

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 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ et sera maintenue constante.

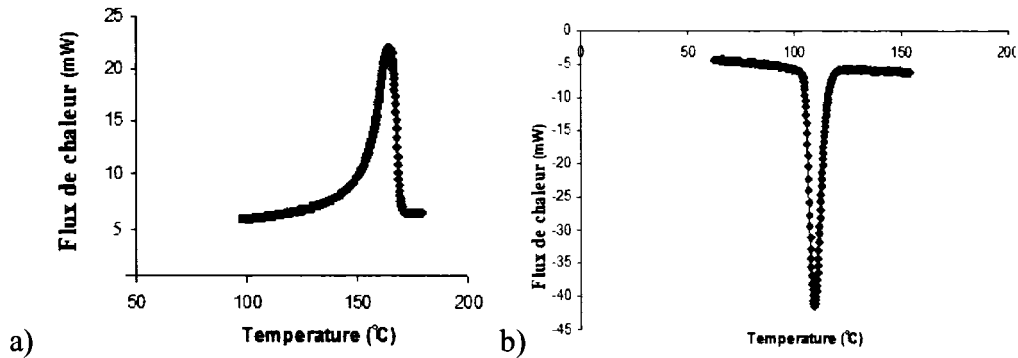


Figure 21 Signal DSC obtenu sur du polypropylène obtenu avec un taux de refroidissement de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$: a) pic de fusion et b) pic de cristallisation

La température de fusion mesurée sur le polypropylène est de 163°C ($\pm 0.05^{\circ}\text{C}$) et la température de cristallisation de 120°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 reliée 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.

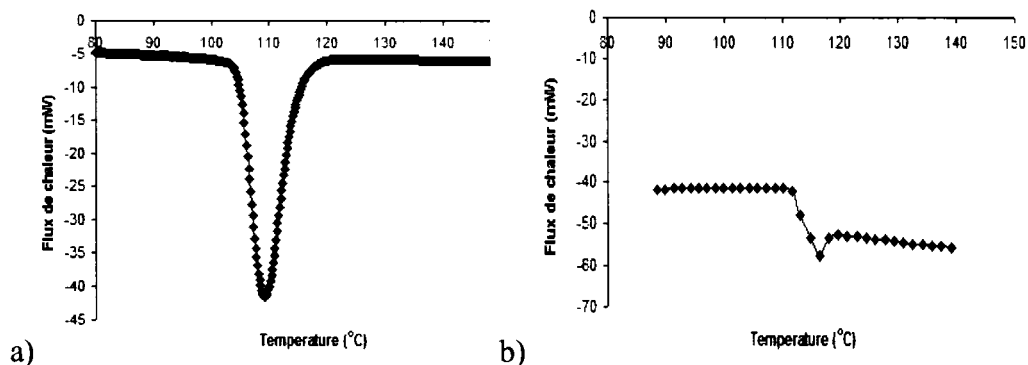


Figure 22 Pic de cristallisation a) d'un échantillon de polypropylène refroidi à 5°C/min et b) d'un échantillon refroidi à 100°C/min

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].

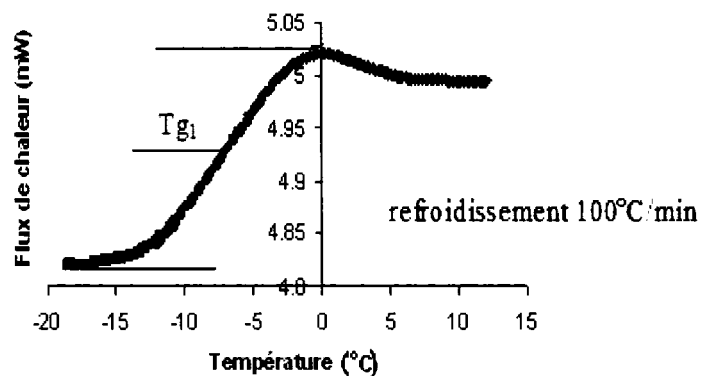


Figure 23 Pic endothermique dû à la transition vitreuse de l'échantillon de polypropylène refroidi à 100°C/min

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.

