

## 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  $\beta$ .

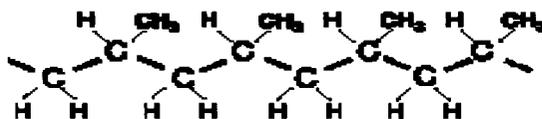


Figure 1 Polypropylène isotactique

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 ( $^{\circ}\text{C}$ )	50 – 60
Température de fusion ( $^{\circ}\text{C}$ )	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.

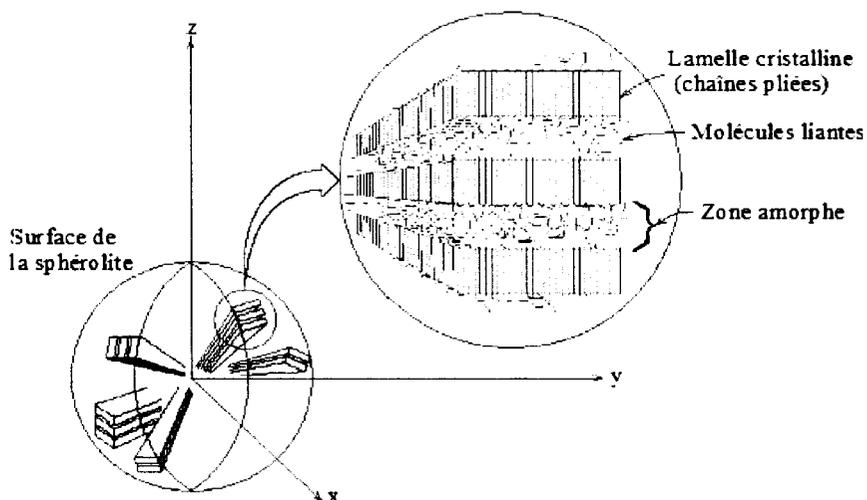


Figure 2 Représentation schématique d'un sphérolite dans le polypropylène

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.

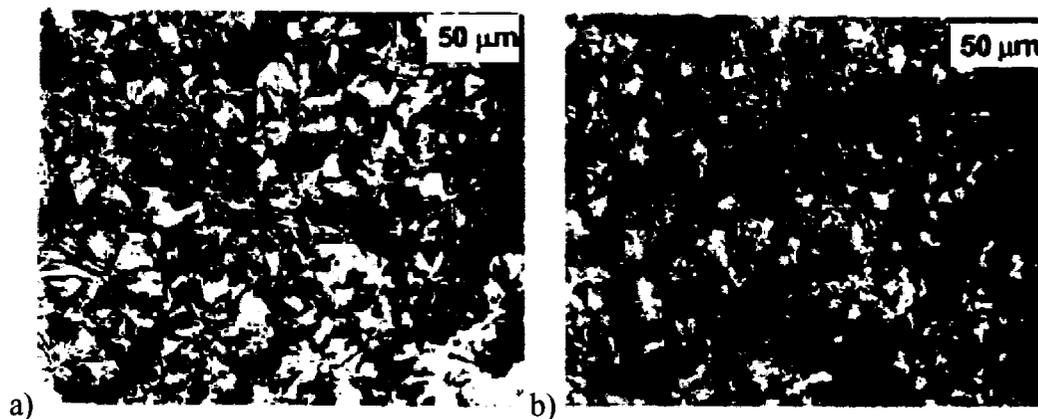


Figure 3 Morphologies du polypropylène obtenues par un taux de refroidissement de a) 5°C/min et b) de 100°C/min [8]

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.

