



HAL
open science

Etude de la cristallisation et de la trans-cristallisation lors de la mise en œuvre du polypropylène renforcé par fibres de verre

Samia Nouira

► **To cite this version:**

Samia Nouira. Etude de la cristallisation et de la trans-cristallisation lors de la mise en œuvre du polypropylène renforcé par fibres de verre. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. HESAM Université; Université de Sousse (Tunisie), 2022. Français. NNT : 2022HESAE054 . tel-04045362

HAL Id: tel-04045362

<https://pastel.hal.science/tel-04045362>

Submitted on 24 Mar 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ÉCOLE DOCTORALE : SCIENCES DES MÉTIERS DE L'INGÉNIEUR
[PIMM- Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux– Campus de Paris]

THÈSE

présentée par : **Samia NOUIRA**

soutenue le : **16 Décembre 2022**

pour obtenir le grade de : **Docteur d'HESAM Université**

préparée à : **École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers**

Spécialité : **Mécanique des matériaux**

**Etude de la cristallisation et de la trans-cristallisation lors de
la mise en œuvre du polypropylène renforcé par fibres de
verre**

THÈSE dirigée par :
TCHARKHTCHI Abbas & HASSINE Tarek

et co-encadrée par :
FITTOUSI Joseph

Jury

M. Sami CHATTI, Professeur, ENIM, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Monastir

Mme. Marie France LACRAMPE, Professeure, IMT, Institut Mines-Télécom Lille Douai

Mme. Hanen Jrad, Maitre de conférences, ESSTHS SOUSSE

M. Fehmi GAMAOUN, Professeur, ENISO, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sousse

M. Mohammadali SHIRINBAYAN, docteur, PIMM, Arts et Métiers ParisTech

M. Joseph FITTOUSI, Maitre de conférences, PIMM, Arts et Métiers ParisTech

M. Tarek HASSINE, Professeur, ENISO, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sousse

M. Abbas TCHARKHTCHI, Professeur classe exceptionnelle, PIMM, Arts et Métiers ParisTech

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

Examineur

Examineur

Al'âme de ma soeur Ibtissem

Remerciement

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une thèse en cotutelle entre le laboratoire Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux PIMM à Arts et Métiers ParisTech et le Laboratoire Mécanique de Sousse LMS à l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sousse (ENISO).

Après avoir obtenu mon grade de docteur, c'est le temps d'adresser mes vifs remerciements aux personnes que j'ai pu rencontrer tout au long de cette thèse.

J'exprime ma gratitude et ma grande reconnaissance à mes directeurs de thèse, Monsieur Abbas TCHARKHTCHI, Professeur classe exceptionnelle aux Arts et Métiers ParisTech et Monsieur Tarek HASSINE, professeur à l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sousse-Tunisie, ainsi qu'à mon co-encadrant Monsieur Joseph FITOUSSI, Maître de conférences aux Arts et Métiers ParisTech-Paris, Monsieur Mohammadali SHIRINBAYAN, Ingénieur de recherche au laboratoire PIMM et Monsieur Fehmi GAMAOUN, Professeur à l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sousse-Tunisie, pour leur disponibilité, leur implication, leur excellent encadrement, leurs conseils et surtout leur soutien moral et encouragement tout au long de cette thèse.

Aux membres du jury Madame Marie France LACRAMPE, Monsieur Tarak Bouraoui, et Monsieur Mondher Zidi pour avoir fait l'honneur d'assister à ma soutenance et évaluer mon travail.

Je tiens bien évidemment à remercier mes amis et mes collègues qui ont toujours été là pour moi et qui m'ont aidé lors des périodes difficiles. Je pense à Abir, Imen, Mouna, Sabrine, Raoudha, Aroua, Sarah, Khaoula, Anna, Nader, MohammadHossein, Hamza, Housseem, Amine et Romain.

