, la soie ...).

- Le caoutchouc naturel...

Les polymères **artificiels** : (dérivés des polymères naturels) Sont obtenue par modification chimique de polymères naturels de façon à transformer certaines de leurs propriétés. Exemples : les esters cellulosiques (nitrocellulose, acétate de cellulose ...etc.). ébonite (caoutchouc fortement réticulé par le soufre).

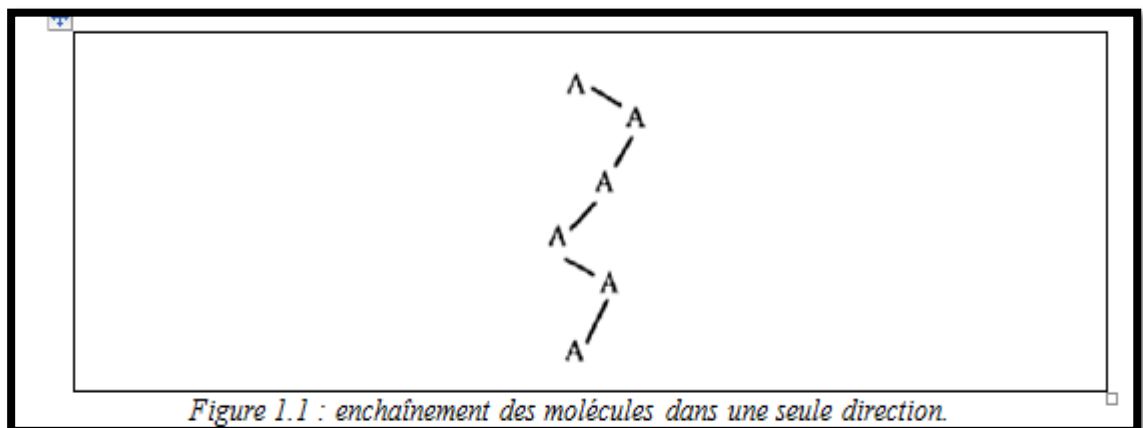
Les polymères **synthétiques** : Les molécules monomères qui permettent de les obtenir n'existent pas dans la nature. Cependant, on peut remarquer que les structures réalisées par synthèse sont souvent proches de celles des polymères naturels.^[8]

I. 1.2-selon l'architecture

On distingue alors trois type de composés : linéaires, bidimensionnels et tridimensionnels .

1.2.1-Linéaires (ou monodimensionnels) :

Les molécules sont enchaînées dans une seule direction de l'espace.



Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Ces liaisons secondaires sont des liaisons ou ponts hydrogène ou des liaisons de Van der Waals. Lorsque ces liaisons existent, le matériau devient rigide et présente un comportement de solide ^[9].

Dans certains cas, les monomères sont outre organisés régulièrement dans l'espace, et le composé obtenu est partiellement cristallisé.

I. 1.2.2-Bidimensionnels (ramifiés) :

Les molécules sont enchaînées dans deux directions de l'espace (le graphite). Dans ce cas,

certaines chaînes latérales sont liées à la chaîne principale. Les ramifications peuvent être dues à des impuretés ou à la présence de monomères ayant plusieurs groupes réactifs.

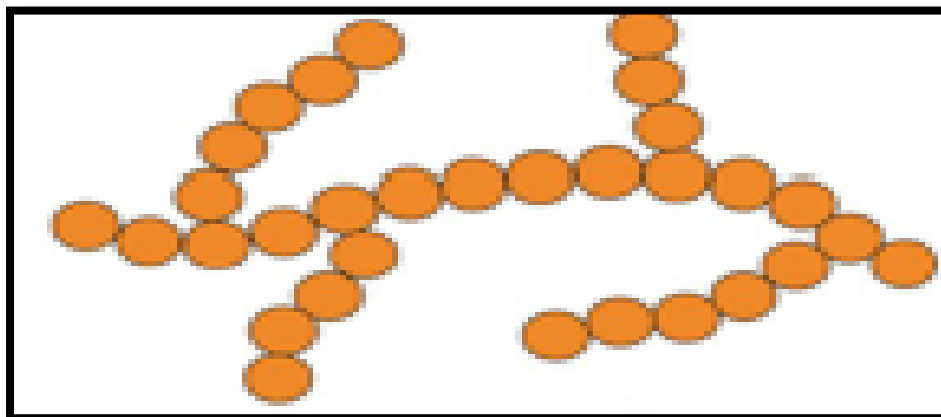
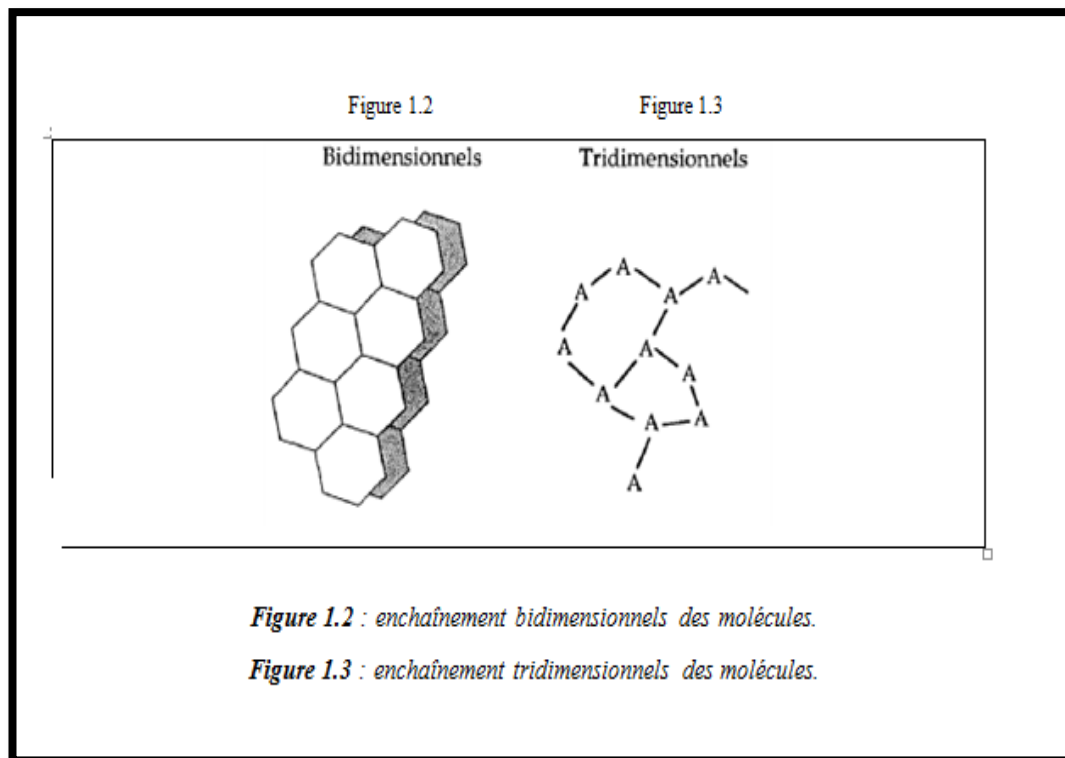


Figure I.2 : polymères ramifiés

I.1.2.3- Tridimensionnels (réticulés) :

Il est possible de transformer les molécules monodimensionnelles par pontages (réticulation) en molécules tridimensionnelles (3-D). Dans ce cas, plusieurs chaînes principales sont reliées à des chaînes latérales au niveau des « nœuds ».

Dans les polymères tridimensionnels lamellaires, la cohésion reste faible dans certaines directions de l'espace. Certains de ces composés peuvent se trouver sous forme de cristaux liquides, de liants pour les colles, peintures ou vernis. Avec des degrés élevés de liaisons latérales, on obtient une structure fortement tridimensionnelle. Parmi ces derniers composés, on peut citer les produits fibreux, les élastomères, les matières plastiques et les thermoplastiques, les résines, certain revêtement de surface ^[10].



I.1.3-classification des polymères:

I.3.1 - Classification selon les propriétés :

Cette classification est la plus utilisée car les propriétés physico-chimiques d'un matériaux sont en relation direct avec sa structure, et elles sont aussi déterminantes pour le choix d'une application industrielle. Les trois grandes familles de polymères sont :

- Les polymères thermoplastiques ;
- Les polymères thermodurcissables ;
- Les élastomères.
- **Les polymères thermoplastiques** : ce sont des polymères linéaires (ou monodimensionnels), issus de la polymérisation de monomères **bivalents**. Les **unités monomères** sont liées de façon covalente. Ils deviennent malléables quand ils sont chauffés, ce qui permet leur **mise en forme** ^[11].

Cette opération peut être répétée ; exclusivement possédée par les polymères thermoplastiques cette caractéristique permet la recyclabilité de ces matières ; parmi ces polymères on retrouve :

- **Les thermoplastiques de grande diffusion** : Ils représentent de 70 à 80% du total des plastiques mis en œuvre. On y trouve les

polyoléfines (polyéthylène, polypropylène), le polystyrène et les PVC.

- **Thermoplastiques techniques** : Les polyamides, proches du nylon textile, sont les plus utilisés du groupe ; ils comportent de nombreuses variantes, de bonnes caractéristiques mécaniques, et une bonne tenue aux températures.
- **Thermoplastiques haute performances** : Plus coûteux, ils sont caractérisés par leur résistance à la chaleur et par des propriétés électriques élevées.

Les résines fluorées (PTFE, PCTFE, PVDF) sont les plus classiques ; elles ont presque tous les agents chimiques, ne vieillissent pas, ne brûlent pas, ont de bonnes qualités frottantes.

- **Les polymères thermodurcissables** : Les polymères réticulés ou en réseau constituent les thermodurcissables. A l'inverse des thermoplastiques la mobilité thermique est réduite. Plus la température est élevée, plus les chaînes tridimensionnelles se figurent, les liaisons ou nœuds se renforcent, l'opération est irréversible ^[12], le polymère se rigidifie dès la première transformation jusqu'à se dégrader si la température continue d'augmenter.

Parmi ces polymères :

- les phénoplastes.
- les poly époxydes.
- les polyuréthanes.
 - ✓ **Élastomères** : selon le type de réticulation, les élastomères sont classés en deux familles :
 - ✓ élastomères thermodurcissables : faible réticulation avec des liaisons covalentes ;
 - ✓ élastomères thermoplastiques (TPE) : faible réticulation avec des liaisons non covalentes comme les liaisons hydrogène.

I. 2-la structure des polymères :

Dans tout matériau solide on distingue plusieurs états de matière que l'on classe suivant leur degré d'ordre ^[13] :

- l'état amorphe, totalement désordonné et isotrope ;
- l'état nématique, ou l'ordre existe dans une dimension ;

- l'état smectique, la matière est ordonnée dans le plan ;
 - l'état cristallin, (ou la matière) est ordonné dans les trois dimensions.
- **Polymères amorphes** : Les chaînes macromoléculaires peuvent être organisées de façon aléatoire dans l'espace et constituer ainsi une phase amorphe. La phase amorphe est, en théorie équivalente à un liquide « figé », sans ordre moléculaire à grande distance. Il existe néanmoins des orientations macromoléculaires préférentielles.

Dans la structure amorphe, les macromolécules glissent les unes sur les autres engendrant une faible résistance à la traction ^[14] .

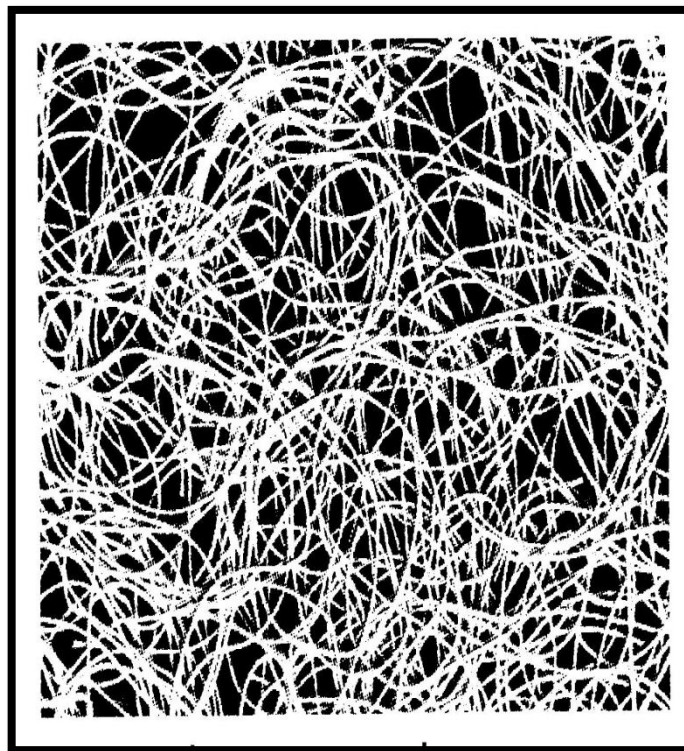


Figure I.4 : polymères amorphe

- **Polymères semi cristallins** : Les matières semi-cristallines ont une structure moléculaire hautement ordonnée, avec des points de fusion très précis. Elles ne ramollissent pas à mesure que la température augmente, mais restent dures jusqu'à ce qu'une certaine quantité de chaleur soit absorbée, puis se transforment rapidement en un liquide à basse viscosité. Ces matières ont un flux anisotrope, se retirant moins dans la direction du flux que transversalement au flux. Elles ont une excellente résistance chimique. Les semi-cristallines renforcées ont des propriétés haute-températures bien meilleures, et conservent

des niveaux de résistance et de rigidité au-delà de leur température de transition vitreuse (T_g)^[15].

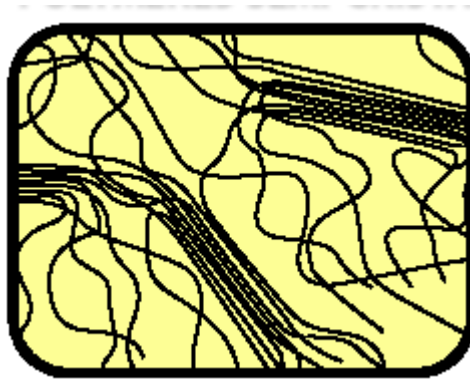


Figure I.5 : polymères semi-cristallin

➤ **Les Polymères cristallin : cas des monocristaux**

Comme nous l'avons vu précédemment la cristallinité n'est jamais totale dans les polymères. Il est donc clair que le type de structure classique que l'on trouve dans les métaux (assemblage de grains monocristallins) n'est pas envisageable pour les polymères. Ainsi, sous le nom de morphologie cristalline on désigne l'ensemble des arrangements cristallin-amorphe existant dans les composés macromoléculaires. Il est courant de résumer ces différentes morphologies par la figure I. 6.

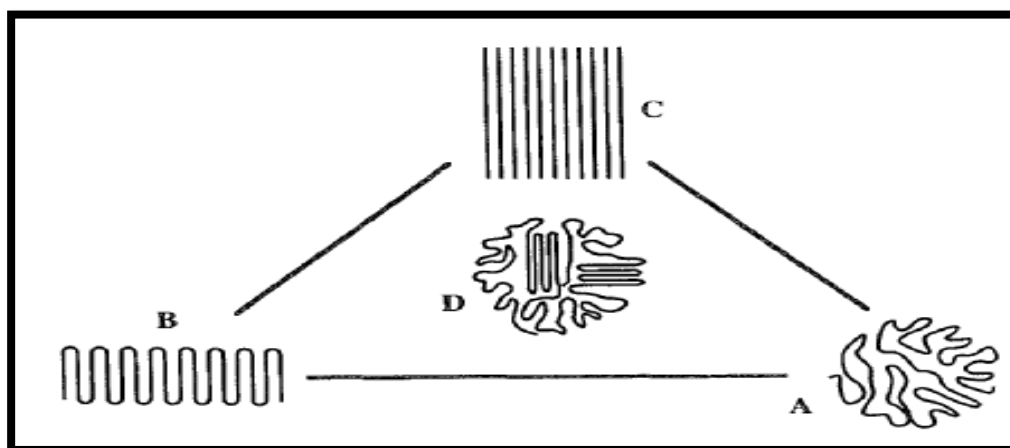


Figure I. 6 : schéma des différentes morphologies dans les polymères. A=chaînes amorphes ; B=chaînes repliées cristallisées ; C= chaînes en extension cristallisées ; D=polymère biphasé. D'après Wunderlich, 1970.

Les chaînes en extension (c) sont observées dans les échantillons hautement cristallisables. On est amené à distinguer deux cas, suivant le type de macromolécule utilisée pour obtenir le polymère :

- **Chaînes très rigides** : il s'agit de macromolécules dont le motif structural est tel, que les chaînes sont rigides et linéaires.
- **Chaînes flexibles** : c'est le cas du PE avec lequel on peut obtenir des chaînes en extension, en partant d'un polymère en solution avec un taux d'enchevêtrement des chaînes extrêmement faible. Grâce à cet état, il sera possible de réaliser un étirage considérable qui donnera ce type de structure ^[16].

➤ **cas des mélanges biphasés :**

C'est le cas le plus général des polymères industriels, c'est-à-dire le cas des polymères thermoplastiques cristallisés à partir de l'état fondu. Ceux-ci sont composés de zones amorphes et de zones cristallines ; il s'agit donc d'un mélange biphasé.

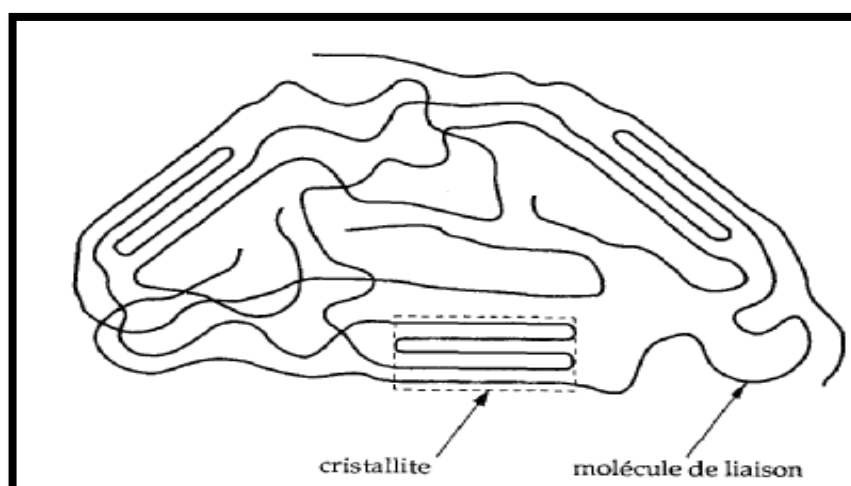


Figure I. 7 : Schéma de la structure semi-cristalline des polymères

I.3-propriétés des polymères :

D'une manière générale, les propriétés d'un polymère seul sont insuffisantes pour conférer à l'objet que l'on veut fabriquer toutes les propriétés souhaitées en terme de rigidité, résistance mécanique, légèreté ou autre propriété physico-chimique, électrique, optique...

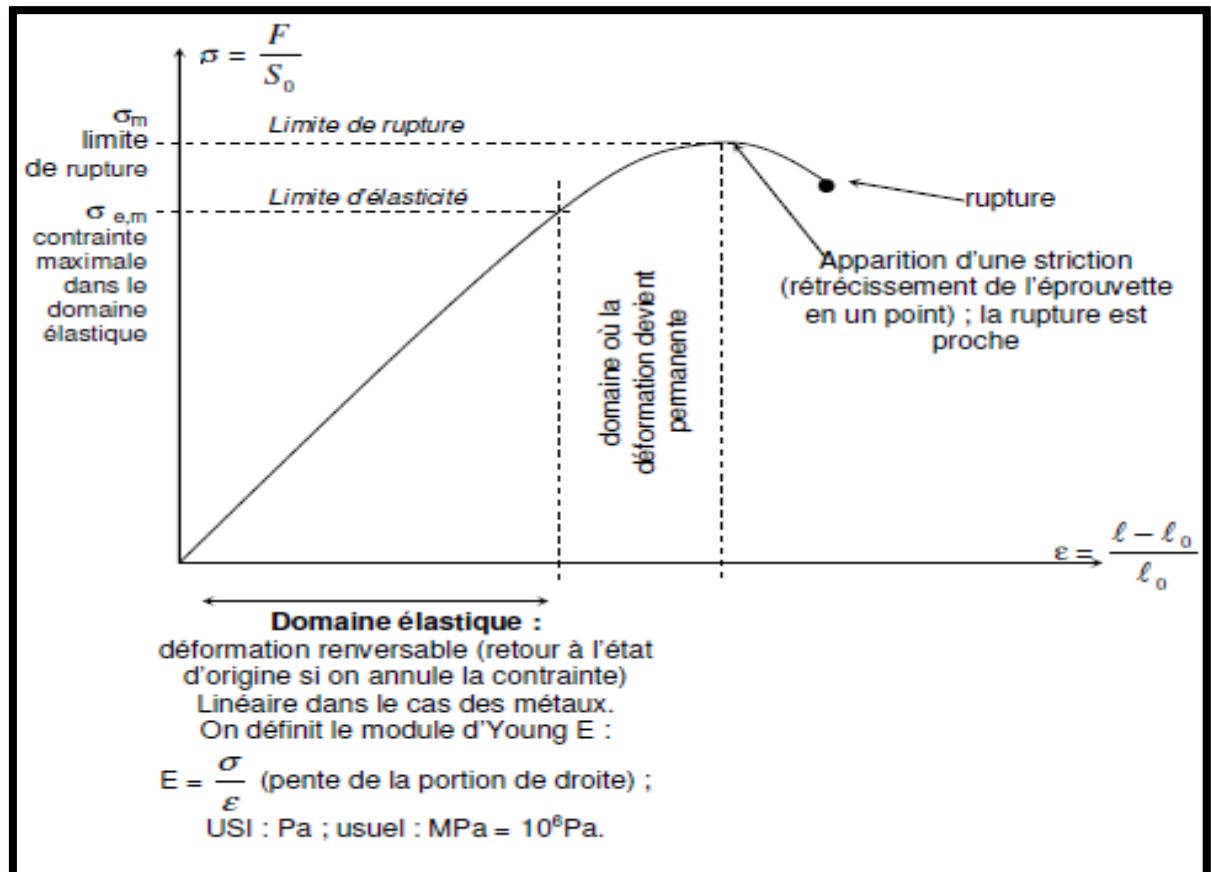
C'est pourquoi on s'oriente de plus en plus vers les matériaux composites.