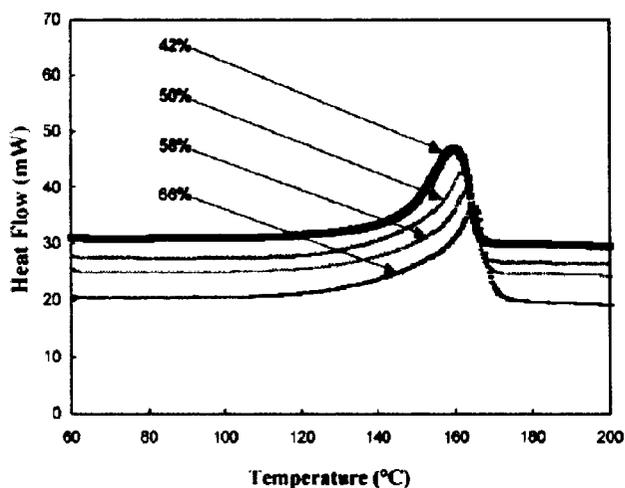


Figure 4 Variation de la température de fusion en fonction du taux de refroidissement [8]

### 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.

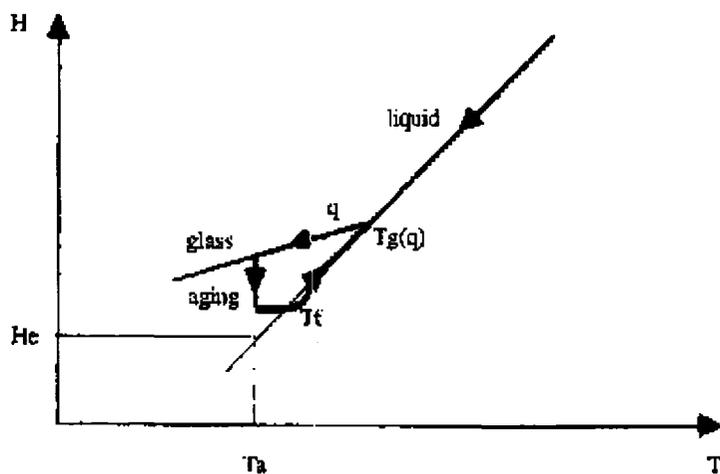


Figure 5 Diagramme montrant la variation de la valeur de l'enthalpie en fonction de la température T et du taux de refroidissement q : cas de polymères amorphes [20]

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.

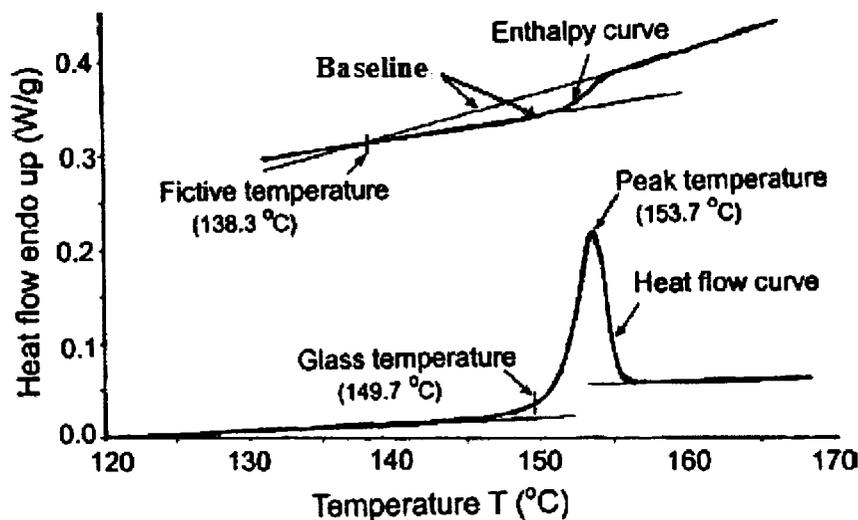


Figure 6 Détermination de la température fictive du polycarbonate [22]

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).