A mes très chers parents, Riadh et Houda. Cette thèse est pour vous. C'est le fruit des sacrifices et de patience malgré les moments difficiles qu'on a vécu. Mes remerciements et ma reconnaissance la plus sincère de m'avoir toujours encourager tout au long mon cursus, rien ne vaut les efforts fournis pour moi. Je suis également très reconnaissant envers mes sœurs Amira, Malek et Imen et mon frère Mohammed Amine avec qui j'ai passé d'excellents moments en famille toutes ces années.

Enfin, c'est à ma petite famille que sont dédiées ces dernières lignes. Mon Rami, Je témoigne toute ma gratitude pour m'avoir soutenu lors des moments difficiles. Que mon mari sache que son support, sa patience, sa complicité m'ont été très précieux. Ma fille, ma puce Ibtissem, que dieu te protège et je te souhaite tout le bonheur dans ta vie.

Table des matières

Introduction générale.....	16
Chapitre I Etudes Bibliographiques	21
Introduction	22
1. Généralité sur les polymères	22
2. Cristallisation	23
2.1 La phase cristalline.....	24
2.1.1 L'échelle moléculaire : structure cristalline à l'échelle de centaine d'Angström	25
2.1.2 L'échelle macromoléculaire	25
2.1.3 A l'échelle microscopique.....	28
2.1.3.1 Sous conditions statiques	28
2.1.3.2 Sous contraintes mécaniques.....	29
2.1.3.3 A la présence des fibres : Transcristallisation	30
2.1.3.4 Condition de fabrication thermique.....	32
2.2 Taux de cristallinité.....	32
2.2.1 Equation de Gibbs-Thomson.....	33
2.3 Théorie de germination - croissance	33
2.3.1 Germination.....	33
2.3.2 Croissance	35
2.3.3 Equation d'Hoffman-Lauritzen	37
2.4 Modèles de cristallisation.....	39
2.4.1 Cas isotherme : approche d'Avrami.....	39
2.4.2 Cas non-isotherme: Approche d'Ozawa	41
3. Le polypropylène.....	42
3.1 Généralité	42
3.2 Morphologie du polypropylène	43
3.2.1 Le polymorphisme.....	43
3.2.1.1 La forme α	44
3.2.1.2 La forme β	45
3.2.1.3 La forme γ	48
3.2.1.4 La forme mésomorphe δ	49
3.2.2 Les méthodes pour déterminer les différentes formes cristallines	49

3.2.3 Morphologie et microstructure de la phase amorphe	52
3.3 Propriétés thermiques	53
3.3.1 Température de fusion.....	54
3.3.2 Transition vitreuse.....	54
4. Mécanismes de déformation des polymères semi-cristallins sous sollicitation uniaxial.....	55
4.1 Généralité	55
4.2 Déformation d'un sphérolite en traction	56
4.3 Craquelures.....	58
4.4 Transformation fibrillaire : Durcissement et rupture	60
Conclusion.....	61
Chapitre II	63
Matériaux et Méthodes.....	63
Introduction	64
1. Présentation du matériau utilisé	64
2. Description des techniques d'analyses expérimentales.....	65
2.2.1 Caractérisation thermique du matériau initial (granulé)	68
2.2.2 Protocole thermique : étude de la cristallisation du PP.....	70
2.3 Contrôle de la microstructure avec la platine chauffante	71
2.2.1 Vérification en température de la platine chauffante	72
2.3.2 Observation morphologique avec un microscope optique en lumière polarisé -MOP.....	73
2.3.3 Suivi de la microstructure in-situ lors du refroidissement	75
2.3.4 Justification du choix de l'épaisseur de l'échantillon	75
3. Diffraction des rayons X aux grands angles -WAXD.....	77
4. Préparation des échantillons avec et sans fibre	78
4.1 Préparation des films de PP.....	79
4.2 Préparation des mono-composites.....	80
4.3 Recristallisation.....	81
5. Essais mécaniques	81
5.1 Essais de macro-traction.....	81
5.2 Essais de micro-traction	81
Conclusion.....	83