I.3.1-les propriétés mécaniques : On parlera de :

- **Résistance à la traction** : contrainte longitudinale maximale que le matériau peut subir avant striction (apparition d'un fort rétrécissement du matériau en un point lors d'une élongation, l'apparition d'une striction est souvent signe d'une rupture prochaine du matériau)
- **Rigidité** : une grande rigidité correspond à une faible déformation élastique pour une contrainte élevée.
- **Fragilité** : aptitude à se briser à cause de l'énergie fournie lors d'un choc.

Diagrammes de traction :

Contraintes imposées $\sigma = F/S_0$ en fonction de l'allongement relatif $\epsilon = \frac{L - L_0}{L_0}$



➤ La **résistance à la traction** est donnée par la valeur maximale de la contrainte avant striction σ_m .

- Une grande **rigidité** correspond à une faible déformation élastique (E élevé ; ; ϵ reste faible pour σ élevée).

I.3.2-les propriétés chimiques :

La teneur en eau affecte les propriétés mécaniques des polyamides. La présence d'eau peut favoriser l'hydrolyse des polyesters (ainsi que la rupture des fibres de verres qu'ils contiennent éventuellement). Mais généralement les polymères sont peu affectés par les solutions salines, les acides faiblement dosés. En revanche ils sont pour la plupart sensibles aux solvants organiques (dérivés des pétroles...). Compte-tenu de la diversité des polymères, il faut toujours spécifier au fabricant (via le fournisseur éventuellement) les conditions d'utilisation de son produit et l'associer au choix du meilleur produit ou compromis ^[17].

I. 3.3- les propriétés optiques :

Les propriétés optiques des polymères sont extrêmement variées, et dépendent

fortement de la structure du mère et de l'état (amorphe ou cristallin) du matériau. Ces propriétés se prêtent particulièrement sur l'état du matériau. Elles peuvent renseigner sur l'état, mais également donner lieu à des applications très diverses allant des lentilles jusqu'aux composants actifs du domaine de l'optoélectronique [18].

Les matériaux polymères, à quelques rares exceptions, sont des milieux transparents dans le domaine visible :

- Ces matériaux ne possèdent pas d'électrons libres (à l'exception des polymères conjugués et dopés) ;
- La contribution de la polarisation ionique est négligeable ;
- La principale contribution provient de la polarisation électronique ;
- Ces matériaux sont isotropes à l'échelle de la longueur d'onde, si bien qu'ils se comportent comme des matériaux non biréfringents ; la biréfringence apparaît si les chaînes sont alignées macroscopiquement.

I. 3.3.1- Indice de réfraction :

- L'indice de réfraction d'un polymère est donné par l'équation de Clausius-Mosotti appliquée aux fréquences optiques, c'est-à-dire l'équation de Lorenz-Lorentz .

$$n = \left(\frac{1 + 2R_M / V_0}{1 - R_M / V_0} \right)^{1/2} = \left(\frac{1 + 2R_M \rho / M_0}{1 - R_M \rho / M_0} \right)^{1/2} \dots\dots\dots(1)$$

- R_M réfraction molaire, V_0 le volume molaire, ρ la masse spécifique et M_0 la masse molaire de l'unité de répétition.

I. 3.3.2-Réflexion :

Le phénomène de réflexion se produit lorsque $n_a > n_b$ est permet le guidage de la lumière par fibres optiques. En même temps que la réfraction, il se produit une réflexion à l'interface entre deux milieux ; cette réflexion obéit aux relations de Fresnel :

$$R_{par} = \left(\frac{\tan(\alpha_a - \alpha_b)}{\tan(\alpha_a + \alpha_b)} \right)^2 \quad \text{et} \quad R_{per} = \left(\frac{\sin(\alpha_a - \alpha_b)}{\tan(\alpha_a + \alpha_b)} \right)^2 \dots\dots\dots(2)$$

- α_a : angle d'incidence, α_b : angle de réfraction ; n_a et n_b sont respectivement les indices de réfraction dans les milieux a et b ^[19].
- Les indices (per) et (par) indiquent respectivement une polarisation perpendiculaire et parallèle au plan d'incidence.

I. 3.3.3-Dispersion :

- La dispersion résulte de la variation de la permittivité, donc de l'indice de réfraction, avec la fréquence ; elle peut être quantifiée par le nombre d'Abbe V_D :
- $$V_D = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C} \dots\dots\dots(3)$$
- n_C , n_D et n_F étant les indices de réfraction aux longueurs d'onde des raies C, D et F du spectre du sodium. En présence de dispersion, les composantes d'un signal se propagent à une vitesse fonction de leur fréquence.

II-les composites :

Un matériau composite est constitué d'une ossature appelée **renfort** (qui est généralement constituée de fibres) qui assure la tenue mécanique et d'un liant appelé **matrice** qui est la plupart du temps une matière plastique (résine thermoplastique ou thermodurcissable) assurant la cohésion de la structure et la transmission des efforts vers le renfort. Il existe aujourd'hui un grand nombre de matériaux composites que l'on classe généralement en trois familles en fonction de la nature de la matrice :

- **les composites à matrice organique (CMO)** qui constituent, de loin, les volumes les plus importants aujourd'hui à l'échelle industrielle ;
- **les composites à matrice céramique (CMC)** réservés aux applications de très haute technicité et travaillant à haute température comme le spatial, le nucléaire et le militaire, ainsi que le freinage (freins céramique) ;
- **les composites à matrice métallique (CMM)** pour quelques applications spécialisées.

Un matériau composite se compose comme suit : **matrice** + **renfort** + optionnellement : **charge** et/ou **additif**.

Exemples : le composite : fibre de verre + résine polyester.

II. 1-Principaux composites :

Quelques exemples de matériaux composites :

➤ les composites naturels :

- le **bois** et les **textiles naturels** sont des composites à base d'une **matrice** en lignine et hémicellulose et de **renforts** en **fibre** de **cellulose** ^[20] .
- l'**os** est un composite à base d'une **matrice** en collagène et de **renforts** en hydrox apatite ,

➤ les composites artificiels :

- les matériaux rigides communément appelés « **fibre de verre** » et « fibre de carbone » sont des composites respectivement de fibres de verre et fibres de carbone et de diverses résines rigides (notamment époxyde) .
- les panneaux de bois agglomérés comme le contreplaqué utilisé en menuiserie , construction , ébénisterie .
- l'acier damassé était un composé de plusieurs feuilles d'acier de nuances différentes ;
- le composite dentaire ^[21] ;

II. 2-la matrice :

La matrice pour principal but de transmettre les efforts mécaniques au renfort. Elle assure aussi la protection du renfort vis-à-vis des diverses conditions environnementales. Elle permet en outre de donner la forme voulue au produit réalisé ^[22].

Dans le cas des CMO (composites à matrice organique) les principales matrices utilisées sont :

- **thermodurcissables** : les résines polyesters insaturés (UP) peu onéreuses qui sont généralement utilisées avec les fibres de verre et que l'on retrouve dans de nombreuses applications de la vie courante,
- les résines époxyde (EP) qui possèdent de bonnes caractéristiques mécaniques. Elles sont généralement utilisées avec les fibres de carbone pour la réalisation de pièces de structure performantes (véhicules et voiliers de compétition, aéronautique),
- les résines vinyle-ester sont surtout utilisées pour des applications où les résines polyester ne sont pas suffisantes. Elles sont issues d'une modification d'une résine époxyde et excellentes pour des applications de résistance chimique,

- les résines phénoliques (PF) utilisées dans les applications nécessitant des propriétés de tenue aux feux et flammes imposées par les normes dans les transports civils,
- les résines poly imides thermodurcissables (PIRP) pour des applications à haute température (~300 °C) et polybismaléimides (BMI) pour des applications à température intermédiaire (~225 °C) ;
- **thermoplastiques**, comme le polypropylène, le polyamide , le polyétherimide (PEI), le poly(sulfure de phénylène) (PPS) et la poly(éther-éther-cétone de phénylène) (PEEK) pour la réalisation de pièces de structure et d'aéronautique^[23].

Dans le cas des CMC (**composites à matrice céramique**), la matrice peut être constituée de carbone ou de carbure de silicium. Ces matrices sont déposées soit par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) par densification d'une préforme fibreuse, soit à partir de résines cokéfiabiles comme les résines phénoliques (dans le cas des matrices de carbone).

Dans le cas des CMM (**composites à matrice métallique**) le matériau composite est constitué :

- d'une matrice métallique (ex. : aluminium, magnésium, zinc, nickel) ;
- d'un renfort métallique ou céramique (ex. : fils d'acier, particules de Si C, carbone, alumine, poudre de diamant) .

II.3-Renforts :

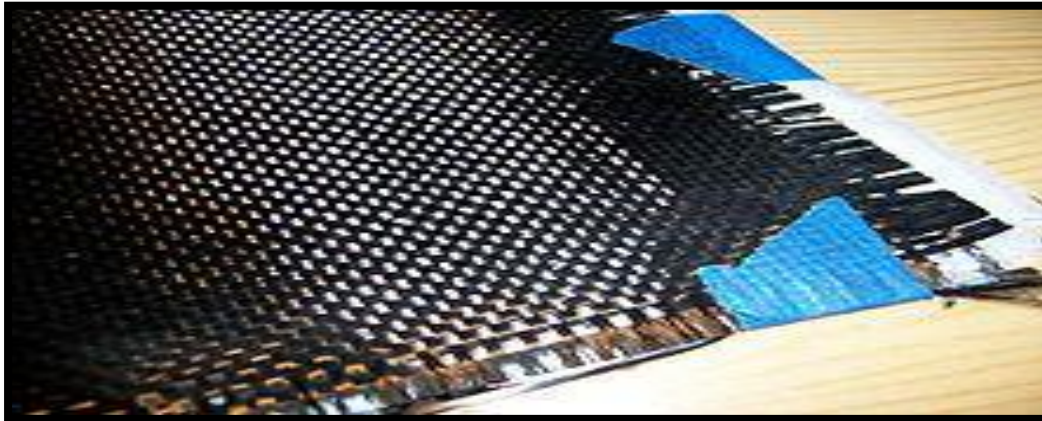


Figure I.8 :Fibre de carbone tissée.

Le renfort est l'armature reprenant l'essentiel des efforts mécaniques. Les renforts peuvent être classés selon^[24] :

- **leur composition** : métal, verre, polymère, etc. ;
- **leur forme** :
- **fibres** : courtes (0,1 - 1 mm), longues (1 - 50 mm) ou continues (> 50 mm).
- **charges renforçantes** : gravier (additionné au ciment pour fabriquer le béton), sable, billes de verre, etc. ;
- **leur disposition** : mat ou tissé.
- Le renfort peut être seul au sein d'une matrice (composite homogène) ou associé à un renfort de nature différente (composite hybride).

Parmi les fibres les plus employées on peut citer :

- les fibres de **verre** qui sont utilisées dans le bâtiment, le nautisme et diverses applications structurelles peu chargées. Le coût de production de ces fibres est peu élevé ce qui en fait l'une des fibres les plus utilisées à l'heure actuelle ;
- les fibres de **carbone** utilisées pour des applications structurelles visant à obtenir une plus grande légèreté et une meilleure rigidité qu'avec la fibre de verre.
- les fibres **d'aramide** (ou Kevlar qui est une dénomination commerciale) utilisées dans les protections balistiques comme les gilets pare-balles ainsi que dans les réservoirs souples de carburant.

- les fibres de **carbure de silicium** sont une bonne réponse à l'oxydation du carbone dès 500 °C. Elles sont utilisées dans des applications très spécifiques travaillant à haute température et sous atmosphère oxydante (spatial et nucléaire). Leur coût de production est très élevé ce qui limite donc leur utilisation.
- pour les composites d'entrée de gamme, un intérêt croissant est porté aux fibres végétales, comme le chanvre ou le lin (lin textile). Ces fibres ont de bonnes propriétés mécaniques pour un prix modeste, et sont particulièrement écologiques. On rencontre aussi des fibres de **polyester**, telles que le **Textilène** ^[25].

II. 4 -charge:

La phase inorganique est constituée par les charges qui renforcent le matériau. Ces charges sont liées à la matrice par l'intermédiaire d'un silane et permettent notamment d'augmenter les propriétés mécaniques (résistance à la traction, flexion, compression) des composites. Elles diminuent également les contraintes dues au retrait de polymérisation ^[26].

Si les charges (elliptiques ou sphérique) n'ont aucune interaction avec les polymères, on a un **polymère chargé**. Si les charges interagissent légèrement, on a un **polymère à renforts réticulaires**. Si les charges interagissent beaucoup, on a un **composite**.

Pour une utilisation dans les matières plastiques, on distingue:

- **charges minérales** (souvent utilisées) en poudre : quartz, mica, kaolin, phosphate de calcium, feldspath, stéatite, utilisés dès la Préhistoire¹, craie (très utilisée), talc, noir de carbone, silice synthétique (agent thixotropique), sulfate de baryum, ferrite de baryum, etc. ;
- **charges organiques** : farine de bois ou d'écorce de fruit, pâte de cellulose, etc. ;
- **charges renforçantes fibreuses** : améliorer les caractéristiques mécaniques, la tenue thermique et la stabilité dimensionnelle (diminution du retrait) (fibre de verre...);
- charges renforçantes non fibreuses (microsphères de verre creuses très utilisées, silice synthétique) ;
- **nouvelles charges** (à partir des années 2000) :
 - argile nanométrique, très fine, incorporée jusqu'à 5 % (pour nano-composites et emballages de bouteilles) ;
 - céréales, jusqu'à 50 % d'incorporation, pour améliorer la recyclabilité ;
 - lin, pour augmenter la dureté du polypropylène.

Il existe aussi **les charges minérales grossières** : granulats tels le sable, gravier, grave et le tout-venant.

II. 5 -l'adjuvant :

Malgré la grande variété des polymères, pour satisfaire les exigences de l'utilisation plusieurs additifs peuvent entrer dans la composition d'un polymère entraînant des variations importantes de leurs propriétés ^[27] :

1. Plastifiants : molécules à bas poids moléculaire, diminuent la force de liaison entre les chaînes, améliorent la souplesse d'un polymère rigide.

2. Lubrifiants : facilitent les qualités de frottement. Ex. : poudre de téflon et talc

3. Stabilisants : ralentissent la dégradation du polymère pendant la mise en œuvre ou l'utilisation en améliorant la résistance aux effets de chaleur, radiation et oxydation

4. Ignifugeants : lors de combustion les polymères libèrent des gazes toxiques, les ignifugeants rendent plus difficile l'amorçage ou la propagation de la combustion

5. Fillers : ajout de 5 à 60 % de filler permet de renforcer les propriétés mécaniques telles que la dureté, la résistance et la résistance à l'abrasion, diminuent le prix. Ex. noire de carbone ou

A. Guidoum Matériaux de Construction 16 carbonate de calcium

6. Renforts: pour des applications structurelles.

III- 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 ya de nombreux traitements thermique possibles comme le recuit qui consiste à maintenir le polymère pendant un certain temps à une température au-dessus de température de transition vitreuse et en-dessous de sa température de fusion. Ceci 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.9** représente la nucléation et la croissance au cours de recuit du poly(L-lactique acide) à 130°C ^[28]. Le taux de cristallinité d'un polymère semi-cristallin dépend de la température et du temps pendant lequel les échantillons amorphes sont recuits.

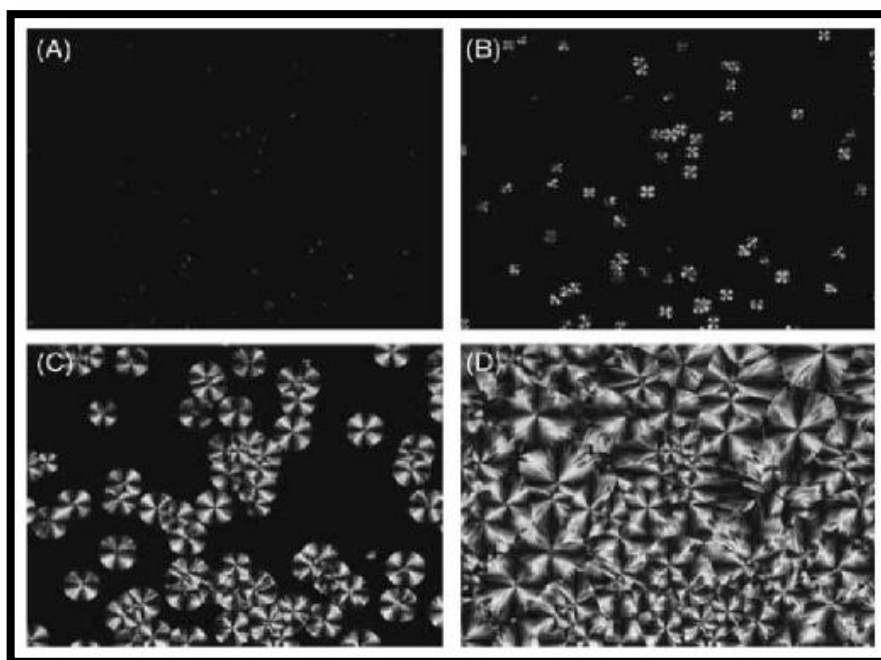


Figure I.9 : Micrographie optique de la cristallisation de poly(L-lactique acide) à 130°C après (A) 2min, (B) 4min, (C) 9min et (D) 35min ^[29] .

La cinétique de la cristallisation isotherme des polymères est souvent étudiée par la loi d’Avrami ^{[30] [31] [32]} . Elle est généralement exprimée sous l’équation suivante :

$$X_c = 1 - \exp(-kt^n) \dots\dots\dots(4)$$

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 ^[33] .

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,...

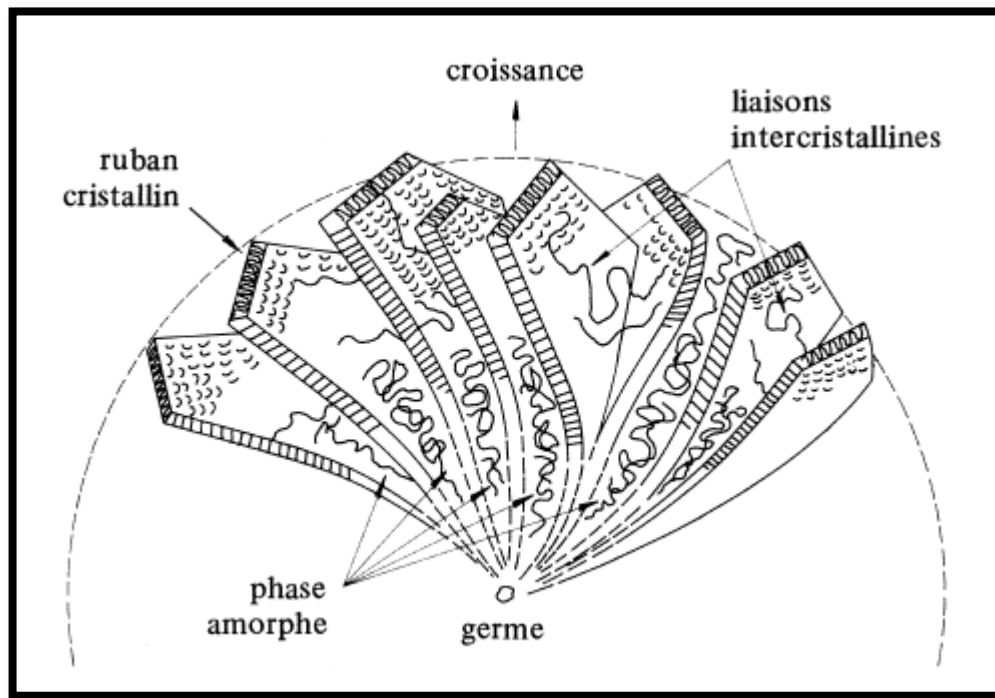


Figure I.10 : Microstructure d'un sphérolites de polymère organique (d'après Groupe Français des polymères (G.F.P), 1982).

La croissance des sphérolites à partir de germes est schématisée dans la figure I.10. Il s'agit d'une croissance radiale des lamelles à partir du noyau. Cette croissance est limitée par le développement de sphérolites voisins.

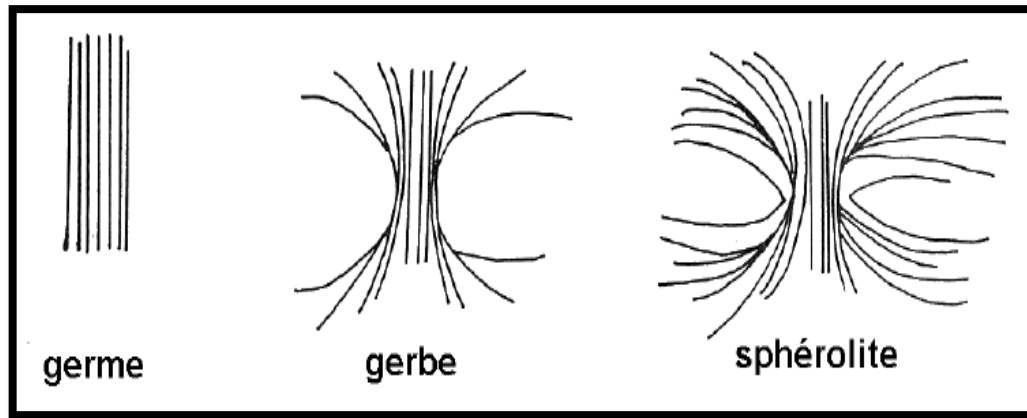


Figure I.11. : Formation d'un sphérolite à partir d'un germe ^[34] .

La figure I.11 montre le développement d'un sphérolite à partir d'un germe qui 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 ^[35] . 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 de zone cristalline contenu dans un polymère.

Le taux de cristallinité en masse X_m est le rapport :

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

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

$$X_v = \frac{\rho_c}{\rho} X_m \dots\dots\dots(6)$$

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 ^[36] , on comprend alors qu'un polymère ne peut jamais être 100% cristallin.

III.1- 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.12) ^[37] :

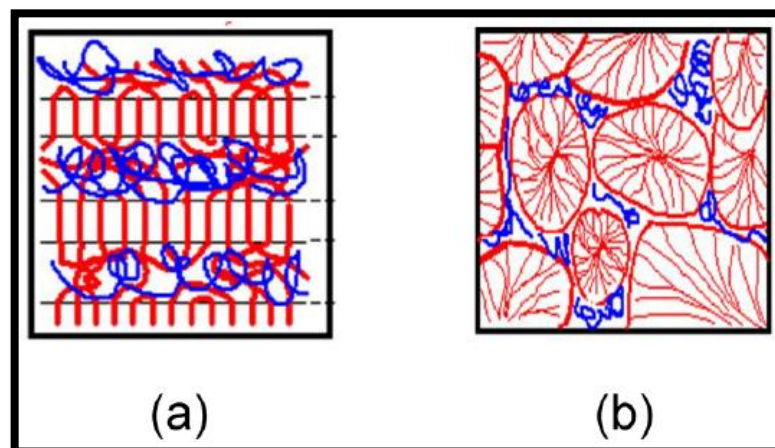


Figure I.12 : Distribution schématique de la phase amorphe (a) inter lamellaire et (b) inter sphérolitique ^[38] .