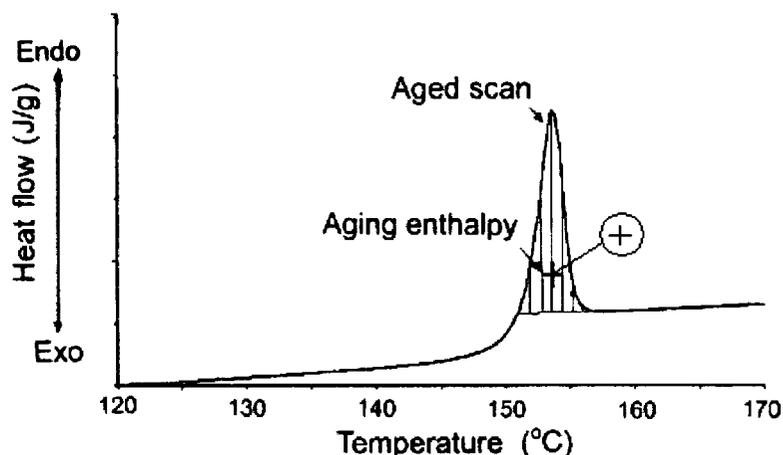


Figure 7 Première méthode pour mesurer l'excès d'enthalpie en fonction du vieillissement sur un polycarbonate ( $T_g \sim 150^\circ\text{C}$ ) [24]

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).

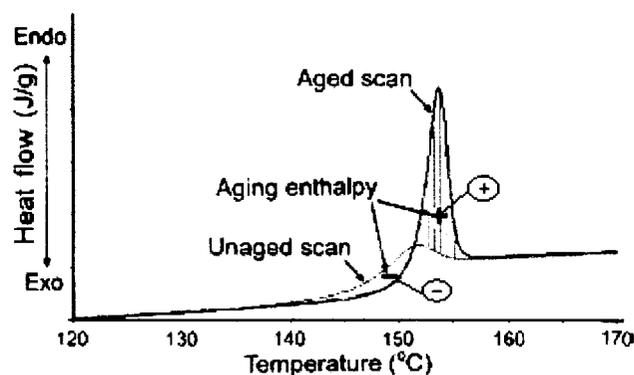


Figure 8 Seconde méthode pour mesurer l'excès d'enthalpie en fonction du vieillissement sur un polycarbonate [24]

### 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).

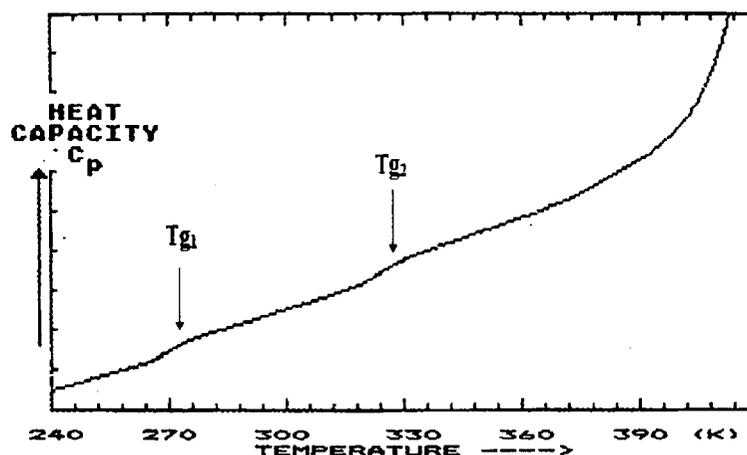


Figure 9 Flux de chaleur obtenu par DSC sur du polypropylène [27]

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.

