

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE  
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À  
L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

COMME EXIGENCE PARTIELLE  
À L'OBTENTION DE LA  
MAÎTRISE EN GÉNIE MÉCANIQUE  
M.Ing.

PAR  
GBEULI GUERO

ÉTUDE DU VIEILLISSEMENT PHYSIQUE ET CHIMIQUE DU POLYPROPYLENE

MONTREAL, LE 08 SEPTEMBRE 2006

© droits réservés de Gbeuli Guero

CE MÉMOIRE A ÉTÉ ÉVALUÉ

par un jury composé de :

M. Toan Vu Khanh, directeur de mémoire  
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

M. Éric David, président du jury  
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

M. Vladimir Brailovski, membre du jury  
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

IL A FAIT L'OBJET D'UNE SOUTENANCE DEVANT JURY ET PUBLIC

LE 29 AOÛT 2006

À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

# ÉTUDE DU VIEILLISSEMENT PHYSIQUE ET CHIMIQUE DU POLYPROPYLENE

Gbeuli Guero

## SOMMAIRE

Ce projet de recherche porte sur l'étude des mécanismes de vieillissement physique et chimique du polypropylène et de leurs conséquences sur sa structure cristalline et sur ses propriétés mécaniques.

Pour simuler le vieillissement physique, des traitements thermiques ont été appliqués dans une atmosphère contrôlée d'azote, afin d'éviter les phénomènes d'oxydation. Dans le cas du vieillissement en présence d'oxygène, les échantillons ont été placés dans un four à l'air ambiante pour un traitement de thermo oxydation. Quatre températures ont été sélectionnées pour les différents traitements thermiques de part et d'autres des températures de transitions vitreuses  $T_{g1}$  et  $T_{g2}$  du polypropylène.

- ✓  $80^{\circ}\text{C} > T_{g2}$
- ✓  $T_{g1} < 40^{\circ}\text{C} < T_{g2}$
- ✓  $T_{g1} < 20^{\circ}\text{C}$  (température ambiante)  $< T_{g2}$
- ✓  $-10^{\circ}\text{C} < T_{g1}$

Les analyses thermiques par DSC (Calorimétrie Différentielle à Balayage) ont montré qu'en fonction de la température et du mode de vieillissement, la structure du polypropylène évolue plus ou moins rapidement vers un état d'équilibre thermodynamique. Cette évolution de la structure du polypropylène est confirmée par des essais de tractions réalisés dans différentes conditions. Aux faibles températures, les relaxations structurales prédominent dans la structure du polypropylène lors de son vieillissement, ce qui entraîne une forte augmentation du module de Young. Aux plus fortes températures, comme les coupures des chaînes amorphes sont plus fréquentes et l'augmentation de la cristallinité est favorisée, le vieillissement a une plus grande influence sur la contrainte d'écoulement et la déformation à la rupture du polypropylène.

Ce travail a permis de mettre en évidence les conditions dans lesquelles le vieillissement physique du polypropylène peut être accéléré. De plus, la superposition des phénomènes de vieillissement physique et chimique lors d'un traitement thermo oxydatif a pu être confirmé.

# STUDY OF PHYSICAL AND CHEMICAL AGING OF POLYPROPYLENE

Gbeuli Guero

## ABSTRACT

In this research project, a study of the mechanisms of physical and chemical aging of polypropylene and their consequences on its crystalline structure and its mechanical properties was carried out.

To simulate physical aging, heat treatments were performed in a controlled atmosphere of nitrogen, in order to avoid the phenomena of oxydation. In the case of aging in the presence of oxygen, the samples were placed in a furnace for a treatment of thermo oxydation. Four temperatures on either sides of the temperatures of glass transitions  $T_{g1}$  and  $T_{g2}$  of polypropylene were selected for the various heat treatments.

- ✓  $80^{\circ}\text{C} > T_{g2}$
- ✓  $T_{g1} < 40^{\circ}\text{C} < T_{g2}$
- ✓  $T_{g1} < 20^{\circ}\text{C} < T_{g2}$
- ✓  $-10^{\circ}\text{C} < T_{g1}$

Thermal analyses by DSC (Differential Scanning Calorimetry) showed that, depending on the temperature and of the mode of aging, the structure of polypropylene evolves more or less quickly toward a state of thermodynamic balance. This evolution of the structure of polypropylene is confirmed by tests tensile carried out under various conditions. At the low temperatures, structural relaxation prevails in the structure of polypropylene during its aging, which involves a strong increase in the Young modulus. At the higher temperatures, as the cuts of the amorphous chains are more frequent and the increase in crystallinity is favoured, aging with a greater influence on the yield stress and the strain at failure of polypropylene.

This study has shown the conditions in which the physical aging of polypropylene can be accelerated. In addition, the superimposition of the physical and chemical aging phenomenon during thermo oxidative treatment has been confirmed.

## **REMERCIEMENTS**

J'aimerais avant tout remercier sincèrement monsieur Toan Vu Khanh qui, par son charisme et sa personnalité, a su m'encadrer tout le long de ce projet.

Un merci très spécial à Patricia Dolez, associée de recherche, qui m'a donné beaucoup de son temps et de ses conseils. Son incroyable sens de l'organisation aide à vaincre l'inertie du groupe. Je remercie tous mes collègues de travail, Lotfi Harrabi, Cédric Nohile, Tung Ha Anh pour la si bonne ambiance de travail qui règne au sein de notre équipe de travail.

J'aimerais remercier aussi tout le personnel de l'ETS qui a travaillé sur ce projet. Je tiens particulièrement à remercier Jean-Guy Gagnon, sans qui mon projet n'aurait pu avancer normalement. Un merci à Patrick Shéridan et Serge Plamandon pour leur disponibilité.

Je remercie finalement Magali Iovino, pour son soutien inconditionnel, mes parents et amis qui me supportent et m'encouragent sans conditions.

## TABLE DES MATIÈRES

	Page
SOMMAIRE .....	i
ABSTRACT .....	ii
REMERCIEMENTS .....	iii
TABLE DES MATIÈRES .....	iv
LISTE DES TABLEAUX.....	vi
LISTE DES FIGURES.....	vii
LISTE DES ABRÉVIATIONS ET SIGLES .....	x
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 REVUE LITTÉRAIRE.....	3
1.1 Le polypropylène.....	3
1.2 La structure du polypropylène.....	5
1.2.1 La structure semi cristalline .....	5
1.2.2 La structure amorphe.....	9
1.3 Vieillissement du polypropylène.....	10
1.3.1 Vieillissement physique du polypropylène .....	10
1.3.2 Vieillissement du polypropylène en présence d'oxygène .....	18
1.4 Propriétés mécaniques du polypropylène.....	23
1.4.1 L'écoulement plastique du polypropylène .....	23
1.4.2 Déformation à la rupture du polypropylène .....	26
CHAPITRE 2 MÉTHODES EXPÉRIMENTALES .....	28
2.1 Matériau étudié.....	28
2.2 Analyse thermique du polypropylène par calorimétrie différentielle à balayage.....	29
2.3 Comportement élastique du polypropylène.....	35
CHAPITRE 3 PROPRIÉTÉS THERMIQUES DU POLYPROPYLENE.....	38
3.1 Étude de la structure du polypropylène par DSC .....	38
3.2 Étude du vieillissement physique du polypropylène.....	43
3.2.1 Effet du traitement thermique à -10°C sur la microstructure du polypropylène.....	44
3.2.2 Effet du traitement thermique à 40°C sur la microstructure du polypropylène.....	52
3.2.3 Effet du traitement thermique à 80°C sur la microstructure du polypropylène.....	58

3.2.4	Transition entre vieillissement physique et recristallisation pour le polypropylène mis en forme avec un taux de refroidissement de 100°C/min .....	62
3.2.5	Conclusion.....	64
3.3	Évolution de la structure cristalline en fonction des différents traitements thermiques en présence d'oxygène .....	66
3.3.1	Effet du traitement thermique à -10°C .....	67
3.3.2	Effet du traitement thermique à 40°C.....	68
3.3.3	Effet du traitement thermique à 80°C.....	70
3.3.4	Conclusion.....	72
CHAPITRE 4 ÉVOLUTION DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES .....		73
4.1	Effet sur la contrainte d'écoulement .....	73
4.1.1	Vieillissement physique à température ambiante.....	73
4.1.2	Traitement thermique en présence d'oxygène (-10°C, 40°C et 80°C).....	75
4.2	Effet sur le module de Young .....	77
4.2.1	Vieillissement physique à température ambiante (20°C) .....	77
4.2.2	Traitement thermique en présence d'oxygène (-10°C, 40°C et 80°C).....	79
4.3	Effet sur la déformation à la rupture .....	81
4.4	Conclusion.....	82
CONCLUSION .....		83
ANNEXE 1 Cinétique de cristallisation des échantillons vieillis .....		86
ANNEXE 2 Évolution de Tg2 du polypropylène en fonction de la durée du traitement à 40°C en absence d'oxygène.....		89
ANNEXE 3 Détermination graphique de $\Delta T$ .....		91
ANNEXE 4 Évolution de la cristallinité du polypropylène vieilli en présence d'oxygène en fonction de la température et de la durée du traitement ....		93
ANNEXE 5 Courbes de traction du polypropylène refroidi lentement en fonction de la durée du traitement thermique et en présence d'oxygène.....		95
BIBLIOGRAPHIE .....		97

## LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau I	Caractéristiques du polypropylène [1].....4
Tableau II	Méthode expérimentale pour la caractérisation de la structure du polypropylène durant les différents traitement thermique.....35
Tableau III	Cristallinité du polypropylène en fonction du taux de refroidissement....40
Tableau IV	Évolution de la température de fusion et de $\Delta T$ de l'échantillon refroidi à 100°/min en fonction de la durée du traitement à 40°C.....57
Tableau V	Tableau récapitulatif sur le vieillissement physique du polypropylène. ..65

## LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 1	Polypropylène isotactique.....4
Figure 2	Représentation schématique d'un sphérolite dans le polypropylène.....6
Figure 3	Morphologies du polypropylène obtenues par un taux de refroidissement de a) 5°C/min et b) de 100°C/min [8] .....8
Figure 4	Variation de la température de fusion en fonction du taux de refroidissement [8].....9
Figure 5	Diagramme montrant la variation de la valeur de l'enthalpie en fonction de la température T et du taux de refroidissement q : cas de polymères amorphes [20] ..... 11
Figure 6	Détermination de la température fictive du polycarbonate [22]..... 12
Figure 7	Première méthode pour mesurer l'excès d'enthalpie en fonction du vieillissement sur un polycarbonate ( $T_g \sim 150^\circ\text{C}$ ) [24] ..... 13
Figure 8	Seconde méthode pour mesurer l'excès d'enthalpie en fonction du vieillissement sur un polycarbonate [24]..... 14
Figure 9	Flux de chaleur obtenu par DSC sur du polypropylène [27] ..... 15
Figure 10	Flux de chaleur du polypropylène vieilli à 20°C obtenu avec un taux de refroidissement de 10°C/min ..... 16
Figure 11	Variation de $T_{g2}$ en fonction du logarithme du temps de vieillissement du polypropylène vieilli à 20°C [10] ..... 17
Figure 12	Spectres infra rouge du polypropylène vieilli dans l'air à 70°C [46] .....20
Figure 13	Processus d'oxydation du polypropylène .....21
Figure 14	Courbe de traction typique d'un thermoplastique .....24
Figure 15	Principe de la calorimétrie différentielle à balayage .....30
Figure 16	Flux de chaleur caractéristique d'un polymère semi cristallin mesuré par DSC .....31
Figure 17	Températures du traitement thermique du polypropylène.....34
Figure 18	Forme de l'échantillon pour les tests de traction .....36
Figure 19	Courbe de traction du polypropylène .....36
Figure 20	Schéma expérimental pour la caractérisation des propriétés élastiques du polypropylène durant les différents traitements thermiques.....37

Figure 21	Signal DSC obtenu sur du polypropylène obtenu avec un taux de refroidissement de 5°C/min : a) pic de fusion et b) pic de cristallisation.	39
Figure 22	Pic de cristallisation a) d'un échantillon de polypropylène refroidi à 5°C/min et b) d'un échantillon refroidi à 100°C/min	40
Figure 23	Pic endothermique dû à la transition vitreuse de l'échantillon de polypropylène refroidi à 100°C/min	41
Figure 24	Variation du flux de chaleur en fonction de la température : présence de deux températures de transition vitreuse	42
Figure 25	Évolution du pic endothermique dû à la première transition vitreuse du polypropylène refroidi à 100°C/min en fonction de la durée du traitement thermique à -10°C	45
Figure 26	Évolution de l'enthalpie de relaxation des chaînes amorphes en fonction de la durée de vieillissement et du taux de refroidissement	46
Figure 27	Évolution de la température de transition vitreuse en fonction de la durée de vieillissement pour un polypropylène obtenu avec un taux de refroidissement de 100°C/min	47
Figure 28	Évolution de la température fictive en fonction de la durée du traitement thermique à -10°C pour l'échantillon refroidi à 100°C/min	48
Figure 29	Évolution de l'enthalpie de relaxation de l'échantillon refroidi à 100°C/min en fonction de la durée du vieillissement	49
Figure 30	Évolution de la température de transition vitreuse de l'échantillon refroidi à 100°C/min en fonction de la durée du vieillissement	49
Figure 31	Évolution de la cristallinité en fonction de la durée du traitement à -10°C et du taux de refroidissement	51
Figure 32	Évolution de la seconde transition vitreuse en fonction de la durée du vieillissement à 40°C et du taux de refroidissement	53
Figure 33	Évolution $\delta H_2$ en fonction de la durée du traitement thermique à 40°C et du taux de refroidissement	54
Figure 34	Évolution de la cristallinité en fonction de la durée de traitement thermique à 40°C et du taux de refroidissement	55
Figure 35	Évolution de la seconde transition vitreuse en fonction de la durée du traitement à 80°C et du taux de refroidissement	58
Figure 36	Signaux DSC de l'échantillon neuf, vieilli une heure et vieilli 4 heures dans l'azote à 80°C et refroidi à 100°C/min	59
Figure 37	Évolution de la cristallinité en fonction de la durée du traitement thermique à 80°C et du taux de refroidissement	60

Figure 38	Évolution de la température de fusion en fonction de la durée de traitement thermique à 80°C .....61
Figure 39	Évolution de la cristallinité en fonction de la durée et du mode de traitement thermique.....62
Figure 40	Évolution de la seconde température de transition vitreuse en fonction de la durée et du mode de traitement thermique .....63
Figure 41	Évolution de la cristallinité en fonction du vieillissement en présence d'oxygène à -10°C, du taux de refroidissement et de la durée de vieillissement.....68
Figure 42	Évolution de Tg <sub>2</sub> en fonction du mode de vieillissement à 40°C (physique ou chimique), du taux de refroidissement et de la durée de vieillissement .....69
Figure 43	Évolution de la cristallinité en fonction du mode de vieillissement à 40°C (physique ou chimique), du taux de refroidissement et de la durée de vieillissement.....69
Figure 44	Évolution de la cristallinité en fonction du mode de vieillissement à 80°C (physique ou chimique), du taux de refroidissement et de la durée de vieillissement.....71
Figure 45	Évolution de la contrainte d'écoulement en fonction du mode de vieillissement à température ambiante .....75
Figure 46	Évolution de la contrainte d'écoulement en fonction de la température et de la durée du vieillissement thermo oxydatif.....76
Figure 47	Évolution du module de Young en fonction du mode de vieillissement à température ambiante .....78
Figure 48	Évolution du module de Young en fonction de la durée du traitement thermique à -10°C, 40°C et 80°C .....79
Figure 49	Évolution de la déformation à la rupture en fonction de la durée du vieillissement.....81

## LISTE DES ABRÉVIATIONS ET SIGLES

$C_p$ :	Capacité calorifique, J
$E$ :	Module de Young, MPa
$g$ :	Gramme
$h$ :	Heure
$H$ :	Enthalpie, J/g
$H_e$ :	Enthalpie à l'équilibre structurale, J/g
$K$ :	Kelvin
$PP$ :	Polypropylène
$mg$ :	Milligramme
$mm$ :	Minute
$R$ :	Constante des gaz, $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
$S$ :	Entropie
$t$ :	Temps, h
$T$ :	Température, °C
$T_a$ :	Température à l'équilibre structurale, °C
$T_c$ :	Température de cristallisation, °C
$T_f$ :	Température fictive, °C
$T_g$ :	température de transition vitreuse, °C
$T_{g1}$ :	première température de transition vitreuse, °C
$T_{g2}$ :	seconde température de transition vitreuse, °C
$T_m$ :	Température de fusion, °C
$\Delta T$ :	Différence entre la température de fusion et celle de fusion des petites lamelles cristallines, °C
$X$ :	Cristallinité, %
$X_v(t)$ :	Fraction volumique des cristaux, %
$\Delta H_m^0$ :	Enthalpie de fusion pour un polypropylène 100% cristallin, J/g
$\Delta S_m$ :	Entropie de fusion

$\sigma_y$ :	Contrainte d'écoulement plastique, MPa
$\sigma$ :	Contrainte appliquée, MPa
$\alpha$ :	Relaxation principale des chaînes moléculaires
$\beta$ :	Relaxation secondaire des chaînes moléculaires
$\varepsilon$ :	Déformation, %
$\delta$ :	Angle de déphasage
$\delta_H$ :	Excès d'enthalpie, J/g

## INTRODUCTION

Le développement économique et industriel de ces dernières décennies combiné au souci de préserver l'environnement entraîne l'utilisation de nouveaux matériaux qui doivent répondre à ces deux tendances. Grâce à leurs performances physiques et chimiques, les thermoplastiques trouvent un champ d'application de plus en plus important dans diverses industries. Par exemple, dans le domaine de la construction, de l'automobile ou encore de l'aéronautique, l'emploi des matières plastiques est relativement récent. Leurs propriétés sont très différentes de celles des matériaux structuraux traditionnels comme le béton et les métaux. Cependant, l'augmentation progressive du coût de certaines matières premières qui commencent à se raréfier donne une grande importance à la prévention de la défaillance de ces structures. Dès lors, il est nécessaire que leurs caractéristiques et leur évolution dans le temps soient connues afin d'assurer leur performance adéquate dans ces nouvelles applications.

Le polypropylène possède différents avantages qui le rendent attrayant par rapport aux autres polymères. En effet, il a une forte résistance aux chocs, une haute rigidité ainsi qu'un faible coefficient de dilatation thermique. Avec une augmentation de sa croissance de production de 6 à 10 % par année, le polypropylène est l'un des polymères le plus utilisés sur le marché. Mais tout au long de sa vie utile, le polypropylène subit des sollicitations thermiques, chimiques, physiques ou mécaniques qui altèrent ses propriétés. De plus, la sollicitation mécanique de ce matériau, même à de faibles valeurs, peut entraîner une apparition soudaine de défauts et conduire à sa rupture, soit directement en conséquence de diverses sollicitations ou à cause des changements structuraux que subit le polypropylène en fonction du temps. C'est ainsi que la connaissance avec exactitude de l'influence de ces paramètres sur les propriétés du polypropylène est devenue un grand défi pour l'industrie de pointe. Pour utiliser ces matériaux de manière économique et de façon optimale dans le design des structures, la

prédiction de leur comportement à long terme est donc essentielle car l'utilisation du polypropylène dans une structure dépend de l'habilité de ses propriétés à rester inchangées le plus longtemps possible.

Ce projet porte sur l'étude des mécanismes de vieillissement physique et chimique du polypropylène et de leurs conséquences sur sa structure cristalline et sur ses propriétés mécaniques.

Pour caractériser les différents types de vieillissement que subit le polypropylène, nous étudierons dans une première partie les différents mécanismes qui se produisent dans sa structure pendant son vieillissement physique puis dans une seconde partie, ceux qui se produisent durant son vieillissement en présence d'oxygène. Dans une troisième partie, nous analyserons l'influence de ces mécanismes de vieillissement sur les propriétés mécaniques du polypropylène. Plus précisément, on suivra l'évolution de la déformation à la rupture, de l'écoulement plastique et du module de Young du polypropylène en fonction du mode et de la durée de vieillissement.

## **CHAPITRE 1**

### **REVUE LITTÉRAIRE**

#### **1.1 Le polypropylène**

Le polypropylène utilisé dans cette étude a été fourni par la compagnie Bassell Canada Inc. Le nom commercial de ce polypropylène est le Profax 6301. Il fait partie de la famille des thermoplastiques. Cette famille de polymère est constituée de macromolécules organiques reliées entre elles par des liaisons faibles de type liaison de Van der Waals. Ainsi, les thermoplastiques qui sont solides à température ambiante se ramollissent à des températures élevées pour atteindre un état plastique dans lequel ils se déforment assez facilement.

Le polypropylène provient de la polymérisation du monomère propylène. Le mode de synthèse le plus répandu actuellement est le procédé de catalyse hétérogène Ziegler Natta qui conduit à l'obtention de polypropylène isotactique (voir figure 1). D'autres modes de synthèse permettent l'obtention de conformations atactiques (position aléatoire du groupement méthyle) ou syndiotactiques (position alternée du groupement méthyle). Le polypropylène isotactique est le plus répandu car sa stéréorégularité confère au polymère une haute cristallinité et par conséquent de bonnes propriétés mécaniques. Le polypropylène peut cristalliser selon trois phases : principalement la phase monoclinique ( $\alpha$ ), la phase hexagonale ( $\beta$ ) et la phase triclinique ( $\gamma$ ). Les grades de polypropylène commercialisés cristallisent majoritairement dans la phase  $\alpha$ , avec exceptionnellement la présence d'une faible quantité de la phase hexagonale  $\beta$ .

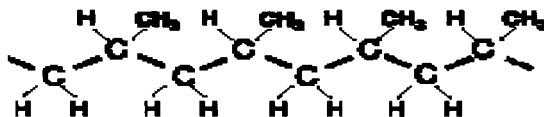


Figure 1 Polypropylène isotactique

Le polypropylène se caractérise par plusieurs propriétés intéressantes comme une faible densité ( $0.9 \text{ g/cm}^3$ ), une relative stabilité thermique et une bonne résistance à la dégradation grâce auxquelles le large champ de ses applications industrielles en fait un des polymères le plus utilisé (voir tableau 1). Ses propriétés sont déterminées principalement par sa structure mais sa masse moléculaire joue également un rôle important. En effet, plus la masse moléculaire est grande, plus les chaînes moléculaires sont longues, donc plus elles présentent des difficultés à s'arranger parallèlement les unes aux autres, ce qui influence la structure du polypropylène.

Tableau I

Caractéristiques du polypropylène [1]

Propriétés	Polypropylène
Masse volumique ( $\text{g/cm}^3$ )	0.9
Contrainte à la rupture (MPa)	30-35
Température de fléchissement sous charge (°C)	50 – 60
Température de fusion (°C)	160

L'utilisation d'un polymère dépend en partie de l'habilité de sa structure à rester inchangée le plus longtemps possible. Le vieillissement du polypropylène se manifeste par une variation lente de ses propriétés. Elle est causée par différents mécanismes qui se produisent dans sa structure et qui entraînent en général sa fragilisation. Il existe plusieurs types de vieillissement, mais les plus importants (les plus étudiés) pour le

polypropylène sont le vieillissement physique et le vieillissement chimique. Le vieillissement physique est lié uniquement à des causes internes au matériau et le vieillissement chimique est dû à l'influence de son environnement.

Plusieurs techniques complémentaires permettent de caractériser les modifications structurales dues au processus de vieillissement. De ces techniques, les plus importantes sont la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), les mesures diélectriques, l'analyse dynamique thermomécaniques (DMTA) et les tests mécaniques standard (traction, impact, flexion, compression). Dans notre étude, nous allons utiliser principalement la DSC et le test de traction pour caractériser l'effet du vieillissement physique et chimique sur la structure et les propriétés mécaniques du polypropylène.

## **1.2 La structure du polypropylène**

### **1.2.1 La structure semi cristalline**

La quasi-totalité du volume du polypropylène est constitué d'une partie cristalline. Lors de sa mise en œuvre, il passe par un état fluide caractérisé par une température de fusion  $T_m$ . Pendant son refroidissement, les chaînes moléculaires adoptent une conformation régulière en zigzag plan ou hélice, et s'empilent de façon ordonnée et compacte : le polypropylène se cristallise. Les chaînes ainsi disposées forment des lamelles cristallines. L'épaisseur d'une lamelle est de quelques dizaines de motifs monomères, de l'ordre d'une centaine d'Angströms, ce qui est inférieur à la longueur d'une macromolécule (1000 à 100000 Å). Par conséquent, une même chaîne macromoléculaire peut être incluse dans plusieurs domaines cristallins et amorphes. Cette chaîne macromoléculaire peut également être ainsi repliée sur elle-même dans une même cristallite. D'un point de vue local, un polymère semi cristallin peut être décrit comme une alternance de lamelles cristallines et de zones amorphes. Les lamelles cristallines sont connectées à travers la phase amorphe par des fragments de molécules [2] (voir

figure 2). À une échelle supérieure, de l'ordre de quelques microns à quelques millimètres, l'arrangement particulier des lamelles cristallines orientées radialement par rapport au centre de germination forme des sphérolites.

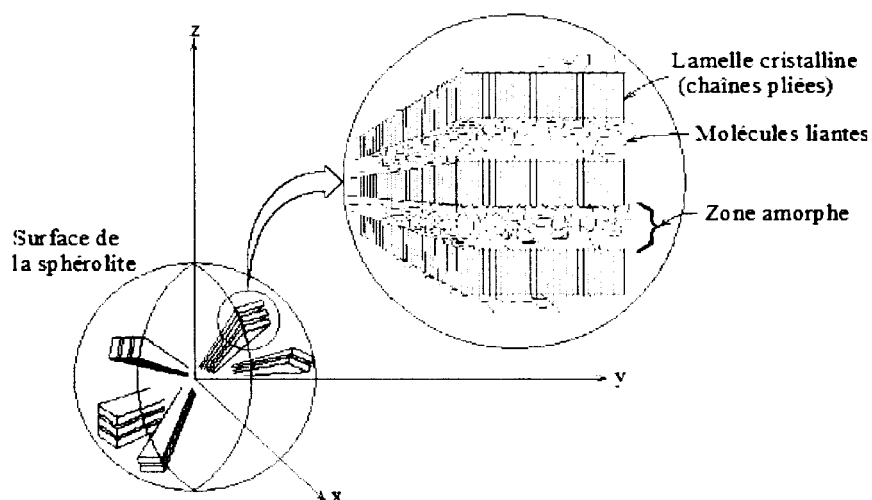


Figure 2 Représentation schématique d'un sphérolite dans le polypropylène

Les sphérolites sont obtenus lors de la cristallisation du polypropylène lorsque les conditions favorables sont réunies. Les conditions sont [3]:

1. Une symétrie des chaînes par rapport à leur axe, donc une structure moléculaire simple (cas du polyéthylène linéaire);
2. Une régularité de la structure des chaînes, donc une grande régularité stérique (cas du polypropylène isotactique);
3. Une absence de ramification importante ou de réticulation;
4. Une présence de liaisons secondaires (liaisons de Van der Waals ou ponts hydrogène) entre les chaînes.