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 nano-phases et en raison des contraintes géométriques . Par conséquent , une analyse détaillée doit tenir compte d'une nano phase intermédiaire qui se trouve entre les phases cristallines et amorphes ^[39] . Patrick et al , considère 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 : rigide amorfous fraction en anglais) car sa mobilité est limitée par rapport à la mobilité de la phase amorphe libre ^{[40] [41] [42] [43]} ; elle est moins dense que la phase cristalline et plus dense que la phase amorphe libre .

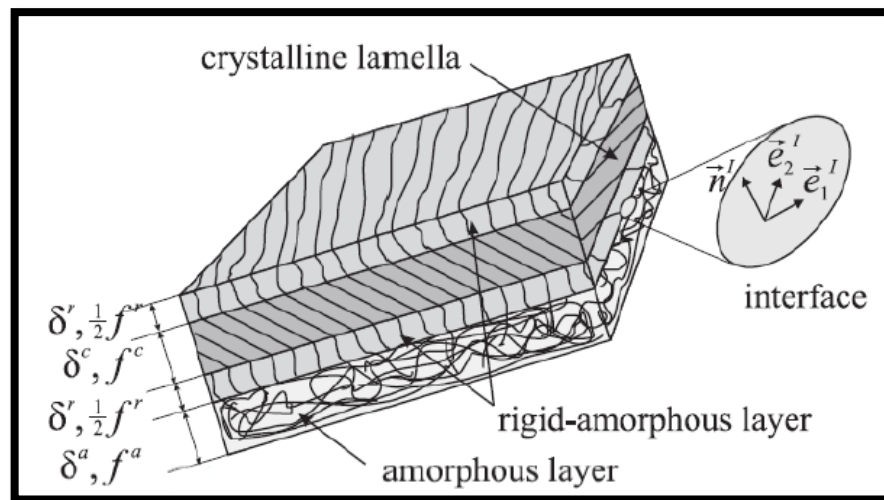


Figure I.13. : Représentation de la région amorphe inter lamellaire .

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 ^{[44] [45]} . 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 ^{[46] [47]} 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 ^{[48] [49]} . 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 nano phases 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 semi-cristallins ^{[50] [51] [52] [53]} . 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 inférieur 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 ^[54] . Mais, la température à laquelle la phase amorphe rigide perd son comportement de mobilité réstrainte est une question encore débattue. Cette transition pourrait avoir lieu entre la T_g de la phase amorphe non contraint et le point de fusion ^{[55] [56]} ou se produire en même temps que la

fusion^[57]. Bédoui et al^[58], 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^[59], ont utilisé un modèle à trois phases : phase cristalline, phase amorphe mobile et phase amorphe rigide pour décrire la formation structurale de poly(tri méthylène 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^{[60] [61]}, 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^[62] a 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.

III.2- Comportement mécanique des polymères semi-cristallins

L'étude du comportement mécanique que nous réalisons porte sur des sollicitations en traction uni axiale 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.

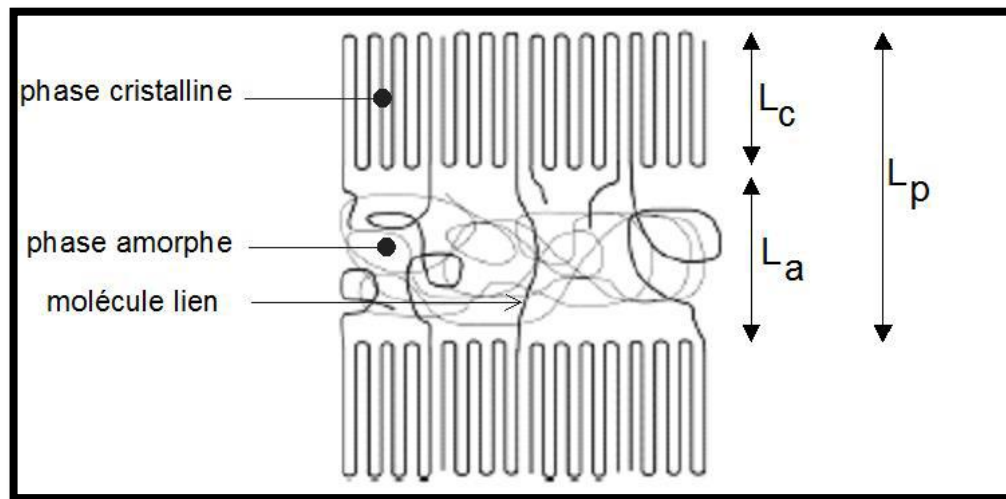


Figure I.14. : Schéma de la structure semi-cristalline d'un polymère semi-cristallin.

III.2.1. Mécanismes de déformation des polymères semi-cristallins

III.2.1.1. Déformation de la phase amorphe

Entre T_g et T_f la phase amorphe présente un comportement caoutchoutique ^[63]. 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 inter lamellaire. 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 ^[64]. Deux mécanismes de déformation de cette phase amorphe inter lamellaire sont décrits dans la littérature et sont représentés sur la **figure I.15**.

Le premier mode de déformation est le glissement inter lamellaire (figure I.3.1.b). Il résulte d'un cisaillement entre deux lamelles cristallines sous l'effet d'une contrainte appliquée ^[65], ^[66], ^[67], ^[68]. 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 inter lamellaire (figure I.3.1.c). Elle se traduit par une variation de la distance entre deux lamelles cristallines lorsqu'une contrainte est appliquée perpendiculairement aux lamelles ^[70], ^[71], ^[72].

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 ^[73], ^[74], ^[75], ^[76], ^[77].

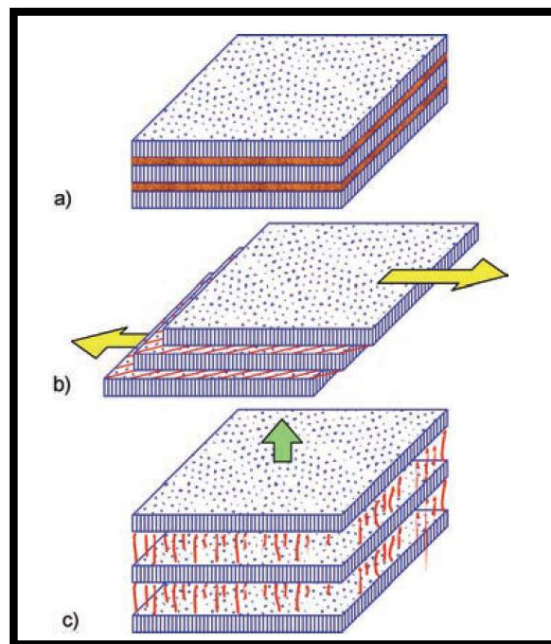


Figure I.15. : Mécanismes de déformation inter lamellaire : a) état non déformé, b) glissement inter lamellaire et c) séparation inter lamellaire .

III .2.1.2. 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 ^[78]. 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 ^[79]. Si la direction des macromolécules est selon l'axe \vec{x} 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.3.2).

III.2.1.3. 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 ^[80], ^[81], ^[82], ^[83], ^[84], ^[85].

Les mécanismes de déformation de la phase amorphe et de la phase cristalline interagissent

ensemble pendant la destruction de la morphologie semi-cristalline initiale.

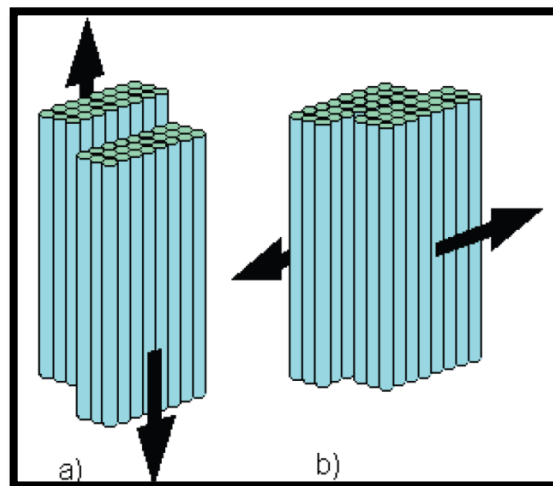


Figure I.16. : Processus de glissements a) parallèle et b) perpendiculaire aux chaînes des lamelles cristallines .

Selon Schultz (1974), ^[86] et Friedrich (1983), ^[87] , le mécanisme de cisaillement (Figure I.17) de l'empilement de lamelles cristallines et de phase amorphe intervient à la suite de la séparation et du glissement inter lamellaire. 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.17). 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 ^[88] .

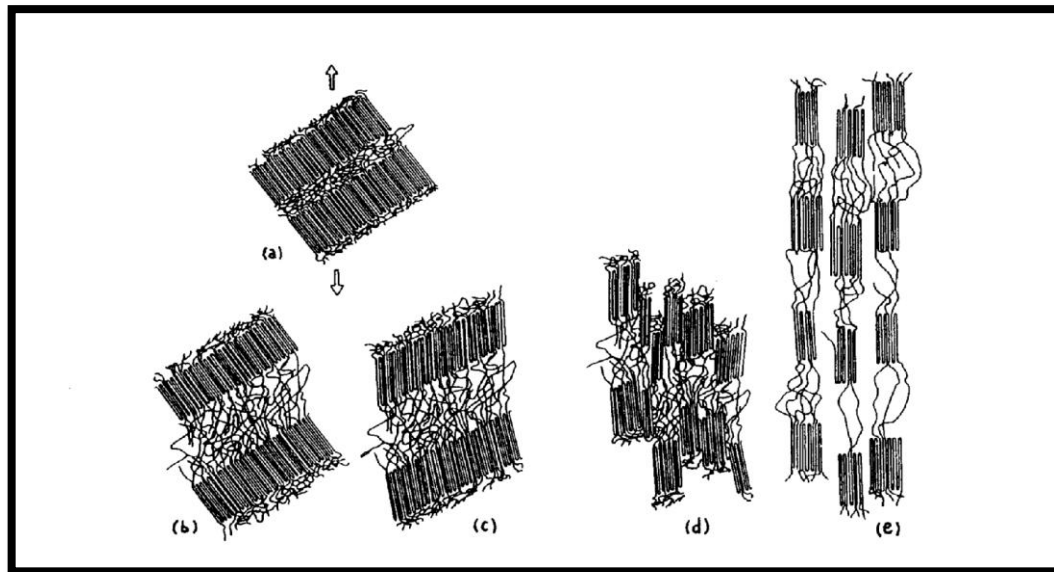


Figure I.17. : Modèle de Schultz décrivant les étapes successives de déformations des polymères semi cristallins ^[89].

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

Nitta et Takayanagi (2000) ^[90], 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 inter lamellaire étirée (figure I.18.a)), les molécules liens transmettent les contraintes aux cristallites. Une force de flexion s'applique alors sur les cristallites (figure I.18.b)), qui finissent par se fissurer (figure I.18.c)) et donnent naissance à des blocs cristallins.

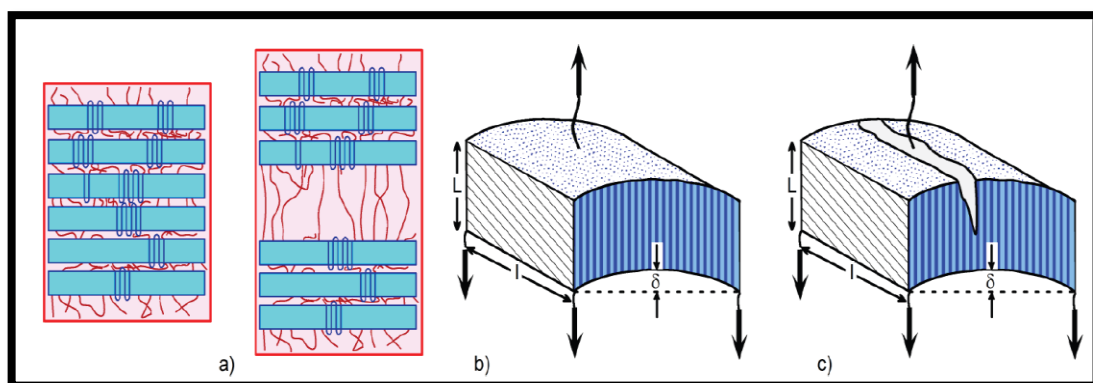


Figure I.18. : Modèle de déformation des polymères semi-cristallins : a) séparation inter lamellaire, b) déformation des lamelles en flexion et c) rupture des lamelles, ^[91].

III.2.1.4. Processus de déformation des sphérolites

Les sphérolites sont des structures complexes résultant 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.19.). La contrainte mécanique macroscopique s'applique de façon différente à l'échelle des lamelles en fonction de la région du sphérolite ^[92], ^[93]. On doit distinguer trois régions :

- Une région équatoriale (figure I.19.a)
- Une région diagonale (figures I.19.b et d)
- Une région polaire (figure I.19.c)

La déformation d'un sphérolite s'initie dans sa région équatoriale débute par séparation inter lamellaire de la phase amorphe (figure I.19.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).

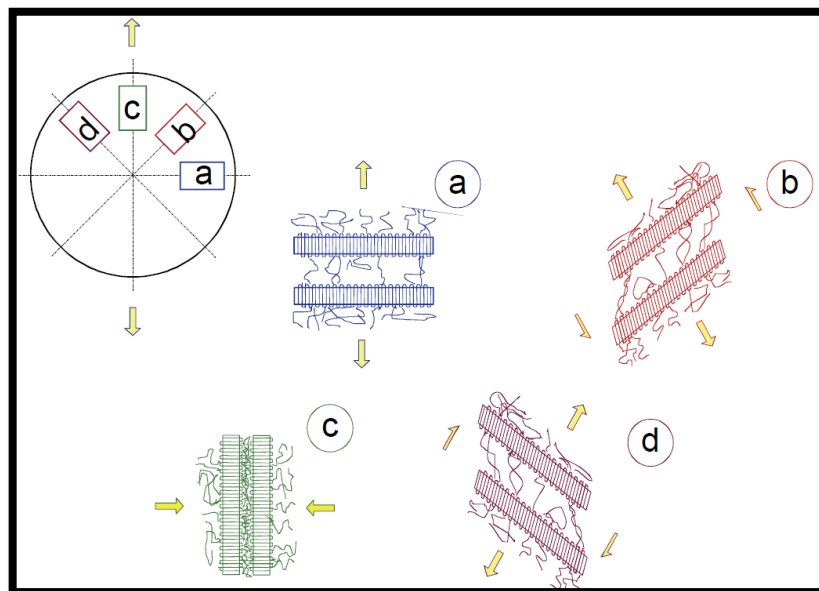


Figure I.19. : Mécanismes de déformation dans un sphérolite sollicité en traction uni axiale ^[94].

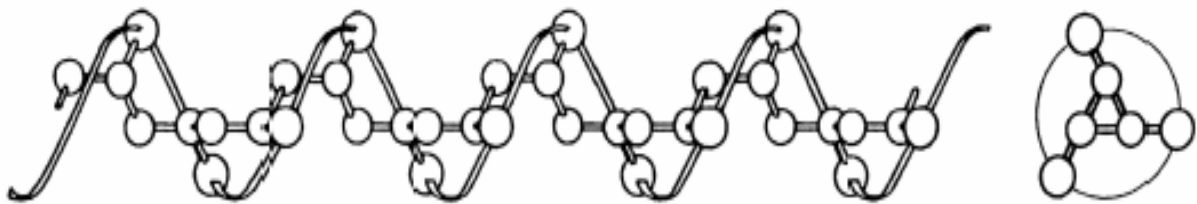
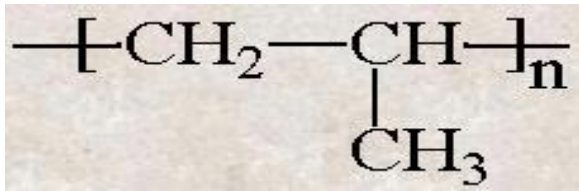
Dans la région diagonale (figure I.19.b) et d)), les lamelles cristallines sont orientées à 45°C par rapport à l'axe de traction, ce qui leur confère une contrainte locale de cisaillement. La phase amorphe se déforme par glissement inter lamellaire de manière à orienter ses chaînes macromoléculaires dans la direction de la sollicitation mécanique. Après quoi des plans de glissement cristallographique de la phase cristalline s'activent (Figure I.16). Ces processus induisent une rotation des lamelles, dont les chaînes s'orientent selon la direction de traction, comme l'explique le modèle de Schultz (1974) ^[95] de la figure I.17. Enfin aux plus grandes déformations, les lamelles nouvellement orientées se fragmentent à leur tour.

Dans les régions polaires (figure I.19.c)), les chaînes macromoléculaires de la phase cristallines

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 (1983) ^[96]. La partie suivante porte sur la description des micro mécanismes spécifiques d'endommagement volumique des polymères amorphes et semi-cristallins.

Chapitre02 : les matériaux et techniques expérimentaux

I. 1-Introduction



Les polypropylènes ont été produits avant 1950 dans la forme d'une huile visqueuse, les propriétés de cette huile à température ambiante n'exhibaient pas de propriétés intéressantes pour des applications d'un polypropylène ^[97] à structure géométrique cristalline régulière ^[98]. Natta emploie le terme « *isotactique* » pour décrire ce polymère. Les chaînes d'un polymère isotactique peuvent se rapprocher les unes des autres pour former un solide ordonné..

I. 1.2-Définition :

Les polypropylènes sont des matériaux thermoplastiques semi-cristallins obtenus par la polymérisation du propylène. Ce dernier est la deuxième matière plastique la plus utilisée sur la terre avec plus de 45 millions de tonnes en 2007. Elle est essentiellement utilisée dans l'emballage, mais également dans des pièces automobiles et des accessoires de la vie de tous les jours.

le polypropylène est largement répandus dans des différents secteurs économique, dans l'industrie agroalimentaire (conditionnement), l'automobile et aérospatiales...etc. ^[99,100]

I. 2-la stéréochimie de polypropylène :

La stéréochimie du polypropylène est contrôlé par le degré de branchement, de régiorégularité et de la stéréorégularité ^[101]; suivant l'arrangement stéréochimique du monomère ajouté à la chaîne en développement, le propylène peut polymériser en différente forme : isotactique, syndiotactique ou atactique.

I. 2.1-polypropylène isotactique :

Le polypropylène isotactique est polypropylène dans les groupements méthyles sont situent de la même coté de la chaine de carbone ,comme le montre la **figure II. 1**. Dans ce cas les chaines du polymères sont régulières , par conséquent , elle peuvent s'entasser en s'empilant facilement dans une structure cristalline .cela fait de polypropylène isotactique le polypropylène le plus utilisés industriellement comparé à ses stéréo-isomères .

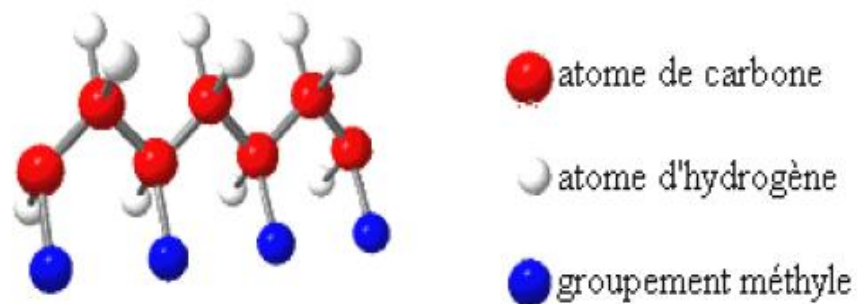


Figure 1 : schéma de la configuration isotactique du polypropylène

I.2.2-le polypropylène syndiotactique :

Le polypropylène syndiotactique est un polypropylène dans le groupement méthyles se situent alternativement d'un coté puis de l'autre coté de la chaine de carbone , comme le montre la figure 2.cette configuration donne un polypropylène très flexible .comparé à son stéréo-isomère isotactique , il montre une meilleure résistance au choc et une meilleure adhésion aux surface organique et au charge en verre ^[102] .

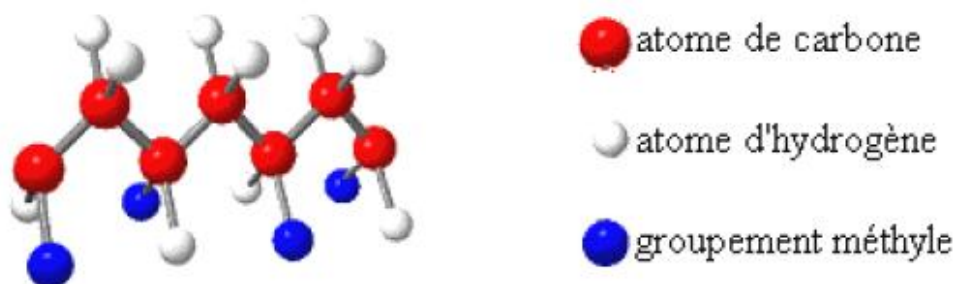


Figure.2 : schéma de la configuration syndiotactique du polypropylène.

I. 2.3-polypropylène atactique :

Dans ce cas il n'y a aucune régularité dans le positionnement des groupes méthyles .

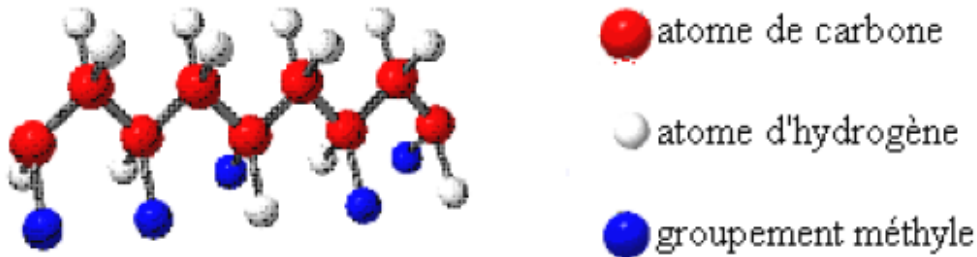


Figure.3 : Schéma de la configuration atactique du polypropylène.