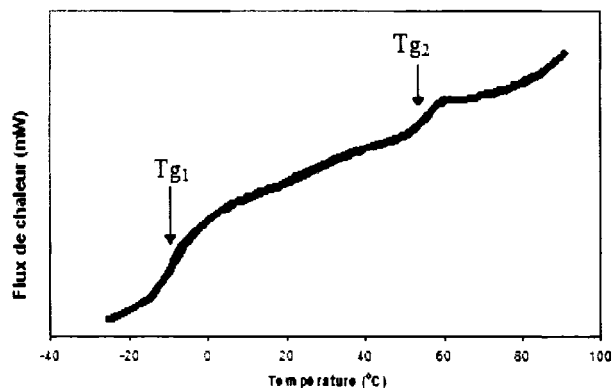


Figure 24 Variation du flux de chaleur en fonction de la température : présence de deux températures de transition vitreuse

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 δ_{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)	δ_{H2} (j/g)
5°C/min	54 ± 0.5	0.03 ± 0.001
100°C/min	50 ± 0.5	0.05 ± 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°C sur la microstructure du polypropylène

La température de -10°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°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°C dans l'azote pour un échantillon de polypropylène refroidi à $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

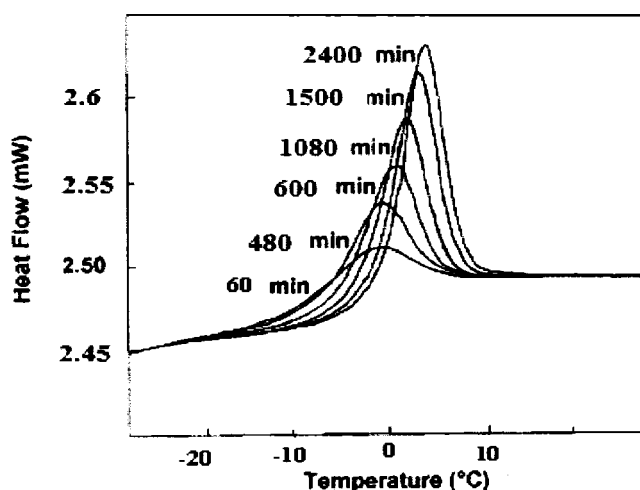


Figure 25 Évolution du pic endothermique dû à la première transition vitreuse du polypropylène refroidi à $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en fonction de la durée du traitement thermique à -10°C

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 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 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.

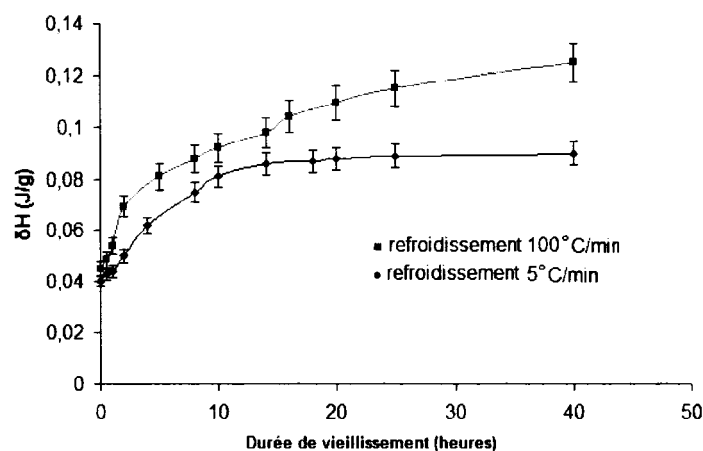


Figure 26 Évolution de l'enthalpie de relaxation des chaînes amorphes en fonction de la durée de vieillissement et du taux de refroidissement

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.