La cristallisation du polypropylène est gouvernée par d'une part le taux de refroidissement et d'autre part, par l'équilibre thermodynamique existant dans le système. Dans le cas de l'équilibre thermodynamique, l'énergie libre de Gibbs reliée à l'enthalpie  $H$  et à l'entropie  $S$  de l'échantillon décrit la cristallisation du système [4].

$$G = H - TS \quad (1.1)$$

Le système est en équilibre lorsque l'énergie libre  $G$  est minimale. Ainsi, en dessous de la température de fusion  $T_m$ , la cristallisation se produit lorsque la réduction de l'enthalpie  $\Delta H_m$  est plus grande que le produit de la température de fusion par le changement d'entropie ( $T_m \Delta S_m$ ).

La cristallisation est aussi contrôlée par le taux de refroidissement. La formation des cristaux est en effet liée à la vitesse de refroidissement du polypropylène. Plus ce taux est faible, plus la structure cristalline est dense. Cette théorie cinétique est développée par Avrami-Evans [5, 6]. Le taux des cristaux  $X_c$  est une fonction de la vitesse de refroidissement. Ce taux est décrit sous la forme :

$$X_c(t) = 1 - \exp(-K t^n) \quad (1.2)$$

où  $K$  une constante caractéristique du polymère,  $t$  le temps de croissance des cristaux et  $n$  l'exposant d'Avrami. L'exposant d'Avrami dépend du type de nucléation et de la géométrie de la croissance cristalline. Il peut représenter aussi l'habilité de l'échantillon à se cristalliser [7].

La figure 3 présente deux morphologies du polypropylène obtenues avec deux taux de refroidissement différents.

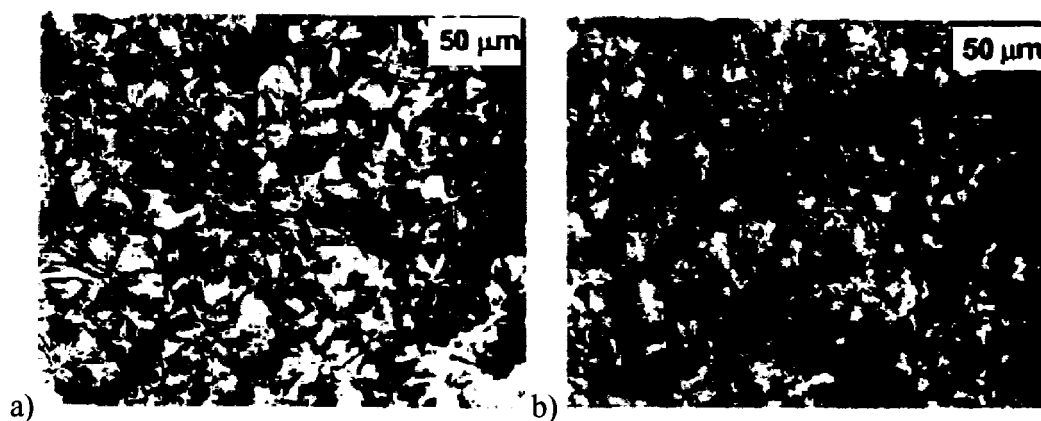


Figure 3 Morphologies du polypropylène obtenues par un taux de refroidissement de a) 5°C/min et b) de 100°C/min [8]

Les parties blanches représentent les cristaux et la partie noire représente les zones amorphes. Ces figures illustrent donc que les cristaux sont plus compacts dans le cas d'un refroidissement lent ce qui entraîne un plus haut taux de cristallinité [9]. Cette augmentation de la cristallinité se traduit par une température de fusion plus élevée comme l'illustre la figure 4. Il y a un décalage de la température de fusion vers les plus hautes températures lorsque la cristallinité augmente.

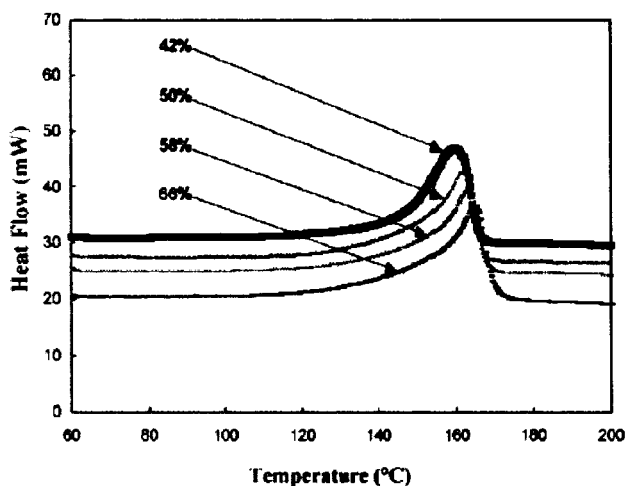


Figure 4 Variation de la température de fusion en fonction du taux de refroidissement [8]

### 1.2.2 La structure amorphe

Le polypropylène est constitué également d'une zone amorphe qui est caractérisée par l'absence d'ordre à grande distance. Dans cette zone, les macromolécules peuvent former des zones d'enchevêtrement physique. La longueur des segments entre ces enchevêtrements est assez grande pour que les segments se comportent comme des chaînes individuelles. La présence de volume libre dans cette zone détermine la mobilité des macromolécules et l'aptitude du polymère à changer de conformation. Ainsi, seule la fraction amorphe est affectée par le vieillissement physique.

### **1.3 Vieillissement du polypropylène**

#### **1.3.1 Vieillissement physique du polypropylène**

##### **1.3.1.1 Définition**

Le vieillissement physique d'un polymère est uniquement lié à des causes internes au matériau [10-12], c'est-à-dire, au fait que le matériau soit, au terme de sa mise en œuvre, dans un état thermodynamique instable (déséquilibre thermodynamique). Le vieillissement physique résulte donc d'une évolution plus ou moins lente vers un état plus stable.

Lors de sa mise en œuvre, le polymère amorphe passe par un état fluide caractérisé par une grande mobilité de ses chaînes moléculaires, à un état solide caractérisé par une viscosité extrêmement élevée donc une très faible mobilité moléculaire. Ce passage se fait à la température de transition vitreuse du polymère [2, 13]. Ce passage étant brutal par rapport à l'échelle de temps moléculaire, les changements de configuration du réseau macromoléculaire, nécessaires pour atteindre l'équilibre thermodynamique deviennent alors trop lents pour que l'équilibre puisse être atteint dans l'échelle de temps imposée par la vitesse de refroidissement. Ce qui entraîne une situation instable, et se traduit par l'augmentation de l'énergie du système [14]. Les chaînes moléculaires cherchent à revenir vers un état plus stable. Mais ce phénomène est gêné par la viscosité élevée de l'état solide : l'attente de l'état d'équilibre dans ces conditions est donc un phénomène lent.

Plusieurs auteurs [15, 16] expliquent le phénomène de vieillissement physique par une diminution du volume libre et par conséquent une diminution de la mobilité des segments. Ainsi, le vieillissement physique entraîne la diminution de l'entropie, l'augmentation de la rigidité et de la viscosité [17]. Dans son étude sur le vieillissement,

Vittoria [18] a proposé deux différents mécanismes de vieillissement à température ambiante. Le premier est associé à la diminution du taux de molécules amorphes durant les premières heures après la consolidation de l'état fluide. Le second mécanisme, le plus lent, est relié à la réduction de la mobilité de la fraction amorphe. En fait, c'est le second mécanisme qui entraîne la diminution du volume libre de la phase amorphe. D'autre part, certains auteurs [19] proposent que le vieillissement physique soit associé avec un mouvement local des chaînes moléculaires entraînant un ordre local dans la phase amorphe.

Ce phénomène de vieillissement physique aussi appelé relaxation structurale peut être décrit par le diagramme de la figure 5.

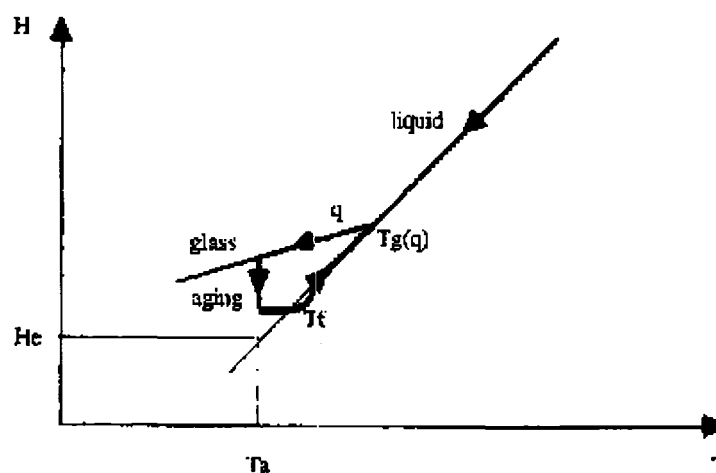


Figure 5 Diagramme montrant la variation de la valeur de l'enthalpie en fonction de la température  $T$  et du taux de refroidissement  $q$  : cas de polymères amorphes [20]

L'état vitreux est caractérisé par un excès en enthalpie. La force thermodynamique a ainsi tendance à diminuer la valeur de l'enthalpie pour ramener le système vers l'état d'équilibre qui correspond à la température  $T_a$  et à l'enthalpie  $H_e$  sur la figure 5. Cette

réduction de la valeur de l'enthalpie est due à la relaxation structurale des chaînes moléculaires [21]. Pour chaque durée de vieillissement, l'état de la structure peut être défini par une température fictive  $T_f$ . Ce paramètre est directement relié à l'état de vieillissement du matériau [8, 22, 23]. La température fictive  $T_f$  d'un matériau vieilli, est définie comme étant la température à laquelle l'enthalpie de l'échantillon est égale à l'enthalpie du système à l'équilibre (voir figure 5). Au début du vieillissement, la température fictive est donc égale à la température de transition vitreuse. Durant le vieillissement, la température fictive devrait diminuer, caractérisant ainsi la vitesse de relaxation des chaînes moléculaires. Le système tend vers un état plus stable caractérisé par les coordonnées  $(T_a, H_e)$  sur la figure 5. Cette température est obtenue par DSC, en intégrant la courbe de la chaleur spécifique. On obtient ainsi une courbe d'enthalpie relative, et la transition vitreuse correspond au changement de pente. La température fictive est l'intersection des lignes de base extrapolées comme illustré sur la figure 6.

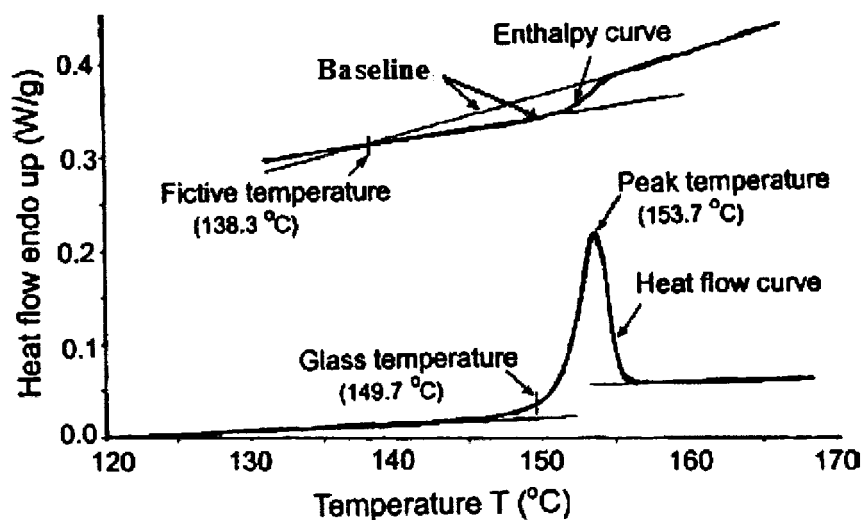


Figure 6 Détermination de la température fictive du polycarbonate [22]

Pour déterminer l'amplitude de relaxation des chaînes amorphes pendant le vieillissement physique, il est usuel de calculer l'excès d'enthalpie  $\delta_H$ . L'excès d'enthalpie correspond à l'aire sous la courbe du pic endothermique de la transition vitreuse. Actuellement, il existe deux méthodes pour la calculer. La plus simple des méthodes consiste à extrapoler la ligne de base obtenue par DSC au dessus de la  $T_g$ . L'excès d'enthalpie est obtenu en divisant l'aire sous la courbe obtenue par la masse de l'échantillon [22] (voir figure 7).

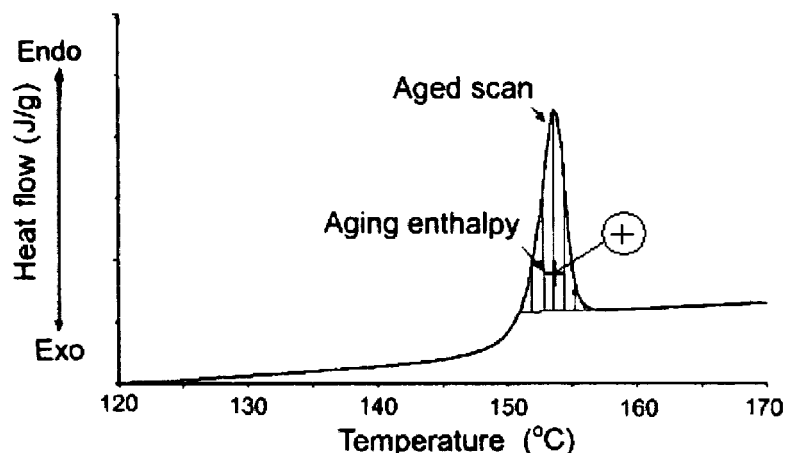


Figure 7 Première méthode pour mesurer l'excès d'enthalpie en fonction du vieillissement sur un polycarbonate ( $T_g \sim 150^\circ\text{C}$ ) [24]

Une seconde méthode a été proposée pour évaluer la valeur réelle de l'excès d'enthalpie. Selon cette méthode, illustrée à la figure 8, après un premier balayage en température jusqu'au dessus de la température de transition vitreuse, l'échantillon est ramené et maintenu à sa température de fusion pour enlever l'effet du vieillissement, puis il est refroidi. Un retour en température est réalisé sur le même échantillon donnant une courbe de référence de l'état non vieilli. La soustraction des courbes de flux de chaleur entre le matériau vieilli et le matériau non vieilli donne l'excès d'enthalpie (voir figure 8).

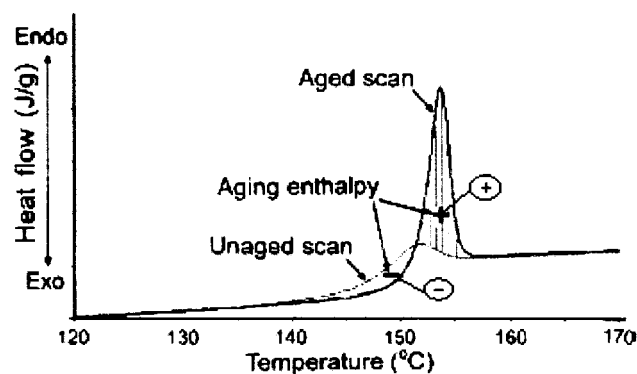


Figure 8 Seconde méthode pour mesurer l'excès d'enthalpie en fonction du vieillissement sur un polycarbonate [24]

### 1.3.1.2 Relation entre transition vitreuse et vieillissement physique

Il est important de noter que le vieillissement physique intervient seulement à une température inférieure à la température de transition vitreuse (voir figure 5). Dans le cas du polypropylène qui est un polymère semi cristallin, la situation est beaucoup plus complexe. En effet, il peut subir un vieillissement physique à température ambiante qui est au dessus de sa température de transition vitreuse ( $\sim -6^{\circ}\text{C}$ ). Ce phénomène est expliqué par Struik [25, 26], qui l'attribue à l'existence de cristaux qui gênent la mobilité des zones amorphes. Cela entraîne une augmentation vers de plus fortes valeurs de la température de transition vitreuse. Il existe donc selon lui, une distribution de la valeur de la  $T_g$  en fonction de l'interaction entre la phase cristalline et la phase amorphe.

Dans son étude sur les propriétés thermiques du polypropylène, Grebowicz [27] remarque la présence de deux pics endothermiques. L'un se trouve à environ  $-5^{\circ}\text{C}$  et représente la transition vitreuse des chaînes amorphes de la phase amorphe ( $T_{g1}$ ) du polypropylène, et l'autre se situe vers  $50^{\circ}\text{C}$  et correspond à la transition vitreuse des chaînes amorphes de la phase inter cristalline ( $T_{g2}$ ) du polypropylène. Ce deuxième pic

est dû à la présence de chaînes amorphes piégées entre les lamelles cristallines [28]. Il existe un désordre local, au niveau des zones inter cristallines, qui traduit la présence de ces chaînes amorphes. La présence de ces deux types de chaînes amorphes a emmené certains auteurs [11, 29, 30] à définir deux transitions vitreuses pour le polypropylène (voir figure 9).

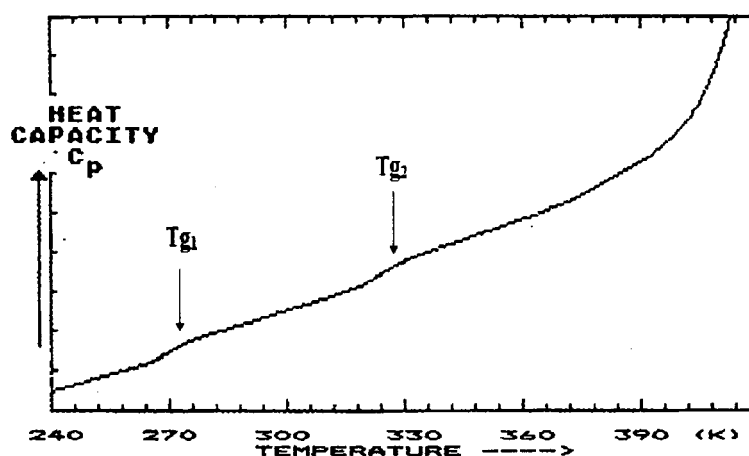


Figure 9 Flux de chaleur obtenu par DSC sur du polypropylène [27]

Par conséquent, le polypropylène peut subir un vieillissement physique à température ambiante. A cette température, les chaînes amorphes qui se trouvent piégées entre les zones inter cristallines subissent un phénomène de vieillissement physique car le système tend à minimiser leur énergie pour être dans un état plus stable. Par contre, les chaînes amorphes de la phase amorphe ne sont pas concernées car le système se trouve au dessus de leur température de transition vitreuse. Ainsi dans le cas du polypropylène, le vieillissement physique à température ambiante est donc essentiellement lié au phénomène de relaxation des chaînes amorphes dans la zone inter cristalline. Mais ce phénomène de relaxation des chaînes amorphes de la zone inter cristalline n'influence pas la cristallinité du polypropylène. Par conséquent, le vieillissement physique n'influence pas la cristallinité du matériau.

Si le vieillissement physique à température ambiante ne concerne que les chaînes amorphes des parties inter cristallines, le vieillissement physique n'est pas censé avoir d'influence relative aux chaînes amorphes de la zone amorphe. Cette hypothèse sera vérifiée dans la partie expérimentale de cette étude. Il est à noter que dans l'étude sur le vieillissement physique du polypropylène réalisé par J.M Hutchinson et al. [10], une très faible réduction dans la valeur de l'enthalpie du pic endothermique de la première transition vitreuse est observée, comme le montre la figure 10. Cette réduction est due selon lui à des erreurs de mesure.

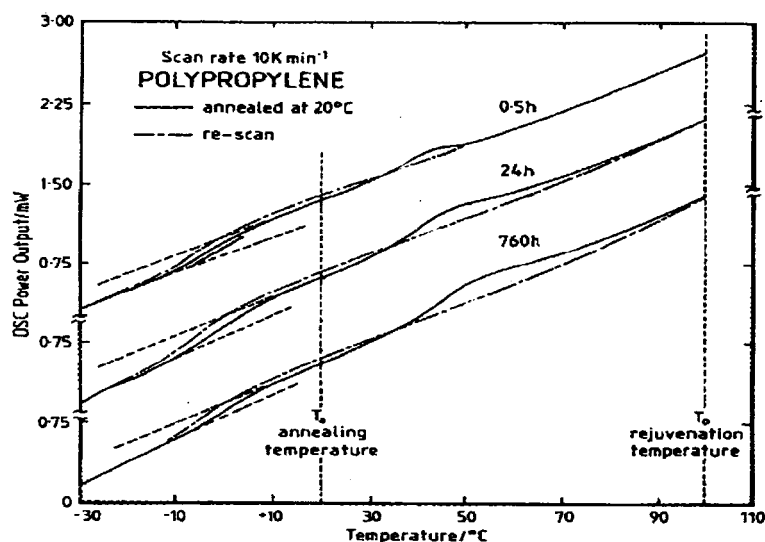


Figure 10 Flux de chaleur du polypropylène vieilli à 20°C obtenu avec un taux de refroidissement de 10°C/min

### 1.3.1.3 Accélération du vieillissement physique

Le vieillissement du polypropylène à température ambiante entraîne donc une relaxation des chaînes amorphes qui se trouvent piégées entre les lamelles cristallines. Cela se traduit par une augmentation de la valeur de l'enthalpie en fonction de la durée du

vieillissement. Le vieillissement physique du polypropylène à température ambiante est aussi associé à une augmentation de la deuxième température de transition vitreuse  $T_{g2}$  reliée aux chaînes amorphes intercristallines. Cette évolution peut par contre s'étaler sur une période assez longue, comme l'illustre la figure 11.

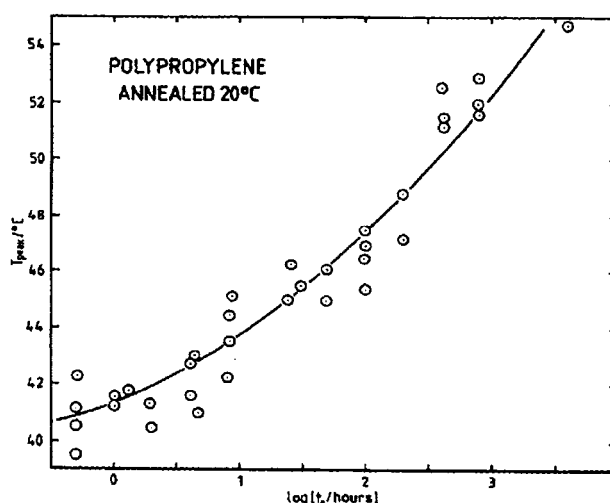


Figure 11 Variation de  $T_{g2}$  en fonction du logarithme du temps de vieillissement du polypropylène vieilli à 20°C [10]

Cette évolution de la température  $T_{g2}$  est synonyme d'une relaxation moléculaire. Ce sont les chaînes amorphes intercristallines qui subissent donc une relaxation moléculaire à température ambiante. Cette relaxation moléculaire à température ambiante n'a aucune influence sur la structure cristalline du polypropylène et donc sur les phases cristallines.

Afin d'accélérer le vieillissement physique, Faulkner [31] et Ferrer [32] proposent de faire subir au polypropylène un traitement thermique car cela pourra entraîner les mêmes conséquences que le vieillissement physique. Cependant, la structure du polypropylène étant assez complexe, ce traitement thermique pourrait induire des phénomènes de recristallisation. Une telle augmentation de la cristallinité au cours de la durée du traitement n'est pas observée pendant le vieillissement physique. Ce qui emmène

d'autres auteurs [7, 33, 34], à statuer sur l'impossibilité d'étudier le vieillissement physique par un vieillissement accéléré.

L'étude proposée dans ce projet de recherche est destinée à clarifier les propriétés entourant le phénomène de vieillissement physique du polypropylène et à lever certaines des ambiguïtés qui existent actuellement sur le sujet.

### **1.3.2 Vieillissement du polypropylène en présence d'oxygène**

Contrairement au vieillissement physique, le vieillissement chimique se traduit par une modification irréversible de la structure chimique du matériau. Elle est associée à l'influence de facteurs externes, c'est-à-dire à l'environnement du matériau [35]. Plusieurs types de vieillissement chimique peuvent affecter le polypropylène. La thermo oxydation caractérise l'action combinée de la température et de l'oxygène. Le vieillissement radio chimique correspond à l'effet d'un rayonnement ionisant en combinaison avec l'oxygène. Le vieillissement photo chimique caractérise l'action combinée d'un rayonnement lumineux et de l'oxygène. L'oxydation des chaînes moléculaires constitue ainsi la principale cause de vieillissement chimique chez les polymères.

Les conséquences de l'oxydation chez les polymères sont variées. Les plus importantes, qui se traduisent par des modifications majeures des propriétés des polymères sont :

1. les coupures,
2. la dépolymérisation,
3. et la réticulation des chaînes moléculaires [7].

Il existe une coexistence entre réticulation, dépolymérisation et scission des chaînes moléculaires durant l'oxydation des polymères. Les propriétés du polypropylène étant

très sensibles à la longueur des chaînes moléculaires, les réactions de scission et de réticulation auront une grande influence. L'évolution des propriétés dépend ainsi de la proportion relative de chacun de ces processus durant le vieillissement chimique. Dans le cas du polypropylène, Verdu [36] et Rodriguez [37, 38] ont montré que les réactions de coupures prédominent largement celles de réticulations. Le vieillissement chimique chez le polypropylène se fait donc principalement par scissions de chaînes et formations de radicaux libres. Mais en fonction des conditions d'exposition du polypropylène, la part prise de chaque processus peut varier [39]. En effet, lorsque la température de vieillissement est modérée, les processus de réticulation peuvent être favorisés.

#### **1.3.2.1 Mécanisme d'oxydation du polypropylène**

La mauvaise stabilité des propriétés du polypropylène est l'un de ces principaux défauts. C'est un polymère qui est très sensible à l'oxydation de ses chaînes moléculaires. Ainsi, plusieurs auteurs ont proposé des modèles pour caractériser son mécanisme d'oxydation. Peut être, la plus originale de ces approches est basée sur la propagation du processus d'oxydation des régions oxydées vers les régions inoxydées [40]. L'oxydation dans le polypropylène est ainsi basée sur le processus de diffusion [41, 42].