Chapitre III.....	84
Etude de la cristallisation du PP.....	84
Introduction.....	85
1. Caractérisation de la phase cristalline.....	85
1.1 Identification des formes cristallines.....	85
1.1.1 Identification des formes cristallines par rayon X.....	85
1.1.2 Identification des formes cristallines par analyse thermique.....	87
1.2 Taux de cristallinité.....	87
2. Analyse thermique.....	88
3. Analyse microscopique.....	91
3.1 Croissance des entités cristallines.....	92
3.1.1 Croissance des entités cristallines avec MOP.....	92
3.1.2 Estimation de la germination.....	94
3.2 Morphologie cristalline.....	95
4. Cinétique de cristallisation.....	98
4.1 Analyse d'avrami modifié : Approche de Jeziorny.....	98
4.2 Analyse d'Ozawa.....	100
5. Détermination de l'énergie d'activation.....	101
5.1 Détermination de l'énergie d'activation par l'approche de Kissinger.....	101
5.2 Détermination de l'énergie d'activation par la méthode isoconversionnelle...	102
Conclusion.....	103
Chapitre IV.....	105
Introduction.....	106
1. Morphologie cristalline du PP.....	106
1.2 Etude in_situ de l'endommagement du PP.....	112
1.2.1 Déformation de PP10.....	112
1.2.2 Déformation de PP100.....	116
1.2.3 Déformation du PP50.....	117
1.3 Analyse quantitative : nombre de craquelure en fonction de la déformation...	118
2. Transcristallisation en présence d'une monofibre dans la matrice du PP.....	121
2.1 Formation d'une transcristalline autour de la fibre.....	121
2.2 Effet de la vitesse de refroidissement sur la morphologie transcristalline.....	124
2.3 Endommagement d'un mono-composite.....	125

2.3.1 Analyse qualitative de l'endommagement du PP / fibre de verre longue à différentes vitesses de refroidissement.....	125
4.3.2 Essai de fragmentation in-situ : analyse qualitative et quantitative de l'endommagement.....	127
Conclusion.....	133
Conclusion générale et Perspectives	135
Bibliographie.....	139

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I. 1 : Valeurs du l'exposant d'Avrami n en fonction de la géométrie de croissance et du type de germination.....	41
Tableau I. 2 : Caractéristiques des différentes relaxations mécaniques d'un polymère semi-cristallin.....	52

Chapitre II

Tableau II. 1 : Propriétés des fibres de verre utilisées.....	65
Tableau II. 2: Identification des pics d'absorption.....	67
Tableau II. 3: Les valeurs isotactique et atactique de polypropylène.....	68
Tableau II. 4: Propriétés thermiques de iPP granulé	69

Chapitre III

Tableau III. 1 : T_C température de cristallisation, T_{onset} et T_∞ température de déclenchement et de fin de cristallisation pour différentes vitesses de refroidissement.....	90
Tableau III. 2: Les paramètres cinétiques de PP durant une cristallisation non-isotherme ...	99
Tableau III. 3 : Les parametres de l'approche OZAWA pour une cristallisation non-isotherme	100

Chapitre IV

Tableau IV. 1: Caractéristiques physiques et microstructurales des films de PP.....	106
Tableau IV. 2: les différentes morphologies observées à l'interface fibre/matrice en fonction de la vitesse de refroidissement.....	125
Tableau IV. 3: Etat de microstructure avant et après traction pour une vitesse de refroidissement égale à 30 et 10 °C.min ⁻¹	126
Tableau IV. 4: Les propriétés mécaniques et les résultats des essais de fragmentations des différentes microstructures	131