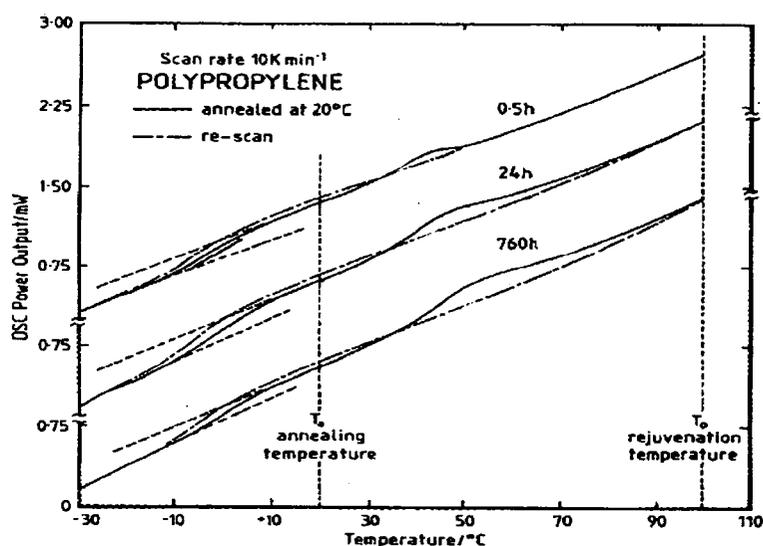


Figure 10 Flux de chaleur du polypropylène vieilli à 20°C obtenu avec un taux de refroidissement de 10°C/min

### 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 intercrystallines. Cette évolution peut par contre s'étaler sur une période assez longue, comme l'illustre la figure 11.

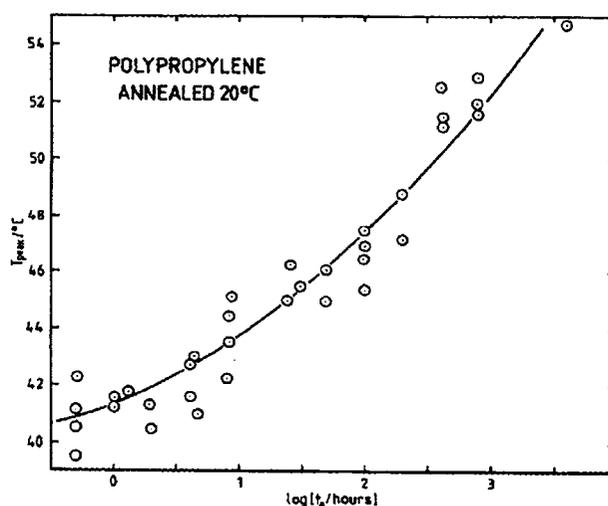


Figure 11 Variation de  $T_{g2}$  en fonction du logarithme du temps de vieillissement du polypropylène vieilli à 20°C [10]

Cette évolution de la température  $T_{g2}$  est synonyme d'une relaxation moléculaire. Ce sont les chaînes amorphes intercrystallines 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 inoxydes [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.