Grâce à différentes techniques d'analyse de surface XPS (Spectroscopie des photons X), Auger et infra rouge, plusieurs auteurs [43-45] ont pu montrer la présence d'une certaine quantité d'oxygène à la surface du polypropylène vieilli à différentes températures. La figure 12 donne un exemple de spectres infra rouge de polypropylène neuf et vieilli à 70°C en présence d'oxygène.

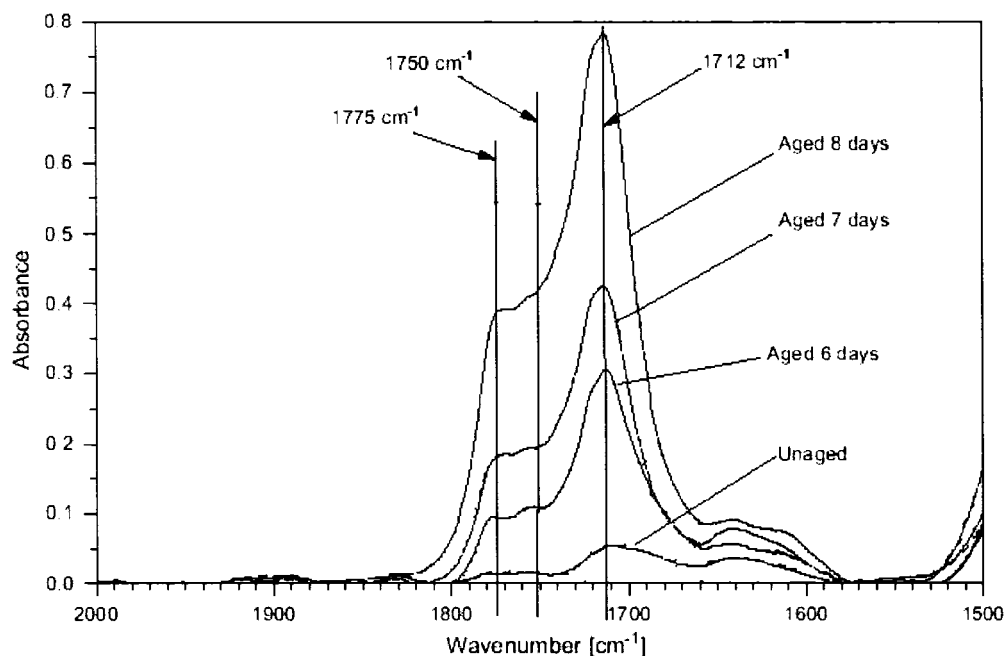


Figure 12 Spectres infra rouge du polypropylène vieilli dans l'air à 70°C [46]

L'analyse de ce spectre révèle que l'absorption des groupements carbonyles (correspondant aux pics situés à 1712, 1750 et 1775  $\text{cm}^{-1}$ ) augmente avec la durée du vieillissement. Cela confirme que la surface du polypropylène est un site favorable à l'oxydation [47]. Pourtant, la surface d'un polymère joue un rôle important non seulement pour le phénomène d'absorption, de croissance de cristaux, d'abrasion, mais aussi pour des applications industrielles comme les adhésifs, les biomatériaux et les composites [42]. La modification de la surface avec l'oxydation constitue donc un véritable frein à l'utilisation du polypropylène.

Le processus d'oxydation est d'autant plus accéléré lorsque la température augmente. En effet, dans son étude sur l'influence de la température sur l'oxydation du polypropylène, L. Audouin [48] a pu montrer que la quantité d'oxydation à la surface du polypropylène augmente lorsque la température augmente.

Le processus d'oxydation lors du vieillissement chimique du polypropylène peut être séparé en trois étapes [48-51] : un mécanisme d'amorçage, de propagation et de terminaison.

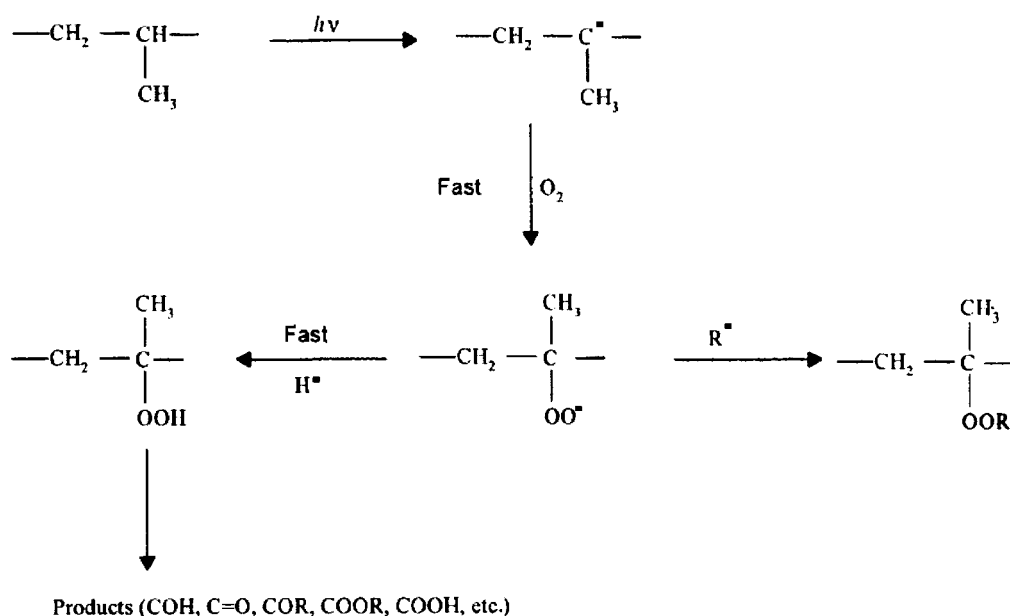


Figure 13 Processus d'oxydation du polypropylène

L'étude réalisée par Colom et al [52] sur le vieillissement photo thermique du copolymère éthylène propylène utilisé pour les sièges du stade Olympique de Barcelone, montre que le vieillissement de ce polymère inclut les réaction de scissions de chaînes, de formations de radicaux libres, mais aussi par réticulations et branchements de chaînes. Les conséquences du vieillissement sur les propriétés de ce matériau dépendent de la proportion relative des différentes réactions. Une coupure de chaîne fait apparaître une nouvelle chaîne alors qu'un acte de réticulation en fait disparaître. Ainsi, si l'apparition de courtes chaînes est compensée par l'apparition de longues chaînes, on observe un élargissement de la distribution des masses moléculaires vers les hauts et bas

poids moléculaires [36]. Si les deux mécanismes se compensent exactement, certaines propriétés physiques et mécaniques peuvent demeurer intactes. Par contre, dans le cas où la scission ou la réticulation des chaînes prédomine, il y aura respectivement diminution ou augmentation de la masse moléculaire, ce qui entraînera une modification des propriétés qui sont reliées à ce paramètre.

### **1.3.2.2 Effet de l'oxydation sur la structure du polypropylène**

La mobilité des chaînes moléculaires du polymère est reliée à son taux de cristallinité. Les zones cristallines sont imperméables aux réactifs, aux attaques chimiques, ainsi qu'à l'oxydation. La structure cristalline est donc un paramètre important dans le processus d'oxydation du polypropylène [41, 47, 49, 51]. L'oxydation se développe exclusivement dans la phase amorphe. Ainsi, le vieillissement chimique aura un plus grand impact sur le polypropylène de faible cristallinité et ceci en fonction des conditions d'oxydation, à savoir : le type de dégradation, la température et la concentration en oxygène.

Par ailleurs, différentes études réalisées par Dudic [7, 34] ont pu montrer une variation de la cristallinité du polypropylène avec la durée de vieillissement thermo chimique. En effet, en combinant la DSC et la technique de la mesure de la densité des phases (cristalline et amorphe), ils ont observé une augmentation de la cristallinité avec la durée de vieillissement. Bien que l'oxydation se fasse principalement à la surface du polypropylène, elle influence non seulement la cristallinité de la surface, mais aussi celle du volume du polypropylène. En effet, l'étude réalisée par Takashi [42] a pu montrer que la cristallinité surfacique et volumique du polypropylène augmentent avec la durée du vieillissement. Ces cristallinités augmentent encore plus lorsque la température du traitement est plus élevée.

À température ambiante, le vieillissement chimique se superpose au vieillissement physique [53]. Mais en fonction de la température du traitement, la cinétique

d'oxydation du polypropylène varie. La cinétique d'oxydation est plus rapide lorsque la température du traitement thermique est plus élevée. Ainsi, comme dans le cas du vieillissement physique, on se propose de faire subir au polypropylène divers traitements thermiques en présence d'oxygène pour simuler son vieillissement chimique. Pour caractériser l'influence de l'oxygène sur la structure cristalline du polypropylène, l'effet du vieillissement physique doit être pris en compte car les deux phénomènes se superposent. Le but de ce traitement thermique sera non seulement de suivre l'évolution de la structure du polypropylène au cours du vieillissement, mais aussi de caractériser l'effet de l'oxygène sur sa phase inter cristalline.

#### **1.4 Propriétés mécaniques du polypropylène**

Les effets du vieillissement physique et chimique sur l'évolution des performances du polypropylène sont variables et dépendent de l'environnement en service. Jusqu'à présent, les connaissances de ces phénomènes sont extrêmement limitées. Ainsi, pour établir de manière plus précise la durée de vie utile des matériaux à base de polypropylène, l'effet du vieillissement physique et du vieillissement chimique sur ses propriétés mécaniques doit être caractérisé de manière rigoureuse.

##### **1.4.1 L'écoulement plastique du polypropylène**

Le test approprié pour mesurer les différents modules et l'écoulement plastique des polymères est le test de traction. Ce test consiste à fixer les deux extrémités de l'échantillon et à exercer une force à vitesse constante jusqu'à la rupture du polymère. Les courbes contrainte/déformation présentent de fortes non linéarités dans le cas des polymères viscoélastiques comme le polypropylène. En particulier, cette non linéarité est plus accentuée lorsque la contrainte maximale est atteinte. La plupart des polymères ductiles montre une diminution immédiate de la charge après que la contrainte maximale soit atteinte. A ce point, la déformation plastique se localise dans la zone de striction qui

se forme et la contrainte décroît vers une valeur plateau correspondant à un écoulement plastique. La contrainte qui induit l'écoulement est appelée contrainte d'écoulement du polymère et se note  $\sigma_y$ .

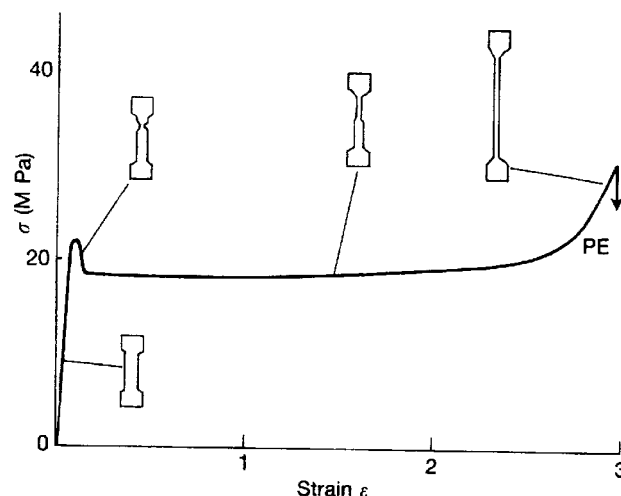


Figure 14 Courbe de traction typique d'un thermoplastique

D'un point de vue moléculaire, l'écoulement est associé au glissement des segments de chaînes [54, 55]. On observe ainsi une orientation préférentielle des chaînes dans la direction d'étirement. D'un point de vue structural, Dijkstra [56] a pu mettre en évidence l'évolution de la microstructure durant la déformation du polymère grâce à la microscopie électronique à transmission (MET). Les sphérolites sont déformés sous l'effet de la tension. Ils observent une déformation anisotrope des sphérolites due à l'orientation radiale des lamelles. Au point d'écoulement, la structure sphérolitique est détruite et est transformée en une structure formée de fibres. En outre, durant l'écoulement, il se produit un phénomène de microfissure (crazing). Ces microfissures apparaissent dans la direction perpendiculaire de la force appliquée. La présence de ces microfissures entraîne une coloration blanche de la zone d'étirement.

L'écoulement observé lors du test de traction fait donc intervenir les mouvements de chaînes, ce qui entraîne une sensibilité du matériau aux conditions expérimentales comme la température et le taux de déformation [54]. Plusieurs théories et modèles ont été proposés pour décrire le processus d'écoulement des polymères viscoélastiques. La plupart de ces théories sont basées sur la théorie de la viscosité d'Eyring [53, 57], qui suppose que la déformation d'un polymère se traduit par le mouvement des chaînes macromoléculaires ou des parties de chaînes macromoléculaires au-delà d'une barrière d'énergie. L'importance de cette théorie est également due au fait qu'elle intègre les deux principaux paramètres dans l'étude des matériaux viscoélastiques, à savoir la température d'essai et le taux de déformation.

En plus de la température et du mode de sollicitation, la contrainte d'écoulement peut également dépendre d'un traitement thermochimique. Vu l'influence de ces différents phénomènes, il existe encore des ambiguïtés sur l'évolution de la valeur de la contrainte d'écoulement en fonction du mode de vieillissement. Dans l'étude de Uzomah [58] sur le vieillissement du polypropylène, il a été montré que la contrainte d'écoulement est une fonction de la température et de la durée de vieillissement physique. Il a observé que la contrainte d'écoulement diminuait avec la durée du traitement thermique. Dans l'étude réalisée par Yue [59] sur le vieillissement physique du polypropylène, un lien direct entre l'évolution de la contrainte d'écoulement et le vieillissement physique n'a pu être mis en évidence. Pour cet auteur, le vieillissement physique n'agit pas sur l'évolution du volume d'activation, une conclusion non partagée par d'autres auteurs [60] qui pensent que le volume d'activation, donc la contrainte d'écoulement, est relié au volume libre et à l'espace vide à travers lesquels les segments de molécules pourraient être en mouvement durant la déformation.

Plus récemment, dans son projet de thèse portant sur l'influence du vieillissement physique sur l'écoulement plastique du polypropylène, El Madjoubi [53] a montré que la contrainte d'écoulement du polypropylène dépend essentiellement de sa cristallinité car

les fortes contraintes sont supportées par les parties cristallines du polymères. Ainsi, comme le vieillissement physique du polypropylène n'a aucune influence sur sa cristallinité, la contrainte d'écoulement reste constante tout le long du vieillissement physique. Ce résultat important sera considéré comme un critère de vieillissement physique du polypropylène lors des tests élastiques.

#### **1.4.2 Déformation à la rupture du polypropylène**

La déformation à la rupture est le critère de vieillissement chimique pour les polymères linéaires comme le polypropylène. Son évolution en fonction du vieillissement a ainsi été largement décrite dans la littérature. Avec le vieillissement, la valeur de la contrainte à la rupture peut demeurer constante, augmenter ou diminuer plus rapidement que prévu alors que la dégradation progresse de manière régulière et que la masse moléculaire subit une diminution monotone [36]. Par contre, l'allongement à la rupture, lui, diminue constamment, sans que sa vitesse d'évolution soit liée de façon évidente à la cinétique chimique de dégradation [35, 49, 51].

L'évolution de la déformation à la rupture du polypropylène suit l'influence de deux facteurs qui sont [36]:

1. les extrémités de chaînes dans le polymère qui jouent le rôle d'amorçage de la rupture,
2. les enchevêtrements qui inhibent la propagation des fissures.

Les échantillons non dégradés ont les extrémités de chaînes et les enchevêtrements qui sont distribués de manière homogène. Le vieillissement chimique du polypropylène entraîne une augmentation du nombre d'extrémités de chaîne et une diminution du taux d'enchevêtrement de chaînes à la surface et dans certains domaines ou micro domaines particuliers de la morphologie de l'échantillon, en particulier dans sa phase amorphe. La

diminution de la masse moléculaire observée suite à ces coupures de chaînes, va influencer la valeur de la déformation à la rupture [62-64].

La déformation à la rupture est une propriété du matériau qui ne dépend pas uniquement de la morphologie et de la conformation moléculaire du polymère, elle peut dépendre également de la température de vieillissement et de la vitesse de déformation [62, 63, 65].

Dans les paragraphes précédents, il est noté que tout le long de son utilisation, le polypropylène subit des sollicitations chimiques, physiques ou mécaniques qui altèrent ses propriétés. Ces sollicitations entraînent un vieillissement prématuré important en plus de l'inévitable vieillissement naturel du polypropylène. D'où la nécessité de pouvoir prédire le comportement mécanique du polypropylène tout le long de son service afin de garantir la sécurité des équipements faits à base de polypropylène.

## **CHAPITRE 2**

### **MÉTHODES EXPÉRIMENTALES**

Ce projet porte donc sur l'étude des mécanismes de vieillissement physique et chimique du polypropylène et de leurs conséquences sur sa structure cristalline et sur ses propriétés mécaniques. En particulier, pour cette étude, les échantillons de polypropylène mis en œuvre par injection seront vieillis dans l'azote et dans l'air à des températures comprises entre  $-10^{\circ}\text{C}$  et  $80^{\circ}\text{C}$ . Une caractérisation par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permettra de mettre en évidence les modifications de la structure cristalline du polymère en fonction du mode de vieillissement. Des tests mécaniques statiques en traction permettront d'établir une corrélation entre l'évolution des propriétés mécaniques au cours du vieillissement et celle de la structure cristalline du polypropylène.

#### **2.1 Matériau étudié**

Le polypropylène utilisé pour ce projet est du profax 6301, produit par Bassell Canada Inc. C'est un grade de polypropylène ayant une densité de  $0.90\text{ g cm}^{-3}$  et un « melt flow » de 12 g/10 min. Il fait partie des polymères iso tactiques c'est-à-dire qu'il a une plus grande aisance à former des cristaux lors de sa mise en forme.

Les échantillons pour les tests mécaniques sont mis en œuvre par injection. Tous les échantillons subissent les mêmes conditions d'injection, à savoir :

3. la température d'entrée au niveau de la vis est de  $165^{\circ}\text{C}$ ,
4. la température de sortie, c'est-à-dire d'entrée dans le moule est de  $190^{\circ}\text{C}$ ,
5. la vitesse de rotation de la vis est de 100 rpm,
6. la vitesse de déplacement de la vis est de  $75\text{ mm.s}^{-1}$ ,

7. la vis a un diamètre de 32 mm,
8. la température du moule est de 31°C, et
9. les échantillons sont refroidis à l'air.

Pour éviter le vieillissement naturel du polypropylène, les échantillons de référence sont testés juste après leur mise en œuvre.

## **2.2 Analyse thermique du polypropylène par calorimétrie différentielle à balayage**

Dans cette section du travail, la DSC servira à la fois pour effectuer le traitement thermique pour simuler le vieillissement physique et pour analyser l'effet du vieillissement sur les propriétés physiques et chimiques du matériau. Les mesures DSC ont été inspirées de la norme ASTM D3418 comme dans les articles de Rodriguez [38, 66]. Les tests DSC sont réalisés sur des échantillons de 0.5 mm d'épaisseur.

La DSC permet de déterminer et de quantifier les phénomènes endothermiques ou exothermiques qui accompagnent un changement d'état physique tel qu'une évolution structurale ou une réaction chimique. Le principe de la DSC est basé sur la mesure du flux de chaleur nécessaire au maintien du matériau à la même température que celle d'un échantillon de référence, c'est-à-dire la mesure de la chaleur absorbée ou dégagée par le polymère en fonction de la température (voir figure 15).

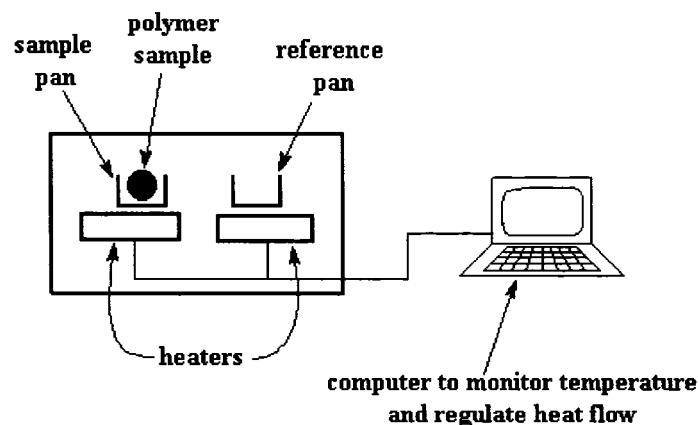


Figure 15 Principe de la calorimétrie différentielle à balayage

Le signal DSC est donc proportionnel à la différence du flux de chaleur entre l'échantillon et la référence. Ce flux de chaleur  $dq/dt$  est égal au rapport de la quantité de chaleur par le temps. La vitesse de chauffage  $dT/dt$  est égale à l'augmentation de la température  $T$  par unité de temps  $t$ . La capacité calorifique  $C_p$  est obtenue en divisant la chaleur fournie par l'augmentation résultante de la température et représente la quantité de chaleur nécessaire pour augmenter la température d'un gramme de matériau d'un degré. Elle est une caractéristique thermodynamique et physique importante du matériau.

$$C_p = \frac{dq/dt}{dT/dt} = \frac{\text{flux de chaleur}}{\text{vitesse de chauffage}} \quad (2.1)$$

La DSC permet de déterminer entre autre la température de fusion  $T_m$ , la température de cristallisation  $T_c$ , la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) ainsi que la variation de chaleur spécifique associée, comme l'illustre la figure 16.

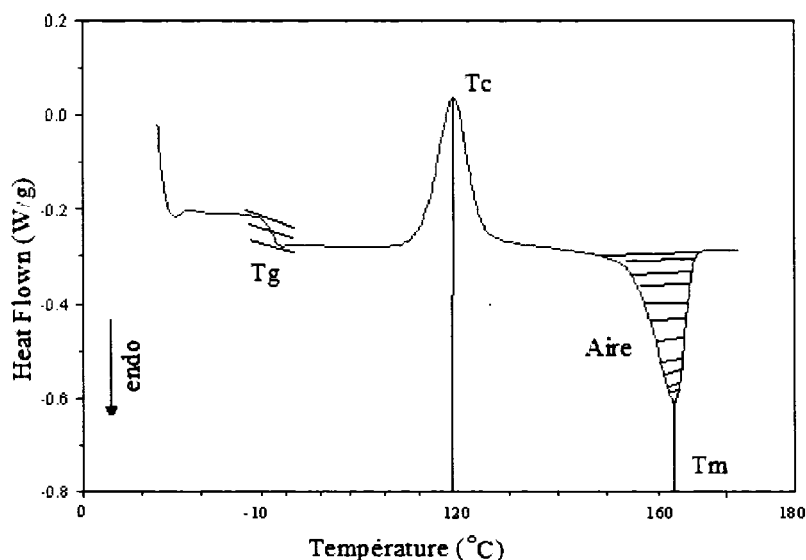


Figure 16 Flux de chaleur caractéristique d'un polymère semi cristallin mesuré par DSC

La transition vitreuse d'un polymère correspond à la zone de températures entre le domaine vitreux et le domaine caoutchouteux. Elle permet de définir une température caractéristique de la transition dite température de transition vitreuse  $T_g$ . En dessous de cette température, le polymère est dit vitreux et présente le comportement d'un solide élastique. Au-dessus de la transition vitreuse, il présente le comportement d'un solide plastique suite à l'affaiblissement de liaisons intermoléculaires. C'est une transition thermique de second ordre car implique un changement dans la capacité de chaleur. Comme on peut le voir sur la figure 16, la  $T_g$  s'obtient au point d'inflexion du pic endothermique.

Lorsque les macromolécules d'un polymère atteignent un certain niveau d'énergie, elles s'arrangent pour former des cristaux. Lors de cet arrangement, les macromolécules dégagent de la chaleur ce qui se traduit par un pic exothermique dans le flux de chaleur mesuré par DSC. L'aire sous le pic représente l'énergie latente de cristallisation du polymère.

La température de fusion correspond à la température nécessaire pour fondre les zones cristallines. À cette température, les chaînes macromoléculaires sortent de leur disposition ordonnée et bougent librement. Cette transition correspond à une absorption de chaleur par les zones ordonnées. Cet apport de chaleur au système, nécessaire à la fusion des cristaux, correspond à un pic endothermique. Dans les polymères semi cristallins il peut y avoir plusieurs pics endothermiques de fusion. L'origine de ces pics endothermiques a été le sujet de nombreuses études [67, 68]. Selon ces études, l'existence de ces pics endothermiques est due à la distribution relative de la taille des lamelles. Un pic unique de fusion suggère une distribution uniforme de la taille des lamelles. L'apparition d'un second pic endothermique suggère la présence d'autres lamelles de différente taille ou d'une recristallisation lors des recuits. Le critère simple pour différencier un pic de fusion de celui d'une transition vitreuse, consiste à amener le polymère au-delà de la transition pour effacer son histoire (vieillissement) et à enregistrer ensuite un second thermogramme sur lequel un pic de vieillissement ne réapparaît pas.

La DSC permet également de mesurer la cristallinité du polypropylène [69]. Elle est déterminée grâce à l'énergie nécessaire à la fusion de tous les cristaux de l'échantillon ( $\Delta H_m$ ) :

$$\Delta H_m = \frac{\text{Aire sous la courbe de fusion}}{\text{masse de l'échantillon}} \quad (2.4)$$

$$X(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100 \quad (2.5)$$

Le terme  $\Delta H_m^0$  est une valeur référence et représente la chaleur de fusion des cristaux si le polymère était 100 % cristallin.

Dans notre projet, nous utiliserons des échantillons de 15 mg de polypropylène. Le gaz qui servira aux traitements thermiques correspondant au vieillissement physique et aux analyses DSC est l'azote. Pour connaître l'effet du taux de refroidissement sur le comportement thermique du polypropylène, nous utilisons deux taux de refroidissement extrêmes dans la mise en forme du matériau : 5°C/min et 100°C/min. Un échantillon A obtenu par un taux de refroidissement de 5°C/min et un échantillon B obtenu avec un taux de 100°C/min.

Un des objectifs de cette partie est de déterminer l'effet du traitement thermique simulant le vieillissement physique sur les propriétés du polypropylène. En d'autres termes, nous tenterons de répondre à la question : peut-on accélérer le vieillissement physique par un traitement thermique ?