Liste des figures

Chapitre I

Figure I. 1: Représentation de l'organisation cristalline.....	24
Figure I. 2: Les différentes échelles d'observation d'un polymère semi-cristallin.....	24
Figure I. 3: Maille cristalline de polyéthylène (20).....	25
Figure I. 4: Modèles de conformation des chaînes dans les polymères semi-cristallins ; a) Lamelles à chaînes repliées, b) lamelles à chaînes étendues, c) micelles à franges(21)..	26
Figure I. 5: Modèles de repliement de chaîne : aléatoire (a), régulier (b) (25).....	27
Figure I. 6: Représentation de l'empilement des lamelles cristallines pour un polymère semi-cristallin (28)	28
Figure I. 7: Composition d'un sphérolite (22)	29
Figure I. 8: Observation sous microscope optique avec lumière polarisée de la structure shish-kebab d'un iPP chauffé à 200°C pour 5 min puis refroidit jusqu'à 140°C et tiré pendant 5 s. Le iPP a subi par la suite une cristallisation isotherme pendant 958s(33).....	30
Figure I. 9: Modélisation de la transcristallisation(37)	32
Figure I. 10: Représentation de la variation d'énergie libre pour un polymère en surfusion(43)	34
Figure I. 11: Types de germination : (a) germination primaire (b) germination secondaire (c) Germination tertiaire	35
Figure I. 12: Régime de croissance I	36
Figure I. 13: Régime de croissance II	36
Figure I. 14: Régime de croissance III.....	36
Figure I. 15: Vitesse de croissance d'un sphérolite	38
Figure I. 16: Représentation des changements de régime de croissance (25).....	38
Figure I. 17: structure chimique du polypropylène.....	42
Figure I. 18: stéréoisomères du polypropylène.....	43
Figure I. 19: Structure hélicoïdale d'un polypropylène isotactique (les groupes méthyle sont les sphères noires) (55)	44
Figure I. 20: Conformation du PP isotactique : hélice.....	45
Figure I. 21: Représentation schématique des formes cristallines α et β de polypropylène isotactique (iPP) montrant respectivement une structure sphérique et en bandes, comme on le verrait en microscopie à lumière polarisée. Les lignes pointillées dessinent la chaîne	

PP simulée pour mettre en évidence leurs différentes dispositions dans les deux cristaux.	46
Figure I. 22: Représentation de la croissance sphérolitique : a. Cas de la phase α qui représente une croissance multidirectionnelle à partir d'un point central ; b. cas d'une sphérolite β où la croissance est unidirectionnelle en gerbe depuis un monocristal(77).	47
Figure I. 23: Transformation d'une phase α en une phase β durant une cristallisation isotherme à 133.5°C. (a) montre l'initiation de cette transformation et (b) montre sa croissance(72)	48
Figure I. 24: Structure d'une sphérolite sous microscope optique en mode de transmission avec la lumière polarisée en utilisant une lame quarte d'onde jaune(82).....	49
Figure I. 25: La différence entre la phase α (sombres) et β (clairs) pour un échantillon de polypropylène poli et attaqué chimiquement pour éliminer la phase amorphe(84).	50
Figure I. 26: (a) Diffractogrammes de la phase α (en haut) et de la phase β (en bas) ; (b) Diffractogramme d'un PP associé à la phase mésomorphe	51
Figure I. 27: Thermogramme du IPP suite à un traitement thermique spécifique	51
Figure I. 28 : Différentes relaxations mécaniques du iPP à 1 Hz. Facteur de perte ($\tan \delta$) en fonction de la température T(°C)	53
Figure I. 29: Représentation de la courbe de traction d'un polymère semi-cristallin	55
Figure I. 30: Image scannée de PP en traction au seuil d'écoulement(88)	56
Figure I. 31: Les zones d'un sphérolite	56
Figure I. 32: Mécanismes de déformation de la phase amorphe dans les polymères Semi-cristallins : a) État non déformé, b) Glissement inter lamellaire et c) Séparation inter lamellaire (90)	57
Figure I. 33: Déformation de PB avec 20 μm de diamètre pour des déformations 0%, 60%, 150% et 190% (92,93).....	58
Figure I. 34: (a) Fibrilles issues de la fragmentation (b) Fragmentation et micro-craquelures d'une zone diagonale du PB(93)	59

Chapitre II

Figure II. 1 : Spectre infrarouge obtenu par FTIR : Absorbance (A) en fonction du nombre d'onde (cm^{-1})	66
Figure II. 2: Les valeurs isotactique et atactique de polypropylène	69
Figure II. 3: Méthode de traitement des données non-isothermes.....	70