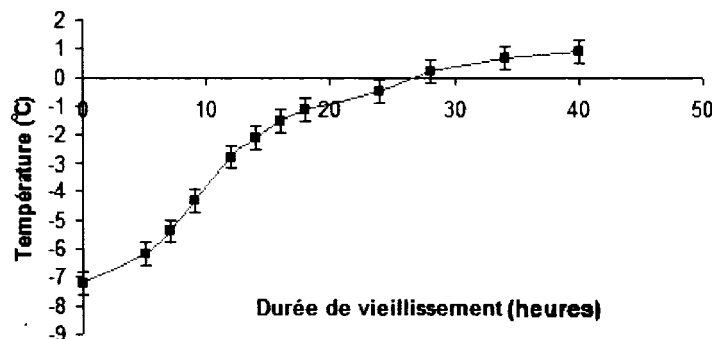


Figure 27 Évolution de la température de transition vitreuse en fonction de la durée de vieillissement pour un polypropylène obtenu avec un taux de refroidissement de 100°C/min

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.

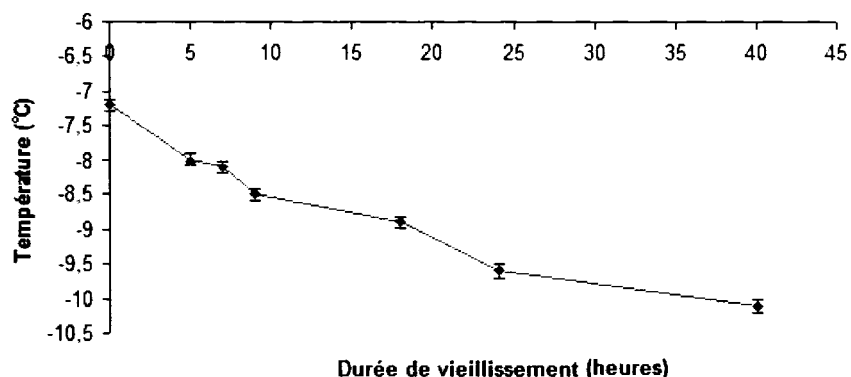


Figure 28 Évolution de la température fictive en fonction de la durée du traitement thermique à -10°C pour l'échantillon refroidi à $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$

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°C

La relaxation structurale dépend de la mobilité des chaînes moléculaires. En effet, lorsque la température de traitement thermique est de -20°C , les chaînes amorphes du polypropylène se trouvent dans un état plus vitreux qu'à -10°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°C qu'à -10°C (voir figure 5), la plus forte mobilité des chaînes amorphes à -10°C entraîne un phénomène de relaxation plus accentué, comme le montre la figure 29.

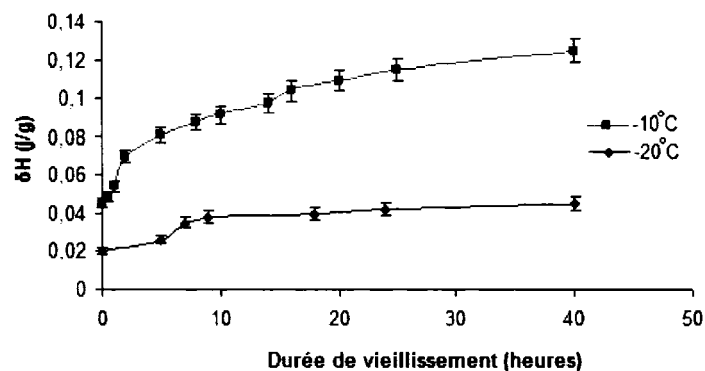


Figure 29 Évolution de l'enthalpie de relaxation de l'échantillon refroidi à 100°C/min en fonction de la durée du vieillissement

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).