La procédure expérimentale consistera donc en un traitement thermique du polypropylène à différentes températures et ainsi qu'au suivi de l'évolution de ses propriétés en fonction de la durée du traitement. Avant chaque traitement thermique, un programme de mise en forme allant jusqu'à la fusion est appliqué aux échantillons afin d'effacer l'histoire thermique du matériau. Quatre températures ont été sélectionnées. Elles sont réparties de part et d'autre des températures de transition vitreuse  $T_{g1}$  et  $T_{g2}$  du polypropylène (voir figure 17) :

- ✓  $80^\circ\text{C} > T_{g2}$
- ✓  $T_{g1} < 40^\circ\text{C} < T_{g2}$
- ✓  $T_{g1} < 20^\circ\text{C} < T_{g2}$
- ✓  $-10^\circ\text{C} < T_{g1}$

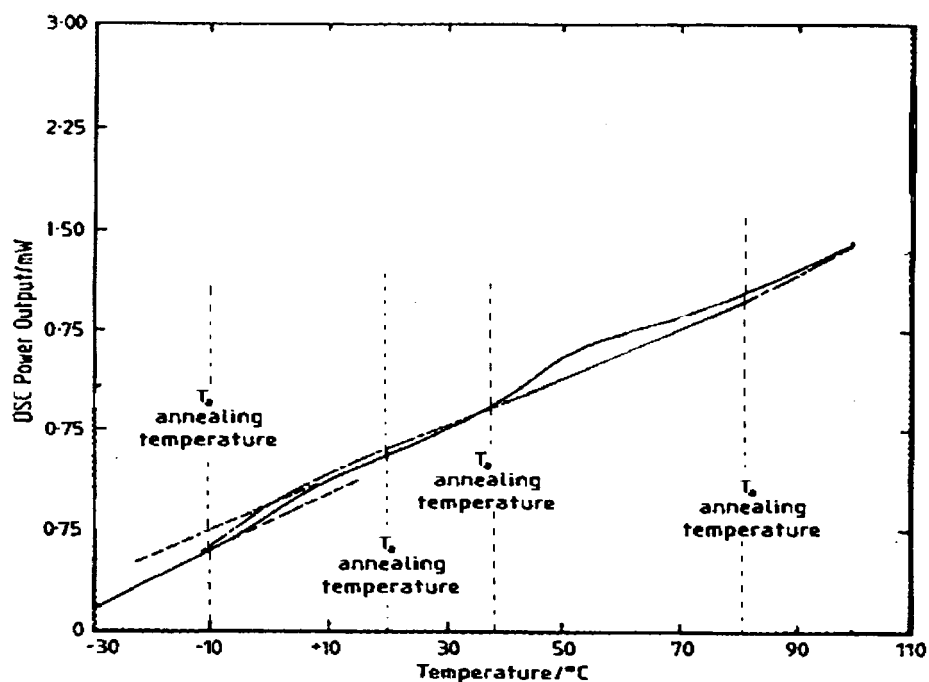


Figure 17 Températures du traitement thermique du polypropylène

La plage de températures pour le traitement thermique du polypropylène est inférieure à la plage de températures de cristallisation qui est entre 110°C et 120°C afin d'éviter la cristallisation du polypropylène.

Pour ce qui est du vieillissement chimique, les échantillons suivent le même traitement thermique que dans le cas du vieillissement physique. Les échantillons sont ensuite placés dans un four pour un traitement de thermo oxydation. Les mêmes températures sont utilisées que pour le vieillissement physique.

Pour des raisons de reproductibilité, toutes les expériences seront répétées à 5 reprises. Seuls les valeurs moyennes et les écarts types seront pris en compte afin d'optimiser nos résultats. Le tableau suivant décrit la méthode expérimentale pour la caractérisation de la structure durant les différents traitements thermiques.

Tableau II

Méthode expérimentale pour la caractérisation de la structure du polypropylène durant les différents traitements thermiques

	Traitement thermique (sans oxygène)		Traitement thermique (avec d'oxygène)	
Taux de refroidissement	5°C/min	100°C/min	5°C/min	100°C/min
Cristallinité (%)	47	39	47	39
Températures du traitement	$80^{\circ}\text{C} > T_{g2}$ $T_{g1} < 40^{\circ}\text{C} < T_{g2}$ $T_{g1} < 20^{\circ}\text{C} < T_{g2}$ $-10^{\circ}\text{C} < T_{g1}$		$80^{\circ}\text{C} > T_{g2}$ $T_{g1} < 40^{\circ}\text{C} < T_{g2}$ $T_{g1} < 20^{\circ}\text{C} < T_{g2}$ $-10^{\circ}\text{C} < T_{g1}$	
Évolution de la cristallinité Critère de vieillissement physique	40 heures		7 jours	
Évolution de $T_{g1}$ et $T_{g2}$	40 heures		7 jours	

Après chaque traitement thermique, nous allons suivre l'évolution de la cristallinité et des différentes transitions vitreuses afin de vérifier si l'évolution de la structure respecte les critères de vieillissement physique. Cette méthode expérimentale permettra également de montrer l'influence de l'oxygène sur la structure du polypropylène.

### 2.3 Comportement élastique du polypropylène

Les tests uni-axiaux sont réalisés sur une machine INSTRON à température ambiante. Pour des raisons de reproductibilité, 5 échantillons sont testés et les valeurs reportées

sont les moyennes des 5 mesures. Les échantillons ont une forme d'haltère inspiré de la norme ASTM D638-91 (voir figure 18).

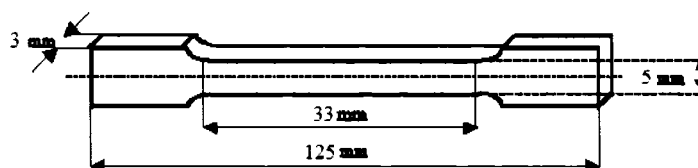


Figure 18 Forme de l'échantillon pour les tests de traction

Le polypropylène est un thermoplastique à grande déformation plastique. La déformation à la rupture dépend des conditions d'essais et de service, mais son intensité peut atteindre une valeur élevée. La figure 19 présente la courbe de traction type du polypropylène.

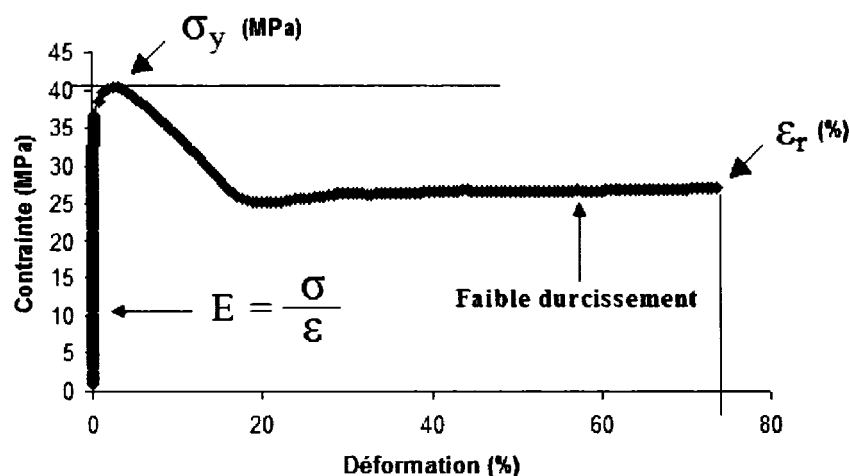


Figure 19 Courbe de traction du polypropylène

La réponse typique des polymères semi cristallins à une déformation est résumée sur cette courbe. Aux faibles déformations, une déformation élastique est observée, où  $\epsilon$  est proportionnelle à la contrainte appliquée  $\sigma$ . Ce régime est caractérisé par la pente  $E$ , qui

est connu comme étant le module de Young du polymère. Pour de plus fortes valeurs de déformation, la contrainte passe par une valeur maximale appelée contrainte d'écoulement  $\sigma_y$ , puis décroît quand la déformation augmente jusqu'à une valeur minimale. Cette diminution est caractéristique d'un adoucissement. Aux fortes déformations, l'augmentation de la contrainte traduit un durcissement qui est relié à l'orientation macromoléculaire.

Les tests de traction seront réalisés sur les échantillons neufs et vieillis dans un four. La figure 20, illustre notre schéma expérimental.

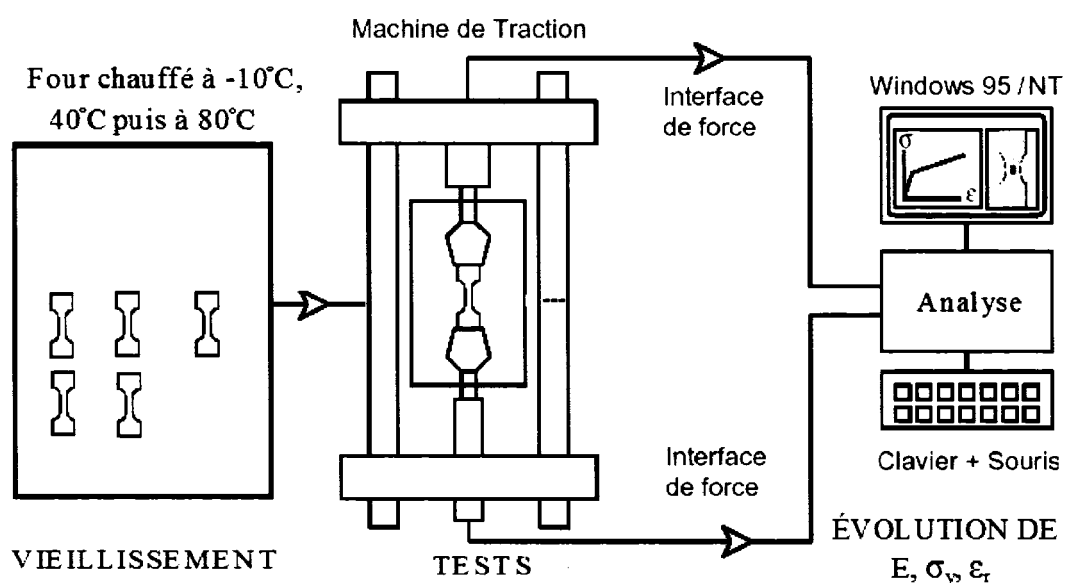


Figure 20 Schéma expérimental pour la caractérisation des propriétés élastiques du polypropylène durant les différents traitements thermiques

## **CHAPITRE 3**

### **PROPRIÉTÉS THERMIQUES DU POLYPROPYLENE**

#### **3.1 Étude de la structure du polypropylène par DSC**

Les polymères semi cristallins se composent d'une partie cristalline et d'une partie amorphe. La phase cristalline est caractérisée par la présence d'une température de fusion  $T_m$  et d'une température de cristallisation  $T_c$ . La température de fusion est la température à dépasser pour la mise en œuvre du matériau et la température de cristallisation est la température de solidification du polypropylène. C'est à cette température que la vitesse de croissance de la structure cristalline est maximale. La phase amorphe est caractérisée par la présence d'une température de transition vitreuse.

Lorsqu'on réalise un balayage par DSC sur le polypropylène, on remarque la présence de pics endothermiques et exothermiques qui caractérisent les changements de phases que subit le polypropylène dans sa structure, par exemple la fusion (voir figure 21 a) et la cristallisation (voir figure 21 b). Tout le long de cette étude, la vitesse de chauffage sera de 10°C/min et sera maintenue constante.

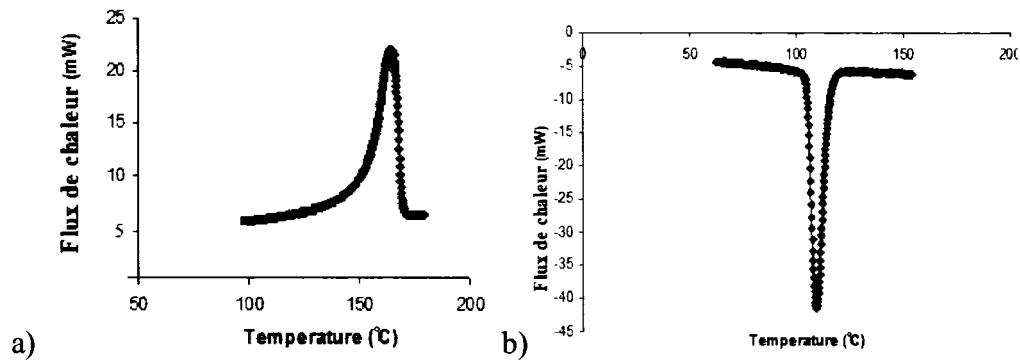


Figure 21 Signal DSC obtenu sur du polypropylène obtenu avec un taux de refroidissement de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  : a) pic de fusion et b) pic de cristallisation

La température de fusion mesurée sur le polypropylène est de  $163^{\circ}\text{C}$  ( $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$ ) et la température de cristallisation de  $120^{\circ}\text{C}$  ( $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$ ). L'aire sous la courbe du pic de fusion permet de déterminer la valeur de la cristallinité du polypropylène. Cette valeur est liée à la vitesse de refroidissement que subit le polymère lors de sa mise en œuvre. Le taux de cristallinité sera d'autant plus faible que la vitesse de refroidissement est élevée. Cette propriété est liée à la cinétique de cristallisation. En effet, la vitesse de croissance des cristaux varie avec la température et lorsque le polymère est refroidi très rapidement, la structure cristalline n'a pas le temps de croître. Dans le cas d'un refroidissement très rapide (dans de l'azote liquide), un polymère normalement semi cristallin pourrait être complètement amorphe. La figure 22 illustre l'influence du taux de refroidissement sur le pic de cristallisation du polypropylène.

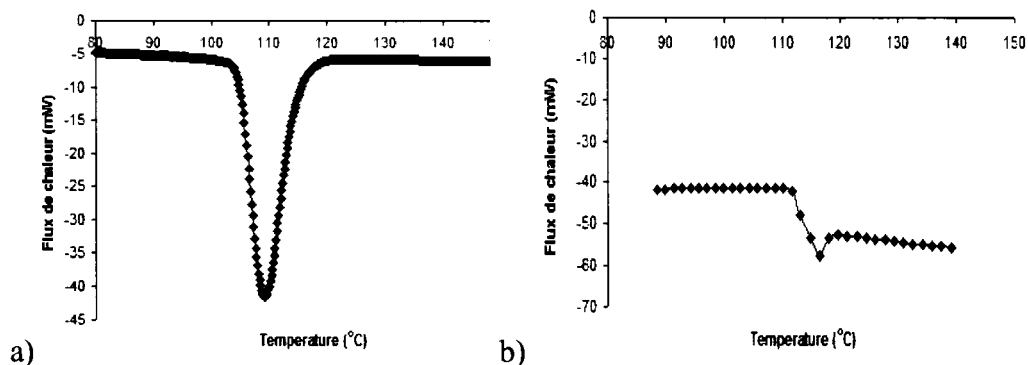


Figure 22 Pic de cristallisation a) d'un échantillon de polypropylène refroidi à 5°C/min et b) d'un échantillon refroidi à 100°C/min

Avec un taux de refroidissement de 5°C/min, les chaînes moléculaires ont le temps de s'orienter et forment ainsi des cristaux, tandis que pour un taux de refroidissement de 100°C/min, les chaînes moléculaires restent pratiquement figées, elles sont fortement amorphes. Le tableau III donne les valeurs du taux de cristallinité du polypropylène en fonction du taux de refroidissement.

Tableau III

Cristallinité du polypropylène en fonction du taux de refroidissement

Taux de refroidissement (°C/min)	Cristallinité (%)
5	47 ± 0.2
100	39 ± 0.2

La transition vitreuse du polypropylène s'obtient au point d'inflexion du pic endothermique qui se manifeste entre -10°C et 5°C (voir figure 23). La transition vitreuse correspond à la déviation maximale de la capacité spécifique. Ce pic endothermique permet également de déterminer la température fictive. Avant vieillissement, la température fictive est égale à la température de transition vitreuse [8].

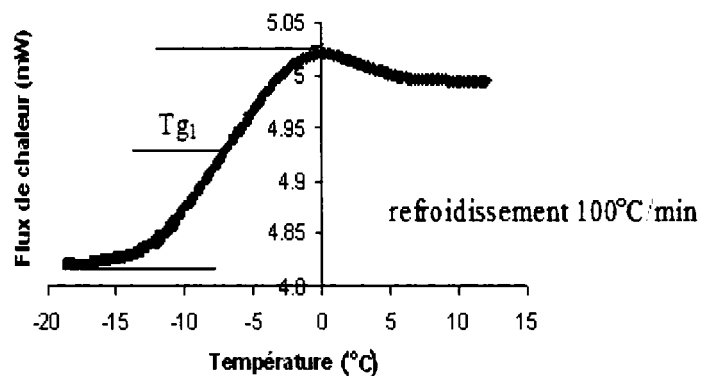


Figure 23 Pic endothermique dû à la transition vitreuse de l'échantillon de polypropylène refroidi à 100°C/min

Sur le spectre du flux de chaleur du polypropylène, un second pic endothermique est visible autour de 50°C. Ce pic endothermique a été attribué dans la littérature à la présence d'une seconde température de transition vitreuse ( $T_{g2}$ ) pour le polypropylène [10, 25, 26, 29, 30, 70]. Cette seconde transition vitreuse apparaît à cause de l'existence de chaînes amorphes piégées dans la zone inter cristalline durant la phase de refroidissement du polypropylène. En effet, lors du refroidissement, les cristaux qui se forment gênent le mouvement de quelques chaînes amorphes qui se retrouvent piégées entre ces lamelles cristallines.

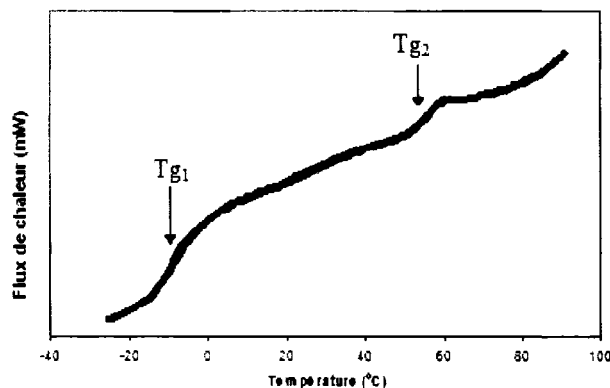


Figure 24 Variation du flux de chaleur en fonction de la température : présence de deux températures de transition vitreuse

La valeur de la seconde température de transition vitreuse dépend de l'aisance qu'ont les chaînes amorphes piégées dans la structure inter cristalline du polymère à se mouvoir. Ainsi, une structure qui permet un mouvement facile de ces chaînes amorphes aura une plus basse valeur de  $Tg_2$ . Par conséquent, un taux de refroidissement élevé doit correspondre à une valeur plus basse de la  $Tg_2$ . En effet, un taux de refroidissement lent entraîne une plus forte cristallinité qu'un taux de refroidissement rapide. La plus grande flexibilité des chaînes amorphes due au faible taux de cristaux dans le cas du refroidissement rapide, entraîne une plus faible valeur de la  $Tg_2$  et une plus forte valeur de l'enthalpie de relaxation  $\delta_{H2}$ . Ces conclusions sont vérifiées par les résultats du tableau IV, qui donne la valeur de la  $Tg_2$  et de l'enthalpie de relaxation pour les deux taux de refroidissement utilisés.

Tableau IV

Valeur de  $Tg_2$  en fonction du taux de refroidissement

Échantillons	$Tg_2$ (°C)	$\delta_{H2}$ (j/g)
5°C/min	$54 \pm 0.5$	$0.03 \pm 0.001$
100°C/min	$50 \pm 0.5$	$0.05 \pm 0.003$

### 3.2 Étude du vieillissement physique du polypropylène

La plupart des recherches scientifiques sur le vieillissement physique des polymères sont réalisées sur les polymères amorphes [16, 71]. Par comparaison, il existe très peu de travaux sur le vieillissement physique des polymères semi cristallins. Néanmoins, les quelques études rapportées ont identifié les principaux effets du vieillissement physique du polypropylène à température ambiante [15, 72] ; soit que le vieillissement physique n'influence pas la cristallinité, mais augmente légèrement la densité cristalline du polypropylène. Yue et Msuya [57] ont également montré que, durant le vieillissement physique à température ambiante, aucune recristallisation ou aucune augmentation de la taille des lamelles cristallines n'intervient en dépit de la diminution du volume libre de la phase amorphe. L'effet prédominant du vieillissement physique à température ambiante est le changement d'ordre de la zone amorphe piégée entre les cristaux [10].

Pour faciliter les études sur le vieillissement physique du polypropylène, certains auteurs [31, 73] préconisent l'utilisation d'un traitement thermique afin d'accélérer le processus de vieillissement physique. Mais le polypropylène étant un polymère semi cristallin, donc à structure complexe, la température et le temps peuvent jouer un rôle décisif dans sa structure [2]. Par exemple, des processus de recristallisation peuvent se superposer au vieillissement physique et influencer sur la cristallinité du polypropylène à long terme [7, 12]. Ainsi, dans son livre, Ferdinand Rodriguez [37] soutient que si un échantillon est refroidi rapidement à une température en dessous de sa transition vitreuse, une région métastable peut apparaître. Le fait de chauffer cet échantillon au-dessus de sa transition vitreuse peut éventuellement augmenter sa cristallinité, rendant ainsi l'échantillon plus rigide. Ainsi, l'utilisation du polypropylène au-dessus de sa température de transition vitreuse peut entraîner des processus de recristallisation qui modifient sa structure initiale [67, 68]. Même à température ambiante, les chaînes amorphes distinctes des cristaux pourraient ainsi subir une recristallisation. Ces processus de recristallisation

viennent de la plus grande mobilité des chaînes amorphes lorsque la température est supérieure à la température de transition vitreuse.

La structure du polypropylène rend donc complexe son comportement durant le vieillissement, ce qui entraîne une certaine confusion entre les processus de recristallisation et ceux liés au vieillissement physique qui nuit l'usage de traitements thermiques pour l'étude du vieillissement physique. Cette partie de l'étude s'intéresse donc à l'identification des conditions correspondant au vieillissement physique et à celles où un processus de recristallisation intervient. Les traitements thermiques seront appliqués dans une atmosphère contrôlée d'azote, afin d'éviter les phénomènes d'oxydation.

### **3.2.1 Effet du traitement thermique à $-10^{\circ}\text{C}$ sur la microstructure du polypropylène**

La température de  $-10^{\circ}\text{C}$  est située en dessous de la température critique  $T_{g1}$  des chaînes amorphes situées en dehors des cristaux. On peut donc supposer que seules ces chaînes seront concernées par le vieillissement à  $-10^{\circ}\text{C}$ .

#### **3.2.1.1 Effet sur les transitions vitreuses**

La figure 25 montre le décalage du pic endothermique correspondant à la première transition vitreuse en fonction de la durée de vieillissement à  $-10^{\circ}\text{C}$  dans l'azote pour un échantillon de polypropylène refroidi à  $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

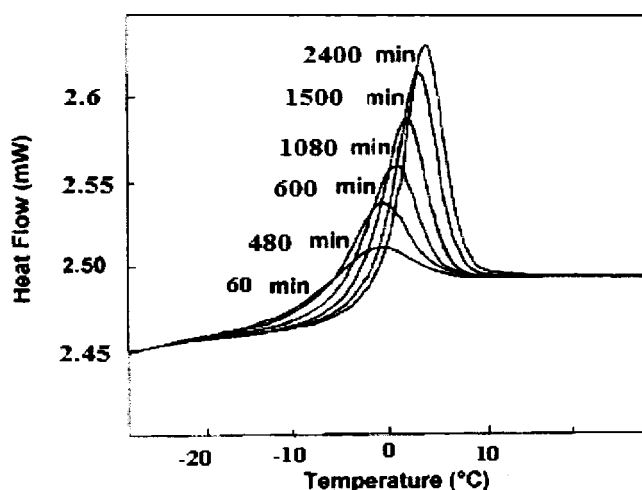


Figure 25 Évolution du pic endothermique dû à la première transition vitreuse du polypropylène refroidi à 100°C/min en fonction de la durée du traitement thermique à -10°C

Ce décalage est beaucoup plus important que ce qui est obtenu à température ambiante. Nos mesures correspondant au vieillissement à -10°C donnent un décalage de 8°C pour une soixantaine d'heures de vieillissement, alors que la littérature rapporte que ce pic endothermique est stable pour un vieillissement à température ambiante. Cette différence s'explique par le fait qu'à -10°C, les chaînes amorphes de la zone amorphe sont dans un état thermodynamique instable. Par contre, pour un traitement à température ambiante, ces chaînes sont dans un état stable car au dessus de leur température de transition vitreuse  $T_{g1}$ . Elles sont donc incapables de subir une relaxation structurale. Ainsi à température ambiante, le pic endothermique dû à la  $T_{g1}$  reste constant.

Dans le cas de l'échantillon refroidi à 5°C/min, on obtient un décalage similaire vers les plus hautes températures, mais avec un pic endothermique moins marqué à cause de la présence de grande quantité de cristaux.

Au niveau de l'enthalpie de relaxation, l'échantillon refroidi à 100°C/min étant plus instable que celui refroidi à 5°C/min, on observe une relaxation plus importante des chaînes moléculaires avec la durée de vieillissement, comme l'illustre la figure 26.

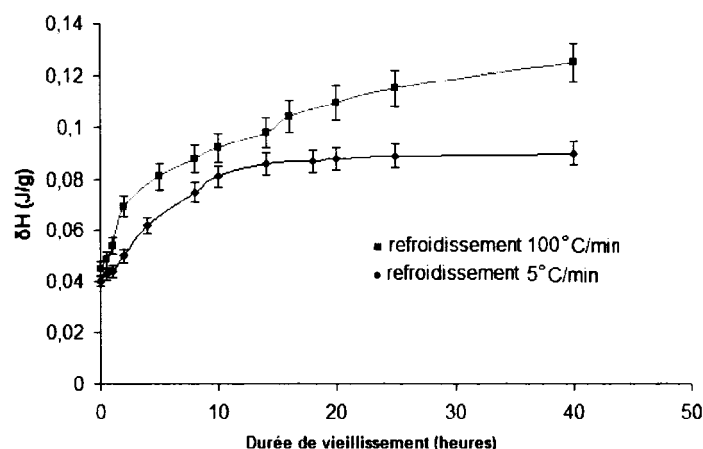


Figure 26 Évolution de l'enthalpie de relaxation des chaînes amorphes en fonction de la durée de vieillissement et du taux de refroidissement

Par ailleurs, tant pour l'échantillon refroidi à 5°C/min que pour l'échantillon refroidi à 100°C/min, l'enthalpie de relaxation augmente avec la durée du vieillissement. Dans les deux cas, la variation de l'enthalpie de relaxation est maximale aux premières heures du traitement à cause du surplus d'énergie emmagasiné.

Cette relaxation structurale se traduit par l'augmentation de la valeur de la  $T_{g1}$  au cours du traitement, comme l'illustre la figure 27. La température de transition vitreuse augmente graduellement, s'accélère entre 5 heures et 20 heures de traitement, puis semble se stabiliser après 30 heures de traitement à -10°C. La même allure de la courbe est obtenue pour l'échantillon refroidi à 5°C/min. En effet, autant pour les taux de refroidissement de 5°C/min que de 100°C/min, les températures de transition vitreuse étant proches, l'influence de la cinétique de relaxation sur le décalage de la  $T_{g1}$  reste faible.