I.3-Propriétés des polypropylènes :

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

I. 3.1-Propriétés physiques :

I. 3.1.1-la masse volumique :

La masse volumique du polypropylène = 904 Kg/m^3 , c'est le polymère industriel le moins dense. la masse volumique varie légèrement avec le taux de cristallinité qui dépend du taux d'isotacticité et des conditions de mise en œuvre .

I. 3.1.2-indice de fluidité :

Pour les applications pratiques , on considère l'indice de fluidité à chaud (IF) , mesuré à 230°C sous une charge de 2.16 ou de 5 Kg .une valeur élevée de IF correspond à une faible viscosité à l'état fondu et à une faible masse molaire ^[103] .

- Température de fusion : $145 \sim 170^\circ\text{C}$
- Température de transition vitreuse T_g : $-10 \sim 0^\circ\text{C}$ (le cas de notre polymère)
- Densité : $\sim 0,9$

- Module d'Young : ~ 1,5 G Pa.

I. 3.1.3- Propriétés mécaniques :

Tableau I.1: Propriétés mécaniques des polypropylènes ^[104]

Propriétés	Unités	PP homopolymère	PP copolymère séquencé	PP copolymère statistique
Masse volumique	g/cm ³	0,905 0,900	0,900 0900	0,900
Indice de fluidité	g/10min	2,5 50	3 40	5
-230°C 2,16kg-				
Contrainte à la traction au seuil d'écoulement	MPa	32 -	24 24	24
Allongement à la rupture	%	800-1000 -	800-1000 -	-
Module d'élasticité en traction	MPa	1200-1000 -	1000	-
Rigidité en torsion à 100°C	MPa	- 80	48 70	29
	°C	20 20	-35 -2	0

I. 3.1.1.1-La résistance au choc :

La résistance au choc du pp homopolymères dépend du taux d'isotacticité .de la masse molaire et de la taille des sphérolites (donc des conditions de mise en œuvre et des agents nucléants).elle est très variable en fonction de la température .en dessous de 5°C, seuls les copolymères à blocs ou les pp modifiés par un élastomère peuvent être utilisés ^[105] .

I. 3.1.1.2-La rigidité :

Les polypropylènes homopolymères présentent une rigidité élevée à la température ambiante. La rigidité du polypropylène homopolymère à 100 °C est comparable à celle d'un polyéthylène basse densité à température ambiante . Par conséquent, les objets en polypropylène peuvent être stérilisés à la vapeur de manière répétée ^[106] .

I. 3.2-Propriétés chimiques :

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

-Les polypropylènes présentent une excellente résistance à la fissuration sous contrainte en présence de savon, détergents et alcools.

- la bonne résistance à l'état naturel est réduite au contact du cuivre et de ses alliages.

I. 3.3-Propriétés électriques :

- Les polypropylènes à l'état naturel sont sensibles à la dégradation par les rayons ultraviolets.

Le polypropylène est soudable mais ne possède qu'une faible résistance aux chocs. En cas de températures inférieures à 0 °C, le polypropylène devient cependant fragile. Ses propriétés électriques sont très bonnes. Les meilleures conditions d'utilisation se situent entre +5°C et environ + 100° C ^[107].

Tableau I .2 :les propriétés électriques du polypropylène

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

I.3.4-Les propriétés thermiques :

-Température de ramollissement VICAT : 1.6°C

-Coefficient de dilatation thermique linéaire 0.22 k-1*10-4

- La température de fusion de homopolymère isotactique est de 176 °C.
- les fractions inévitables de polypropylène atactique ramènent cette température à 165-170 °C et sa température de transition vitreuse de la phase amorphe est proche de 0 °C ^[108].

II. Talc

Le talc est connu depuis l'antiquité : son nom vient du persan « Talq » emprunté à l'arabe. C'est Georgius Agricola qui décrit le minéral en 1546, mais c'est Bernard Palissy qui introduisit cette appellation en 1560 ^[109]. C'est le minéral officiel de l'état du Vermont, aux États-Unis ^[110]

1-Définition :

Le talc est le minéral le plus tendre au monde. Bien que tous les minerais de talc soient doux, feuilletés, hydrophobes et chimiquement inertes, il n'existe pas deux talcs totalement identiques. Le talc est un élément vital de notre vie quotidienne. Les magazines que nous lisons, les polymères présents dans nos voitures et nos maisons, les peintures que nous utilisons et le carrelage sur lequel nous marchons sont quelques-uns des produits que le talc améliore ^[111].

Le **talc** est une espèce minérale composée de silicate de magnésium doublement hydroxylé de formule $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$, pouvant contenir des traces de nickel, de fer, d'aluminium, de calcium, de sodium et d'autres silicates magnésiens comme l'amiante ^[112].

Le talc est un phyllo-silicate aussi appelé silicate lamellaire du fait de sa structure en lamelles qui elles sont décomposées en feuillets. Sa formule est la suivante $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$.^[113]

C'est un minéral de la famille des phyllosilicates, de couleur blanc neige à noire. La couleur du minéral peut être influencée par des inclusions de divers éléments traces. Ainsi, la présence de **chrome** lui confère une couleur vert foncé tacheté de violet; le **nickel**, une couleur vert pomme; le **fer**, une couleur verte et le **cuivre**, une couleur vert bleuâtre (Harben et Kuzvart, 1996) ^[114].

II.2-Originé du talc :

Le talc est un silicate de magnésium dont la formule chimique est $Si_4Mg_3O_{10}(OH)_2$ (GRUNER, 1934) et qui présente une structure de type phyllo-silicate.

Le talc ayant été naturellement synthétisé lors des transformations hydrothermales qui se sont déroulées lors de la formation des montagnes, il existe différentes sortes de talc. En effet, la diversité des talcs vient de la nature de la roche qui leur a donné naissance (ROBERT, FRAGNIER et EUROPE, 1996). Le talc est donc souvent associé à d'autres roches ^[115].

II.3-La structure de talc

Le talc appartient à la famille des phyllosilicates. Les phyllosilicates sont constitués de groupements tétraédriques $[\text{SiO}_4]^{4-}$ et cationiques dont l'arrangement spatial définit leur structure.

Les phyllosilicates, ou silicates en feuillets, se distinguent par leur structure bidimensionnelle caractéristique, organisée en empilement à l'infini de feuillets le long de l'axe Z. Le feuillet est articulé par l'empilement de couches tétraédriques (T) et octaédriques (O) ^[116].

Les phyllosilicates sont composés de l'association de deux types de couches constituées de polyèdres élémentaires comportant des oxygènes ou des hydroxyles à leur sommet et divers cations en leur centre. Les deux types de couches (tétraédrique et octaédrique) sont déterminés par la géométrie des polyèdres et la coordinance des cations ^[117].

II.4- Les propriétés de talc :

II. 4.1-Lamellarité du talc :

Tous les talcs sont des solides lamellaires. Cependant, la cristallinité diffère d'un talc à l'autre suivant son origine. Un paramètre, la lamellaire, va permettre de distinguer trois catégories de talc. La lamellaire tient compte de la taille des feuillets par rapport à la taille des particules et de la régularité d'empilement de ces feuillets. On distingue ainsi :

– **les talcs très lamellaires (Fig. 5)**, qui sont parfaitement cristallisés et qui sont formés d'un empilement régulier et très ordonné de grandes lamelles ;

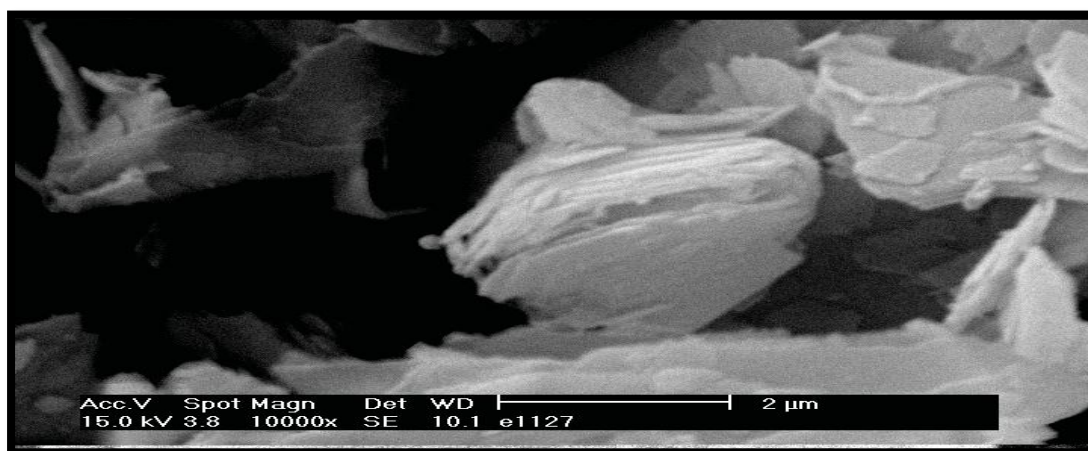


Figure II.4 : talc très lamellaires

– **les talcs lamellaires :** qui présentent un empilement moins régulier et une taille moyenne de

feuillelet plus petite ;

– **les talcs microcristallins** : qui sont formes d'un empilement désordonné de petits feuillelets dont la taille est très inférieure à la taille de la particule ^[118].

Ce dernier type de talc se présente sous la forme de particules rondes qui sont des agglomérats de cristaux élémentaires.

La lamellaire du talc lui confère douceur et onctuosité. En effet, les forces de Vander Waals relient les feuillelets entre eux, ce qui leur permet de glisser les uns sur les autres et donne au talc un aspect lubrifiant ^[119].

II.4.2-Propriétés chimiques du talc :

Les surfaces basales du talc sont formées de liaisons siloxane Si-O-Si et présentent un faible caractère basique selon Lewis. Ces liaisons siloxane sont nombreuses et très peu réactives. Les surfaces latérales sont constituées de fonctions de types silanol Si-OH.

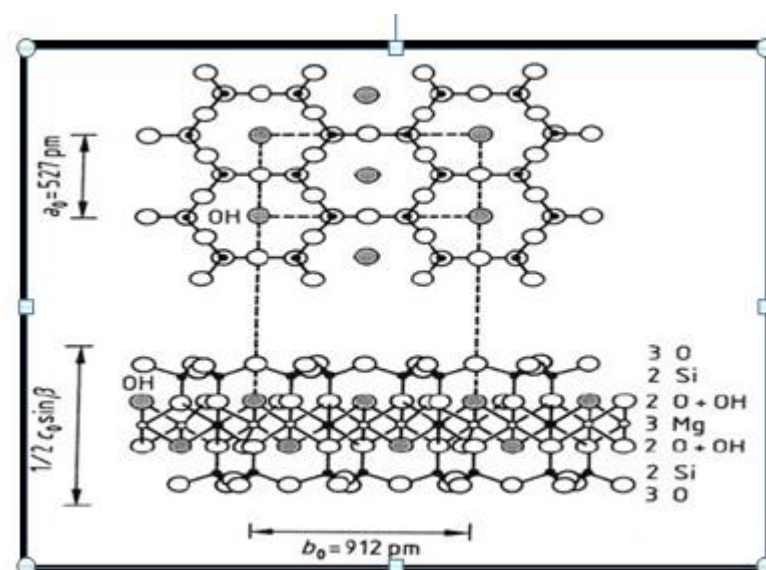


Figure II. 5 : Schéma structural du talc (schéma du haut : projection du réseau hexagonal sur le plan (001) ; schéma du bas : projection des trois couches sur le plan (110)) (TUFAR, 2000).

Et Mg-OH et présentent une acidité au sens de Bronsted. Ces fonctions sont plus réactives que les fonctions siloxane. L'atome de magnésium, qui présente une vacance électronique, est également considéré comme un acide au sens de Lewis.

Le talc est macroscopiquement hydrophobe ^[120], controversée et a fait l'objet de nombreuses études et discussions qui ne seront pas exposées ici.

II.4.3-Propriétés physiques du talc :

Sa couleur est blanc-jaunâtre. Sa masse volumique est comprise entre 2 700 et 2 800 kg

.m⁻³ et sa dureté est de 1,0 à 1,5 sur l'échelle de dureté de Mohs (TUFAR, 2000). D'un point de vue électrique, le talc est un isolant. Le talc est également un isolant thermique. Il est réfractaire. A 1 000 °C, le talc se calcine et se modifie chimiquement pour donner un mélange de silice (SiO₂) et d'énstatite (MgSiO₃).

Tableau 1 : les propriétés physiques de talc ^[121] .

Propriétés physique:	
Densité :	2.20 à 2.83
Dureté :	1 (Stéatite plus dure que le Talc)
Clivage :	Parfait selon {001}
Cassure :	Lamelles Flexibles
Couleur du trait :	Blanc
Résistance au choc :	Faible
Résistance à la chaleur :	Faible

II.4.4-Propriétés optiques :

Tableau2 : les propriétés optiques de talc ^[122]

Propriétés optique:	
Doublement :	Théorie: Net mais problème Nul (inobservable)
Caractère optique :	Biaxe négatif, 2V=0 à 30°
Polariscope :	Anisotrope: Rétablit théoriquement tous les 90° Opaque: Ne rétablit pas (car inobservable)
Indice de réfraction :	Généralement Ombre vers 1.54 à 1.55 Talc: N _p =1.539 à 1.550 N _m =1.589 à 1.594 N _g =1.589 à 1.600
Biréfringence :	-0.037 à -0.050
Dispersion :	
Pleochroïsme :	Incolore / Vert pâle (Vert clair Vert pomme) / Vert pâle peut paraître Nul (inobservable)
Spectre d'absorption :	Non observable / Non diagnostique
Luminescence :	Généralement Nulle, parfois Rose (magenta pâle), Blanche, Bleue, Verte, Jaune, Brune
UV Court (254nm) :	
UV Long (366nm) :	Nulle à Rose

II.5-Les utilisations du talc :

Il existe plusieurs utilisations du talc :

- **les céramiques** : il entre dans la composition des carrelages, sanitaires et céramiques techniques. En particulier, les talcs microcristallins sont traités à haute température pour en faire des isolants électriques en stéatite ^[123] .
- **les peintures** : le talc améliore le pouvoir couvrant et la résistance aux craquelures. Il entre aussi dans la composition des peintures anticorrosion,
- **les papiers** : le talc est utilisé comme charge dans les papiers couchés et non couchés, améliorant l'imprimabilité et réduisant les frottements de surface. Il « nettoie » la chaîne de fabrication en absorbant les résines résiduelles de la pâte à papier,
- **les soins corporels** : c'est sans doute l'application la plus populaire. Qui n'a pas eu, bébé, les fesses talquées ? Comme poudre corporelle, il est présent dans de nombreux cosmétiques, il assure le satin des fards, la transparence des fonds de teint. C'est aussi un excipient en pharmacie comme agent glissant et lubrifiant.
- **les plastiques** : le talc est employé comme charge dans les polypropylènes ^[124] (cf. Polypropylène) assurant une rigidité accrue et une bonne stabilité dimensionnelle des pièces automobiles. C'est aussi un agent anti-bloquant dans le polyéthylène basse densité (cf. Polyéthylène).
- **le caoutchouc** : le talc réduit la viscosité des mélanges de caoutchouc (cf. *Caoutchouc*), améliore les qualités d'extrusion et renforce la protection aux UV. Il est aussi utilisé pour renforcer l'isolation dans les gaines de câbles électriques (cf. Polychlorure de vinyle).
- dans l'alimentation, c'est un agent anti-collant efficace dans un grand nombre de produits alimentaires : le chewing-gum, les bonbons, les salaisons. C'est aussi un agent de sédimentation et de précipitation pour le traitement des eaux usées ^[125] .

II. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

III.1- Définition de DSC :

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC : Differential Scanning Calorimetry en anglais) est une technique permettant d'étudier les transitions thermiques des matériaux ^[126] . On peut ainsi détecter la transition vitreuse, la cristallisation et la fusion (Figure II.3).

La DSC peut être utilisée pour analyser et étudier les polymères (tels que les thermoplastiques, les thermodurcissables, les élastomères et les adhésifs) ainsi que les produits issus des industries agroalimentaires , chimique et pharmaceutique . Elle fournit de précieuses

informations sur les conditions de traitement et d'application, les problèmes de qualité, l'identification, la stabilité, la réactivité, la sécurité chimique et la pureté des matériaux ^[127] .

le polymère peut se décomposer si la température de stabilité thermique de celui-ci est dépassée, des réactions de dégradation peuvent avoir lieu. Ces réactions peuvent être exothermiques ou endothermiques, selon la nature chimique du polymère et l'atmosphère environnant (inerte ou oxydative) ^[128].

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 matériaux dont l'iPP et plus particulièrement lorsque la cristallinité est élevée , la détermination de T_g devient complexe ^{[129]-[130]} .



Figure II.6 : photo d'un appareil DSC(netzsch)

III.2-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:

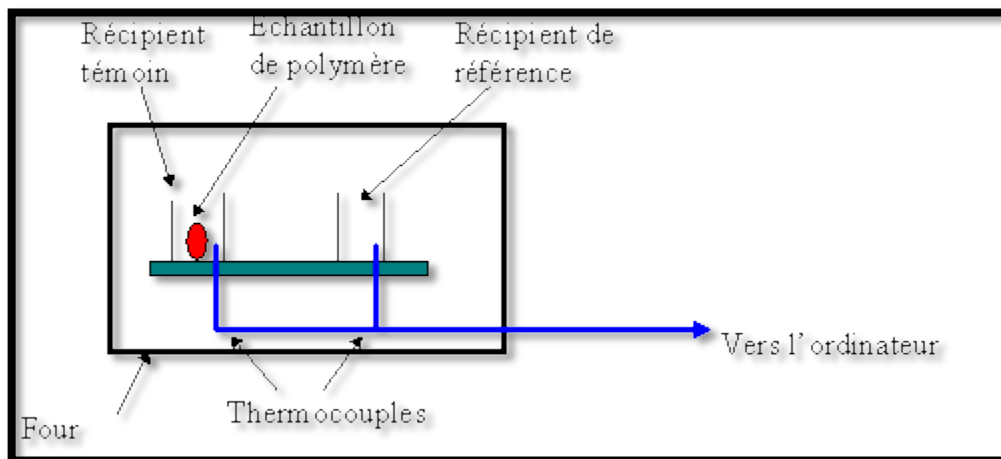


Figure II.7 : Schéma de principe d'un appareil de DSC.

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 référence, et les convertit en flux de chaleur ^[124].

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 ^[131]: 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.

III.3-Explication de la courbe DSC

III.3.1-La capacité de chaleur

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 :

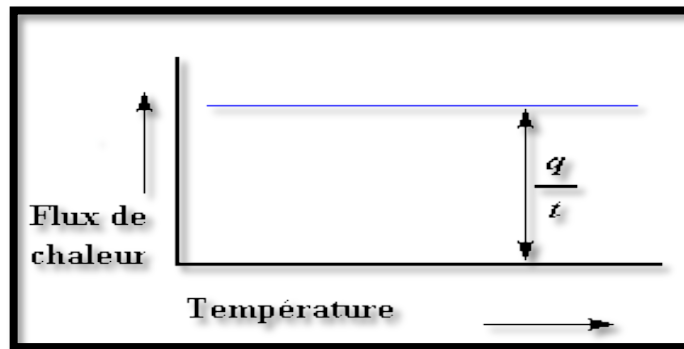


Figure II.8 : Tracé du flux de chaleur en fonction de la température.

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 (T) de la température par unité de temps (t).

$$\frac{\text{Chaleur}}{\text{Temps}} = \frac{q}{t} = \text{Flux de chaleur} \dots\dots\dots(1)$$

$$\frac{\text{Augmentation de la température}}{\text{Temps}} = \frac{\Delta T}{t} = \text{Vitesse de chauffe} \dots\dots\dots(2)$$

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.

$$\frac{\frac{q}{t}}{\frac{\Delta T}{t}} = \frac{q}{\Delta T} = C_p = \text{Capacité de chaleur} \dots\dots\dots(3)$$

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 Cp.

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.

III.3.2-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:

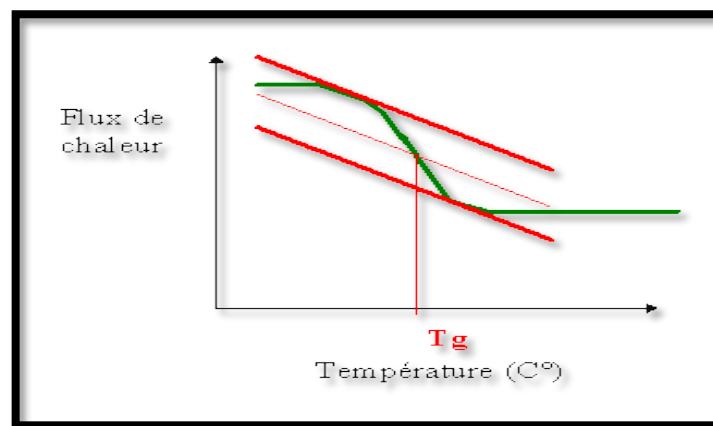


Figure II.9 : Localisation de la T_g par DSC.

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).

III.3.3-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.

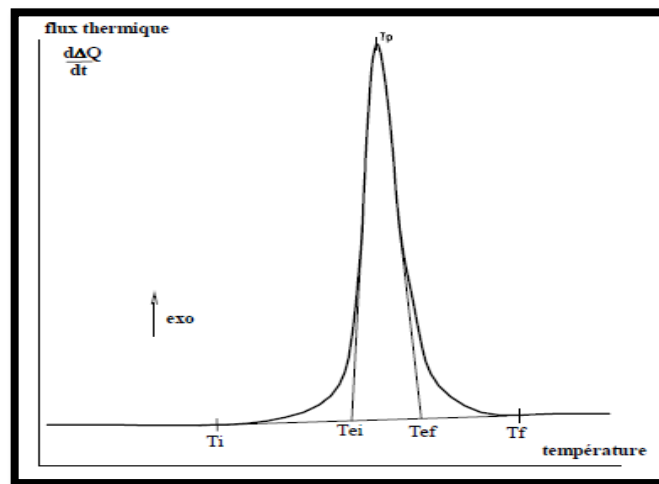


Figure II.10 : Courbe de cristallisation d'un polymère par DSC.

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.

III.4-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'auront 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.

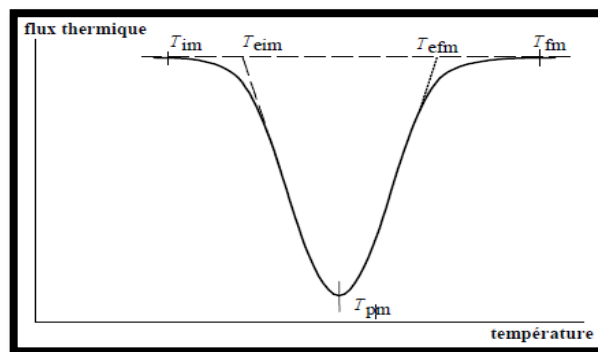


Figure II.11 : Courbe de fusion d'un polymère par DSC.