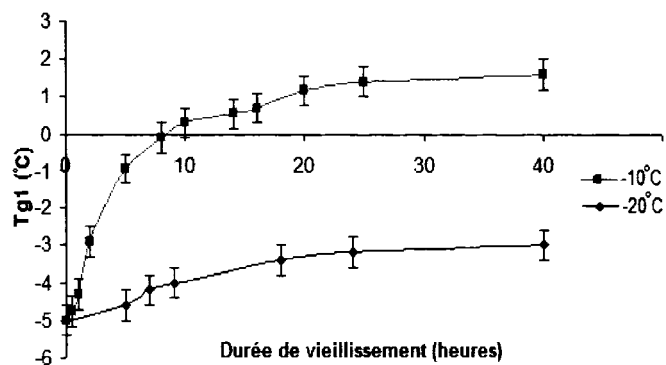


Figure 30 Évolution de la température de transition vitreuse de l'échantillon refroidi à 100°C/min en fonction de la durée du vieillissement

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°C n'a aucune influence sur les chaînes amorphes piégées entre les cristaux. En effet, à -10°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°C .

Le traitement thermique du polypropylène à -10°C entraîne donc une augmentation de la température de transition vitreuse T_{g1} . Le vieillissement à -10°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°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°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°C .

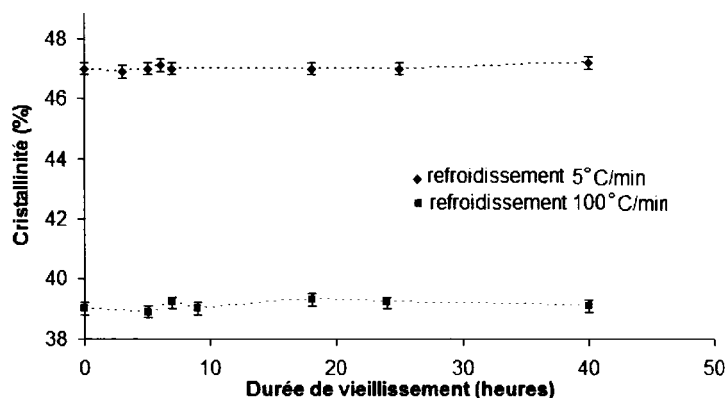


Figure 31 Évolution de la cristallinité en fonction de la durée du traitement à -10°C et du taux de refroidissement

3.2.1.4 Conclusion

Le traitement thermique à -10°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°C sur le polypropylène entraîne un vieillissement accéléré. Cependant, à -10°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°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.

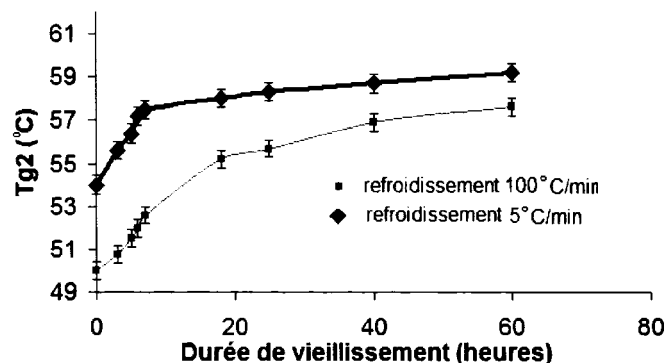


Figure 32 Évolution de la seconde transition vitreuse en fonction de la durée du vieillissement à 40°C et du taux de refroidissement

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.

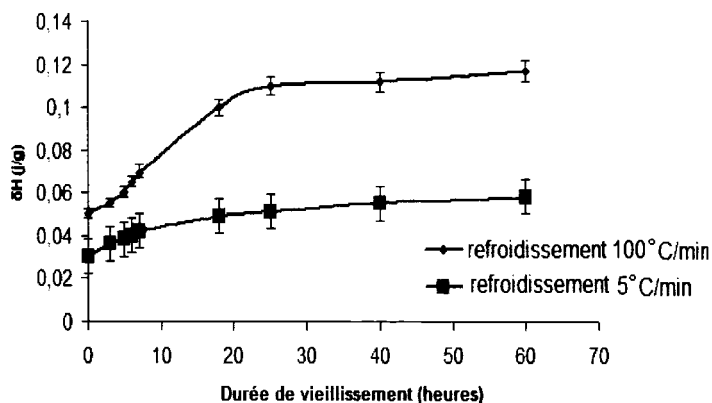


Figure 33 Évolution δH_2 en fonction de la durée du traitement thermique à 40°C et du taux de refroidissement

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.