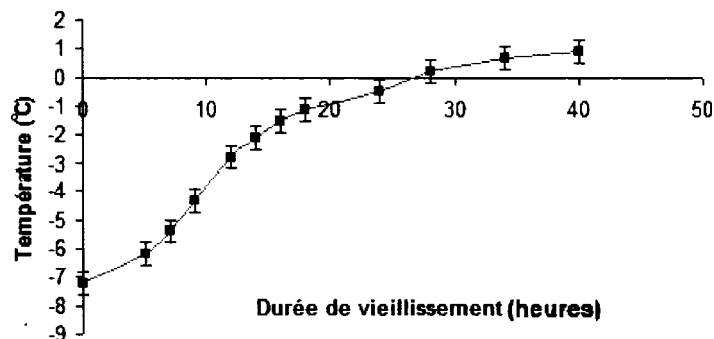


Figure 27 Évolution de la température de transition vitreuse en fonction de la durée de vieillissement pour un polypropylène obtenu avec un taux de refroidissement de 100°C/min

Une méthode complémentaire peut également être utilisée pour analyser la relaxation des chaînes moléculaires du polypropylène lors du traitement à -10°C : la méthode de la température fictive. Le concept de la température fictive est directement relié à l'état de vieillissement de la structure du polypropylène. Au début du vieillissement, la température fictive est égale à la température de transition vitreuse. Durant le vieillissement, la température fictive suit la relaxation des chaînes moléculaires. La figure 28 permet de visualiser l'évolution de la température fictive durant le traitement thermique.

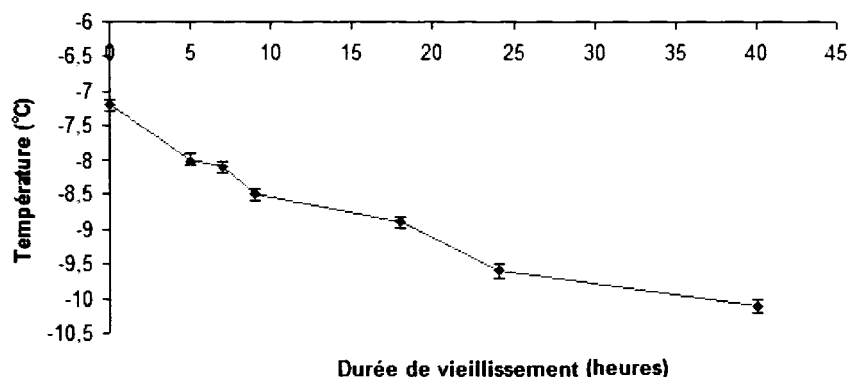


Figure 28 Évolution de la température fictive en fonction de la durée du traitement thermique à  $-10^{\circ}\text{C}$  pour l'échantillon refroidi à  $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$

La figure 28 montre une diminution de la température fictive avec la durée du vieillissement. Cela suggère qu'il y a un vieillissement structural continu dans le polypropylène à cette température.

### 3.2.1.2 Comparaison avec un traitement à $-20^{\circ}\text{C}$

La relaxation structurale dépend de la mobilité des chaînes moléculaires. En effet, lorsque la température de traitement thermique est de  $-20^{\circ}\text{C}$ , les chaînes amorphes du polypropylène se trouvent dans un état plus vitreux qu'à  $-10^{\circ}\text{C}$ . La viscosité des chaînes à cette température étant plus élevée, leur mobilité est réduite. Bien que le système se trouve dans un état plus instable à  $-20^{\circ}\text{C}$  qu'à  $-10^{\circ}\text{C}$  (voir figure 5), la plus forte mobilité des chaînes amorphes à  $-10^{\circ}\text{C}$  entraîne un phénomène de relaxation plus accentué, comme le montre la figure 29.

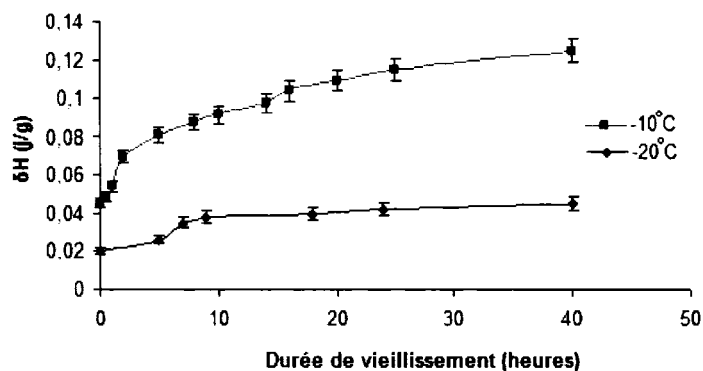


Figure 29 Évolution de l'enthalpie de relaxation de l'échantillon refroidi à 100°C/min en fonction de la durée du vieillissement

Cette plus faible relaxation observée à -20°C se traduit par une plus faible augmentation de la température de transition vitreuse avec le vieillissement (voir figure 30).

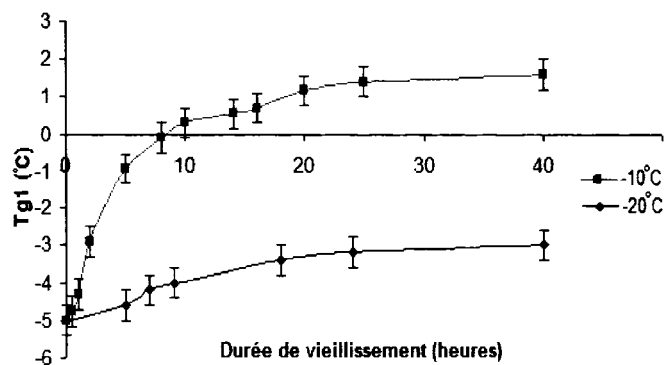


Figure 30 Évolution de la température de transition vitreuse de l'échantillon refroidi à 100°C/min en fonction de la durée du vieillissement

La cinétique de relaxation structurale est donc contrôlée par la température et la durée du traitement thermique. Plus la température de traitement thermique est proche mais inférieure à celle de la transition vitreuse, plus la cinétique de vieillissement physique est rapide.

Ce résultat explique aussi le fait que le traitement thermique du polypropylène à  $-10^{\circ}\text{C}$  n'a aucune influence sur les chaînes amorphes piégées entre les cristaux. En effet, à  $-10^{\circ}\text{C}$ , bien que les chaînes amorphes piégées entre les lamelles cristallines soient dans un état instable, elles ne subissent aucune relaxation structurale car elles sont dans un état complètement vitreux. Par conséquent, la seconde température de transition vitreuse reste invariante durant le traitement thermique à  $-10^{\circ}\text{C}$ .

Le traitement thermique du polypropylène à  $-10^{\circ}\text{C}$  entraîne donc une augmentation de la température de transition vitreuse  $T_{g1}$ . Le vieillissement à  $-10^{\circ}\text{C}$  n'affecte que les chaînes amorphes de la zone amorphe. L'effet du taux de refroidissement se manifeste uniquement sur la vitesse d'augmentation de l'enthalpie de relaxation en fonction de la durée du traitement, l'augmentation de la  $T_{g1}$  étant similaire dans les deux cas.

### **3.2.1.3 Effet sur la cristallinité**

La cristallinité est un paramètre important du polymère. L'évolution de sa valeur révèle un changement dans la microstructure et agit sur les propriétés mécaniques du polypropylène.

Il a été établi que la condition sine qua non pour qu'un traitement thermique soit considéré comme un vieillissement physique accéléré est que tout le long de ce traitement thermique, le matériau subisse des phénomènes de relaxation moléculaire tout en conservant sa cristallinité initiale [15, 29, 72]. En d'autres mots, la cristallinité de l'échantillon doit rester constante durant le traitement thermique.

Afin de déterminer l'influence du traitement à  $-10^{\circ}\text{C}$  sur la structure du polypropylène, la cristallinité des échantillons de polypropylène refroidi à  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  et à  $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$  est mesurée au fur et à mesure du traitement thermique. Le figure 31 présente les résultats

obtenus lors d'un traitement thermique sur le polypropylène dans l'azote à  $-10^{\circ}\text{C}$ . Autant pour le polypropylène mis en forme avec un refroidissement rapide ( $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) que lent ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ), la valeur de la cristallinité reste constante tout le long du traitement thermique à  $-10^{\circ}\text{C}$ .

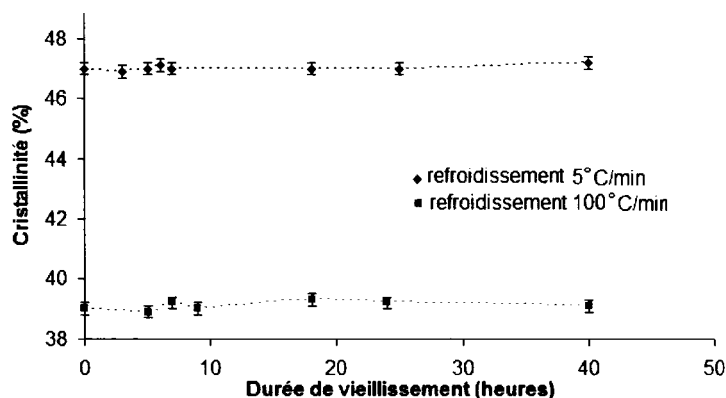


Figure 31 Évolution de la cristallinité en fonction de la durée du traitement à  $-10^{\circ}\text{C}$  et du taux de refroidissement

#### 3.2.1.4 Conclusion

Le traitement thermique à  $-10^{\circ}\text{C}$  peut donc être associé à la fois à une cristallinité constante pendant la durée du traitement et à une rapide augmentation de la première température de transition vitreuse. Il est donc possible de conclure qu'un traitement thermique à  $-10^{\circ}\text{C}$  sur le polypropylène entraîne un vieillissement accéléré. Cependant, à  $-10^{\circ}\text{C}$ , le vieillissement physique est dû exclusivement à la relaxation des chaînes moléculaires de la zone amorphe contrairement au vieillissement physique à température ambiante qui concerne uniquement les chaînes amorphes de la zone cristalline. Il est donc impossible d'étudier l'effet du vieillissement physique à température ambiante par un vieillissement physique accéléré à  $-10^{\circ}\text{C}$ .

### **3.2.2 Effet du traitement thermique à 40°C sur la microstructure du polypropylène**

#### **3.2.2.1 Effet sur les transitions vitreuses**

À température ambiante, le polypropylène subit un vieillissement physique mais sur une très longue durée. Ce vieillissement physique est dû à la présence de chaînes amorphes piégées entre les cristaux dont la température de transition vitreuse  $Tg_2$  est située autour de 50°C. Le même phénomène observé lors de la comparaison entre le traitement à -20°C et à -10°C peut être invoqué pour expliquer la lenteur du processus de relaxation à température ambiante. En effet, à température ambiante, les chaînes amorphes piégées entre les lamelles cristallines sont dans un état vitreux. La cinétique de relaxation structurale de ces chaînes amorphes devient alors très lente. Plusieurs auteurs ont ainsi montré une très faible augmentation de la valeur de la seconde température de transition vitreuse et de l'enthalpie de relaxation sur de longues durées de vieillissement à température ambiante. Ils observent une augmentation d'environ 10°C pendant une année de vieillissement à 20°C [10, 29, 30].

À 40°C, la cinétique de vieillissement physique des chaînes amorphes piégées entre les lamelles cristallines est beaucoup plus élevée. L'augmentation de la cinétique de relaxation est due à une mobilité plus grande des chaînes amorphes piégées qu'à la température ambiante. Ainsi, comme on peut le voir sur la figure 32, dans le cas de l'échantillon refroidi à 100°C/min, on observe une augmentation de 7°C dans la valeur de la  $Tg_2$  pour une soixantaine d'heure de traitement thermique à 40°C. La structure étant plus stable pour l'échantillon refroidi à 5°C/min, l'évolution de la  $Tg_2$  en fonction du vieillissement dans ce cas, est plus faible.

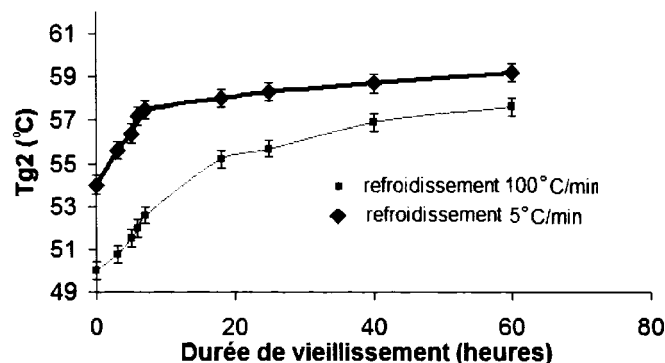


Figure 32 Évolution de la seconde transition vitreuse en fonction de la durée du vieillissement à 40°C et du taux de refroidissement

Comme l'illustre la figure 32, l'influence du traitement thermique sur la valeur de la seconde température de transition prédomine aux premières heures de traitement thermique dans le cas de l'échantillon refroidi à 5°C/min. Après huit à dix heures de traitement thermique, la température du pic endothermique augmente de 4°C et se stabilise par la suite. Tandis que pour l'échantillon refroidi à 100°C/min, le traitement thermique influence continuellement la valeur du pic endothermique jusqu'à 40 heures de traitement. Le déplacement de la  $T_{g2}$  peut donc être attribué à la réduction de la mobilité moléculaire de la phase amorphe causée par l'effet de réticulation physique des cristaux. Cette plus grande flexibilité des chaînes amorphes pour un taux de refroidissement de 100°C/min est confirmée également par la figure 33, où l'évolution de l'enthalpie de relaxation se poursuit plus longtemps pour de fortes vitesses de refroidissement.

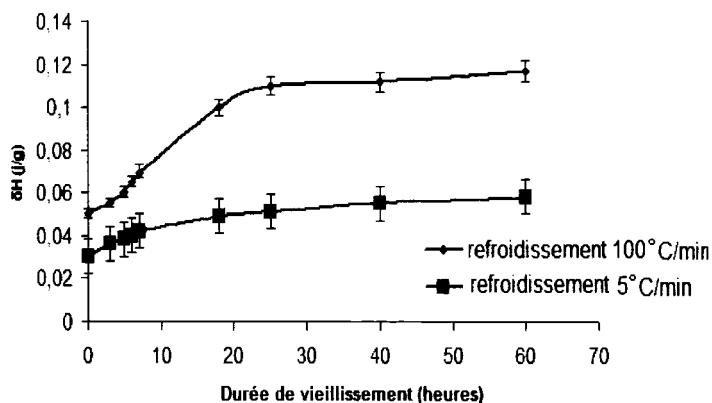


Figure 33 Évolution  $\delta H_2$  en fonction de la durée du traitement thermique à 40°C et du taux de refroidissement

Par ailleurs, durant le vieillissement à 40°C, le pic endothermique dû à la première transition est resté constant. À 40°C, les chaînes amorphes de la zone amorphe, sont dans un état caoutchouteux, donc stables. Seules les chaînes amorphes piégées entre les lamelles cristallines sont concernées par ce traitement thermique.

Comme à température ambiante, le traitement thermique à 40°C concerne les chaînes amorphes piégées entre les lamelles cristallines et entraîne une augmentation de la valeur de la seconde température de transition vitreuse et de l'enthalpie de relaxation. Étant donné que la cinétique de vieillissement est beaucoup plus élevée à 40°C que dans le cas d'un vieillissement physique à température ambiante à cause de la valeur de la viscosité, il peut être conclu que le vieillissement physique a été accéléré par le traitement thermique à 40°C.

### 3.2.2.2 Effet sur la cristallinité

Lors du traitement thermique à 40°C, seules les chaînes amorphes piégées entre les lamelles cristallines qui se trouvent dans un état instable sont concernées, ce qui est

également le cas pour le vieillissement physique à température ambiante. Pour que ce traitement thermique à 40°C soit considéré comme un vieillissement physique, il faut que la cristallinité du polypropylène reste invariante tout le long de la durée du traitement thermique. La figure 34, présente l'influence du traitement thermique à 40°C sur la cristallinité des échantillons refroidis à 100°C/min et 5°C/min.

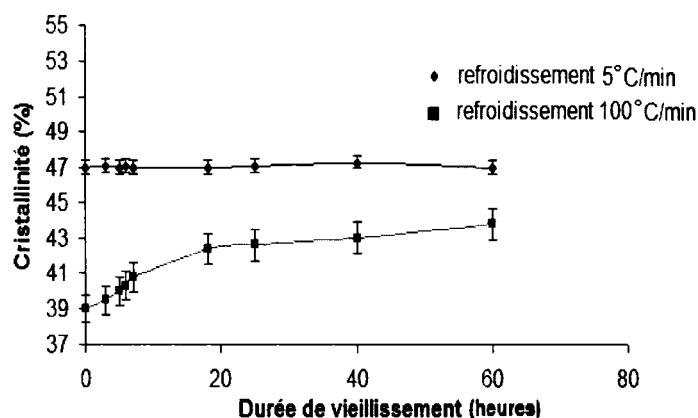


Figure 34 Évolution de la cristallinité en fonction de la durée de traitement thermique à 40°C et du taux de refroidissement

Ces deux courbes montrent que la structure du polypropylène a une grande influence sur la variation de la cristallinité durant le traitement thermique à 40°C. En effet, pour un taux de refroidissement de 5°C/min, la cristallinité reste constante tout le long du traitement thermique. Par contre, pour un taux de refroidissement de 100°C/min qui n'a pas permis aux chaînes amorphes une configuration stable, on remarque une augmentation de la cristallinité d'environ 4 % au cours des soixante heures de traitement à 40°C.

L'augmentation de la cristallinité du polypropylène durant le vieillissement thermique peut être attribuée à deux phénomènes :

1. un processus de recristallisation des chaînes amorphes de la partie cristalline entraînant l'apparition d'un pic endothermique ;
2. et une croissance des lamelles cristallines qui entraîne l'augmentation de la température de fusion [74, 75].

Dans le cas de l'échantillon refroidi à 100°C/min, la formation de microcristaux entre les lamelles cristallines contribue à l'augmentation de la cristallinité. La croissance des lamelles lors du traitement contribue également à l'augmentation de la cristallinité. En effet, suite au traitement thermique à 40°C, il y a une légère augmentation de la température de fusion.

La dispersion de la taille des lamelles cristallines peut être calculée à partir de la largeur du pic de fusion. Plus précisément, la croissance des lamelles peut être mise en évidence par l'évolution de la différence entre la température de fusion de l'échantillon et la température de fusion des lamelles de petite taille [75, 76].

$$\Delta T = T_m - T_0 \quad (3.1)$$

La température de fusion des lamelles cristallines de petite taille  $T_0$  est déterminée au point d'intersection entre la tangente au pic endothermique et sa ligne de base (voir annexe 3). La variation de  $\Delta T$  pour l'échantillon refroidi à 100°C en fonction de la durée de vieillissement est présentée au tableau IV.

Tableau IV

Évolution de la température de fusion et de  $\Delta T$  de l'échantillon refroidi à 100°/min en fonction de la durée du traitement à 40°C

Durée du traitement à 40°C (heures)	Température de fusion (°C)	Cristallinité (%)	$\Delta T$ (°C)
Neuf	$162 \pm 0.05$	$39 \pm 0.5$	$12 \pm 0.1$
3	$162.14 \pm 0.05$	$39.5 \pm 0.5$	$10.9 \pm 0.1$
6	$162.55 \pm 0.05$	$40.3 \pm 0.5$	$10 \pm 0.1$
18	$162.82 \pm 0.05$	$42.4 \pm 0.5$	$8.22 \pm 0.1$
25	$163 \pm 0.05$	$42.6 \pm 0.5$	$8 \pm 0.1$
40	$163.1 \pm 0.05$	$43 \pm 0.5$	$7.91 \pm 0.1$

La largeur du pic de fusion diminue avec le traitement thermique. Ceci indique une croissance des lamelles cristallines pendant la durée du vieillissement à 40°C. Il y a homogénéisation de la taille des lamelles cristallines.

### 3.2.2.3 Conclusion

Le traitement thermique à 40°C agit sur les chaînes amorphes de la zone intercristalline comme pour le vieillissement physique à température ambiante. Dans le cas d'échantillons mis en forme avec une faible vitesse de refroidissement (5°C/min), les deux critères de vieillissement sont respectés [16, 28, 71]. Le traitement thermique à 40°C peut donc être considéré comme un vieillissement physique accéléré. Par contre, pour les échantillons soumis à une vitesse de refroidissement rapide (100°C/min), le critère de cristallinité invariante n'est pas satisfait, et le traitement thermique à 40°C ne peut donc être considéré comme un vieillissement physique accéléré.

### 3.2.3 Effet du traitement thermique à 80°C sur la microstructure du polypropylène

#### 3.2.3.1 Effet sur les transitions vitreuses

Dans ce cas, la température est supérieure à celles des deux transitions vitreuses. On peut donc supposer que les chaînes moléculaires qui se trouvent dans la zone amorphe et entre les lamelles cristallines sont dans un état stable et ne peuvent pas subir de relaxation structurale. En effet le vieillissement physique du polypropylène intervient seulement en dessous de ces transitions vitreuses, où les chaînes amorphes sont dans un état instable. Cette hypothèse est confirmée par les mesures effectuées suite à un traitement thermique à 80°C sur des échantillons de polypropylène mis en œuvre avec un taux de refroidissement de 100°C/min et de 5°C/min. Après ce traitement thermique, les échantillons sont refroidis en suivant les mêmes taux de refroidissement initiaux jusqu'à température ambiante. La valeur de la seconde transition vitreuse reste constante avec la durée du vieillissement, comme le montre la figure 35.

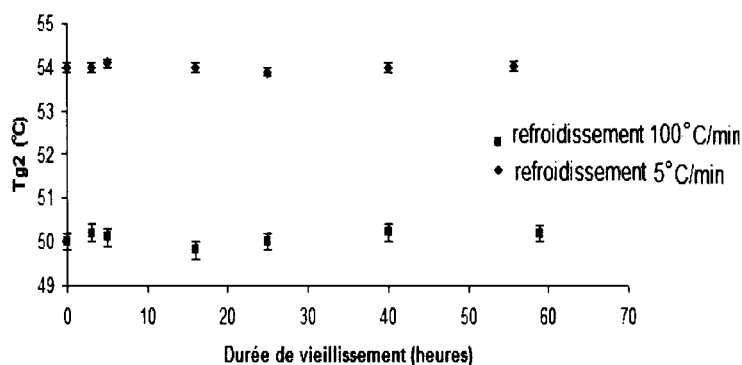


Figure 35 Évolution de la seconde transition vitreuse en fonction de la durée du traitement à 80°C et du taux de refroidissement

Contrairement à ce qui se produit lors d'un traitement thermique à 40°C, le signal DSC correspondant au traitement thermique à 80°C montre l'apparition d'un pic endothermique (voir figure 36). Ce pic endothermique est attribué à la cristallisation créée par le traitement thermique. En effet, durant le traitement à 80°C, des chaînes amorphes qui se trouvaient entre les lamelles cristallines subissent une recristallisation. D'une phase smectique entre les lamelles cristallines, on passe à une phase monoclinique. Ce pic endothermique apparaît également dans l'étude de Romano [77] sur l'étude du vieillissement du polypropylène smectique. Plus la durée du traitement thermique augmente, plus ce pic endothermique se décale vers de plus fortes températures. Le décalage du pic endothermique avec la durée du traitement thermique vient du fait que le changement de phase qui se produit entre les régions intercristallines se fait progressivement.

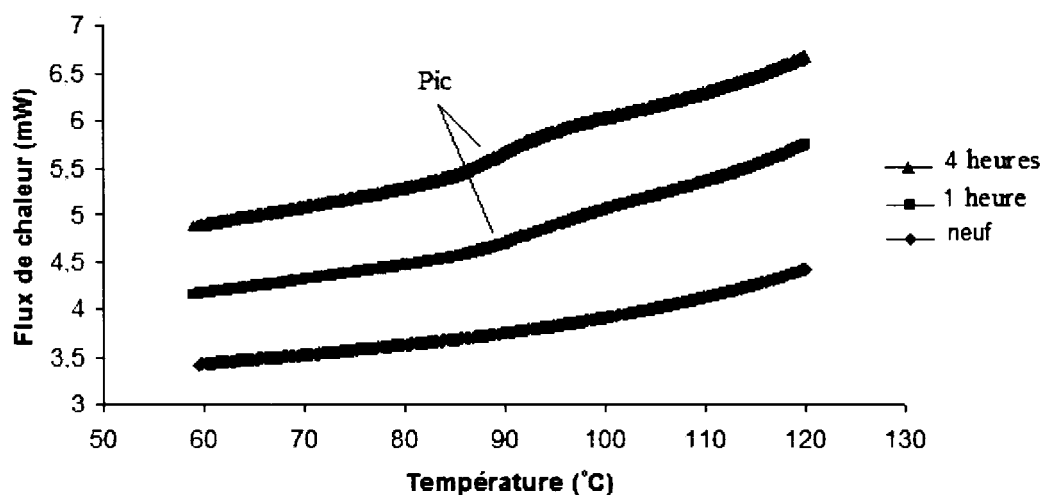


Figure 36 Signaux DSC de l'échantillon neuf, vieilli une heure et vieilli 4 heures dans l'azote à 80°C et refroidi à 100°C/min

### 3.2.3.2 Effet sur la cristallinité

La variation de la cristallinité pour les échantillons refroidis à 5°C/min et 100°C/min induit par le vieillissement accéléré à 80°C est présentée à la figure 37. Dans les deux cas, une augmentation de la cristallinité avec la durée du traitement est observée. Celle-ci peut être attribué à la transition de la phase smectique entre les lamelles cristallines à une phase monoclinique (phases plus ordonnée) créée par le traitement à 80°C.