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.

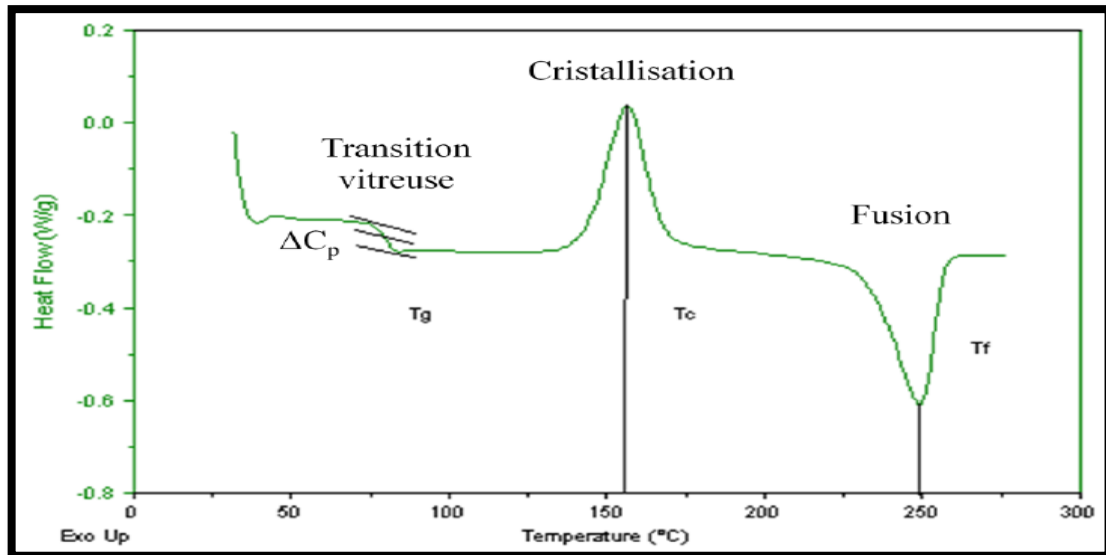


Figure II.12 : Courbe DSC de PET ^[132].

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.

Chapitre 03 : résultats et discussion

CHAPITRE 03**RESULTATS ET DISCUSSION**

III.1-Etude de la cristallisation par DSC

Les thermogrammes de cristallisation pour l'ensemble des composites ont été réalisés avec 4 vitesses de refroidissement : $V=2,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $V=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $V=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et $V=20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

On remarque que pour tous les composites y compris l'iPP pur, l'augmentation de la vitesse de refroidissement a provoqué un décalage de la température de cristallisation (T_c) vers les basses températures (voir tableau III.1). Cela implique que le processus de cristallisation, pour les matériaux composite, se passe plus vite que pour l'iPP pur^[133].

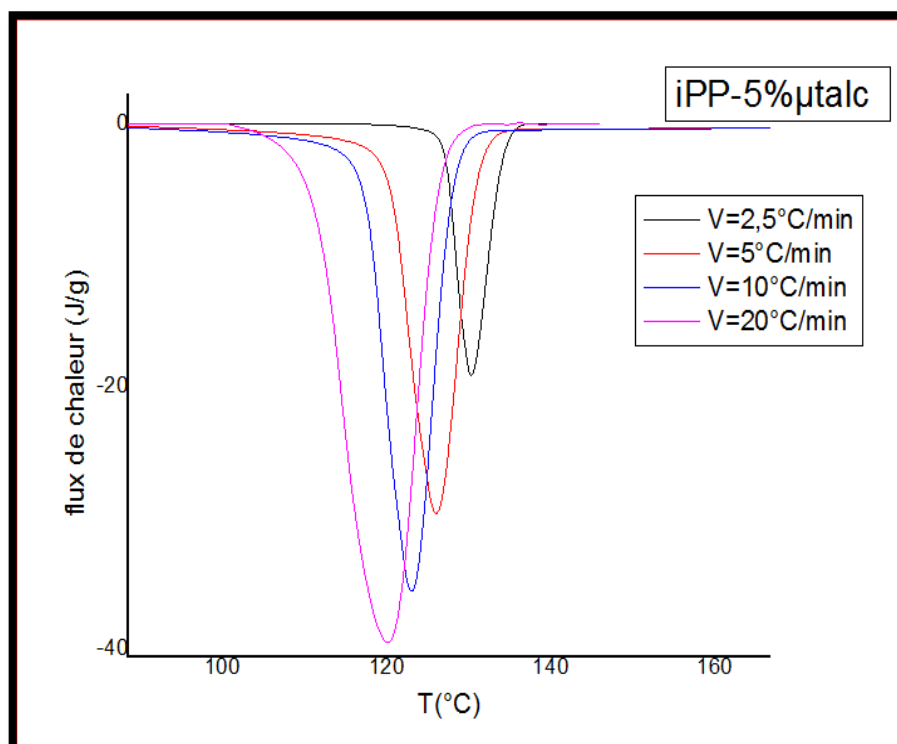
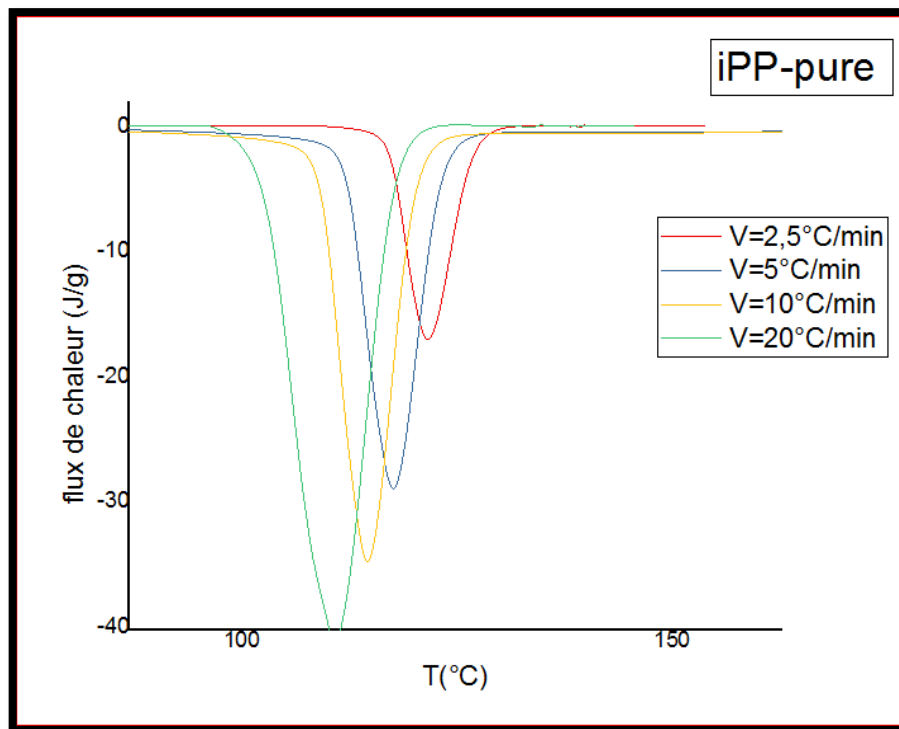


Figure III.1 : les courbes de DSC pour les 4 composites

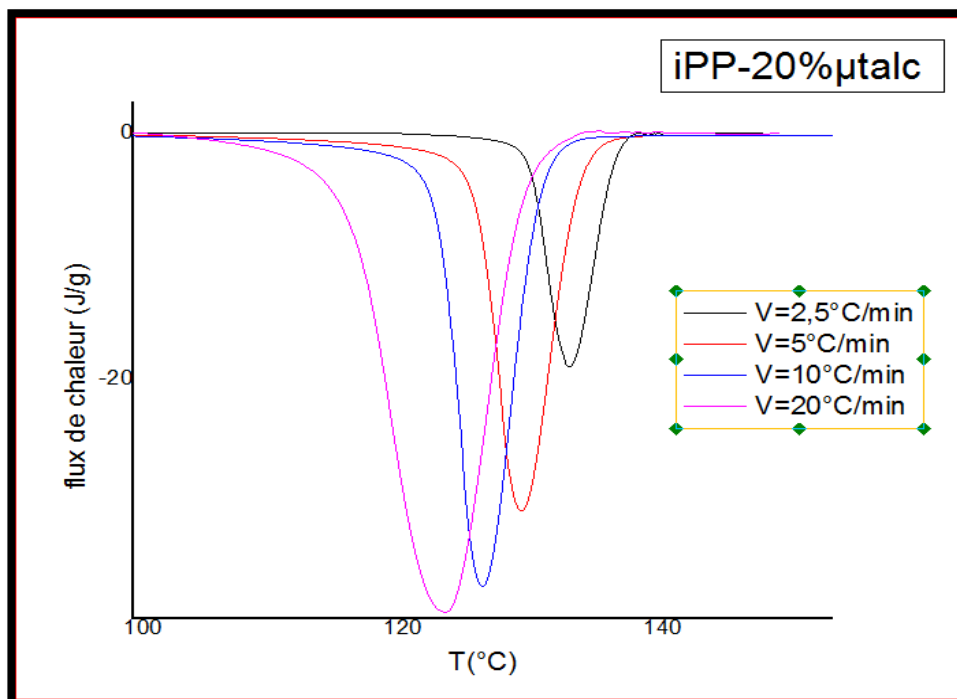
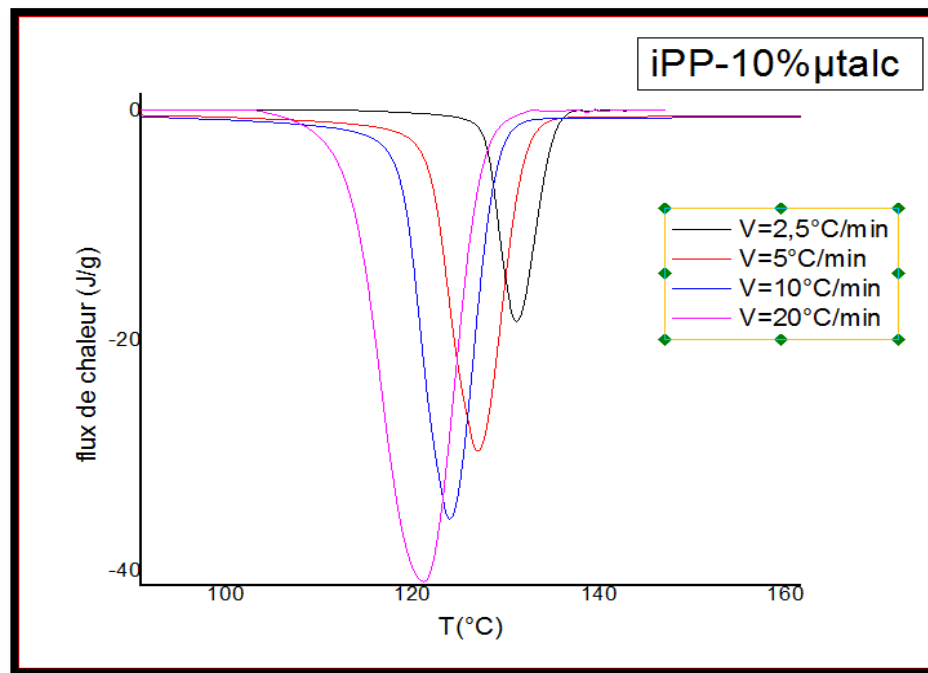


Figure III.1' : les courbes de DSC pour iPP pur, iPP-5%µtalc, iPP-10%µtalc et iPP-20%µtalc

Tableau III.1 : les valeurs de température T_c et $t_{1/2}$ pour chaque composite

échantillon	Φ (°C/min)	Onset	Off set
iPP pur	2.5	117.76	126.94
	5	11.74	122.71
	10	110.29	120.27
	20	102.72	118.08
iPP+ 5%μ-Talc	2,5	127.02	134.4
	5	120.69	131.28
	10	117.67	127.91
	20	110.45	126.28
iPP+ 10%μ-Talc	2,5	127.72	134.29
	5	121.89	131.66
	10	120.63	128.76
	20	113.49	127.26
iPP+ 20%μ-Talc	2,5	129.77	136.17
	5	126.39	133.72
	10	123.2	130.14
	20	115.61	129.59

La vitesse d'évolution de la cristallinité relative est minimale au début de la transformation et passe par un maximum dans une période intermédiaire pour revenir ensuite vers des faibles valeurs.

La faible valeur des vitesses au début de la transformation peut être attribuée au temps nécessaire pour qu'un nombre significatif de germes apparaissent avant que la croissance ne commence réellement.

L'étape intermédiaire est stationnaire et elle dépend de la phase mère qui se développe par rapport à la germination. Lorsque la transformation s'approche de l'état final, la quantité de matière non transformée est faible et la production de nouveaux germes est ralentie, alors les particules existantes commencent à se toucher et forment ainsi une frontière où la croissance s'arrête.

III.2-Les courbes de la cristallinité relative en fonction de la température :

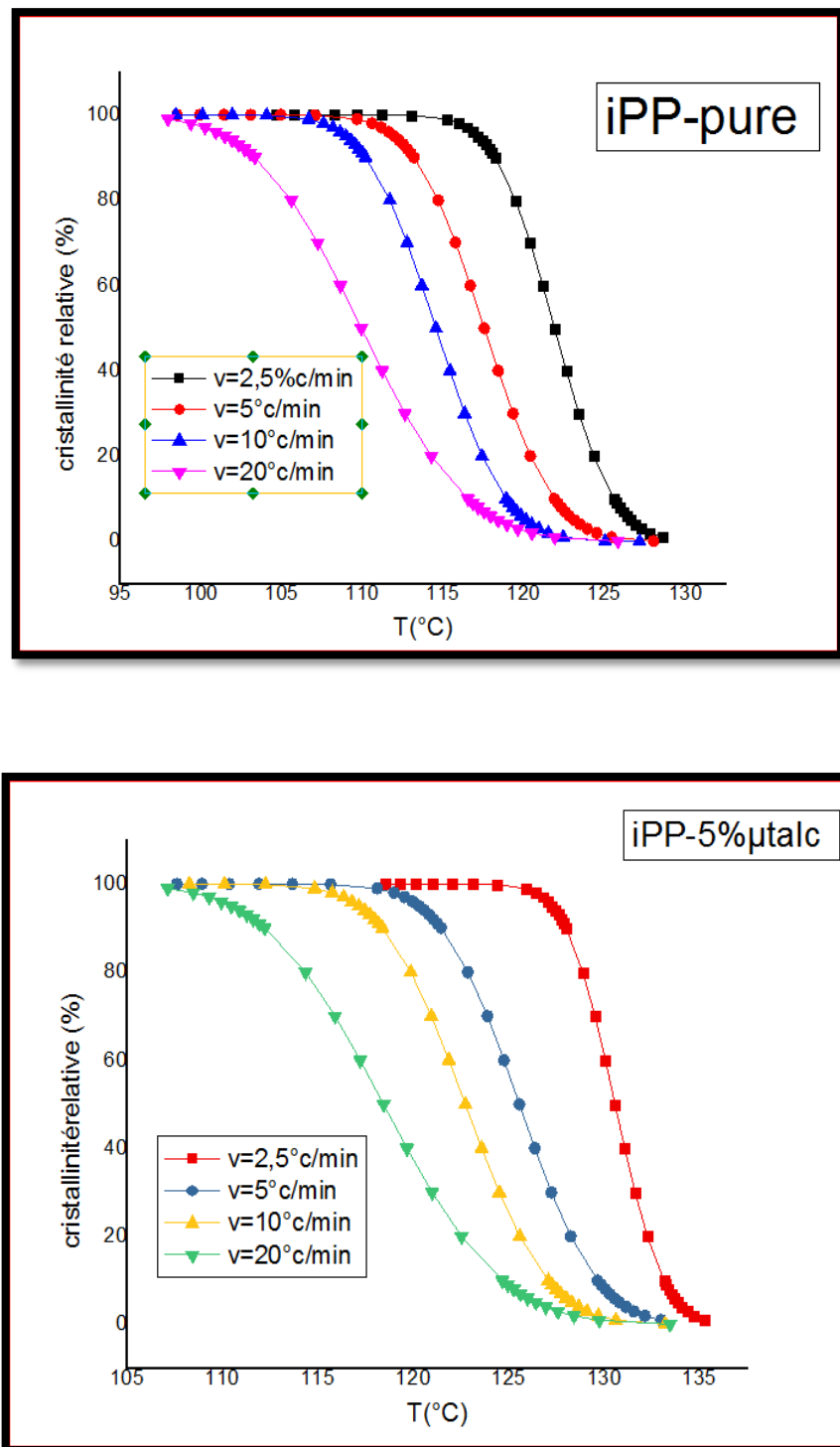


Figure III.2 : les courbes de cristallinité relative en fonction de la température pour les 4 composites

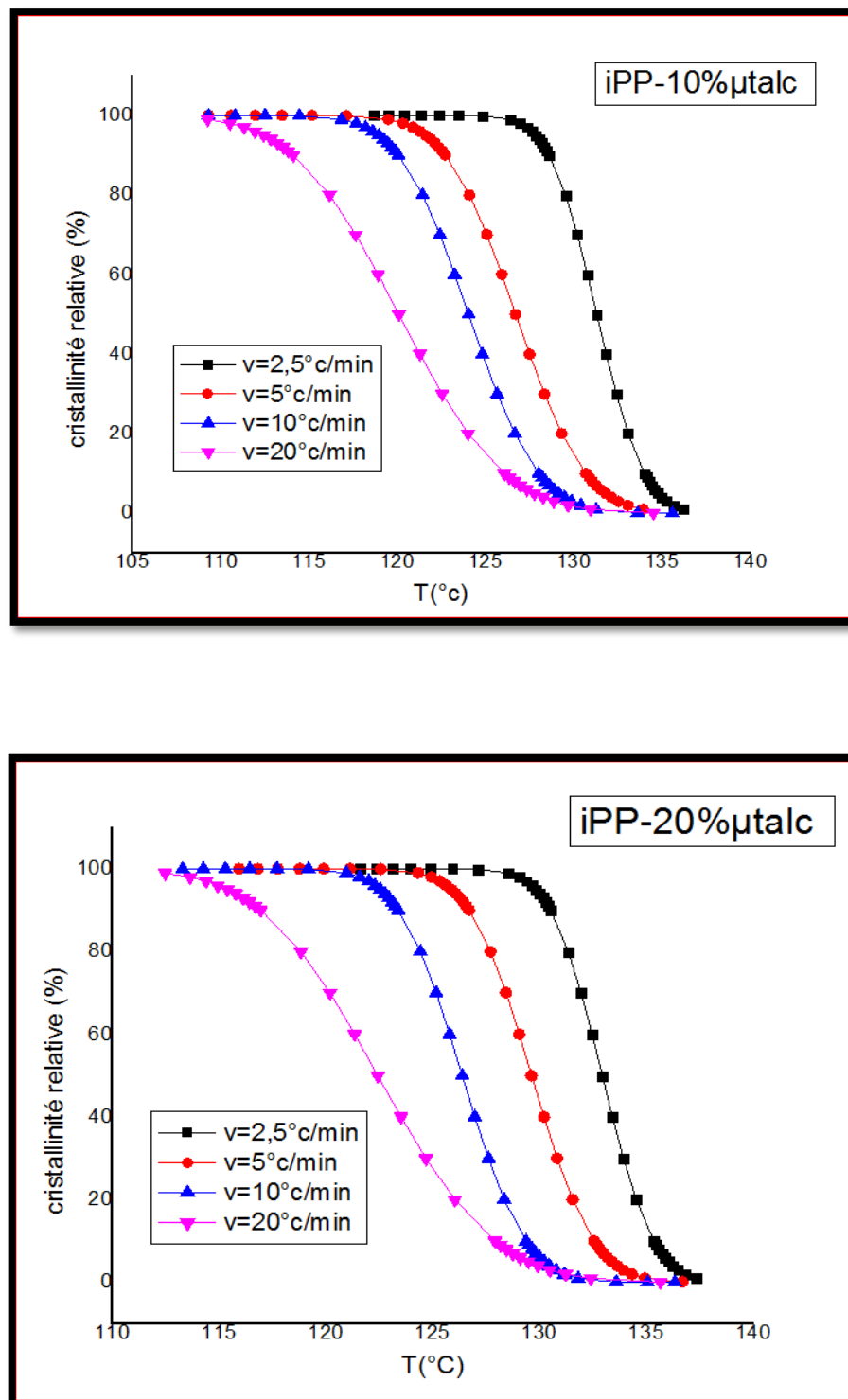


Figure III.2' : les courbes de cristallinité relative en fonction de la température pour les 4 composites

La cristallisation relative $x(t)$ en fonction de la température de cristallisation^[134] peut être calculée par la formule :

$$X(T) = \frac{\int_{T_0}^T \left(\frac{dH_c}{dT}\right) dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} \left(\frac{dH_c}{dT}\right) dT} \dots\dots\dots(1)$$

Où T_0 et T représentent l'on set et la température final de cristallisation exothermique , respectivement ΔH_c : est enthalpie de cristallisation libérée durant un domaine mitesimal (dT) .

La figure III .2 représente la cristallinité relative $X(T)$ en fonction de la température pour l'iPP-pur, iPP-5% μ -talc, iPP-10%- μ talc et iPP-20%- μ talc respectivement toutes les courbes sur la figure III.2 out une forme sigmoïde typique ,qui reflète l'effet retardatif de la vitesse de refroidissement sur la cristallisation .

Le temps de cristallisation à 50% de cristallinité relative ($t_{1/2}$) peut être obtenu de la figure III.3 et il ont répertorié dans le tableau III.2

Tableau III.2 : les valeurs de température T_c et $t_{1/2}$ pour chaque composite

échantillon	Φ (°C/min)	T_c (°C)	$t_{1/2}$ (min)
iPP pur	2.5	121.65	3.94
	5	117,8	2.32
	10	114,63	0,93
	20	110,93	0,43
iPP+ 5%μ-Talc	2,5	130,07	0,89
	5	125,97	1,88
	10	122,97	0,79
	20	120,27	0,34
iPP+ 10%μ- Talc	2,5	131,07	1,64
	5	127,13	1,56
	10	124,13	0,64
	20	121,27	0,25
iPP+ 20%μ- Talc	2,5	132,82	0,94
	5	129,13	1,3
	10	126,13	0,6
	20	123,27	0,29

III.3-Les courbes de cristallinité relative en fonction du temps .