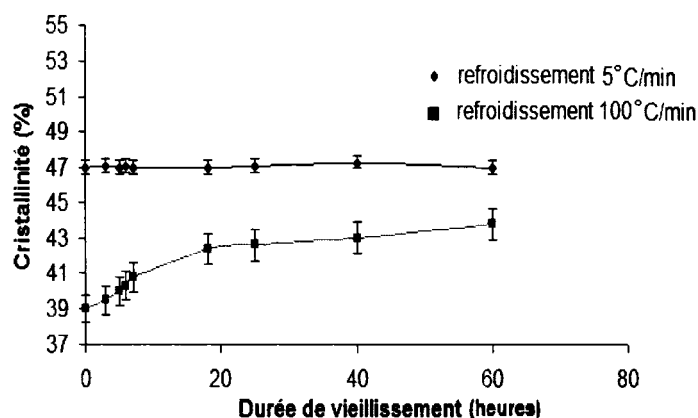


Figure 34 Évolution de la cristallinité en fonction de la durée de traitement thermique à 40°C et du taux de refroidissement

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 ΔT 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 ΔT 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 (%)	ΔT (°C)
Neuf	162 ± 0.05	39 ± 0.5	12 ± 0.1
3	162.14 ± 0.05	39.5 ± 0.5	10.9 ± 0.1
6	162.55 ± 0.05	40.3 ± 0.5	10 ± 0.1
18	162.82 ± 0.05	42.4 ± 0.5	8.22 ± 0.1
25	163 ± 0.05	42.6 ± 0.5	8 ± 0.1
40	163.1 ± 0.05	43 ± 0.5	7.91 ± 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 intercrystalline 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.

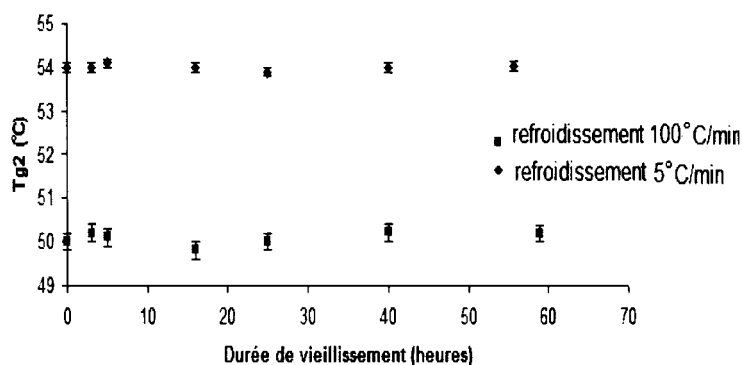


Figure 35 Évolution de la seconde transition vitreuse en fonction de la durée du traitement à 80°C et du taux de refroidissement

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 intercrystallines se fait progressivement.