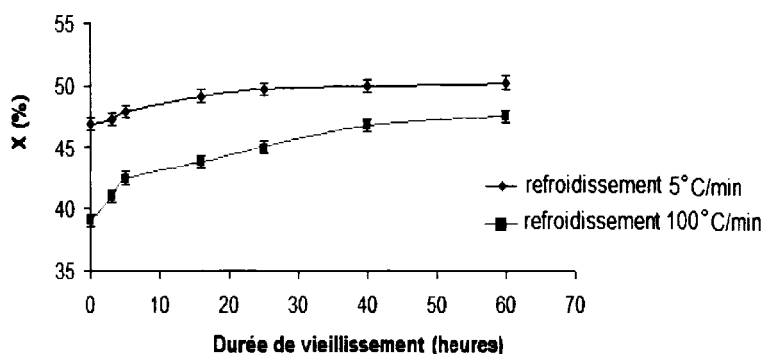


Figure 37 Évolution de la cristallinité en fonction de la durée du traitement thermique à 80°C et du taux de refroidissement

Cependant cette évolution de la cristallinité est différente selon la morphologie des échantillons due à la vitesse de refroidissement lors de la mise en forme. En effet, lorsque le taux de refroidissement est faible (5°C/min), la cohésion des cristaux entraîne une plus faible mobilité des chaînes amorphes. Le traitement thermique à 80°C a donc une plus forte influence sur le polypropylène refroidi à 100°C/min. L'augmentation de la cristallinité dans le cas de l'échantillon refroidi à 100°C/min, vient également de la croissance des lamelles cristallines causée par le traitement thermique à cette température. Ceci est mis en évidence par l'augmentation de la température de fusion en fonction de la durée du traitement (voir figure 38).

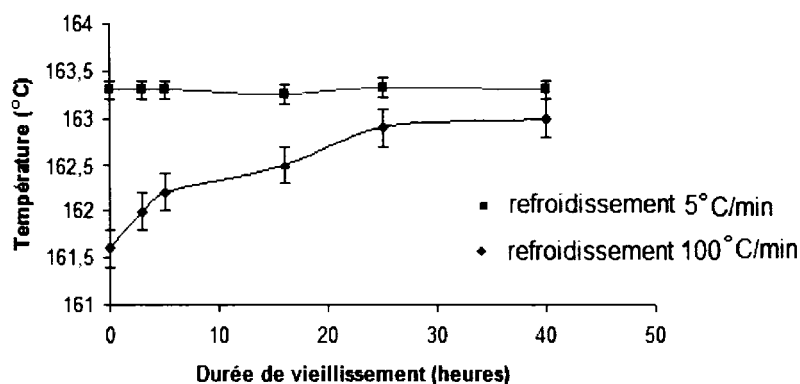


Figure 38 Évolution de la température de fusion en fonction de la durée de traitement thermique à 80°C

### 3.2.3.3 Conclusion

Le traitement thermique à 80°C ne peut pas entraîner un vieillissement physique accéléré, car à cette température, l'ensemble des chaînes amorphes, c'est-à-dire celles situées entre les cristaux ainsi que celles de la zone amorphe sont dans un état stable, car ont déjà subi une relaxation structurale. Les deux températures de transition vitreuse restent alors constantes avec la durée du traitement. Cet état physique entraîne plutôt une plus forte mobilité moléculaire et un réarrangement des chaînes amorphes sous forme de cristallites. La mobilité des chaînes amorphes de l'échantillon refroidi à 100°C/min étant plus forte que celle des chaînes amorphes de l'échantillon refroidi à 5°C/min, l'évolution de la cristallinité avec la durée du traitement à 80°C est plus importante pour l'échantillon refroidi à 100°C/min.

### 3.2.4 Transition entre vieillissement physique et recristallisation pour le polypropylène mis en forme avec un taux de refroidissement de 100°C/min

Lorsque le taux de refroidissement est élevé, le polypropylène a une structure très instable. En effet, la croissance de la structure cristalline est bloquée par le taux de refroidissement rapide. Cette forte instabilité thermique des cristaux a pour conséquence qu'un traitement à 40°C entraîne des modifications structurales : phénomène de recristallisation et augmentation de la taille des cristaux, mis en évidence par une légère augmentation de la température de fusion et une augmentation de sa cristallinité avec la durée du traitement thermique. Pour éviter ce phénomène de recristallisation, il faut que l'apport énergétique dû au traitement thermique soit inférieur à l'énergie nécessaire pour la formation ou la croissance des cristaux existants.

La figure 39 présente l'évolution de la cristallinité de l'échantillon refroidi à 100°C/min en fonction de la durée et de la valeur de la température du traitement thermique.

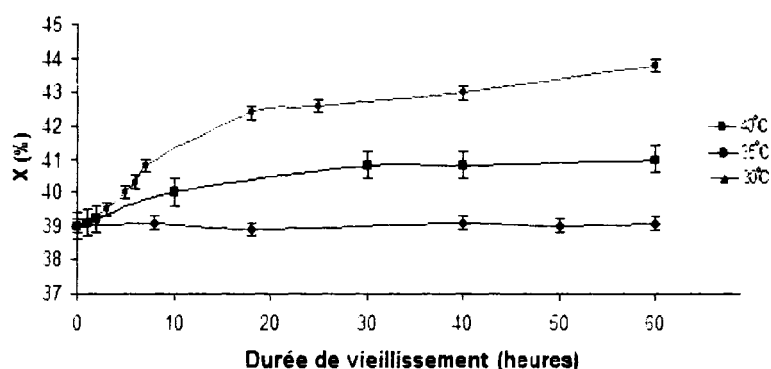


Figure 39 Évolution de la cristallinité en fonction de la durée et du mode de traitement thermique

À 40°C et 35°C, la cristallinité augmente légèrement avec la durée du traitement thermique. Cette augmentation est due à la recristallisation des chaînes amorphes. Par contre à 30°C, la cristallinité du polypropylène reste invariante jusqu'à une durée de traitement de 50 heures. Dans ce cas, l'apport en énergie dû au traitement thermique est insuffisant pour causer des phénomènes de recristallisation à l'intérieur de la durée de traitement étudiée.

Ces différents traitements thermiques entraînent une évolution de la seconde température de transition vitreuse comme le montre la figure 40. Plus la température est élevée tout en restant inférieure à  $T_{g2}$ , plus l'évolution de  $T_{g2}$  est rapide. Cette évolution de  $T_{g2}$  est due à l'augmentation de la mobilité des chaînes amorphes piégées entre les lamelles cristallines avec l'augmentation de la température.

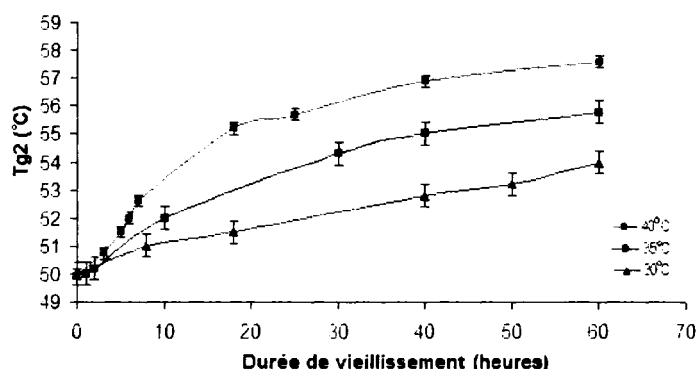


Figure 40 Évolution de la seconde température de transition vitreuse en fonction de la durée et du mode de traitement thermique

Par conséquent le traitement thermique à 30°C satisfait aux critères de vieillissement physique tout en agissant sur les chaînes amorphes intercristallines comme le vieillissement physique à température ambiante. On peut donc en conclure qu'un traitement thermique à 30°C sur un échantillon mis en forme à 100°C/min peut être considéré comme un vieillissement physique accéléré.

### 3.2.5 Conclusion

Cette partie de notre projet a pu mettre en évidence l'importance des traitements thermiques sur l'évolution de la structure du polypropylène. Deux types d'échantillons ont servi pour ces traitements thermiques. Les analyses DSC ont montré que l'échantillon obtenu avec un taux de refroidissement lent ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) a une structure stable : la croissance des cristaux est complète et l'instabilité des chaînes moléculaires est réduite par l'effet de réticulation physique des cristaux. Ainsi, un traitement thermique  $40^{\circ}\text{C}$  permet d'accélérer le vieillissement physique de cet échantillon. Par contre les échantillons mis en œuvre avec un taux de refroidissement rapide ( $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) possèdent une plus forte instabilité thermique. Cette instabilité vient de leur cristallinité plus faible (39%) : la croissance des cristaux est incomplète et les chaînes moléculaires sont très instables. Cette structure instable explique qu'à  $40^{\circ}\text{C}$ , le polypropylène ne peut pas subir de vieillissement physique accéléré, car ce traitement entraîne une augmentation de sa cristallinité. Par contre, pour un traitement thermique à  $30^{\circ}\text{C}$ , l'évolution de la seconde transition vitreuse et de la cristallinité pour ce polypropylène respectent les critères de vieillissement physique. Ainsi, à  $30^{\circ}\text{C}$ , ce polypropylène subit un vieillissement physique accéléré.

Par ailleurs, pour inciter l'étude du vieillissement physique, le traitement thermique à  $-10^{\circ}\text{C}$  pourrait être utilisé pour accélérer le vieillissement physique du polypropylène. En effet, l'évolution de la première transition vitreuse et de la cristallinité respecte les critères de vieillissement physique. Cependant à  $-10^{\circ}\text{C}$ , le vieillissement physique est dû à la relaxation des chaînes moléculaires de la zone amorphes ce qui n'est pas le cas pour le vieillissement physique à température ambiante. Donc, bien que le traitement thermique à  $-10^{\circ}\text{C}$  entraîne un vieillissement physique accéléré pour ce type d'échantillon, les mécanismes de vieillissement ne sont pas les mêmes.

Tableau V

Tableau récapitulatif sur le vieillissement physique du polypropylène

	Traitement thermique	Vieillissement physique	Causes
Échantillon refroidi à 5°C/min (X = 47 %)	-10°C	Oui	Relaxation des chaînes amorphes de la zone amorphe
	20°C	Oui	Relaxation des chaînes amorphes de la zone intercrystalline
	40°C	Oui	<i>Relaxation des chaînes amorphes de la zone intercrystalline</i>
	80°C	Non	Stabilité de l'ensemble des chaînes amorphes
Échantillon refroidi à 100°C/min (X = 39 %)	-10°C	Oui	Relaxation des chaînes amorphes de la zone amorphe
	20°C	Oui	Relaxation des chaînes amorphes de la zone intercrystalline
	30°C	Oui	<i>Relaxation des chaînes amorphes de la zone intercrystalline</i>
	40°C	Non	Relaxation des chaînes amorphes de la zone intercrystalline + <i>recristallisation</i>
	80°C	Non	Stabilité de l'ensemble des chaînes amorphes

### **3.3 Évolution de la structure cristalline en fonction des différents traitements thermiques en présence d'oxygène**

Le vieillissement chimique du polypropylène est lié exclusivement à des causes environnementales. Les différentes études sur le vieillissement chimique montrent que la principale conséquence d'une attaque chimique dans l'atmosphère ambiante est l'oxydation des chaînes amorphes. Par opposition, dans un environnement contrôlé, c'est-à-dire en absence d'oxygène, le polypropylène ne peut pas subir de vieillissement chimique. Contrairement au vieillissement physique, les effets du vieillissement chimique sont irréversibles [53].

Bien que le processus d'oxydation se fasse à la surface, il peut influencer la structure cristalline du polypropylène [45, 50, 78]. Dans les polymères semi cristallins, il existe une compétition entre la scission et la réticulation des chaînes moléculaires en présence d'oxygène [36]. Bien que le mécanisme de réticulation soit présent dans le cas du polypropylène, le vieillissement chimique est dû principalement à la scission des chaînes amorphes [36, 47, 48]. La coupure des chaînes va entraîner une augmentation du nombre de segments moléculaires. Ces segments de plus faible longueur, donc de plus forte mobilité, se réarrangent et forment des cristaux. La formation de ces cristaux influence le taux de cristallinité, qui augmente avec la durée de vieillissement chimique. Mais cette augmentation de cristallinité est dictée par la structure initiale du polymère. En effet, les cristaux étant imperméables à l'oxydation [36], l'influence du vieillissement chimique sera importante dans le cas du polypropylène de plus faible cristallinité c'est-à-dire l'échantillon mis en forme avec un taux de refroidissement de 100°C/min.

La scission due au vieillissement chimique des chaînes moléculaires entraîne la diminution de la masse moléculaire moyenne du polypropylène. Cela se traduit par la diminution de sa température de transition vitreuse. Une équation empirique utilisée par

Verdu [36] et Rodriguez [37] relie la température de transition vitreuse et la masse moléculaire moyenne du polymère :

$$T_g = T_{g,\infty} - \frac{K_g}{M_n} \quad (3.1)$$

où  $T_{g,\infty}$  est la température de transition vitreuse d'un polymère infiniment long,  $M_n$  le poids moléculaire et  $K_g$  une constante du polymère considéré. Cette équation a été développée initialement par Fox et Flory [79]. Les chaînes moléculaires de faible longueur se relaxent plus facilement que les chaînes de grande taille.

### 3.3.1 Effet du traitement thermique à -10°C

Dans le cas d'un traitement thermique en présence d'oxygène, la mobilité des chaînes moléculaire étant plus élevée à cause du phénomène de coupure, les chaînes devraient donc se réarranger en cristaux et augmenter la cristallinité de l'échantillon. Cependant, lorsque le polypropylène subit un traitement thermique à -10°C, la cristallinité reste constante tout le long du vieillissement et ceci, quelque soit le taux de refroidissement (voir figure 41). Ceci peut s'expliquer par le fait que, même si les segments ont une plus forte mobilité que les chaînes moléculaires, ils ne possèdent pas assez d'énergie à cette température pour se réarranger en cristaux, ce qui se traduit par une invariance de la cristallinité.

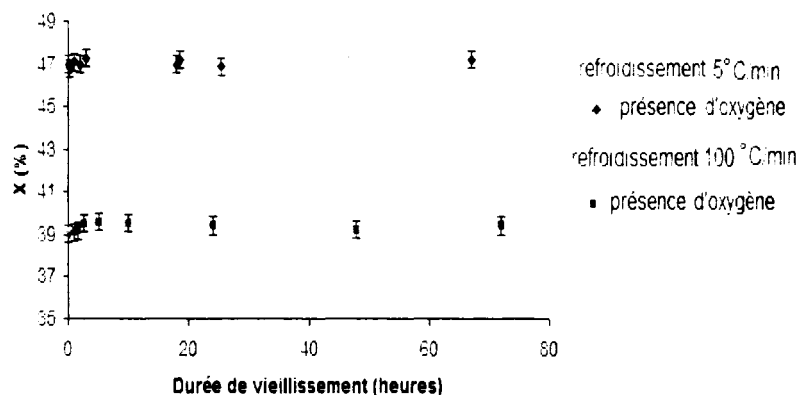


Figure 41 Évolution de la cristallinité en fonction du vieillissement en présence d'oxygène à  $-10^{\circ}\text{C}$ , du taux de refroidissement et de la durée de vieillissement

### 3.3.2 Effet du traitement thermique à $40^{\circ}\text{C}$

Comme le vieillissement chimique à  $40^{\circ}\text{C}$  est dicté par les coupures de chaînes moléculaires du polypropylène, l'équation développée par Verdu et Rodriguez suggère une diminution de la seconde température de transition vitreuse du polypropylène. Mais, comme les parties cristallines sont imperméables à l'oxygène, elles ont la possibilité de protéger les chaînes amorphes piégées entre les lamelles cristallines de l'oxydation pendant la durée du traitement. Cette hypothèse est confirmée par les mesures réalisées avec le DSC (voir figure 42) qui montrent une superposition de l'évolution de la seconde température de transition vitreuse en fonction de la durée du vieillissement pour les traitements thermiques à  $40^{\circ}\text{C}$  réalisés dans l'azote et dans l'air : la valeur de  $T_{g2}$  est indépendante de la présence d'oxygène et son évolution est exclusivement due au traitement thermique.

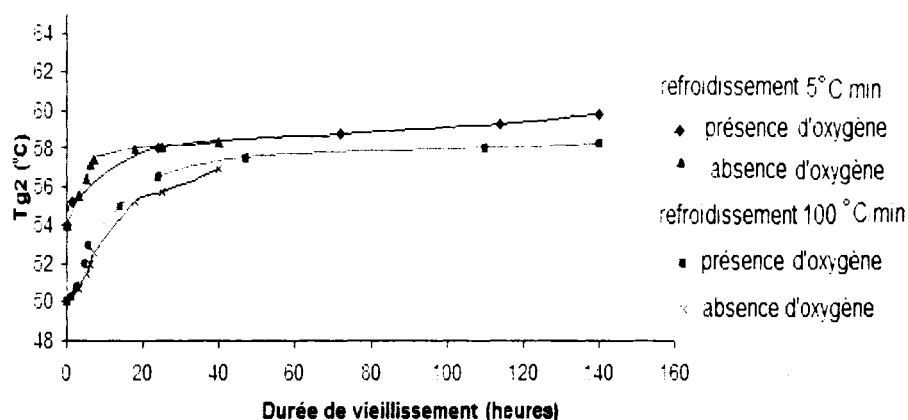


Figure 42 Évolution de  $T_{g2}$  en fonction du mode de vieillissement à 40°C (physique ou chimique), du taux de refroidissement et de la durée de vieillissement

Par ailleurs, contrairement à ce qui se passe pour un traitement à -10°C, le traitement thermique à 40°C en présence d'oxygène modifie la structure cristalline du polypropylène comme le montre la figure 43. Cette figure présente également la variation de la cristallinité mesurée dans le cas du traitement thermique à 40°C dans l'azote.

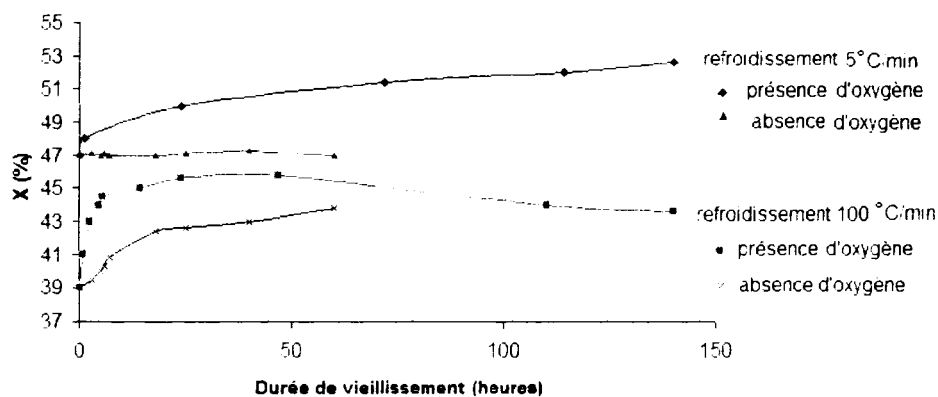


Figure 43 Évolution de la cristallinité en fonction du mode de vieillissement à 40°C (physique ou chimique), du taux de refroidissement et de la durée de vieillissement

Dans le cas du traitement thermique à 40°C en présence d'oxygène, pour un échantillon mis en forme avec une vitesse de refroidissement lente (5°C/min), la cristallinité augmente tout au long de la durée du vieillissement. Cette augmentation est due à la coupure des chaînes amorphes entraînant la formation de cristaux [34]. Cependant, dans le cas de l'échantillon refroidi rapidement (100°C/min), on observe une augmentation initiale de la cristallinité suivie d'une diminution environ 50 heures après le traitement thermique. Bien qu'aucune information claire ne puisse être trouvée actuellement dans la littérature à ce sujet, nous pensons que cette diminution de la cristallinité peut être attribuée à la dégradation des lamelles cristallines préalablement créées lors du vieillissement chimique à cause de leur instabilité thermique. Ces observations sont consistantes avec les conclusions de Dudic [7].

### **3.3.3 Effet du traitement thermique à 80°C**

Comme dans le cas des traitements thermiques à plus basse température, le vieillissement chimique à 80°C se fait par un processus d'oxydation des chaînes amorphes, ce qui se traduit par la scission des chaînes entraînant un processus de cristallisation [37, 39, 46, 80].

Autant en absence qu'en présence d'oxygène, la valeur de  $T_{g2}$  reste invariante avec la durée du vieillissement. Dans le cas d'un vieillissement à l'azote, la valeur de la température de traitement (80°C) est supérieure à  $T_{g2}$ . Ceci élimine donc le phénomène de relaxation structurale due au vieillissement physique. Dans le cas du traitement en présence d'oxygène, comme à 40°C, les lamelles cristallines empêchent l'oxydation des chaînes amorphes piégées. Ces chaînes piégées entre les lamelles cristallines ne subissent donc pas d'attaques chimiques à l'intérieur du temps de vieillissement de l'étude.

La figure 44 présente l'évolution de la cristallinité des échantillons refroidis à 5°C/min et 100°C/min en présence et en absence d'oxygène.

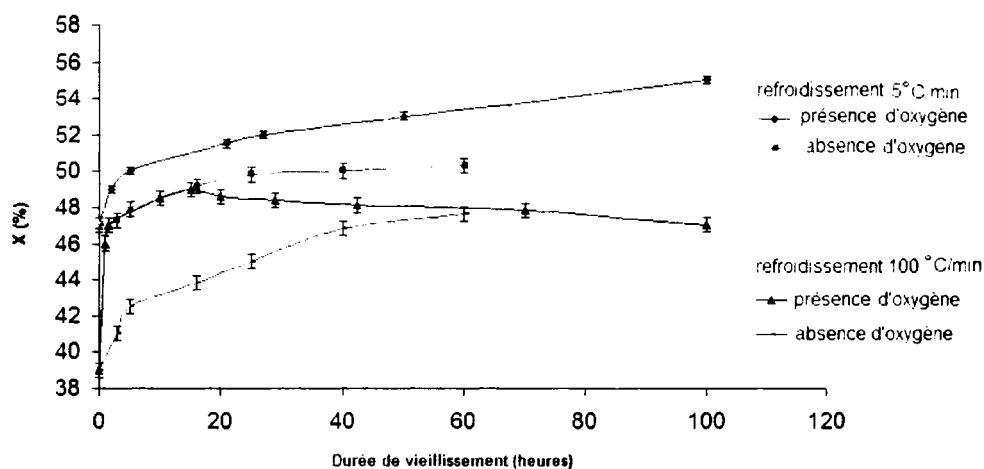


Figure 44 Évolution de la cristallinité en fonction du mode de vieillissement à 80°C (physique ou chimique), du taux de refroidissement et de la durée de vieillissement

Dans les premières heures de vieillissement, l'augmentation de la cristallinité du polypropylène est beaucoup plus importante dans le cas où l'oxygène est présent. La cristallinité de l'échantillon refroidi à 5°C/min augmente de façon monotone avec le vieillissement. Ce type d'échantillon possède un grand nombre de molécules liantes qui sont les plus exposées au phénomène de coupure dû à l'oxydation, et cause ainsi un réarrangement dans la phase cristalline [34]. La température du traitement étant élevée, la cinétique d'oxydation est plus rapide qu'à 40°C.

Dans le cas de l'échantillon refroidi à 100°C/min, la structure cristalline a une plus forte instabilité thermique et la zone amorphe est plus accentuée. Dans ce cas, l'échantillon est plus réactif à l'oxydation que l'échantillon refroidi à 5°C/min. On obtient une augmentation de pratiquement 10% de la cristallinité au bout de 15 heures de vieillissement. Après ces 15 heures, on remarque une diminution de la cristallinité de l'échantillon. Cette diminution n'est pas observée lorsque l'échantillon subit un

traitement thermique à 80°C en absence d'oxygène. Comme à 40°C, la diminution de la cristallinité à 80°C peut être attribuée à la dégradation des lamelles cristallines créées pendant l'oxydation des chaînes amorphes. En plus de cette observation, il semble qu'à 80°C, la dégradation des lamelles cristallines intervient plutôt qu'à 40°C.

### **3.3.4 Conclusion**

Dans cette partie de l'étude, on a caractérisé l'influence de la présence d'oxygène sur les modifications structurales provoquées par les traitements thermiques à différentes températures. Bien que l'influence du vieillissement chimique prédomine à la surface du polypropylène, l'analyse calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a montré que la présence d'oxygène semble modifier la structure du polypropylène et ceci en fonction du taux de refroidissement utilisé dans la mise en forme des échantillons. En effet, la présence d'oxygène se traduit par une plus forte modification de la cristallinité par rapport au seul effet de la température (traitement à l'azote). Cependant, la présence d'oxygène n'influençant pas l'évolution de la  $T_{g2}$  (voir figure 42), elle n'a donc pas d'effet sur la cinétique de vieillissement physique. Il est donc important de constater que, bien que le vieillissement chimique se superpose au vieillissement physique dans certaines conditions d'utilisation, de stockage ou d'entretien, ces deux processus ne sont pas synergiques mais uniquement additif. En effet, la présence d'oxygène n'interfère pas avec l'influence du vieillissement physique sur l'évolution structurale.

## **CHAPITRE 4**

### **ÉVOLUTION DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES**

Lorsque le polypropylène est laissé à température ambiante, plusieurs auteurs ont constaté une superposition des phénomènes associés au vieillissement physique et au vieillissement chimique pour le polypropylène [15, 31, 72, 81, 82]. Le vieillissement physique à température ambiante est le résultat d'un réarrangement des régions amorphes qui se trouvent piégées entre les lamelles cristallines [10, 31]. Quant au vieillissement chimique à température ambiante, il est principalement dû aux processus d'oxydation que subissent les chaînes amorphes [49]. Ces deux formes de vieillissement étant simultanés à température ambiante, il est donc nécessaire de les isoler pour mieux caractériser leurs effets sur les propriétés mécaniques du polypropylène.

Afin d'appliquer un traitement générant un processus de vieillissement physique, les échantillons de traction mis en œuvre par injection et refroidi à l'air (taux de refroidissement lent), sont placés dans une enceinte sous azote à température ambiante. Dans le cas du vieillissement en présence d'oxygène, les échantillons sont stockés dans une enceinte à l'abri de la lumière. Le vieillissement à température ambiante étant un processus lent, les échantillons de polypropylène ont été stockés dans ces conditions pour des durées allant jusqu'à 5 mois.

#### **4.1 Effet sur la contrainte d'écoulement**

##### **4.1.1 Vieillissement physique à température ambiante**

La contrainte d'écoulement est un paramètre mécanique important du matériau. En effet, lorsque le polypropylène est soumis à une contrainte supérieure ou égale à la contrainte

d'écoulement, il subit une dégradation plastique irréversible. Cette dégradation plastique est due à l'écoulement des chaînes moléculaires les unes sur les autres [60].

Plusieurs études, dont celle de Romano [77], montrent que durant le vieillissement physique et chimique des polymères, la structure formée est détruite durant le processus d'écoulement plastique. Par conséquent la variation de la contrainte d'écoulement durant les processus de vieillissement physique et chimique est synonyme d'une modification structurale. Ce qui a emmené plusieurs auteurs à étudier l'influence de l'évolution de la structure cristalline du polypropylène sur sa contrainte d'écoulement. C'est ainsi que les travaux de El Madjoubi [53] montrent que la valeur de la contrainte d'écoulement est dictée par la cristallinité du polypropylène. En effet, les contraintes élevées que subit le polypropylène ne sont supportées que par la phase cristalline. La déformation plastique entraîne des mouvements de segments moléculaires plus coopératifs lorsque la cristallinité est plus élevée, se traduisant par une augmentation de la contrainte d'écoulement. Une légère contribution de la phase amorphe piégée entre les lamelles cristallines est observée dans la valeur de la contrainte d'écoulement. Mais cette contribution reste négligeable à la température ambiante.