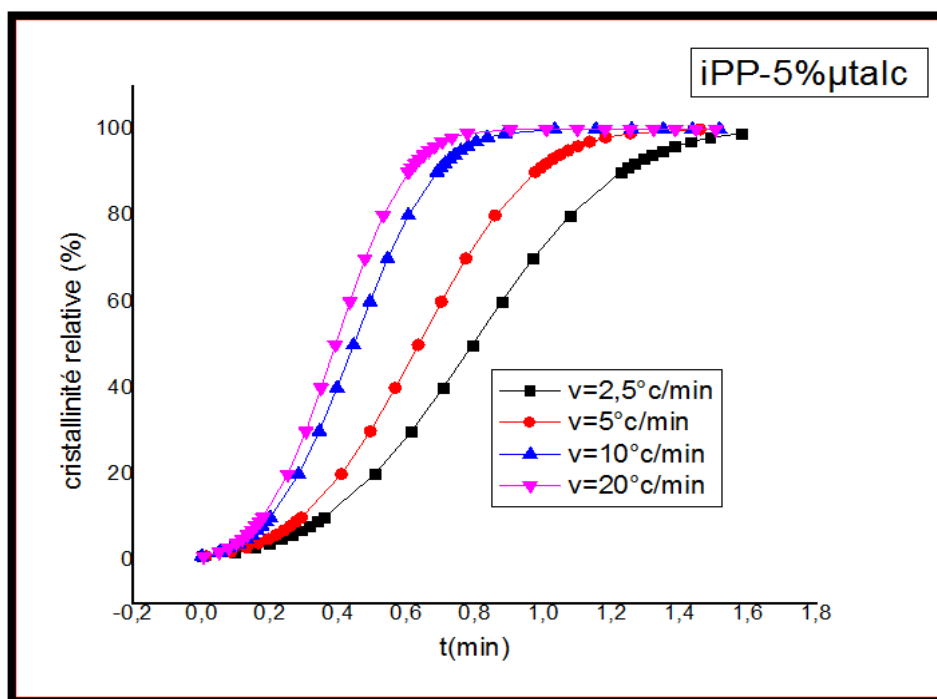
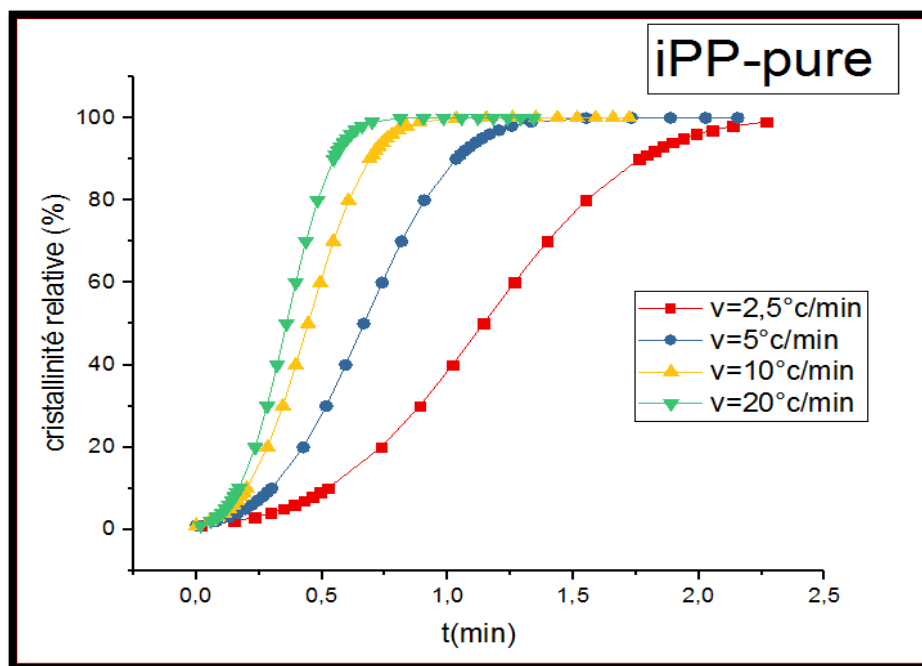


Figure III.3 : les courbes de cristallinité relative en fonction du temps pour les 4 composites

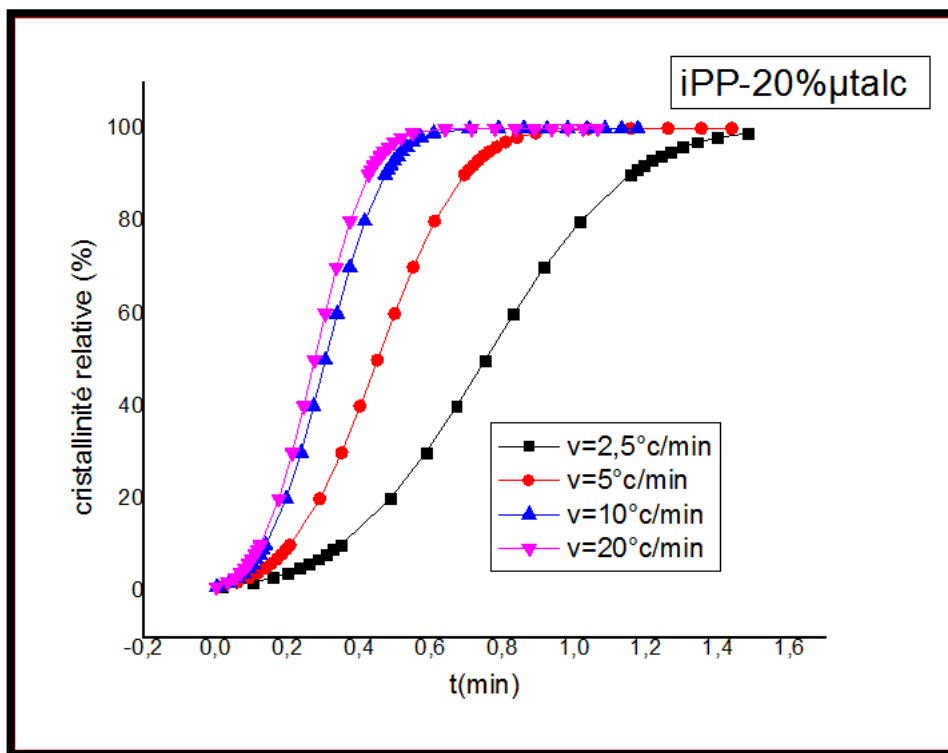
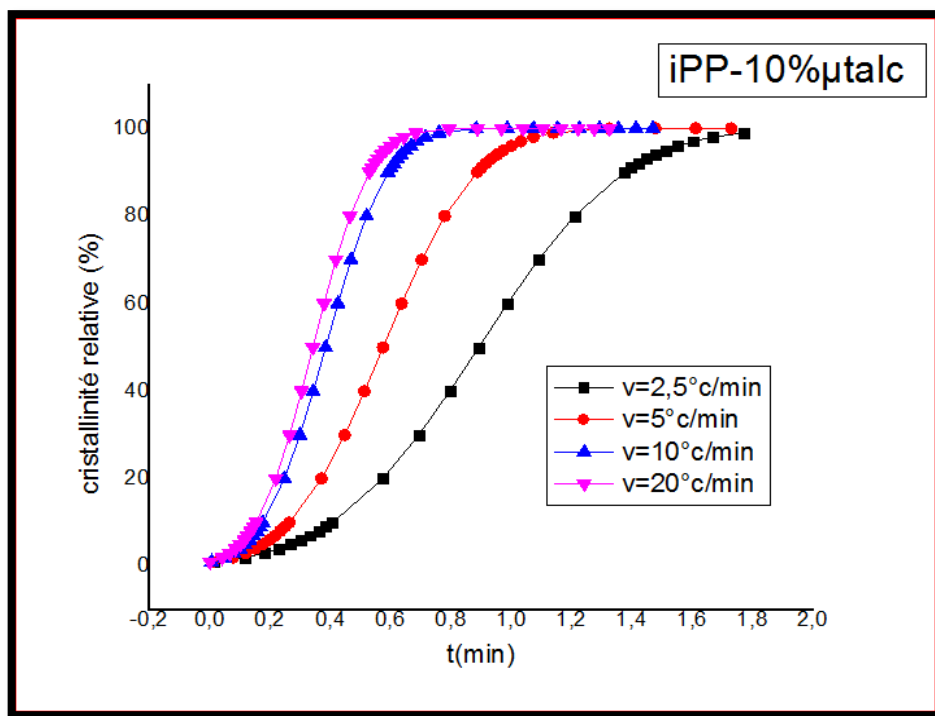


Figure III.3' : les courbes de cristallinité relative en fonction du temps pour les 4 composites .

La représentation des taux de transformation en fonction du temps passe obligatoirement par la relation entre le temps et la température

$$t = (T_0 - T) / \emptyset \dots\dots\dots(2)$$

t : le temps

\emptyset : la vitesse de refroidissement .

$T_0 - T$: la température de fusion .

Sur cette figure on voit que toutes les courbes ont une forme sigmoïde similaire et la partie supérieure des courbes se trouve au même niveau en raison de l'impact des sphérolites.

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

On remarque également que les valeurs de $t_{1/2}$ de tous les échantillons diminuent avec l'augmentation des vitesses de refroidissement, indiquant un taux de cristallisation progressivement plus rapide ; et on voit de même que la vitesse de cristallisation, pour les différents composites, est plus élevée par rapport à celle de l'iPP pur ce qui nous permet de conclure que l'ajout des charges minérales de μ -talc agisse comme un agent de nucléation et accélère le processus de cristallisation globale ^[135] .

III.4. Etude de cinétique de cristallisation anisotherme

III.4.1. Application de la théorie d'Avrami :

Plusieurs modèles cinétiques tels que : Avrami, Ozawa et Mo peuvent être utilisés pour décrire le phénomène de cristallisation anisotherme des polymères semi-cristallins.

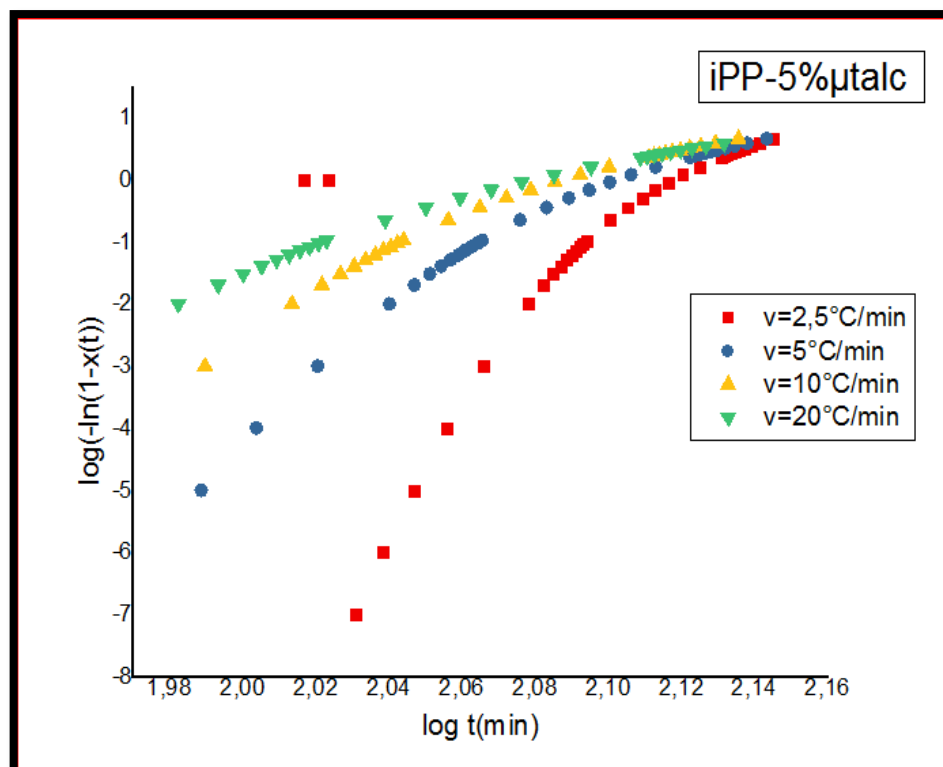
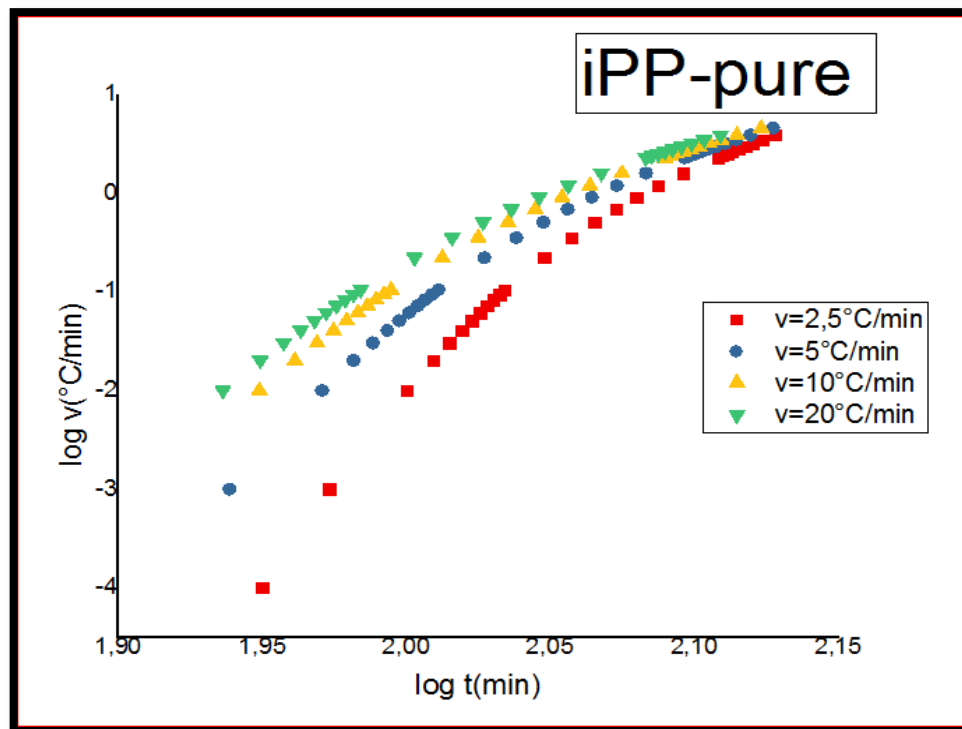


Figure III.4 : les courbes d'Avrami pour les 4 composites

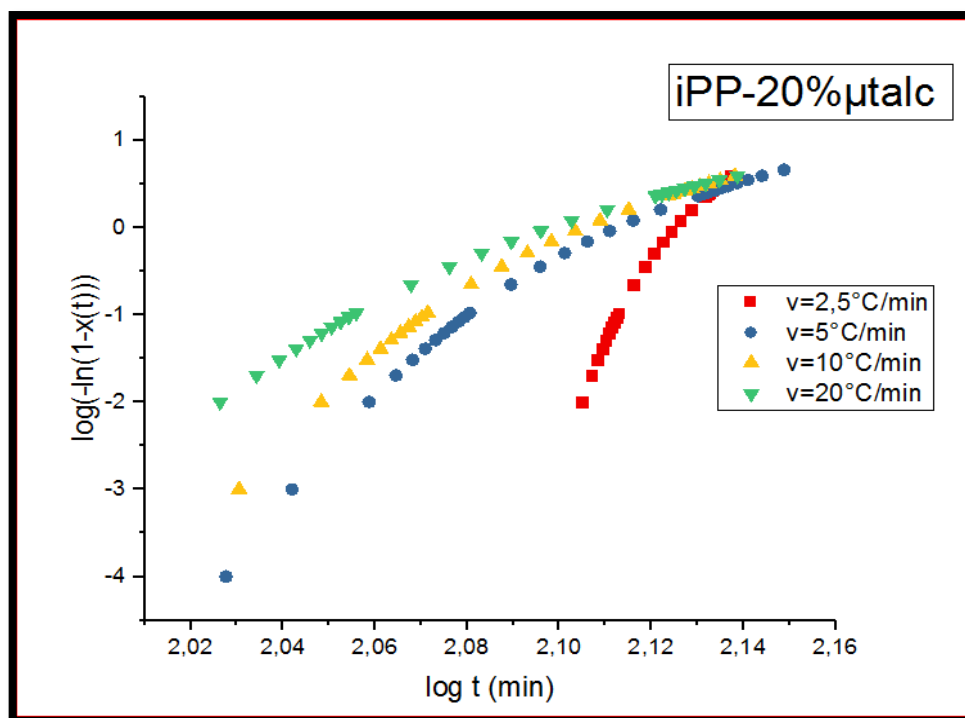
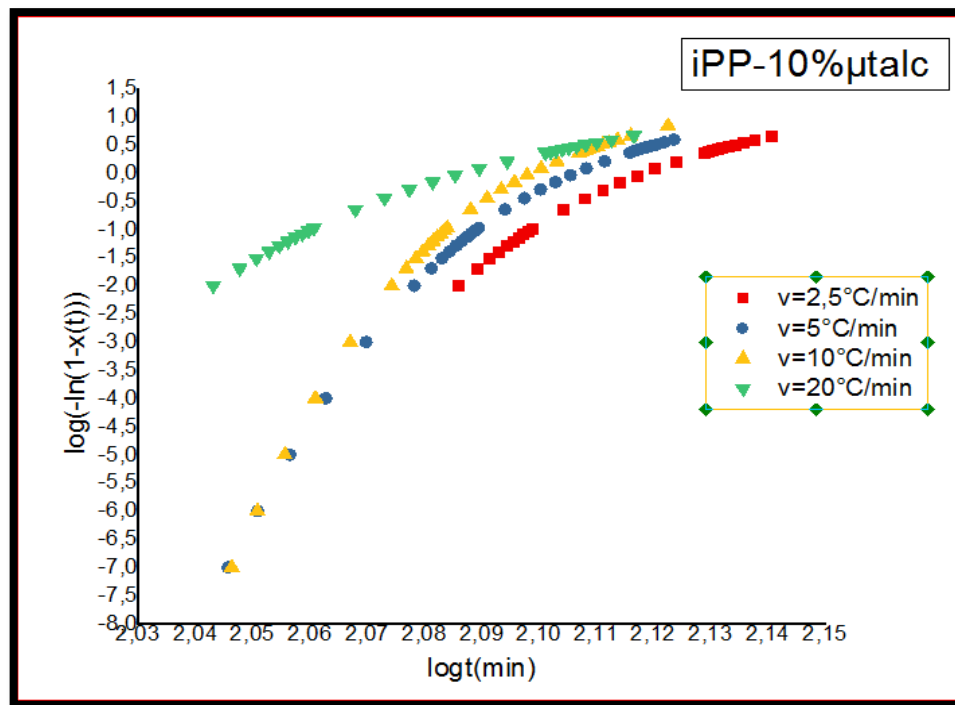


Figure III.4' : les courbes d'Avrami pour les 4 composites

Tableau III.3 : Z_c , n et r^2 obtenus à partir des figures III.4

Echantillon	Φ °C/min	Z_c	n	La valeur moyenne de n	r^2
IPP_Pure	2.5	0.87	2.66	2.62±0.03	0.9993
	5	1.07	2.62		0.9992
	10	1.12	2.62		0.9992
	20	1.13	2.60		0.9978
iPP-5%-µtalc	2.5	0.99	2.66	2.65±0.02	0.9993
	5	1.12	2.66		0.9993
	10	1.16	2.66		0.9997
	20	1.13	2.62		0.9992
iPP-10%-µtalc	2.5	1.03	2.65	2.69±0.02	0.9993
	5	1.10	2.70		0.9994
	10	1.15	2.70		0.9994
	20	1.12	2.70		0.9994
iPP-20%-µtalc	2.5	1.09	2.68	2.65±0.03	0.9994
	5	1.19	2.67		0.9993
	10	1.20	2.65		0.9993
	20	1.16	2.62		0.9992

La théorie d’Avrami est généralement utilisée pour analyser la cinétique de cristallisation isotherme en utilisant la formule suivante^[136] :

$$1 - X(t) = \exp(- Zt^n) \dots \dots \dots (3)$$

La forme logarithmique de la formule (3) est :

$$\lg[- \ln(1 - X(t))] = \lg Z + n \ln t \dots \dots \dots (4)$$

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

Pour appliquer ce modèle sur le processus de cristallisation anisotherme, Jeziorny^[128] a modifié (Z) avec la vitesse de refroidissement Φ :

$$\lg Z_c = \lg Z / \Phi \dots \dots \dots (5)$$

La figure III.4 montre l'évolution de $\lg[\ln(1-X(t))]$ en fonction $\lg t$ pour la cristallisation d'iPP pur et d'un exemple de composite à différentes vitesses de refroidissement.

Les constantes cinétiques calculées par la méthode Jeziorny^[137] se trouvent sur le tableau III.2. On constate que pour tous les échantillons, Z_c augmente avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement. La valeur de n diminue évidemment, avec l'ajout de μ -talc. Cela confirme que la présence de μ -talc change le mécanisme de nucléation de la matrice iPP.

A taux de renfort égale et pour une même vitesse de refroidissement, nous avons constaté une diminution de la constante cinétique Z_c par rapport à la constante n qui a enregistré une augmentation. Cela nous pousse à dire que pour un même taux de renfort et avec une géométrie différente les mécanismes de nucléation se diffèrent.