Figure II. 4: Détermination du taux de transformation relatif de PP pour une cristallisation non-isotherme	71
Figure II. 5: Les équipements de la platine chauffante.....	72
Figure II. 6: Dispositif de control de la température dans un film de PP	72
Figure II. 7: Dispositif de control de la température dans un film de PP	73
Figure II. 8: Descriptif de protocole du lumière polarisée(15)	74
Figure II. 9: Les différents compartiments de sphérolite.....	74
Figure II. 10: Traitement d'image avec le logiciel <i>Image J</i>	75
Figure II. 11 : Evolution de diamètre des différents sphérolites dans le même film d'une épaisseur 150 μm	76
Figure II. 13: Représentation de moulage sous presse	79
Figure II. 15: Machine de micro-traction in-situ d'un microscope optique	82
Figure II. 16: Forme des éprouvettes fabriquées (111).....	83
Pour cette étape nous avons utilisé des échantillons de type Haltère (figure II. 16) afin de limiter l'effet de bord au cours d'un essai de traction. Nous avons également utilisé la norme ISO 527-2 avec une petite adaptation pour l'épaisseur et la longueur totale de l'échantillon. Les dimensions des spécimens sont indiquées dans le tableau suivant.	83

Chapitre III

Figure III. 1 : Diffractogramme de PP pour différentes vitesses de refroidissement	86
Figure III. 2: Profils de fusion endotherme de PP pour différentes vitesses de refroidissement	87
Figure III. 3: Thermogrammes de cristallisation non-isotherme pour différentes vitesses de refroidissement	89
Figure III. 4: Taux de transformation relatif	91
Figure III. 5: Evolution du diamètre d'un sphérolite au cours du temps pour une vitesse de refroidissement égale à $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$	92
Figure III. 6 : Le diagramme DTt d'un sphérolite pour une vitesse de refroidissement $1^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$	93
Figure III. 7: Mesure de la vitesse de croissance par MOP	94
Figure III. 8 : Estimation du taux de nucléation par MOP (chercher des lois de la germination) ajouter une explication	95
Figure III. 9: Les étapes de cristallisation pour une vitesse $1^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$	96

Figure III. 10: Les étapes de cristallisation pour une vitesse 3 °C.min ⁻¹	96
Figure III. 11: Des clichés de cristallisation pour différentes vitesses de refroidissement	98
Figure III. 12: Application de l'approche de Jeziorny	99
Figure III. 13: Les courbes obtenu avec l'approche d'Ozawa pour une cristallisation non- isotherme de l'iPP	101
Figure III. 14: Courbes de ln(dX/dt) versus 1/T pour des vitesses de refroidissement constantes et pour différentes degrés de cristallinité (Jaune, gris, orange, bleu et vert correspondent respectivement à 0,8; 0,7; 0,6; 0,5 et 0,4 respectivement)	103

Chapitre IV

Figure IV. 1: Image de MOP à lumière polarisée d'un film de PP100.....	107
Figure IV. 2: Image de MOP à lumière polarisé d'un film PP50	108
Figure IV. 3: Image MOP à lumière polarisée d'un film de PP10	109
Figure IV. 4: Courbes de traction de différentes microstructures.....	110
Figure IV. 5: Effet du diamètre de sphérolites sur la rigidité de l'iPP	111
Figure IV. 6: Effet du diamètre de sphérolites sur la déformation de l'iPP	111
Figure IV. 7: Les différentes étapes de l'endommagement du sphérolite à l'échelle de 25 µm	114
Figure IV. 8: Déformation du PP10 in-situ.....	115
Figure IV. 9: Endommagement in-situ du PP100.....	117
Figure IV. 10: Endommagement in-situ du PP50 (objectif X10)	118
Figure IV. 11: Estimation du nombre de craquelures pour le PP50:	119
Figure IV. 12: Calcul du nombre des craquelure pour le PP100	119
Figure IV. 13: Les étapes de formation la partie transcristalline	121
Figure IV. 14: Evolution de l'épaisseur de la partie transcristalline en fonction de la vitesse de refroidissement	122
Figure IV. 15: Variation de l'épaisseur finale de la phase transcristalline.....	123
Figure IV. 16: Les différentes microstructures en fonction de la vitesse de refroidissement avec une échelle de 50 µm.....	124
Figure IV. 17: Schéma explicatif de l'essai de fragmentation du mono-composite (135)....	127
Figure IV. 18: Exemple d'un essai de fragmentation in-situ.....	128
Figure IV. 19: Propagation du fissure pour une microstructure ayant un refroidissement égale à 1 °C.min ⁻¹	129