La figure 45 décrit l'évolution de la contrainte d'écoulement en fonction du mode de vieillissement subit par le polypropylène. En présence d'oxygène, la contrainte d'écoulement augmente avec la durée du vieillissement alors qu'elle reste constante dans le cas du vieillissement physique. Cette légère augmentation dans le cas du vieillissement chimique est associée à une évolution de la structure cristalline causée par l'oxydation des chaînes amorphes. Bien que l'oxydation se fasse principalement en surface du polypropylène, elle modifie légèrement sa structure cristalline et change ainsi la contrainte d'écoulement durant le vieillissement en présence d'oxygène

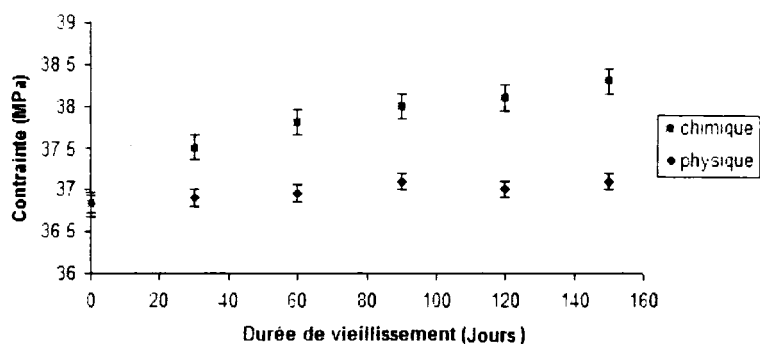


Figure 45 Évolution de la contrainte d'écoulement en fonction du mode de vieillissement à température ambiante

À température ambiante, les chaînes moléculaires de la phase amorphe étant dans un état caoutchouteux, elles peuvent subir uniquement des déformations élastiques [15, 29, 30, 72, 83-85]. Seuls les cristaux et les chaînes amorphes piégées entre les lamelles cristallines peuvent subir une déformation plastique. L'invariance de la contrainte d'écoulement au cours du temps confirme le fait que la structure cristalline reste inchangée lors du vieillissement physique. Ces résultats sont en accord avec les analyses par DSC présentées à la section 3.2.2.2, qui montrent uniquement une relaxation structurale des chaînes amorphes piégées entre les lamelles cristallines sans pour autant modifier la cristallinité du polypropylène.

#### 4.1.2 Traitement thermique en présence d'oxygène (-10°C, 40°C et 80°C)

Afin d'étudier l'effet de la thermo oxydation sur les propriétés du polypropylène, des échantillons mis en forme avec un faible taux de refroidissement ont subi un traitement thermique aux températures de -10°C, 40°C et 80°C dans un four en présence d'oxygène. Dans ces conditions, une superposition des phénomènes de vieillissement physique et chimique est attendue.

La figure 46 présente l'évolution de la contrainte d'écoulement en fonction de la durée du traitement thermique pour les 3 vieillissements thermo oxydatif.

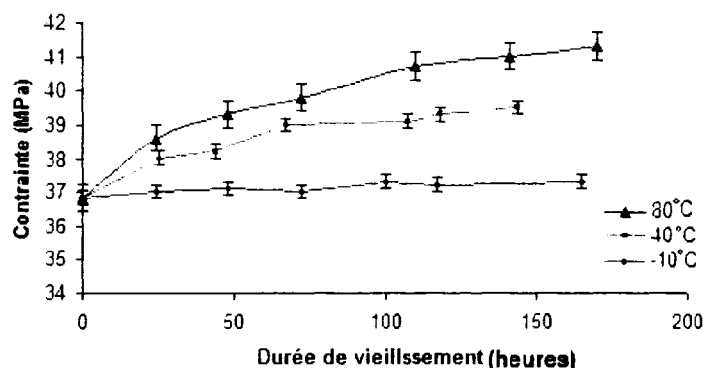


Figure 46 Évolution de la contrainte d'écoulement en fonction de la température et de la durée du vieillissement thermo oxydatif

La figure 46 nous montre qu'à basses températures, la contrainte d'écoulement reste invariante avec la durée du traitement thermique alors qu'à plus fortes températures, la contrainte d'écoulement augmente. Cette évolution de la contrainte d'écoulement est cohérente avec les analyses de l'évolution de la structure réalisée dans la première partie de l'étude. En effet les analyses par DSC ont pu montrer que pour des échantillons mis en forme avec un taux de refroidissement lent, la cristallinité évolue d'une manière croissante et monotone avec la durée et la température du traitement thermique.

Ce résultat vient confirmer le fait que le traitement thermo oxydatif à haute température (ici 80°C) influence la stabilité de la phase smectique du polypropylène. En effet, les analyses par DSC ont montré qu'à une température supérieure à la seconde température de transition vitreuse, la phase smectique qui se trouve entre les lamelles cristallines se transforme en une phase monoclinique en augmentant la cristallinité de l'échantillon. En outre, la présence d'oxygène entraîne une coupure et un réarrangement des chaînes amorphes sous forme de cristaux. Ce large effet du vieillissement thermo oxydatif à

80°C sur la structure du polymère est donc mis en évidence par la forte influence de la durée et de la température de traitement sur la contrainte d'écoulement, laquelle, étant une propriété ultime du polypropylène, est intimement liée à sa structure cristalline.

À 40°C, l'évolution de la contrainte d'écoulement est moins importante. Selon les analyses par DSC, la modification de la structure du polypropylène à cette température est uniquement le fait de l'oxydation des chaînes moléculaires de la zone amorphe. Dans l'intervalle de temps étudié, les chaînes amorphes piégées entre les lamelles cristallines se trouvent relativement bien protégées de l'oxydation.

La contrainte d'écoulement reste constante lorsque le polypropylène subit un traitement thermique à -10°C. Cette invariance provient du fait que, malgré la présence d'oxygène, la cristallinité de l'échantillon reste invariant durant le traitement thermique à cette température. En effet, les chaînes moléculaires n'ont pas assez d'énergie pour se réarranger en cristaux.

## **4.2 Effet sur le module de Young**

### **4.2.1 Vieillissement physique à température ambiante (20°C)**

Le module de Young décrit la rigidité du polymère. Elle caractérise ainsi la facilité de déformer l'échantillon d'une manière élastique. La figure 47 présente l'évolution du module de Young en fonction du mode de vieillissement à température ambiante.

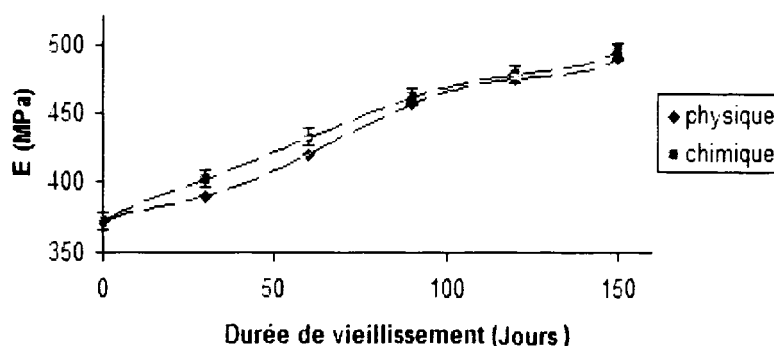


Figure 47 Évolution du module de Young en fonction du mode de vieillissement à température ambiante

L'évolution de la rigidité du polypropylène est dépendante du mode de vieillissement. Dans le cas du vieillissement physique du polypropylène à température ambiante, une relaxation des chaînes amorphes piégées entre les lamelles cristallines se produit. La relaxation de ces chaînes amorphes entraîne un phénomène de durcissement structural qui augmente la rigidité du polymère [11]. Cela se traduit par une augmentation du module de Young avec la durée de vieillissement physique.

Deux mécanismes peuvent être invoqués pour expliquer l'évolution de la cristallinité en présence d'oxygène à température ambiante. Tout abord, la présence d'oxygène entraîne des coupures de chaînes amorphes ce qui modifie la structure du polypropylène [46, 53]. Ainsi, les segments moléculaires créés, entraînent un excès d'enthalpie due à leur mobilité plus élevée que celle des chaînes moléculaires, entraînant une augmentation de la cinétique de relaxation des chaînes moléculaires et donc une augmentation plus rapide du module de Young par rapport au vieillissement physique. Par ailleurs, la plus grande rigidité du module peut également être due à la plus grande densification causée par l'augmentation de l'ordre, entraînant une augmentation des interactions moléculaires de type Van der Waals. Dans notre cas, la figure 47 semble montrer une légère accélération de l'augmentation de la rigidité en présence d'oxygène, mais qui reste négligeable.

L'augmentation de la cristallinité et ces phénomènes de relaxation causés par la présence d'oxygène demeurent lents à température ambiante.

#### 4.2.2 Traitement thermique en présence d'oxygène (-10°C, 40°C et 80°C)

L'évolution du module de Young de l'échantillon dépend de la cohésion et de la relaxation de ses chaînes moléculaires. En effet, l'analyse par DSC a montré que le vieillissement physique entraîne des processus de relaxation moléculaire qui augmentent le module de Young. Ensuite, la densification des chaînes moléculaires accélère l'évolution du module de Young.

L'évolution du module de Young en fonction de la durée du traitement thermo oxydatif à -10°C, 40°C et 80°C est présenté à la figure 48.

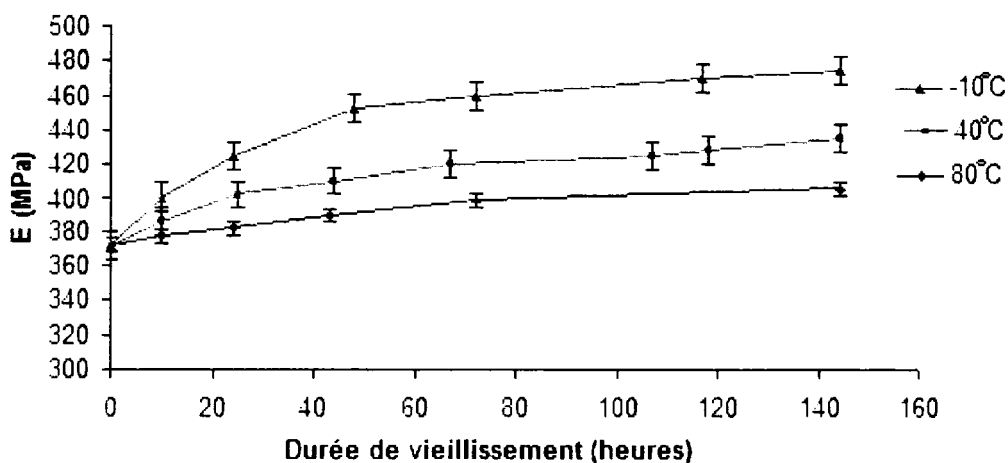


Figure 48 Évolution du module de Young en fonction de la durée du traitement thermique à -10°C, 40°C et 80°C

À  $-10^{\circ}\text{C}$ , le polypropylène subit simultanément un vieillissement chimique et un vieillissement physique. En effet, à cette température, les chaînes amorphes subissent une relaxation structurale entraînant ainsi le vieillissement physique du polypropylène. En plus de cette relaxation causée par la température, la cinétique de relaxation moléculaire augmente à cause des coupures moléculaires dues à la présence d'oxygène. Ainsi, la forte augmentation du module de Young à  $-10^{\circ}\text{C}$  est due à la superposition de ces deux phénomènes.

À  $40^{\circ}\text{C}$ , le polypropylène subit également à la fois un vieillissement chimique et un vieillissement physique. Mais cette fois-ci, le vieillissement physique est dû à la relaxation des seules chaînes amorphes piégées entre les lamelles cristallines. La relaxation des lamelles cristallines et la densification des chaînes moléculaires de la zone amorphe due à la présence d'oxygène vont entraîner une augmentation du module de Young. Mais cette augmentation du module de Young reste moins accentuée qu'à  $-10^{\circ}\text{C}$ .

A  $80^{\circ}\text{C}$ , l'analyse par DSC a montré que les chaînes amorphes du polypropylène se trouvent dans un état thermodynamique stable. Le polypropylène ne peut donc pas subir de vieillissement physique à cette température. L'augmentation du module de Young est donc exclusivement due à la densification causée par l'augmentation de la cristallinité durant le traitement thermo oxydatif.

Ces résultats montrent que les conditions d'utilisation ou d'entreposage du polypropylène ont donc une influence importante sur la valeur de la rigidité. En effet, la relaxation structurale des chaînes et la densification causée par l'augmentation de la cristallinité modifient la rigidité du polypropylène. Les analyses élastiques ont montré qu'en fonction de la température, l'effet de la relaxation moléculaire et de la densification sur la rigidité du polypropylène varie. À basse température, l'évolution de la rigidité est principalement dictée par le phénomène de relaxation moléculaire. À moyennes températures ( $40^{\circ}\text{C}$ ), la relaxation et la cohésion moléculaire influencent

simultanément l'évolution de la rigidité dans le temps. À températures élevées (80°C), seule la cohésion moléculaire causée par l'augmentation de la cristallinité modifie la rigidité du polypropylène. La température a ainsi une grande influence sur la rigidité du polypropylène.

### 4.3 Effet sur la déformation à la rupture

Bien que le vieillissement chimique se fasse exclusivement à la surface du polypropylène, les effets sur ses propriétés mécaniques ne sont pas pour autant négligeables [45, 50, 78]. En effet, la déformation à la rupture subit une véritable influence du vieillissement thermo oxydatif et ceci, à n'importe quelle température. La figure 49 montre l'influence du vieillissement thermo oxydatif sur la déformation à la rupture du polypropylène.

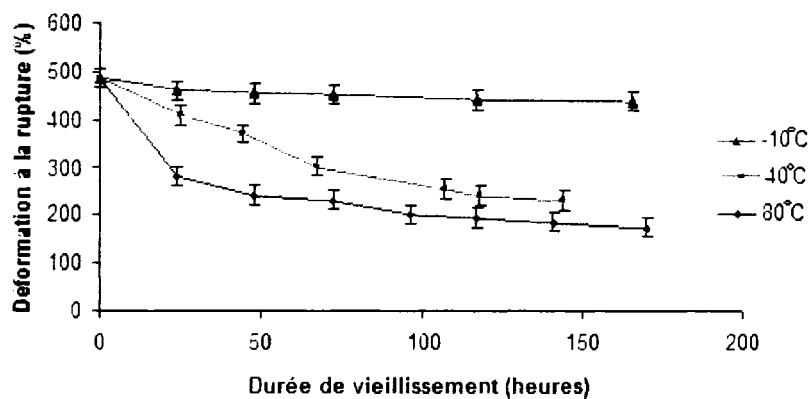


Figure 49 Évolution de la déformation à la rupture en fonction de la durée du vieillissement

La déformation à la rupture est donc dépendante de la durée et de la température du vieillissement thermo oxydatif. Plus le temps de vieillissement augmente, plus la déformation à la rupture diminue. Cette diminution est d'autant plus grande lorsque la

température du traitement augmente. Les extrémités de chaînes créées par les coupures de chaînes moléculaires constituent des défauts qui peuvent amorcer des fissures et donc favoriser la rupture du matériau. Plus la température augmente, plus le nombre de ces extrémités de chaînes augmente.

#### **4.4 Conclusion**

Il apparaît donc à la suite de cette étude que les propriétés mécaniques du polypropylène subissent un effet important du vieillissement à toutes les températures. L'effet sur la contrainte d'écoulement augmente avec la température de même que celui sur la déformation à la rupture. En ce qui concerne le module de Young, l'effet est au contraire plus important aux basses températures.

L'augmentation des propriétés mécaniques avec la durée du vieillissement physique est reliée à la réduction du volume libre et à l'évolution progressive de la phase smectique. En effet, l'augmentation de la température de transition vitreuse  $T_{g2}$ , mis en évidence par l'analyse thermique des échantillons, confirme bien la diminution du volume libre et la réduction de la mobilité des chaînes amorphes. De son côté, l'oxydation a pour effet d'accélérer la relaxation des chaînes moléculaires par le processus de scission. La densification causée par l'augmentation de la cristallinité en présence d'oxygène accélère également l'évolution des propriétés mécaniques du polypropylène durant le vieillissement physique et chimique.

## CONCLUSION

Un des objectifs de ce projet était de procéder à la caractérisation des propriétés thermiques par DSC et des propriétés mécaniques (essais de traction) du polypropylène lorsqu'il est soumis à différents traitements thermiques afin de répondre à la question : est-il possible d'accélérer le vieillissement physico-chimique du polypropylène par un traitement thermique ? Pour éviter le phénomène de cristallisation naturel du polypropylène qui se produit aux hautes températures, quatre températures ont été sélectionnées pour les traitements thermiques réparties de part et d'autre des températures de transition vitreuse  $T_{g1}$  et  $T_{g2}$  du polypropylène.

- ✓  $80^{\circ}\text{C} > T_{g2}$
- ✓  $T_{g1} < 40^{\circ}\text{C} < T_{g2}$
- ✓  $T_{g1} < 20^{\circ}\text{C}$  (température ambiante)  $< T_{g2}$
- ✓  $-10^{\circ}\text{C} < T_{g1}$

Deux types d'échantillons ont été utilisés pour l'étude thermique : un échantillon de polypropylène mis en œuvre avec un taux de refroidissement rapide ( $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) et un autre échantillon mis en œuvre avec un taux de refroidissement lent ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ).

Pour simuler le vieillissement physique, les traitements thermiques ont été appliqués dans une atmosphère contrôlée d'azote, afin d'éviter les phénomènes d'oxydation. Différents comportements du polypropylène ont été observés en fonction de la température du traitement et du taux de refroidissement.

Pour un traitement thermique à  $-10^{\circ}\text{C}$ , le polypropylène subit un vieillissement physique accéléré et ceci quelque soit le taux de refroidissement car l'évolution de la première transition vitreuse et de la cristallinité respecte les critères de vieillissement physique. Cependant à  $-10^{\circ}\text{C}$ , le vieillissement physique est dû à la relaxation des chaînes

moléculaires de la zone amorphe, ce qui n'est pas le cas pour le vieillissement à température ambiante. Il est donc impossible d'étudier l'effet du vieillissement physique à température ambiante par un vieillissement physique accéléré à  $-10^{\circ}\text{C}$ .

Pour un traitement à  $40^{\circ}\text{C}$ , la situation devient beaucoup plus complexe. En effet, en fonction du taux de refroidissement, donc de la structure du polypropylène, le polypropylène peut subir ou non un vieillissement physique accéléré. Pour un échantillon à structure stable obtenu par un taux de refroidissement lent, le traitement à  $40^{\circ}\text{C}$  entraîne un vieillissement physique accéléré. Il est donc possible d'étudier le vieillissement physique à température ambiante par un vieillissement accéléré à  $40^{\circ}\text{C}$  sur un échantillon de polypropylène refroidi lentement. Cependant, pour un échantillon à structure instable obtenu par un taux de refroidissement rapide, ce traitement entraîne des phénomènes de recristallisation et de croissance des lamelles cristallines. Seul un traitement à  $30^{\circ}\text{C}$  sur ce type d'échantillon entraîne un vieillissement physique accéléré.

Pour un traitement à  $80^{\circ}\text{C}$ , le polypropylène ne peut subir de vieillissement physique car toutes les chaînes moléculaires sont dans un état caoutchouteux, donc ne peuvent subir de relaxation structurale. Les valeurs des transitions vitreuses demeurent inchangées durant le traitement et les cristallinités des deux types d'échantillon augmentent.

Pour ce qui est du vieillissement en présence d'oxygène, les échantillons ont été placés dans un four pour un traitement de thermo oxydation. Les mêmes températures ont été utilisées que pour le vieillissement physique.

L'analyse par calorimétrie à balayage a montré que, quelque soit la température de vieillissement et les conditions de mise en forme, la présence d'oxygène modifie la structure du polypropylène. Cette influence est accentuée lorsque la température du traitement augmente. Cependant, la présence d'oxygène n'influence pas l'évolution de la

seconde température de transition vitreuse. L'oxygène n'a donc pas d'effet sur la cinétique de vieillissement physique du polypropylène.

Dans le cadre de l'étude mécanique, les échantillons de traction mis en œuvre par injection et refroidi à l'air (refroidissement lent), subissent deux types de traitement : un traitement dans une enceinte sous azote et un traitement dans un four en présence d'oxygène. Suite à ces différents traitements thermiques, il apparaît que le vieillissement du polypropylène intervient à toutes les températures. Cependant, aux hautes températures, comme les coupures des chaînes amorphes sont plus fréquentes et l'augmentation de la cristallinité est favorisée, le vieillissement a une plus grande influence sur la contrainte d'écoulement et la déformation à la rupture du polypropylène. Par contre, l'effet du vieillissement sur le module de Young est plus important aux basses températures, lorsque les relaxations structurales prédominent dans le polymère.

Cette recherche a permis d'étudier en profondeur les conséquences du vieillissement physique et chimique sur les propriétés thermiques et mécaniques du polypropylène. Ainsi, ce projet contribue à une meilleure connaissance du polypropylène permettant une meilleure utilisation selon les conditions d'entreposage, d'entretien et d'utilisation.

Durant son utilisation, le polypropylène peut subir des sollicitations cycliques qui causent, même à des niveaux de contraintes ou déformations faibles, un phénomène de fatigue. À la suite de ce projet de recherche, une voie intéressante à aborder dans le futur pourrait être l'effet du vieillissement physique et chimique sur la fatigue du polypropylène, c'est-à-dire, l'étude de la contribution du vieillissement physico-chimique à la résistance à la fatigue du polypropylène.

## **ANNEXE 1**

### **Cinétique de cristallisation des échantillons vieillis**

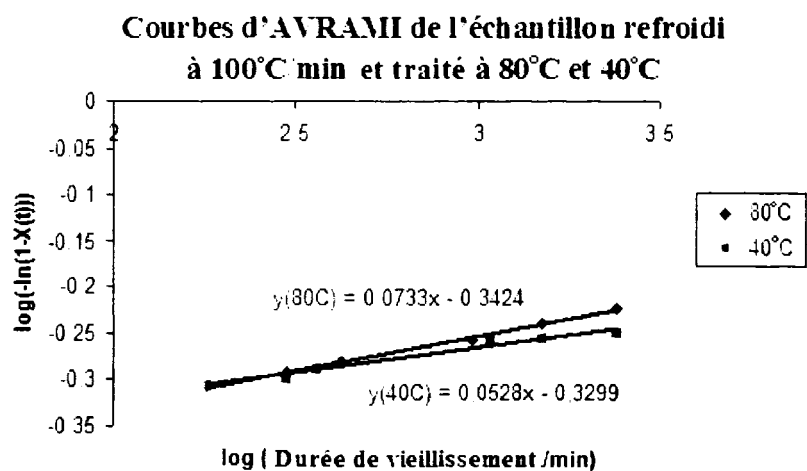
La cinétique de cristallisation d'un échantillon est caractérisée par la théorie cinétique de cristallisation d'AVRAMI. Selon cette théorie, il existe des germes potentiels de créer des cristaux dans le polymère surfondu. Ces germes sont uniformément repartis dans le liquide et leur nombre continue de décroître au cours de la transformation. En effet, durant la transformation, il y a des germes qui donnent naissance à des entités cristallines (l'activation) et d'autres qui sont absorbés par les entités en croissance (l'absorption). Une fois qu'une entité cristalline vient de germer, elle commence immédiatement sa croissance, sans temps d'incubation et dans toutes les directions de l'espace qui lui sont offerts. Ces entités croissent toutes à la même vitesse de croissance radiale qui est uniquement fonction de la température. La croissance d'une entité s'arrête à la collision avec les entités environnantes. Une fois que la croissance des germes terminés, ils forment des sphérolites. Soit  $X_v(t)$  le rapport entre le volume occupé par les sphérolites sur le volume total du polymère. On a :

$$X_v(t) = 1 - \exp(-K t^n)$$

d'où

$$\text{Log}(-\ln(1 - X_v(t))) = n \text{Log}(t)$$

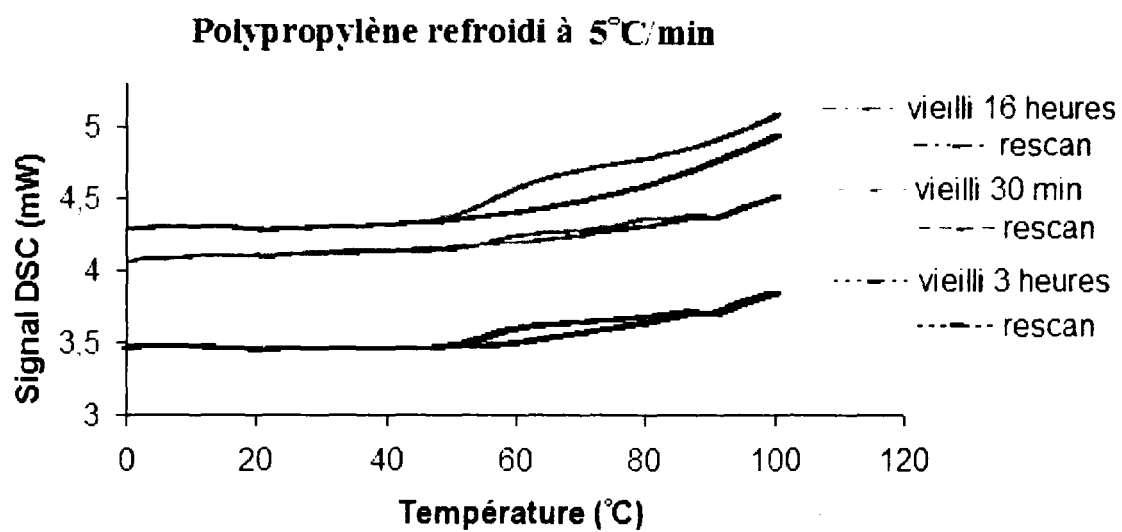
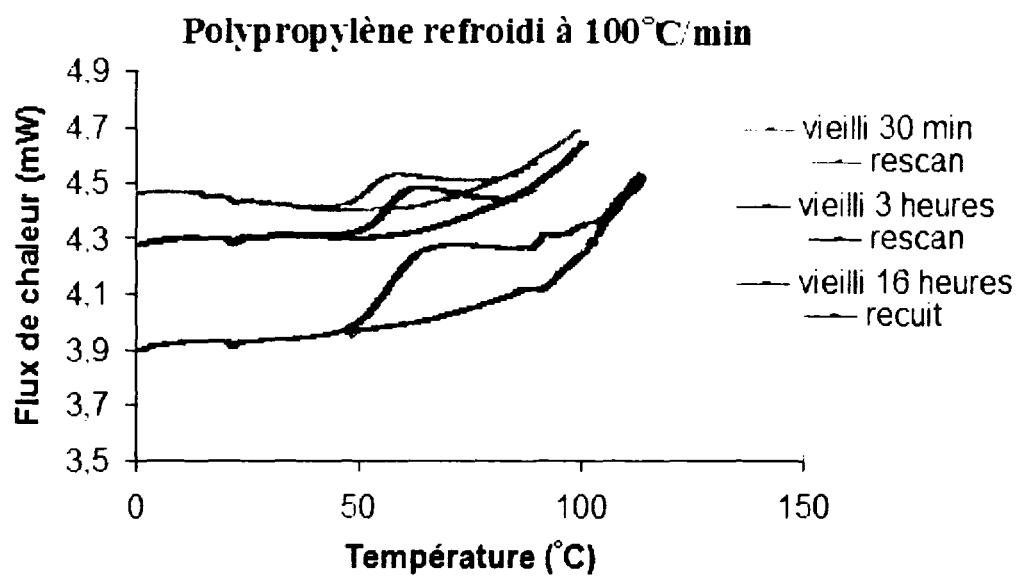
où  $K$  est une constante caractéristique du polymère,  $t$  est le temps de croissance des cristaux et  $n$  l'exposant d'AVRAMI. L'exposant d'AVRAMI dépend du type de nucléation et de la géométrie de la croissance cristalline. Il peut représenté aussi l'habilité de l'échantillon à se cristalliser. Ce coefficient est déterminé à partir de la pente de la courbe.