III.4.2- Etude de la cristallisation par application de la théorie de Mo

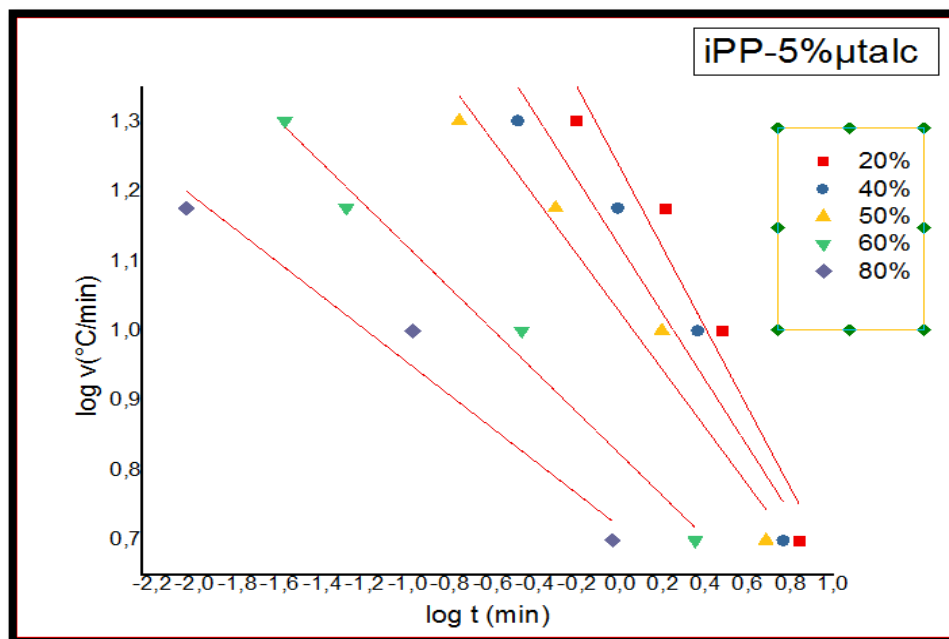
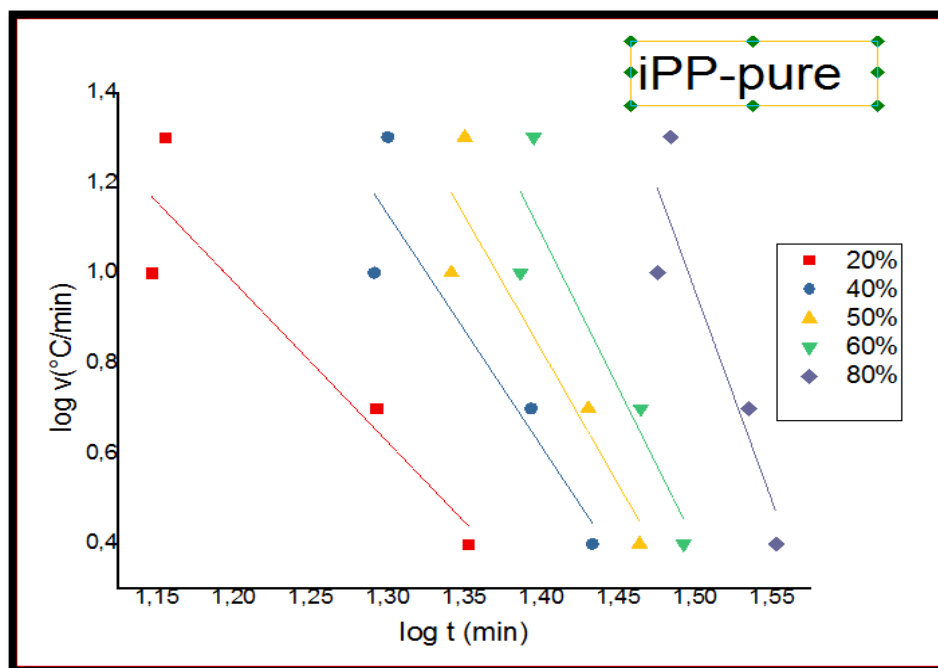


Figure III.5 : les courbes de mo pour les 4 composites

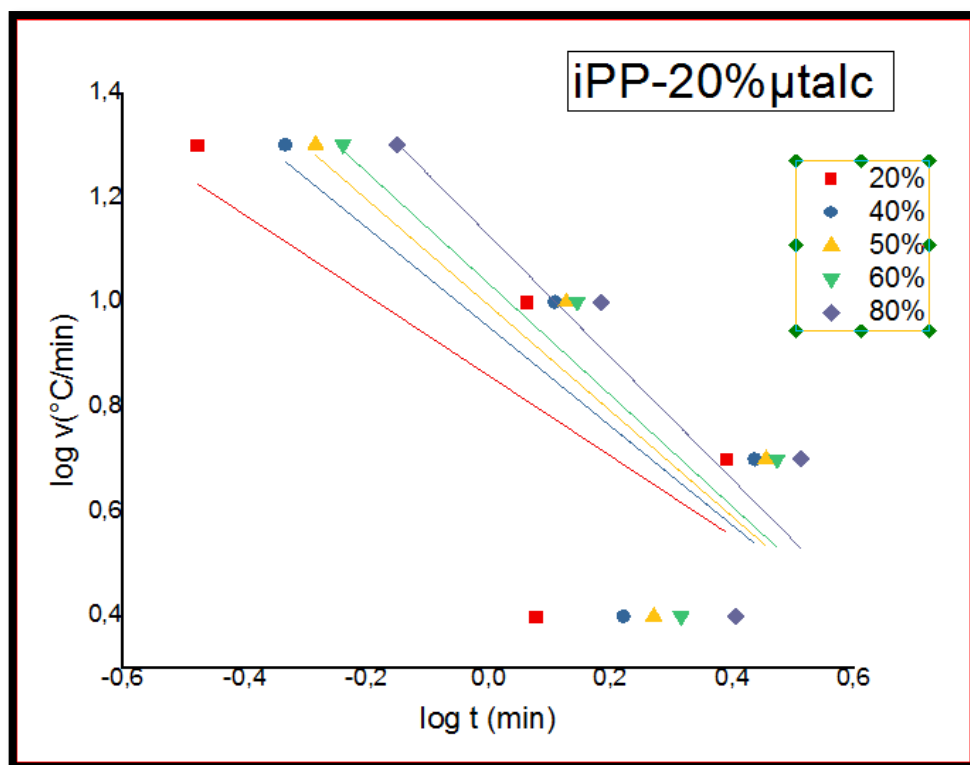
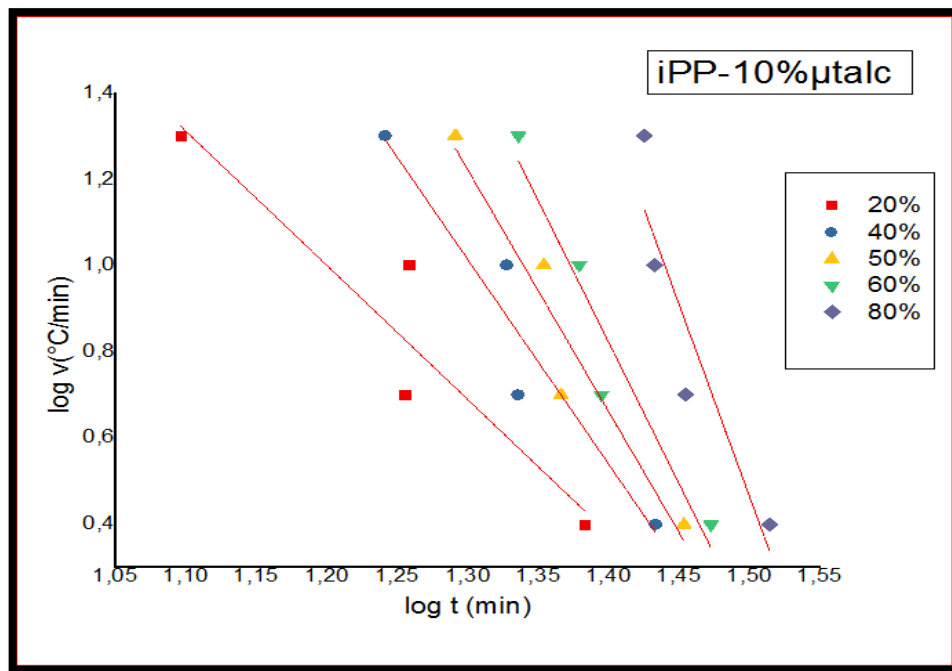


Figure III.5' : les courbes de mo pour les 4 composites

Liu et al. ^[138] ont proposé une deuxième équation cinétique, en combinant les équations d'Avrami et d'Ozawa et qui est donnée par :

$$\lg Z + n \lg t = \lg K(T) - m \lg \Phi \quad \dots\dots\dots(6)$$

$$\lg \Phi = \lg F(T) - \alpha \lg t \quad \dots\dots\dots(7)$$

Où $F(T) = [K(T)/Z]^{1/m}$ et $\alpha = n/m$, n est l'exposant d'Avrami utilisé dans la théorie de Jeziorny, m est l'exposant d'Ozawa et α est l'exposant de Mo. Les constantes cinétiques calculées par la méthode de Mo, $\lg F(T)$ et α sont estimées respectivement à partir de l'interception et la pente de la courbe de $\lg t$ en fonction $\lg \Phi$ figure III.5 et sont regroupées dans le Tableau III.4.

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

Tableau III. 4: $F(T)$, α et R^2 obtenus à partir la figure III. 5.

Xc (%)	iPP_Pure			iPP_5% μ talc			iPP_10% μ talc		
	$F(T)$	α	R^2	$F(T)$	α	R^2	$F(T)$	α	R^2
20%	3,51	1,19	0,9952	2,40	1,37	0,9819	1,99	1,61	0,9471
40%	5,20	1,18	0,9959	3,75	1,37	0,9808	3,36	1,60	0,9492
50%	5,95	1,18	0,9959	4,38	1,37	0,9805	4,03	1,59	0,9498
60%	6,71	1,18	0,9959	5,03	1,37	0,9802	4,74	1,59	0,9503
80%	8,52	1,17	0,9957	6,65	1,38	0,9798	6,54	1,59	0,9511

Xc (%)	iPP_20% μ talc		
	$F(T)$	α	R^2
20%	1,96	1,30	0,9845
40%	2,97	1,31	0,9839
50%	3,43	1,31	0,9838
60%	3,92	1,32	0,9836
80%	5,11	1,32	0,9834

III .4.3- Etude de la cristallisation par application de la théorie d'Ozawa

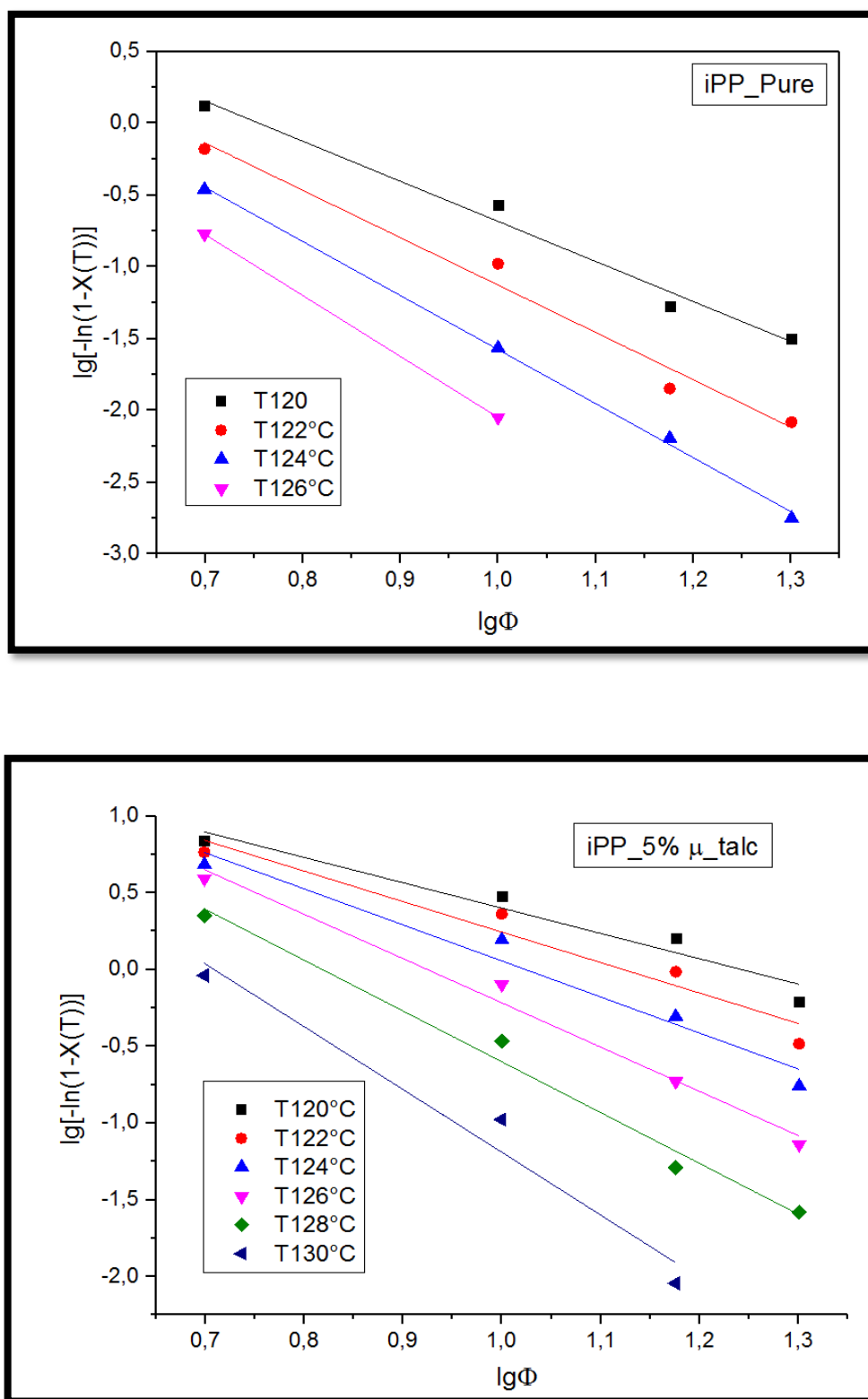


Figure III.6 : les courbes d'Ozawa pour les 4 composites

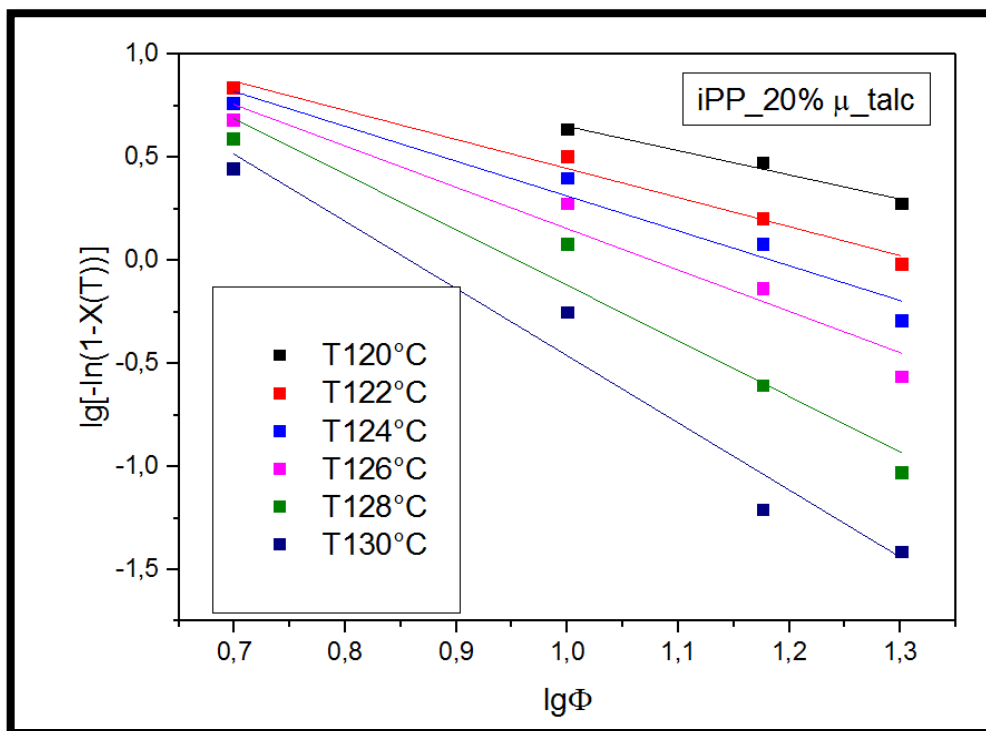
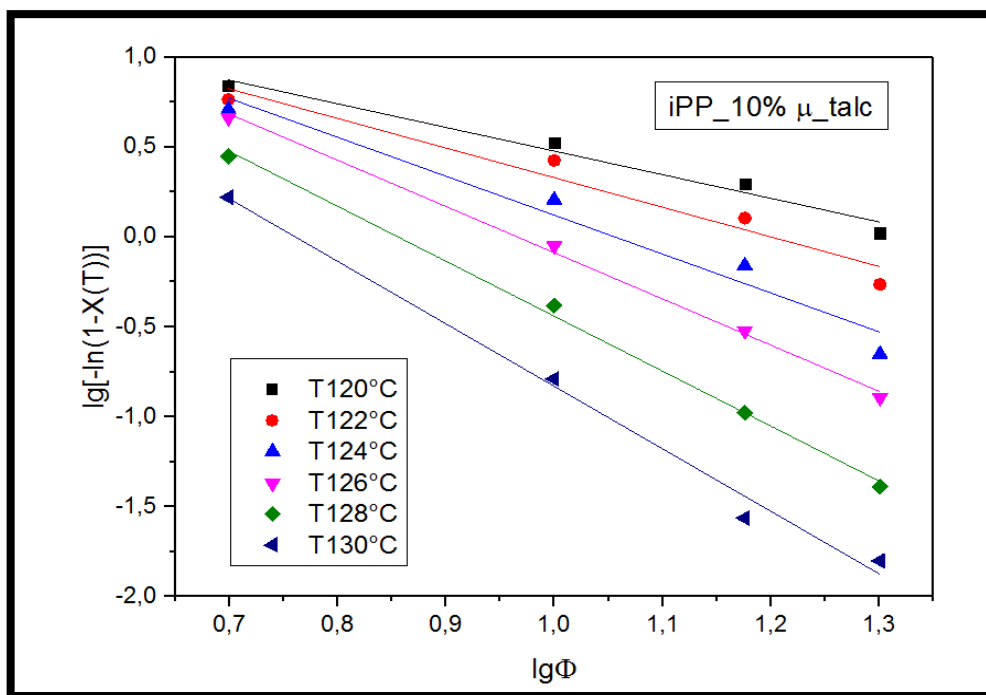


Figure III.6' : les courbes d'Ozawa pour les 4 composites

Les résultats issus de la cristallisation anisotherme des échantillons étudiés ont été confrontés à la théorie d'Ozawa^[139], qui permet de quantifier au moyen d'un facteur m (le coefficient d'Avrami) le type de nucléation (homogène ou hétérogène) et la géométrie de croissance. Cette théorie est une extension de celle d'Avrami dans le cas de cristallisations isotherme. La caractérisation du type de germination par la méthode d'Ozawa tient compte l'équation (8) :

$$\text{Log} [-\ln(1-X(T))]=\log K(T) - m \log (\Phi) \dots \dots \dots (8)$$

$X(T)$ est le taux de transformation, dépendant de la température T et de la vitesse de refroidissement Φ , $K(t)$ est la fonction de refroidissement et m , le coefficient d'Avrami^[140].

Dans l'équation (8), le terme $\log[-\ln (1-X(T))]$ dépend linéairement de l'entité $\log(\Phi)$ à une température de cristallisation donnée. Pour obtenir les tracés issus de la théorie d'Ozawa, il conviendra de prendre en compte un domaine de validité en température, pour chaque pic de cristallisation. Les pentes des droites obtenues nous donnent le coefficient d'Avrami m , ce dernier doit être indépendant de la température figure III.6 .

Tableau III. 5: *Log k(T), m et R² obtenu à partir la figure III. 6.*

Température °C	iPP_Pure			iPP_5% μ talc			iPP_10% μ talc		
	<i>Lg K(T)</i>	<i>m</i>	<i>R²</i>	<i>Lg K(T)</i>	<i>m</i>	<i>R²</i>	<i>Lg K(T)</i>	<i>m</i>	<i>R²</i>
120	2,10	2,79	0,9771	2,05	1,65	0,9197	1,79	1,31	0,9611
122	2,17	3,30	0,9700	2,23	1,98	0,9203	1,97	1,64	0,9312
124	2,18	3,76	0,9978	2,40	2,35	0,9493	2,28	2,16	0,9453
126	-	-	-	2,66	2,88	0,9820	2,48	2,57	0,9963
128	-	-	-	2,71	3,31	0,9820	2,61	3,05	0,9959
130	-	-		2,92	4,09	0,9312	2,64	3,47	0,9867

Température °C	iPP_20% μ talc		
	<i>Lg K(T)</i>	<i>m</i>	<i>R²</i>
120	1,83	1,17	0,9553
122	1,86	1,41	0,9777
124	2,00	1,69	0,9390
126	2,16	2,01	0,9345
128	2,58	2,70	0,9428
130	2,80	3,26	0,9464

Il apparaît clairement que la théorie d'Ozawa est applicable puisque on a une évolution croissante de *m* et de *log(K(T))* en fonction de la température. Le tableau III.4 sont présentées les valeurs du coefficient d'Avrami *m* en fonction du type de germination et de la géométrie de croissance. Nous pouvons ainsi évaluer la complexité du mécanisme de cristallisation, ayant obtenu une situation intermédiaire entre la germination instantanée (*m*=2) et la germination sporadique (*m*=3), avec d'une part, une géométrie de croissance disque (2D) pour tous les échantillons.

Conclusion générale

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

La modélisation de la cinétique de la cristallisation anisotherme de la matrice polypropylène isotactique (iPP) et de ses composites en présence d'une charge minérale de talc de taille micrométrique (μ -talc) à été réalisée en utilisant les modèles de Jeziorny (Avrami modifié), Avrami, Ozawa et Mo. Dans cette optique la cristallisation anisotherme d'iPP a été étudiée au moyen de la calorimétrie différentielle à balayage DSC, tous les essais ont été réalisés avec une machine DSC netzsch sur des échantillons de masse moyenne de 10mg et pour des vitesses de balayage de 2.5, 5, 10 et 20°C/min sur une plage de température allant de 20 à 210°C/min.

La modélisation par les théories Jeziorny et celle d'Ozawa nous ont permis de confirmer que l'ajout de charge de renfort et l'augmentation de la vitesse de refroidissement ont un effet sur la constante cinétique de ces modèles qui se manifeste par un changement du mécanisme de nucléation de la matrice iPP.

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

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

2- lorsque la vitesse de refroidissement croît la température de cristallisation et le début de cristallisation (T_{onset}) diminuent.

3- la constante $F(T)$ du modèle de Mo diminue avec l'ajout de μ -talc, cela confirme que la présence de cette charge modifie le taux de cristallinité de la matrice d'iPP.