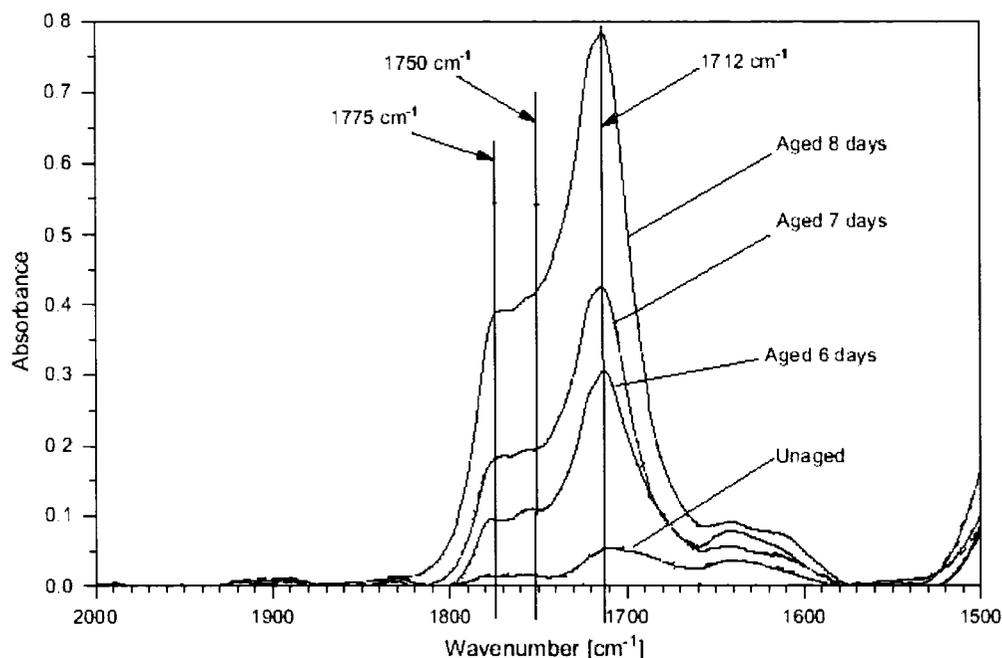


Figure 12 Spectres infra rouge du polypropylène vieilli dans l'air à 70°C [46]

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.

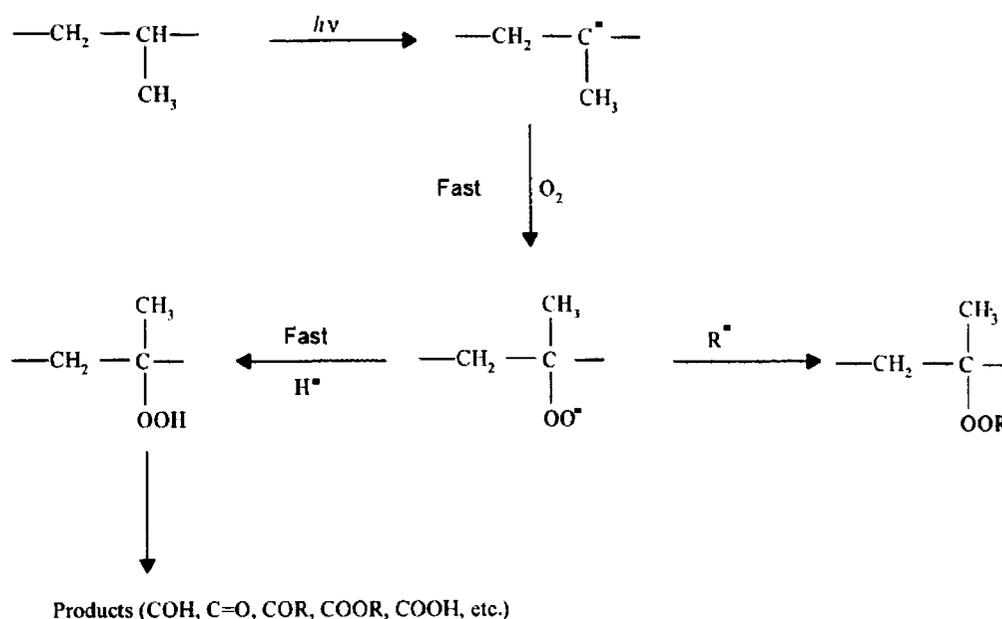


Figure 13 Processus d'oxydation du polypropylène

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

pois 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  $\sigma_y$ .

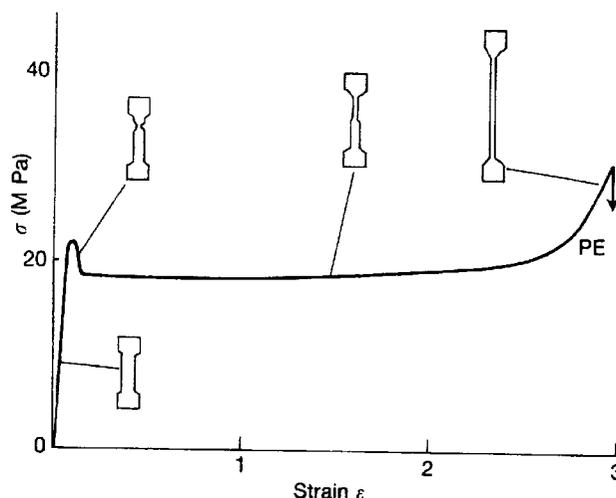


Figure 14 Courbe de traction typique d'un thermoplastique

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.