Figure IV. 20: Endommagement d'un mono-composite à une vitesse égale à $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ à l'échelle de $100\ \mu\text{m}$	130
Figure IV. 21: Essai de fragmentation pour un film refroidit à $30^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	130
Figure IV. 22: Evolution du nombre de fragments en fonction de la vitesse de refroidissement	132
Figure IV. 23: Evolution de la résistance interfaciale au cisaillement en fonction de la vitesse de refroidissement	132

Introduction générale

L'industrie automobile a fixé aujourd'hui son défi, celui de réduire les dégâts en CO₂ de ses véhicules. Pour atteindre cet objectif, l'industriel peut jouer sur plusieurs pistes notamment l'allègement des structures. De ce fait, le remplacement de pièces métalliques par des pièces en composites, à matrice polymère, plus légères semble être une voie intéressante pour les ingénieurs. Ce choix permet de réduire la masse des composants tout en gardant des propriétés mécaniques optimales.

Depuis les années 70 et jusqu'à aujourd'hui, les matériaux composites connaissent une montée exponentielle, dans plusieurs secteurs. Ces nouveaux matériaux, initialement utilisés pour la décoration, prennent leur place pour des pièces structurelles dans le domaine automobile, aéronautique et civile telles que les hayons et les poutres à absorption de choc.

Les matériaux composites se caractérisent par une réponse favorable aux réglementaires de sécurité des véhicules et des bâtiments grâce à leur capacité d'absorption d'énergie qui est supérieure à celles des métaux. Parmi les composites les plus utilisés dans l'industrie, ceux à matrices semi-cristallines thermoplastiques par rapport aux thermodurcissables. Cet intérêt est lié à leur facilité de mise en œuvre et la possibilité de leur recyclage. Afin d'utiliser ces matériaux pour la fabrication de ces pièces structurelles, il convient de s'intéresser aux performances mécaniques et à la réponse que subissent ces composants mécaniques. Ces derniers peuvent être soumis à des sollicitations monotones et/ou répétées. De ce fait, il faut optimiser les propriétés mécaniques pour gagner en terme de vie et de capacité de ces composites.

Afin de mieux optimiser les propriétés mécaniques d'un composite, il faut maîtriser sa microstructure qui comprend la partie matrice, où le polymère se manifeste seul, et la partie fibre-matrice. La microstructure du composite, résultant d'un phénomène de cristallisation au niveau de la matrice et d'un phénomène de trans-cristallisation à l'interface du renfort, est affectée par les procédés de transformation utilisés. Ces phénomènes peuvent dépendre de plusieurs paramètres : la structure moléculaire du polymère, les conditions de fabrications (influence de la vitesse de refroidissement, pression, écoulement de matière, effet des additifs).

A ce jour, les ingénieurs de pièces structurelles peuvent être confrontés à une carence d'informations expérimentales qui explique la réponse de la microstructure des composites à des sollicitations mécaniques et le rôle des fibres au cours de la sollicitation. Dans certains cas, cela peut conduire à, une perte de temps et des avantages liés à l'utilisation de matériaux

composites. Par exemple, on peut citer l'effet de la microstructure, résultant de changement des paramètres de fabrication, qui est encore mal appréhendée de point de vue expérimental, puisque jusqu'à maintenant il n'existe pas des observations in-situ basées sur la maîtrise de la microstructure et prenant en compte l'effet des morphologies lors de la déformation et l'endommagement du matériau. Plusieurs verrous scientifiques restent donc posés : Quel est l'impact de la variabilité de la microstructure sur les réponses mécaniques en sollicitation monotone ? Quel est l'effet de la morphologie de la matrice sur les propriétés mécaniques et l'endommagement du matériau ? Quel est l'effet de la transcristallinité qui affecte l'adhésion fibre/matrice sur le comportement du composite ? L'identification des mécanismes d'endommagement et de déformation en fonction de la microstructure locale sont des problématiques encore ouvertes à l'heure actuelle.