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

Références bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1]- Grégory MARTIN , « Etude des aspects fondamentaux liés à l'élaboration d'un TPV du type PP/EPDM » , THESE DE doctorat de L'UNIVERSITE DE LYON présentée devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1 , 16 Décembre 2008 .
- [2]- Antoine Thebaud Chargé de mission – Laval Mayenne Technopole Les matériaux qui construisent l'avenir - Le 6 avril 2011.
- [3]- F . Auzias , Bonnel A., Pot D. : Evolution des ciments dentaires: du ciment aux ortho-phosphates au ciment au ionomère de verre. Encycl. Med. Chir.(Paris-France),Odontologie, 23065 K10 , 9-1989: 14p.
- [4]-<http://dspace.univbiskra.dz:8080/jspui/bitstream/123456789/4326/3/chapitre%20%2001.pdf>
16 :00
- [5]- Mohamed RAGOUBI , « Contribution à l'amélioration de la compatibilité inter-faciale fibres naturelles/matrice thermoplastique via un traitement sous décharge couronne » , THESE Présenté à l'Université Henri Poincaré Nancy 1 Pour l'obtention du grade de Docteur de l'université , le 14 Décembre 2010.
- [6]- R. Deterre., Froyer G. : Introduction aux matériaux et polymères. Technique et documentations, 1997, Paris .
- [7]- R . Ogolnik , Picard B. : Les composites. Encycl. Med. Chir . (Paris-France),Odontologie. n23065 E10 , 9-1988, 12p.
- [8]-Dorlot , Bailon , Masounave, *Des Matériaux*, chap. 14, Éd. de l'École Polytechnique de Montréal, 1986.
- [9]- I.E , Ruyter: Monomer systems and polymerization, dans : Vanherle G., Smith D. C., ed. Posterior Composite Resin Dental. Netherland : Peter Szulc Publishing Co.,1985 :109- 135
- [10] - N , Nemoto , T. Ogawa, M. Odani, M. Kurata *Macromolécules*5, 641 (1972).
- [11]-<http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=15639> 16 :28
- [12]- <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/macp.1955.020160124/full> 16 :30
- [13]- [PDF] Glossaire des termes de base en science des polymères [archive]
- [14]- Serge Étienne , Laurent David , Émilie Gaudry , Philippe Lagrange , Julian Le dieu et Jean Steinmetz, « Les matériaux de A à Z - 400 entrées et des exemples pour comprendre », Dunod , 2008 .
- [15]- https://fr.org/wiki/Classification_d'un_polym%C3%A8re 16 :23
- [16]-<http://dspace.univbiskra.dz:8080/jspui/bitstream/123456789/4326/3/chapitre%20%2001.pdf>
16 :00
- [17]- (en) « biopolymers [archive] », IUPAC, Compendium of Chemical Terminology (« Gold Book »), 2e éd. (1997). Version corrigée en ligne: (2006-).
- [18] - [PDF] Société Francophone de Biomatériaux Dentaires .
- [19] - V , Colline , Etude rhéo-optique des mécanismes de dispersion du noir de carbone dans des élastomères, Thèse de Doctorat en Sciences et génie des matériaux, Sophia Antipolis, Ecole des Mines de Paris, 2004.
-

- [20]- G.B. Jeffery, The motion of ellipsoidal particles immersed in a viscous fluid, *Proc. Roy Soc.*, 1922, London, A, 102, pp 161-178.
- [21] -19ème Congrès Français de Mécanique Marseille, 24-28 août 2009 .
- [22] - <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00605819/document>].
- [23]- <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00006458/file/tel-00006458.pdf>].
- [24]- <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00006458/file/tel-00006458.pdf>
- [25], [23] W.K. Wong, Ourieva G., Tse M.F., and Wang H.C. Filler-filler interaction and filler-polymer interaction in carbon black and silica filled epoxy polymer., *Macromol. Symp.*, 194: 175–184, (2003) .
- [26] - C. M. G. Kortaberria, A. Jimeno., P. Arruti et I. Mondragon, *Journal of Microscopy*, vol. 224, pp. 277-289, **2006**.
- [27]- M. J. Avrami, *Chem. Phys*, vol. 7, p. 1130, **1939**.
- [28]- M. J. Avrami, *Chem. Phys*, vol. 8, p. 212, **1940**.
- [29]- M. J. Avrami, *Chem. Phys*, vol. 9, p. 177, **1941**.
- [30] , [31] , [32] – W.K. Wong, Ourieva G., Tse M.F., and Wang H.C. Filler-filler interaction and filler-polymer interaction in carbon black and silica filled epoxy polymer., *Macromol. Symp.*, 194: 175–184, (2003) .
- [33] , [34] -Z. AMALOU, *Contribution à l'étude de la structure semi-cristalline des polymères à chaînes semi-rigides*, Thèse, Bruxelles, **2006**.
- [35] - M. J. Avrami, *Chem. Phys*, vol. 8, p. 212, **1940**.
- [36] - W.K. Wong, Ourieva G., Tse M.F., and Wang H.C. Filler-filler interaction and filler-polymer interaction in carbon black and silica filled epoxy polymer., *Macromol. Symp.*, 194: 175–184, (2003) .
- [37] -Wunderlich, *Prog Polym Sci*, vol. 28, p. 383, **2003**.
- [38]- M. Arnoult, E. Dargent et F. J. Mano, *Polymer*, vol. 48, pp. 1012-1019, **2007**.
- [39] – F. Bédoui et M. Guigon, *Polymer*, vol. 51, pp. 5229-5235, **2010**.
- [40] , [39]- Wunderlich, *Prog Polym Sci*, vol. 28, p. 383, **2003**.
- [41] - P.-D. Hong, W.-T. Chuang, W.-J. Yeh et T.-L. Lin, *Polymer*, vol. 43, pp. 6879-6886, **2002**.
- [42] - Y. Yang, S. Funarin et F. Mano, *Macromol. Chem. Phys*, vol. 207, pp. 1262-1271, **2006**.
- [43] – P.-D. Hong, W.-T. Chuang, W.-J. Yeh et T.-L. Lin, *Polymer*, vol. 43, pp. 6879-6886, **2002**.
- [44] –H. Xu et P. Cebe, *Macromolecules*, vol. 37, p. 2797, **2004**.
- [45]- J. Menczel et B. Wunderlich, *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition* , vol. 19, pp. 261-264, **1981**.
- [46] -J. Menczel et B. Wunderlich, *Polymer*, vol. 22, pp. 778-782, **1981**.
- [47] - H. Chen, H. Xu et P. Cebe, *Polymer*, vol. 48, pp. 6404-6414, **2007**.
- [48] - I. Kolesov et R. Androsch, *Polymer*, vol. 53, pp. 4770-4777, **2012**.
- [49] - L.R.G. Treloar, “*The physics of rubber elasticity*” Clarendon, 3rd Edition, Oxford, **1975**.
- [50] - S. Castagnet, « *Comportement mécanique du PVDF : compétition entre cavitation et*

- écoulement visqueux* », Thèse de doctorat de l'université de Poitiers, **1998**.
- [51] -A. Peterlin, «*Plastic deformation of polyethylene by rolling and drawing* », *Kolloid Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, 233, 857-862 **1969**.
- [52] - F.J. Balta Calleja et A. Perterlin, «*Plastic deformation of polypropylene : VI : Mechanisms and properties* », *Journal of Macromolecular Science-Physics*, B4-3, 519-540, **1970**.
- [53]- JM. Haudin, C. G'Sell, «*Mécanismes microscopiques de déformation des polymères semi cristallins*», 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**.
- [54] - 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**.
- [55] -J. Petermann et J.M. Schultz, «*Lamellar separation during the deformation of HDPE* », *Journal of Materials Science*, 13, 50-54, **1978**
- [56] -M.G.A. Tijssen, 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**.
- [57] -A. Keller et D.P. Pope, «*Identification of structural processes in deformation of oriented polyethylene* », *Journal of Materials Science*, 6, 453-478, **1971**.
- [58] -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**.
- [59] -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**.
- [60] -M.G.A. Tijssen, 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**.
- [61] -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**.
- [62] - J. Petermann et J.M. Schultz, «*Lamellar separation during the deformation of HDPE* », *Journal of Materials Science*, 13, 50-54, **1978**.
- [63] -A. Keller et D.P. Pope, «*Identification of structural processes in deformation of oriented polyethylene* », *Journal of Materials Science*, 6, 453-478, **1971**.
- [64] - F.J. Balta Calleja et A. Perterlin, «*Plastic deformation of polypropylene : VI : Mechanisms and properties* », *Journal of Macromolecular Science-Physics*, B4-3, 519-540, **1970**.
- [65] -J. Petermann et J.M. Schultz, «*Lamellar separation during the deformation of HDPE* », *Journal of Materials Science*, 13, 50-54, **1978**.
- [66] , [65] -A. Keller et D.P. Pope, «*Identification of structural processes in deformation of oriented polyethylene* », *Journal of Materials Science*, 6, 453-478, **1971**.
- [67] - 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**.
- [68] - M.G.A. Tijssen, 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**.
- [69] - 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**.
- [70],[73] , [76], [79] - J. Petermann et J.M. Schultz, «*Lamellar separation during the deformation of HDPE* », *Journal of Materials Science*, 13, 50-54, **1978**.
- [71], [78],[80]- A. Keller et D.P. Pope, «*Identification of structural processes in deformation of oriented polyethylene* », *Journal of Materials Science*, 6, 453-478, **1971**.
- [72]- M.G.A. Tijssen, 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**.
- [74] , [75]- JM. Haudin, C. G’Sell, “*Mécanismes microscopiques de déformation des polymères semi cristallins*”, 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**.
- [77]- 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**.
- [81]- J. Petermann et J.M. Schultz, « *Lamellar separation during the deformation of HDPE* », Journal of Materials Science, 13, 50-54, **1978**.
- [82]- H. Chen, H. Xu et P. Cebe, *Polymer*, vol. 48, pp. 6404-6414, **2007**.
- [83]-I. Kolesov et R. Androsch, *Polymer*, vol. 53, pp. 4770-4777, **2012**.
- [84]-L.R.G. Treloar, “*The physics of rubber elasticity*” Clarendon, 3rd Edition, Oxford, **1975**.
- [85]-S. Castagnet, « *Comportement mécanique du PVDF : compétition entre cavitation et écoulement visqueux* », Thèse de doctorat de l’université de Poitiers, **1998**.
- [86]- 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**.
- [87]- JM. Haudin, C. G’Sell, “*Mécanismes microscopiques de déformation des polymères semi cristallins*”, 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**.
- [88]- J. Petermann et J.M. Schultz, « *Lamellar separation during the deformation of HDPE* », Journal of Materials Science, 13, 50-54, **1978**.
- [89]- M. Alsleben et C. Schick, *Thermochim Acta*, vol. 238, p. 203, **1994**.
- [90]- H. Xu et P. Cebe, *Macromolécules*, vol. 37, p. 2797, **2004**.
- [91]- I. Kolesov et R. Androsch , *Polymer*, vol. 53, pp. 4770-4777, **2012**
- [92]- G. Natta , p.pino,p.corradini and e .al. « *cristalline High polymères of oléfines* », J .am.chem.soc.,77,1708-10(1955) .
- [93]- J. Peter ,T. Morris , *Polymer Pioneers* , Chemical Heritage Foundation, 2005, p. 76
- [94] -Y. Lu, L. Huang, R. Zhan. "Mechanical properties and crystallization behavior of polypropylene/nano-SiO₂ composites" .
- [95]- J. reinf. Plast. Compos, Vol. 25, n°9, 2006, pp 1001- 1012. W. Cheng, W. Miao, J. Peng et al. "Synthesis of silica/polyolefin nano -composites via two-step method". Iran. Polym. J, Vol. 18, n°5, 2009, pp 365-371.
- [96] – E.P.J MOORE “ *polypropylene hand book* “.,Hanser Publisher, new york,1996 .
- [97]- F.streicher M .brush,R .mulhaupt,“effect of reducible , properties of temperature and rate of polymer “,vol.38,N°21,1997,P.5347-5353].
- [98]- D. N. Bikiaris, A.Vassiliou, G. P. Karayannidis et al. "Compatibilisation effect of PP-g- MA copolymer on iPP/SiO₂ nano -composites prepared by melt mixing". Eurp. Poly. J, Vol. 41, 2005, pp 1965-1978 .
- [99]- D’après Marc. Carrega, matériaux polymères, p 163.
- [100]- RK , sinnot .,coulson and richardson’s , « *chemical engineering* »,vol.6,butterworth-heinemman,oxford,2000,p.301.
- [101]- www.plastiservice.com
- [102]-6-polystone- p-polypropyléne .pdf- www.plastiservice.com
- [103]- W , Gottfried Ehrenstein, *Polymer-Werkstoffe : Struktur - Eigenschaften - Anwendung ; mit 22 Tabellen*, München Wien, Hanser, coll. « *Studentexte Kunststofftechnik* », 1999, 262 p. (ISBN 978-3-446-21161-2 et 3-446-21161-6, OCLC 76027914) (Google Livres)] .

- [104]-<http://www.societechimiquedefrance.fr/talc.html>
- [105]- « Vermont Laws », sur legislature.vermont.gov (consulté le 23 octobre 2016)]
- [106]- www.ima-eu.org/eurotalc.html
- [107]- <https://fr.wikipedia.org/Talc>.
- [108]- S , Ahadian , Mohseni, M. et Moradian, S. (2009). Ranking proposed models for attaining surface free energy of powders using contact angle measurements. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 29 (4), 458–469 .
- [109]-.htmlfile:///G:/MERN%20-%20Minéraux%20industriels%20%20Talc%20et%20stéatite%20_%20propriétés,%20usages%20et%20types%20de%20gisement
- [110]- S.W , BAILEY, (1988). « Introduction in Hydrous Phyllosilicates ». Dans : *Reviews in Mineralogy* 13, p. 13–60 (cf. p. 14).].
- [111]- <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00006458/file/tel-00006458.pdf>
- [112]- <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00605819/document> .
- [113] - M.J, ASHLEY,. (1974). « Ultrasonics in chemical processing ». Dans : *The Chemical engineer*, p. 368–371 (cf. p. 38).
- [114]- BALARD, H. (1997). « Estimation of the surface energetic heterogeneity of a solid by inverse gas chromatography ». Dans : *Langmuir* 13.5. 2nd International Symposium on Effects of Surface Heterogeneity in Adsorption and Catalysis on Solids, HIGH TETRA MT, POLAND, SEP 04-10, 1995, 1260–1269 (cf. p. 140¹).
- [115]file:///G:/Fiche%20technique%20Talc_%20_%20Stéatite%20sur%20www.geminterest.com.html
- [116]- Parlement européen et Conseil de l'Union européenne, « *La Directive 95/2/CE concernant les additifs alimentaires autres que les colorants et les édulcorants* », *Journal officiel de l'Union européenne*, no L 61, 20 février 1995, p. 1-56 (lire en ligne [archive]). [PDF],
- [117]- CIRC/IARC - OMS, « *Monographies du CIRC sur l'évaluation des risques de cancérogénicité pour l'homme.* » [archive], sur <http://www.iarc.fr/index.php> [archive], 2009 (consulté le 5 octobre 2010) .
- [118]- <http://www.societechimiquedefrance.fr/talc.html> .
- [119]- http://sti.epfl.ch/webdav/site/sti/shared/smx/2007/TPII_DSC_LP.pdf 10:44 20/04/2017)
- [120] - -http://www.mt.com/fr/fr/home/library/on-demand-webinars/lab-analytical-instruments/DSC_TA.html 10 :54 20/04/2017).
- [121] - http://sti.epfl.ch/webdav/site/sti/shared/smx/2007/TPII_DSC_LP.pdf 10:44 20/04/2017
- [122]- <http://www.ecam.fr/materiaux-structures/principe-de-dsc/> 13 :04 20/04/2017
- [123]- <http://www.ecam.fr/materiaux-structures/principe-de-dsc/> 13 :04 20/04/2017
- [124]-Liu , Tianxi , Zhishen mo , and hongfang zhang . “ nonisothermal crystallization behavior of a novel poly (aryl ether ketone) : PEDK_mK .” *journal of applied polymer science* 67.5 (1998): 815-821.
- [125]-Kissinger , Homer E .variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis . » *journal of research of the national bureau of standards* 57.4 (1956):217-221 .
- [126]-Q , YUAN , S . awate , and R.D.K .misra . « nonisothermal crystallization behavior of melt – intercalated polyethylene –clay nanocomposites . » *Journal of applied polymer science* 102.4(2006): 3809-3818 .
- [127]- charbet , Bernard , Jacques chauchard and Jacques cinquin . « Etude rar DSC de la cristallisation non isotherme de matrices PA66 en présence de fibres de verre . » *Maromolekulare chemie . makromolekular symposia . vol .9 .NO .1.huthing & Wepf verlag , 1987.*
- [128]- 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**.

[129]- Z. AMALOU, *Contribution à l'étude de la structure semi-cristalline des polymères à chaînes semi-rigides*, Thèse, Bruxelles, **2006**.

[130]- J. Menczel et B. Wunderlich, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, vol. 18, pp. 1433-1438, **1980**.

[131]-Kissinger . homer E . « variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis ». *Journal of research of the national bureau of standards* 57.4 (1956) : 217-221.

[132]- S. Castagnet, « *Comportement mécanique du PVDF : compétition entre cavitation et écoulement visqueux* », Thèse de doctorat de l'université de Poitiers, **1998**.

[133]- A. Peterlin, « *Plastic deformation of polyethylene by rolling and drawing* », *Kolloid Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, 233, 857-862 **1969**.

[134]- F.J. Balta Calleja et A. Perterlin, « *Plastic deformation of polypropylene : VI : Mechanisms and properties* », *Journal of Macromolecular Science-Physics*, B4-3, 519-540, **1970**.

[135]-premalal , hattotuwa GB , hanafi Ismail , and A . baharin . “ comparison of the mechanical properties of rice husk powder filled polypropylene composites with talc filled polypropylene composites . ” *polymer testing* 21.7 (2002) : 833-839.

[136]- Avrami , molvin . “ kinetics of phase change . II transformation –time relation for random distribution of nuclei . “ *the journal of chemical physics* 8.2 (1940) : 212-224.

[137]-Jeziorny , andrzej . “parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of polypropylene determined by DSC .” *polymer* 19.10 (1978) : 1142-1144 .

[138]- S. Castagnet, « *Comportement mécanique du PVDF : compétition entre cavitation et écoulement visqueux* », Thèse de doctorat de l'université de Poitiers, **1998**.

[139]-Ozawa , T , « kinetics of non-isothermal crystallization . » *polymer* 12.3 (1971) :150-158.

[140]-Avrami , Melvin . “ kinetics of phase change . I general theory . “ *the Journal of chemical physics* 7.12 (1939) : 1103-1112 .

ملخص:

تم تنفيذ عملية التبلور تبعاً لتغير لدرجة حرارة مصفوفة البولي بروبيلين ايسوتكتيك ونماذجها المدعمة باستخدام عدة نظريات افرامي و جيزيورني لتعديل حركية البلورة لهذه النماذج المدعم بحشوة من مايكرو تاليك ، في هذا الصدد تمت دراسة حركة التبلور تبعاً لتغير درجة الحرارة ع طريق جهاز المسعر الحراري باستعمال عينات ذات كتلة متوسطة الحجم 10 mg مع التبريد بسرعات مختلفة 2.5، 5، 10، و 200°C/min في مجال حراري بين 25 و 200°C . الحشوة المدعمة المدروسة عبارة عن شرائح من المايكرو تاليك مع حجم تدعيم كتلي يتراوح بين 5% و 20% . النموذج النظري لجيزيورني واوزاوا أكد لنا أن اضافة هذه الحشوة المدعمة مع الزيادة في سرعة التبريد يحدث تغيير مباشر في المعامل الحركي لهذا النموذج وذلك بإعطاء منحنيات ذات تقعرات متسعة مع تغير آلية التآلف في مصفوفة البولي بوبيلين . كما نلاحظ أن عند زيادة سرعة العينات المدروسة فان ذلك يؤدي إلى تغيير مسار ظهور منحنيات التبلور عند درجات الحرارة المنخفضة .

Abstract:

The modeling of the kinetics of the non-isothermal crystallization of the isotactic polypropylene matrix (iPP) and its composites in the presence of an inorganic filler of micrometer size talc (μ talc) was performed using Jeziorny , (modified Avrami) Ozawa and Mo model. In this regard ,the non-isothermal crystallization of iPP was studied by means of differential scanning Calorimetry (DSC). ALL tests were performed withon average mass of samples of 10mg and scanning speeds: 2.5 ,5 ,10 and 20 °C/min between 25 and 200°C .The fillers studied are platelet of micro size (μ talc) .Fillers rate varies from 5 % to 20% by mass of μ -talc .

Modeling theories Jeziorny and ozawa allowed us to confirm that the addition of a reinforcing filler and increasing the cooling rate have a net effect on the kinetic constant of these models that is manifested by a change in the matrix nucleation mechanism (iPP) .As expected ,the increase of the cooling rate caused the shift of the crystallization temperature (T_c) to low values given the large spacing of these peaks. Using the Mo model, involving the time factor ; is required for better study and comparison of the effects of speed and filler rate.

Key Mot: the modeling , kinetic of the non-isothermal crystallization ,iPP ,DSC, crystallization temperature .

Résumé

La modélisation de la cinétique de cristallisation anisotherme de la matrice de polypropylène isotatique (iPP) et de ses composites en présence d'une charge inorganique de talc de taille submicronique (μ -talc) a été effectuée en utilisant les modèles : Avrami, Ozawa, Mo et Jeziorny. À cet égard, la cristallisation anisotherme de l'iPP a été étudiée au moyen de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Tous les tests ont été effectués avec une machine NETZCH sur une masse moyenne de 10mg et des vitesses de balayage 2.5, 5, 10 et 20 ° C / min entre 25 et 200 °C.

Les charges de renfort étudiées sont des plaquettes de micro talc (μ -talc). Le taux de remplissage varie de 5 % à 20% en masse de μ -talc.

La modélisation des théories de Jeziorny et ozawa nous a permis de confirmer que l'ajout de cette charge de renfort et l'augmentation de la vitesse de refroidissement ont un effet net sur la constante cinétique de ces modèles qui se manifeste par une modification du mécanisme de nucléation de la matrice (iPP). L'augmentation de la vitesse de refroidissement a provoqué le déplacement de la température de cristallisation (T_c) vers les faibles valeurs donnant ainsi des pics plus larges. Compte tenu de l'espacement important de ces pics. En utilisant le modèle Mo, impliquant le facteur temps; on a constaté que ce dernier est nécessaire pour l'étude et la comparaison des effets de la vitesse de refroidissement et le taux de cristallinité.

Mots Clés : polymères , polypropylène , la cinétique de cristallisation , la température de cristallisation , DSC.