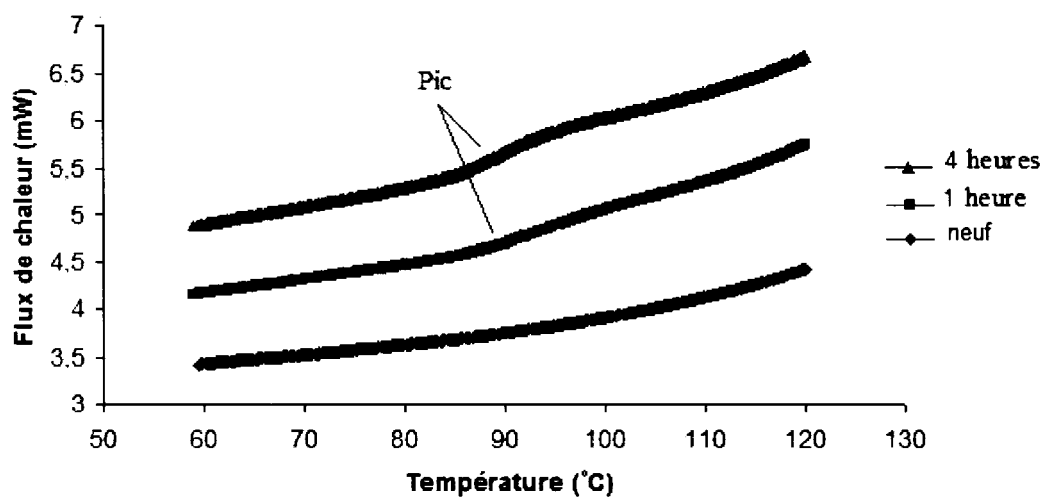


Figure 36 Signaux DSC de l'échantillon neuf, vieilli une heure et vieilli 4 heures dans l'azote à 80°C et refroidi à 100°C/min

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 attribuée 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.

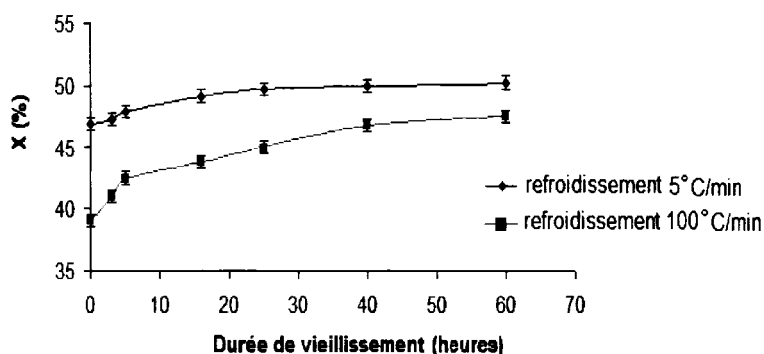


Figure 37 Évolution de la cristallinité en fonction de la durée du traitement thermique à 80°C et du taux de refroidissement

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).

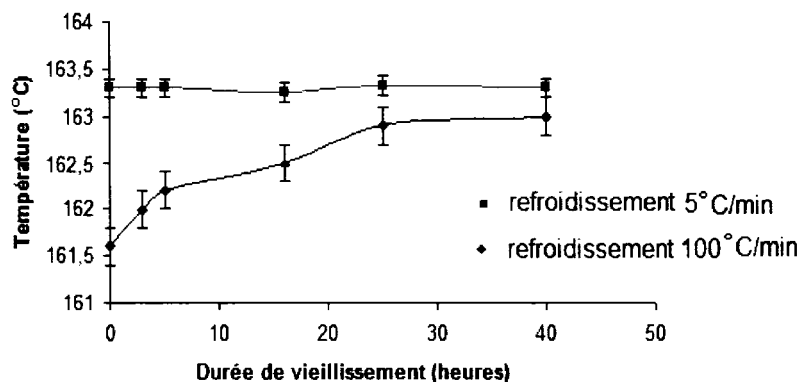


Figure 38 Évolution de la température de fusion en fonction de la durée de traitement thermique à 80°C

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.

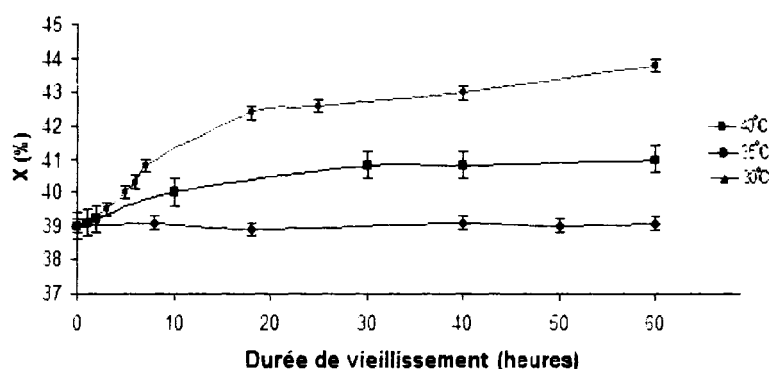


Figure 39 Évolution de la cristallinité en fonction de la durée et du mode de traitement thermique

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.

