

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°C et 80°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 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°C ,
4. la température de sortie, c'est-à-dire d'entrée dans le moule est de 190°C ,
5. la vitesse de rotation de la vis est de 100 rpm,
6. la vitesse de déplacement de la vis est de 75 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).

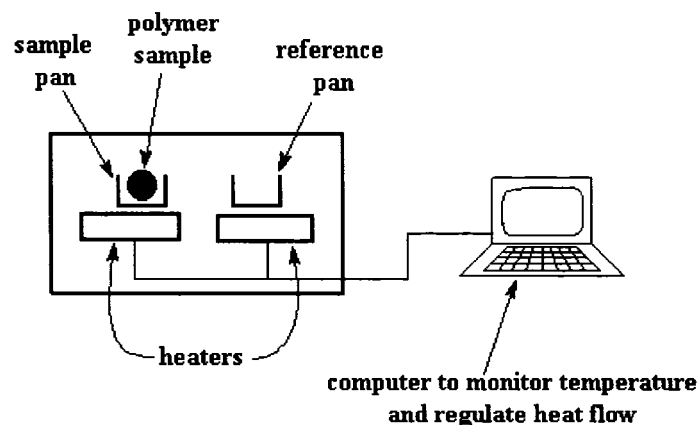


Figure 15 Principe de la calorimétrie différentielle à balayage

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.

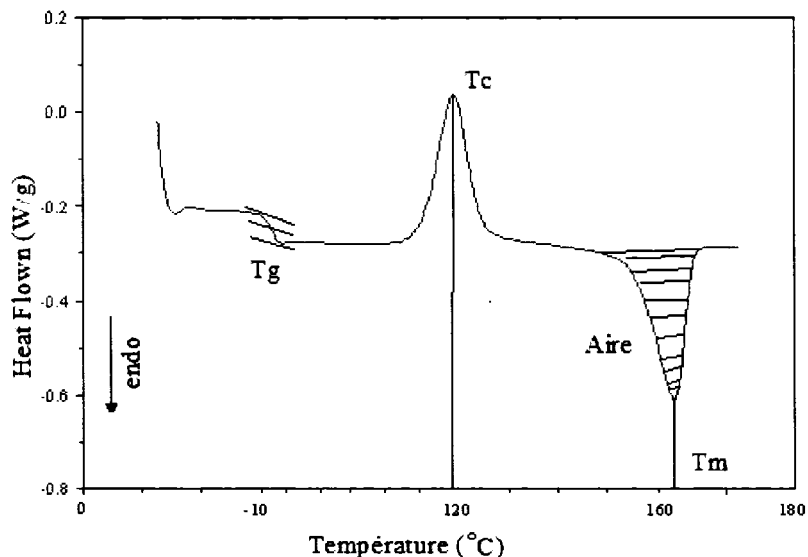


Figure 16 Flux de chaleur caractéristique d'un polymère semi cristallin mesuré par DSC

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 (vieillessement) 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 (ΔH_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 ΔH_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) :

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

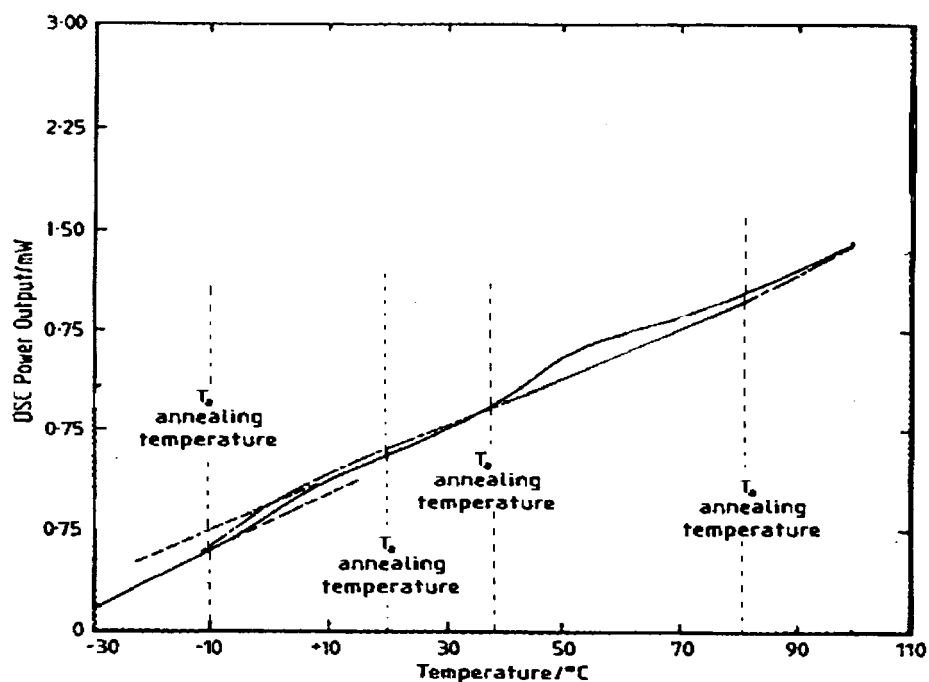


Figure 17 Températures du traitement thermique du polypropylène

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)	
	5°C/min	100°C/min	5°C/min	100°C/min
Taux de refroidissement				
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).