Le coefficient d'AVRAMI varie en fonction de la température de traitement thermique. Plus la température est élevée, plus le coefficient d'AVRAMI de l'échantillon augmente. La cinétique de cristallisation de cet échantillon augmente avec la température de traitement thermique.

## **ANNEXE 2**

**Évolution de Tg2 du polypropylène en fonction de la durée du traitement à 40°C en absence d'oxygène**



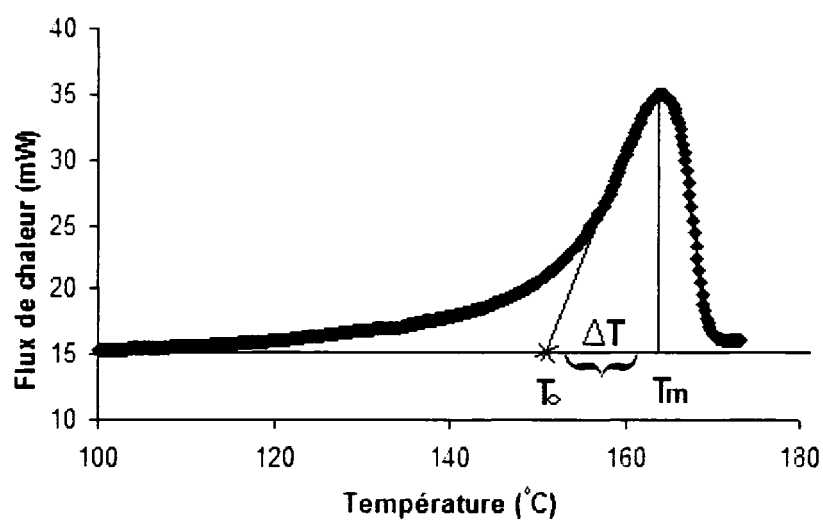
## **ANNEXE 3**

### **Détermination graphique de $\Delta T$**

$\Delta T$  représente la différence entre la température de fusion de l'échantillon et la température de fusion des lamelles de petite taille [75, 76]. Sa variation représente, la croissance des lamelles.

$$\Delta T = T_m - T_0$$

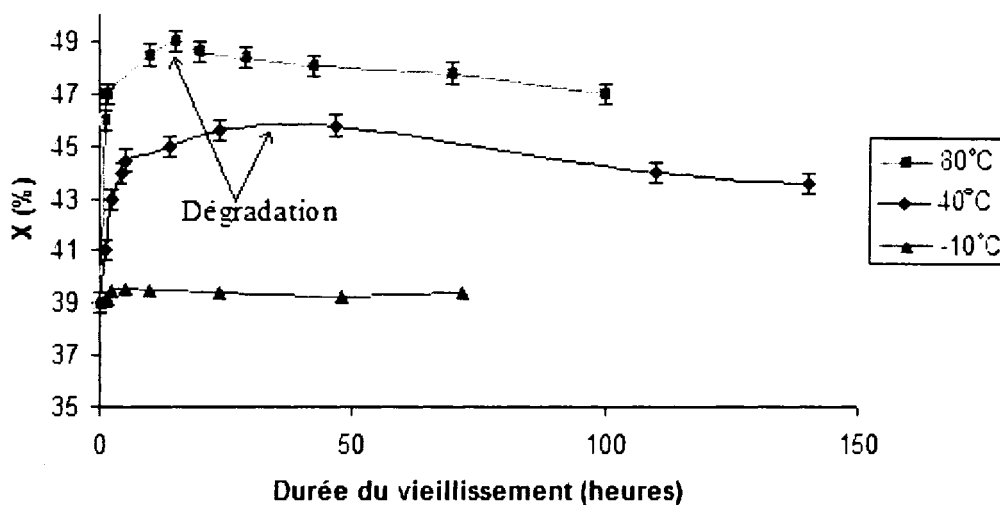
La température de fusion des lamelles cristalline de petite taille  $T_0$  est déterminée au point d'intersection entre la tangente au pic endothermique et sa ligne de base.



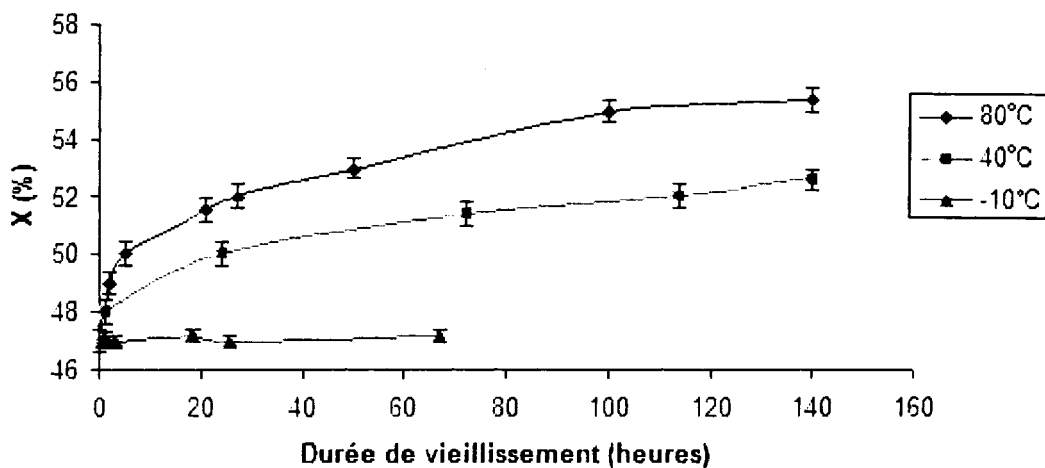
## **ANNEXE 4**

**Évolution de la cristallinité du polypropylène vieilli en présence d'oxygène  
en fonction de la température et de la durée du traitement**

**Évolution de la cristallinité en fonction de la température  
du traitement pour le polypropylène refroidi à 100°C/min**



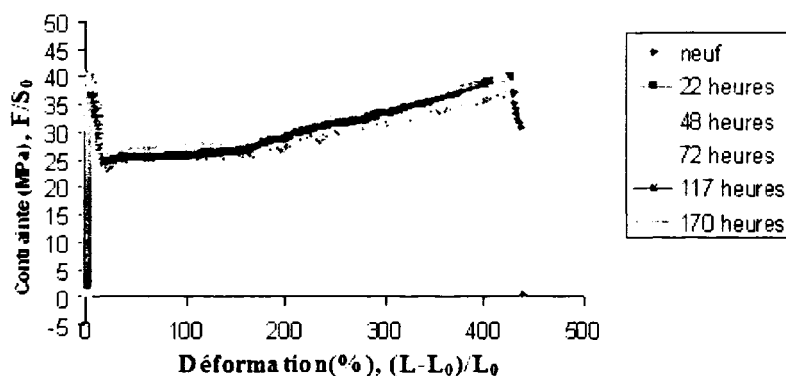
**Évolution de la cristallinité en fonction de la température  
du traitement pour le polypropylène refroidi à 5°C/min**



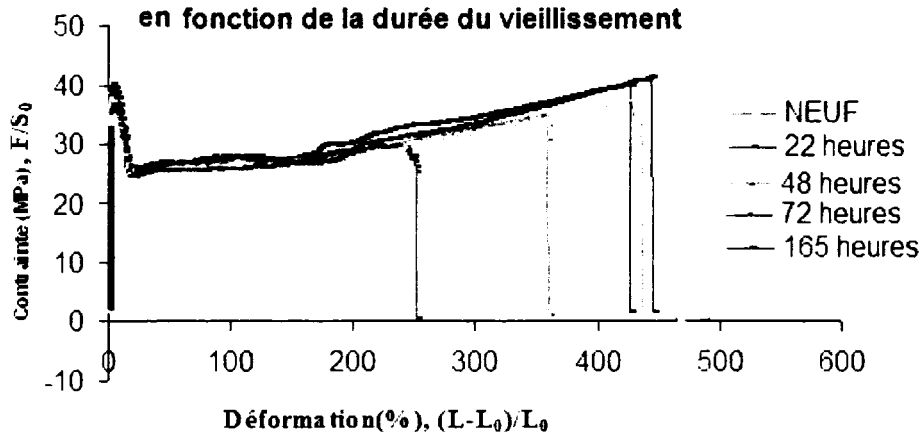
## **ANNEXE 5**

**Courbes de traction du polypropylène refroidi lentement en fonction de la  
durée du traitement thermique et en présence d'oxygène**

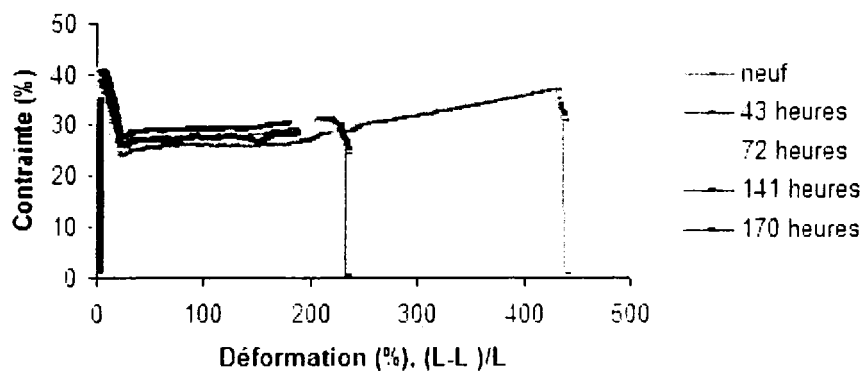
**Courbes de traction du PP traité à -10°C en fonction de la durée du traitement**



**Courbes de traction du PP traité à 40°C en fonction de la durée du vieillissement**



**Courbes de traction du PP traité à 80°C en fonction de la durée du vieillissement**



## BIBLIOGRAPHIE

1. J.-M. Berthelot, *Matériaux composites : comportement mécanique et analyse des structures*. MASSON ed. Vol. 2 eme édition. 1996. 620.
2. Gahleitner, M., et al., *Post-crystallization and physical aging of polypropylene: Material and processing effects*. Journal of Macromolecular Science - Physics, 2002. 41 B(4-6): p. 833-849.
3. Jean-Marie Dorlot, Jean-Paul Baïlon, and J. Masounave, *Des Matériaux*. 2 ed, ed. É.P.d. montréal. 1986. 467.
4. Jarrousse, G., *Adhésion des polymères semi-cristallins entre leur température de transition vitreuse et leur température de fusion*, en *Chimie Physique et Chimie Analytique*. 2004, Paris VI: Paris. p. 259.
5. M.Avrami, *Kinetics of phase change. i*. Journal of Chemical Physics, 1939. 7: p. 1103-1112.
6. M.Avrami, *Kinetics of phase change ii*. Journal of Chemical Physics, 1940. 8: p. 212-224.
7. Dudic, D., V. Djokovic, and D. Kostoski, *The high temperature secondary crystallisation of aged isotactic polypropylene*. Polymer Testing, 2004. 23(6): p. 621-627.
8. Elmajdoubi, M. and T. Vu-Khanh, *Effect of cooling rate on fracture behavior of polypropylene*. Theoretical and Applied Fracture Mechanics, 2003. 39(2): p. 117-126.
9. Msuya, W.F. and C.Y. Yue, *Correlation between the lamellar thickness and the degree of crystallinity in semicrystalline polymers*. Journal of Materials Science Letters, 1989. 8(11): p. 1266-1268.
10. Hutchinson, J.M. and U. Kriesten, *Physical aging and enthalpy relaxation in polypropylene*. non-crystalline solids, 1994. 172-174: p. 592-596.
11. Guadagno, L., et al., *Physical aging of syndiotactic polypropylene*. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 1999. 37(2): p. 173-180.
12. Ho, C.H. and T. Vu-Khanh, *Physical aging and time-temperature behavior concerning fracture performance of polycarbonate*. Theoretical and Applied Fracture Mechanics, 2004. 41(1-3): p. 103-114.

13. Tomlins, P.E. and B.E. Read, *Creep and physical ageing of polypropylene: A comparison of models*. Polymer, 1998. 39(2): p. 355-367.
14. Struik, L.C.E., *On the rejuvenation of physically aged polymers by mechanical deformation*. Polymer, 1997. 38(16): p. 4053-4057.
15. Schael, G.W., *Study of morphology and physical properties of polypropylene films*. Journal of Applied Polymer Science, 1966. 10(6): p. 901-915.
16. Struik, L.C.E., *Physical aging in plastics and other glassy materials*. Polymer Engineering and Science, 1977. 17(3): p. 165-173.
17. Witold Brostow and R.D. Corneliussen, *Failure of Plastics*. 1986, New York: Hanser. 486.
18. Vittoria, V., *Ageing effects on the transport properties of crystalline isotactic polypropylene*. Polymer Communications (Guildford, England), 1987. 28(7): p. 199-201.
19. Mitchell, G.R. and A.H. Windle, *Measurement of molecular orientation in thermotropic liquid crystalline polymers*. Polymer, 1983. 24(12): p. 1513-1520.
20. Vu-Khanh, T. and Z. Yu, *Mechanisms of brittle-ductile transition in toughened thermoplastics*. Theoretical and Applied Fracture Mechanics, 1997. 26(3): p. 177-183.
21. Bauwens-Crowet, C. and J.C. Bauwens, *Annealing of polycarbonate below the glass transition : quantitative interpretation of the effect on yield stress and differential scanning calorimetry measurements*. 1982. 23(11): p. 1599-1604.
22. C.H. Ho and T.Vu-Khanh., *Effects of time and temperature on physical aging of polycarbonate*. Theoretical and Applied Fracture Mechanics, 2003. 39: p. 107-116.
23. C.H. Huu and T.Vu-Khanh, *Effects of physical aging on yielding kinetics of polycarbonate*. Theoretical and Applied Fracture Mechanics, 2003. 40: p. 75-83.
24. Ho, C.H. and T. Vu-Khanh, *Effects of time and temperature on physical aging of polycarbonate*. Theoretical and Applied Fracture Mechanics, 2003. 39(2): p. 107-116.
25. Struik, L.C.E., *Mechanical behaviour and physical ageing of semicrystalline polymers: 2*. Polymer, 1987. 28(9): p. 1534-1542.

26. Struik, L.C.E., *Mechanical and physical ageing of semicrystalline polymers: I.* Polymer, 1987. 28(9): p. 1521-1533.
27. Grebowicz, J., S.-F. Lau, and B. Wunderlich. *Thermal properties of polypropylene.* in *Malcolm Dole Symposium*. 1984. Waco, TX, USA.
28. Struik, L.C.E., *Mechanical enhancement of physical aging.* 1980. 21(8): p. 962-967.
29. R.F.Boyer, *Glassy transitions in semicrystalline polymers.* Polymer Science, 1974. 50: p. 189-242.
30. Wada, Y., et al., *Relaxations in crystalline, paracrystalline, and glassy phases in polymers.* Journal of Polymer Science,, 1966. 15(C): p. 101-108.
31. Faulkner, D.L., *Aging of polypropylene using high oxygen pressure : influence of sample thickness and stabilization.* Journal of Applied Polymer Science, 1986. 31(7): p. 2129-2138.
32. D.Ferrer-Balas, et al., *Influence of annealing on the microstructure, tensile and fracture properties of polypropylene films.* Polymer, 2000. 42: p. 1697-1705.
33. Fiebig, J., et al., *Ageing of polypropylene: Processes and consequences.* Polymer Testing, 1999. 18: p. 257-266.
34. Dudic, D., et al., *Recrystallization processes induced by accelerated ageing in isotactic polypropylene of different morphologies.* Polymer Degradation and Stability, 2000. 67(2): p. 233-237.
35. Oswald, H.J. and E. Turi, *Deterioration of polypropylene by oxidative degradation.* Polymer Engineering and Science L2 - <http://dx.doi.org/10.1002/pen.760050312>, 1965. 5(3): p. 152-158.
36. Verdu, J., *Vieillissement des plastiques*, ed. A.f.d. normalisation. Vol. 1. 1984, Paris. 387.
37. Rodriguez, F., *Principles of polymer systems*, ed. T. Francis. Vol. 4. 1996, New York. 732.
38. Rodriguez, F. and T. Long. *Characterization of the glass transition using a microindenter.* in *Papers Presented at the Boston, Massachusetts Meeting of ACS 1989, Apr 22-27 1989.* 1990. Boston, MA, USA: Publ by ACS, Washington, DC, USA.

39. S.Girois, et al., *Molecular weight changes during the photooxidation of isotactic polypropylene*. Polymer Degradation and Stability, 1995. 51: p. 125-132.
40. Tiemblo, P., et al., *The autoacceleration of polypropylene thermo-oxidation in reduced coordinates: Effect of the oxidation temperature and of polyolefin structure*. Polymer Degradation and Stability, 2001. 72(1): p. 23-30.
41. Rabello, M.S. and J.R. White, *Role of physical structure and morphology in the photodegradation behaviour of polypropylene*. Polymer Degradation and Stability, 1997. 56(1): p. 55-73.
42. Nishino, T., T. Matsumoto, and K. Nakamae, *Surface structure of isotactic polypropylene by X-ray diffraction*. Polymer Engineering and Science, 2000. 40(2): p. 336-343.
43. Fiebig, J., et al., *Ageing of polypropylene: Processes and consequences*. Polymer Testing, 1999. 18(4): p. 257-266.
44. Barany, T., et al., *Effect of UV aging on the tensile and fracture mechanical response of syndiotactic polypropylenes of various crystallinity*. Journal of Applied Polymer Science, 2004. 91(6): p. 3462-3469.
45. Rjeb, A., et al., *Polypropylene natural aging studied by X-ray photoelectron spectroscopy*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2000. 107(3): p. 221-230.
46. Anna Jansson, Kenneth Möller, and Thomas Hjertberg, *Chemical degradation of a polypropylene material exposed to simulated recycling*. Polymer Degradation and Stability, 2003. 84: p. 227-232.
47. Girois, S., et al., *Molecular weight changes during the photooxidation of isotactic polypropylene*. Polymer Degradation and Stability, 1996. 51(2): p. 125-132.
48. Audouin, L., et al., *Effect of temperature on the photooxidation of polypropylene films*. Polymer Degradation and Stability, 1998. 60(1): p. 137-143.
49. Girois, S., et al., *Weight loss mechanism in the photooxidation of polypropylene*. Polymer Degradation and Stability, 1996. 51(2): p. 133-141.
50. Massey, S., D. Roy, and A. Adnot. *Study of natural ageing of polypropylene by X-ray photoelectron spectroscopy*. in *Ionizing Radiation and Polymers, Sep 21-26 2002*. 2003. Sainte-Adele, QUE, Canada: Elsevier.

51. Girois, S., et al., *Oxidation thickness profiles during photooxidation of non-photostabilized polypropylene*. Polymer Degradation and Stability, 1997. 56(2): p. 169-177.
52. Colom, X., et al., *Natural and artificial aging of polypropylene-polyethylene copolymers*. Journal of Applied Polymer Science, Transactions ASME, 2003. 87(10): p. 1685-1692.
53. M.El Majdoubi, *Influence du vieillissement physique sur le comportement en rupture et l'écoulement plastique du polypropylène*, Thèse de Doctorat. 2006, Université de Sherbrooke, Sherbrooke: p. 110.
54. Yan liu, Colin H. L. Kennard and Rowan W.Truss, and N.J. Calos, *Characterization of stress-whitening of tensile yielded isotactic polypropylene*. Elsevier Science Ltd, 1996. 38(11): p. 2797-2805.
55. Yan liu and Rowan W. Truss, *A study of tensile yielding of isotactic polypropylene*. Polymer Science, 1994. 32: p. 2037-2047.
56. P.T.S. Dijkstra, D.J. Van Dijk, and a.J. Huetink, *a microscopy study of the transition from yielding to crazing in polypropylene*. Polymer Engineering and Science, 2002. 42(1): p. 152-160.
57. Yue, C.Y. and W.F. Msuya, *Changes in yield in polypropylene of different morphology caused by physical ageing*. Journal of Materials Science Letters, 1990. 9(8): p. 985-988.
58. Uzomah, T.C. and S.C.O. Ugbolue, *Time and temperature effects on the tensile yield properties of polypropylene*. Journal of Applied Polymer Science, 1997. 65(4): p. 625-633.
59. C.Y.Yue and W.F.Msuya, *Changes in yield in polypropylene of different morphology caused by physical ageing*. journal of Applied Science, 1990. 9: p. 985-988.
60. A.S. Krausz and H. Eyring, *Deformation kinetics*. John Willey & Sons, 1975.
61. Yee, A.F., et al., *Strain and temperature accelerated relaxation in polycarbonate*. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 1988. 26(12): p. 2463-2483.
62. R.J. Rolando, D.L.Krueger, and H.W.Morris, *Strain rate dependence of the tensile properties of polypropylene*. Plastics Rubber Proc., 1986. 11: p. 657-660.

63. Rolando Richard J, Krueger Dennis L., and M.H. W, *Influence of temperature on the tensile properties of polypropylene*. *Plastics and Rubber Processing and Applications*, 1988. 10: p. 245-248.
64. R. N. Haward, Krueger Dennis L., and H.W. Morris, *Influence of morphology on the tensile properties of polypropylene*. *Polymeric Materials Science and Engineering*, 1985: p. 657-660.
65. A.Dasari, et al., *Phenomenological behaviour of long and short chain polypropylenes under tension*. *Materials Science and Technology*, 2004. 20: p. 275-284.
66. Rodriguez, F. and T. Long, *Characterization of the glass transition using a microindenter*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1992. 44(7): p. 1281-1285.
67. Janimak, J.J. and D.C. Bassett, *On morphological instability in polymeric crystallization*. *Polymer*, 1999. 40(2): p. 459-468.
68. Bassett, D.C. and B.A. Khalifa, *Morphological study of chain-extended growth in polyethylene EM DASH I. Crystallization*. *Polymer*, 1976. 17(4): p. 275-283.
69. Schina, W.J., *DSC as Problem Solving Tool : Measurement of Percent Crystallinity of Thermoplastics*. PerkinElmer, 2000.
70. D. Ferrer-Balas, et al., *Influence of annealing on the microstructural, tensile and fracture properties of polypropylene films*. *Polymer Science*, 2001. 42: p. 1697-1705.
71. Van Turnhout, J., et al., *Physical aging and electrical properties of polymers*. *journal of electrosatrics*, 1977. 3(1-3): p. 171-179.
72. Kapur, S. and C.E. Rogers, *Aging of quenched polypropylene*. *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition*, 1972. 10(11): p. 2107-2124.
73. grbowicz., J., S.F. LAU., and Bernhard., *The thermal properties of polypropylene*. *Polymer Science*, 1984. 71: p. 19-37.
74. Jourdan, C., J.Y. Cavaille, and J. Perez, *Mechanical relaxations in polypropylene. A new experimental and theoretical approach*. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 1989. 27(11): p. 2361-2384.

75. Fraser, G.V., A. Keller, and J.A. Odell, Influence of nucleation density and cooling rate on crystallization of polyethylene from the melt. *Journal of Applied Polymer Science*, 1978. 22(10): p. 2979-2989.
76. W. F. Msuya and C.Y. Yue, The correlation between the lamellar thickness and the degree of crystallinity in semicrystalline polymers. *Journal of Materials Science*, 1989. 8: p. 1266-1268.
77. Romano, G., R. Russo, and V. Vittoria, Influence of aging on the mechanical properties of smectic polypropylene. *Journal of Macromolecular Science - Physics*, 1998. B37(6): p. 841-850.
78. Rjeb, A., et al., IR spectroscopy study of polypropylene natural aging. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000. 77(8): p. 1742-1748.
79. Fox, J., T.G. and P.J. Flory, Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene -- I. Influence of molecular weight. *Journal of Applied Physics*, 1950. 21(6): p. 581-591.
80. A.V. Shyichuk, D.Y.Stavychna, and J.R.White, Effect of tensile stress on chain scission and crosslinking during photo-oxidation of polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 2001. 72: p. 279-285.
81. Faulkner, D.L., Aging of polypropylene using high oxygen pressure: influence of sample thickness and stabilization. *Journal of Applied Polymer Science*, 1986. 31(7): p. 2129-2138.
82. Schael, G.W., Study of morphology and physical properties of polypropylene films. *Journal of Applied Polymer Science* L2 - <http://dx.doi.org/10.1002/app.1966.070100607>, 1966. 10(6): p. 901-915.
83. Gezovich, D.M. and P.H. Geil, Deformation and aging of quenched polypropylene. *Polymer Engineering and Science*, 1968. 8(3): p. 210-215.
84. Kargin, V.A., T.I. Sogolova, and V.M. Rubshtein, Effect of artificial nuclei on temperature-time dependences of recrystallization and strength of polypropylene. *Polymer Science U.S.S.R.*, 1967. 9(2): p. 315-322.
85. Ferry, J.D., Deformations and molecular motions in polymers above the glass transition temperature. *Battelle Inst Mater Sci Colloq*, 7th, Sep 11-16 1972, 1973: p. 27-45.