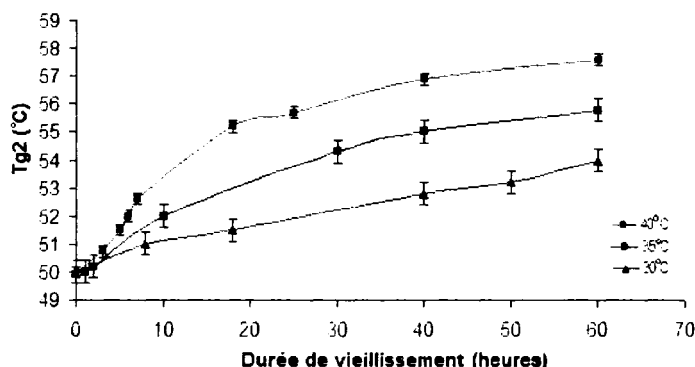


Figure 40 Évolution de la seconde température de transition vitreuse en fonction de la durée et du mode de traitement thermique

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°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°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°C , l'évolution de la seconde transition vitreuse et de la cristallinité pour ce polypropylène respectent les critères de vieillissement physique. Ainsi, à 30°C , ce polypropylène subit un vieillissement physique accéléré.

Par ailleurs, pour inciter l'étude du vieillissement physique, le traitement thermique à -10°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°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°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	Vieillessement 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	<i>Oui</i>	<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	<i>Oui</i>	<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 :

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

où $T_{g,\text{infini}}$ 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.

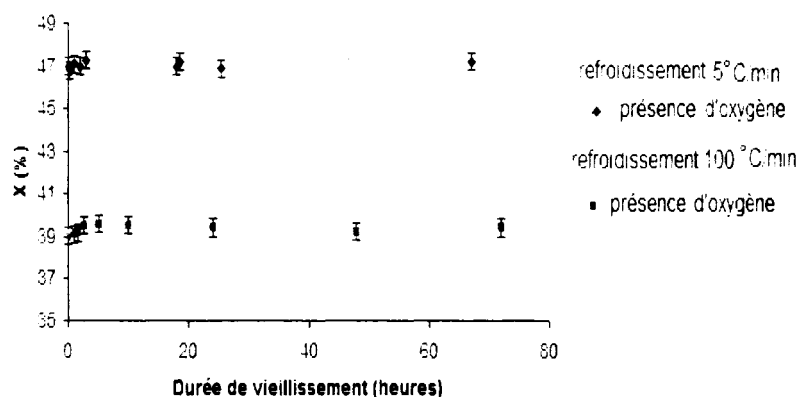


Figure 41 Évolution de la cristallinité en fonction du vieillissement en présence d'oxygène à -10°C , du taux de refroidissement et de la durée de vieillissement

3.3.2 Effet du traitement thermique à 40°C

Comme le vieillissement chimique à 40°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°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.