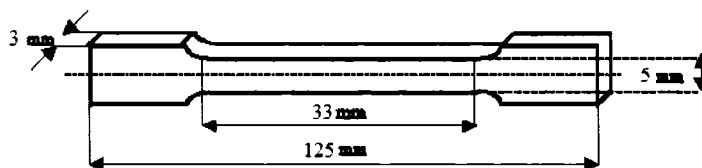


Figure 18 Forme de l'échantillon pour les tests de traction

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.

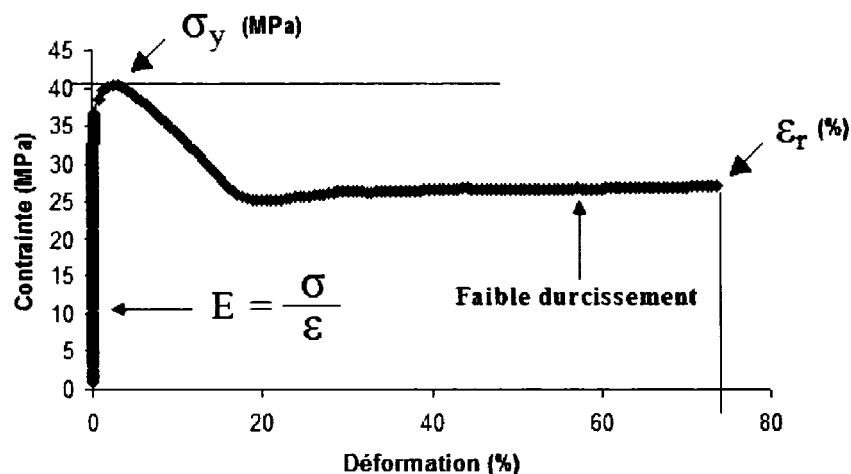


Figure 19 Courbe de traction du polypropylène

La réponse typique des polymères semi cristallins à une déformation est résumée sur cette courbe. Aux faibles déformations, une déformation élastique est observée, où ϵ est proportionnelle à la contrainte appliquée σ . 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 σ_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.

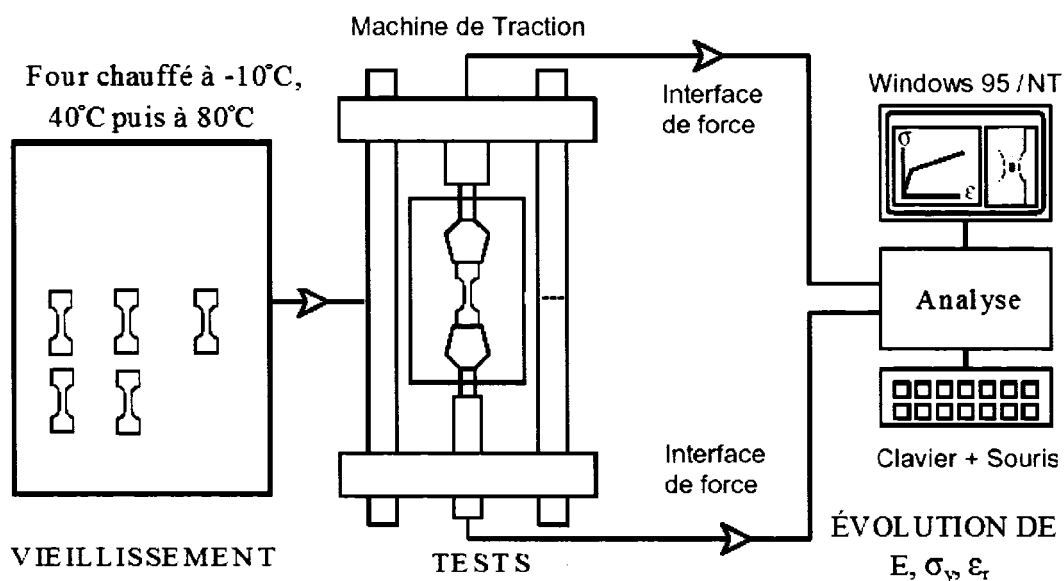


Figure 20 Schéma expérimental pour la caractérisation des propriétés élastiques du polypropylène durant les différents traitements thermiques