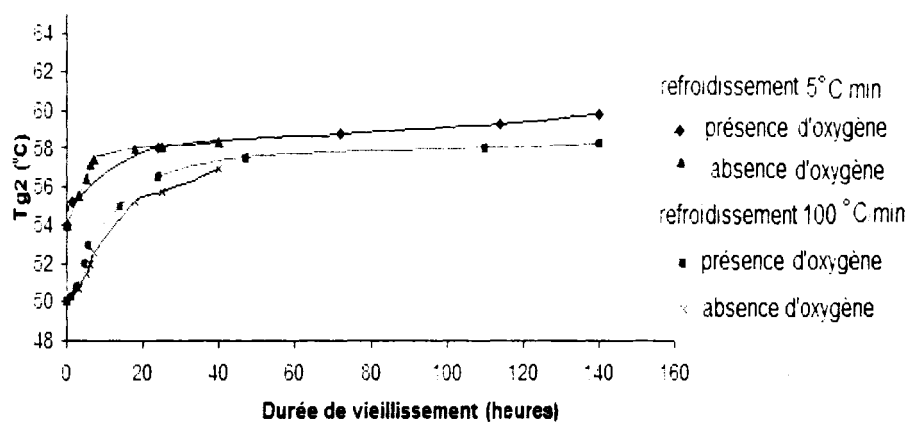


Figure 42 Évolution de T_{g2} en fonction du mode de vieillissement à 40°C (physique ou chimique), du taux de refroidissement et de la durée de vieillissement

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.

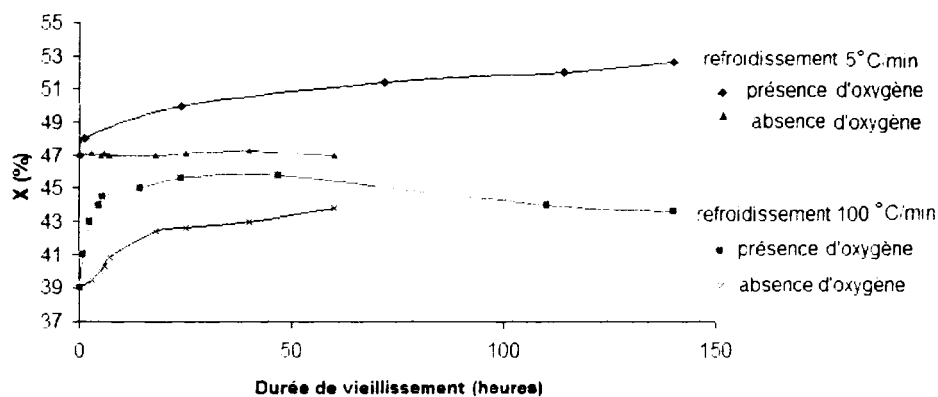


Figure 43 Évolution de la cristallinité en fonction du mode de vieillissement à 40°C (physique ou chimique), du taux de refroidissement et de la durée de vieillissement

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.

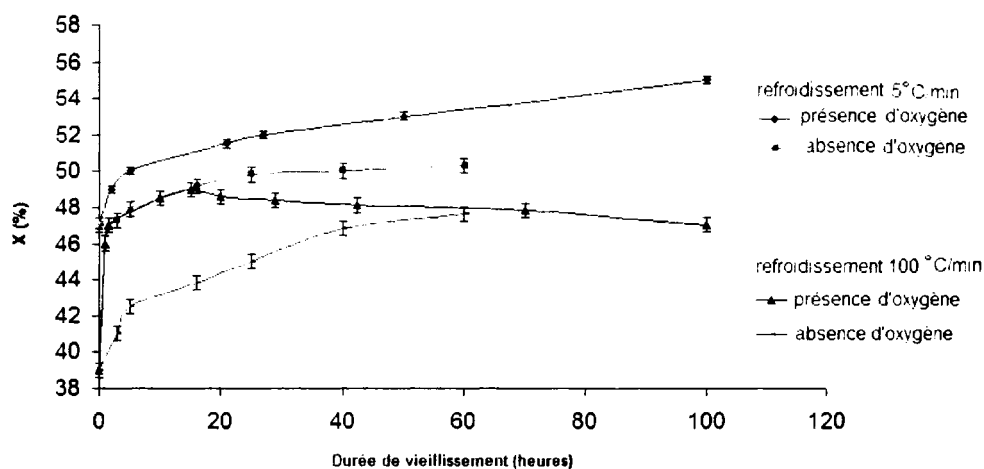


Figure 44 Évolution de la cristallinité en fonction du mode de vieillissement à 80°C (physique ou chimique), du taux de refroidissement et de la durée de vieillissement

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_g (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.