Cette étude est dans le cadre d'une collaboration Franco-Tunisienne entre l'ENSAM (Paris) et l'ENISo (Sousse). Ce travail s'inscrit dans la problématique suivante : étudier l'effet de la cristallisation et la transcristallisation sur le comportement mécanique et l'endommagement de la microstructure du composite. Différentes étapes sont nécessaires pour accéder à cet objectif:: maîtriser la microstructure du matériau en contrôlant le procédé de fabrication notamment la vitesse de refroidissement, étudier l'endommagement de la microstructure in-situ pour prédire le comportement mécanique du matériau.

De ce fait, notre étude sera portée en premier lieu aux effets de la vitesse de refroidissement sur la microstructure et les morphologies des entités cristallines. D'étudier ensuite la cristallisation d'un thermoplastique non-chargé et d'évaluer l'effet de ce phénomène sur l'endommagement du polymère. L'objectif majeur de notre étude sera d'évaluer l'effet de la partie transcristalline à l'interface fibre /matrice sur le comportement mécanique du composite et de son endommagement. Le second objectif, de cette thèse, est d'observer réellement l'état de la microstructure à chaque instant lors d'un essai de traction in-situ.

Le manuscrit est divisé en quatre chapitres comme suit :

Une analyse des travaux bibliographiques fait l'objet du premier chapitre intitulé « Etude bibliographique ». En premier lieu, nous passerons en revue les propriétés des polymères, en particulier le polypropylène. En deuxième lieu, nous présenterons le phénomène de cristallisation des polymères, en détaillant les différentes morphologies des entités cristallines utilisées, les aspects thermodynamiques et cinétiques pour expliquer les différentes étapes du phénomène de cristallisation et la formation de la microstructure du matériau, de la germination jusqu'à la fin de croissance des cristallites. Aussi une étude approfondie de la

transcristallisation, en mettant en place les méthodes d'analyses existantes dans la littérature, a été menée. En troisième lieu, nous présenterons certains modèles décrivant la cinétique de cristallisation pour des conditions de refroidissement isotherme et non-isotherme. Nous détaillerons également l'effet de la vitesse de refroidissement sur la microstructure et les différents mécanismes de déformation de la microstructure d'un polymère thermoplastique.

Le deuxième chapitre est consacré à la description des matériaux utilisés et leurs méthodes de mise en œuvre. Cette partie synthétisera les techniques et les protocoles expérimentaux employés durant cette étude pour l'élaboration du matériau étudié. Une caractérisation expérimentale du polymère utilisé sera également présentée. Les principaux résultats expérimentaux seront par la suite détaillés dans les chapitres suivants.

Dans le troisième chapitre, une étude comparative de la cristallisation du polymère étudié dans des conditions non-isotherme sera évalué. Par la suite, une détermination des cinétiques globales et leurs confrontation avec le modèle de Jeziorny dans un premier temps puis avec le modèle d'Ozawa sera élaboré. Ainsi les vitesses de croissances et l'énergie d'activation pour les différentes conditions de fabrication et leurs interprétation seront déterminés à partir certains modèles existants. En dernier, l'effet du changement de la vitesse de refroidissement sur les morphologies obtenues post-mortem a été présenté.

Le quatrième chapitre est dédié à évaluer la réponse du matériau (polymère vierge en premier lieu et composite chargé en deuxième lieu) pour différentes microstructures via des essais statiques in-situ sous microscope optique. Ensuite, l'effet de l'épaisseur de la partie transcristalline à l'interface fibre/ matrice sera déterminée en utilisant les observations microscopiques. Les résultats obtenus seront exploités pour évaluer l'effet de cette partie sur les propriétés mécaniques et notamment sur la résistance de l'adhésion à l'interface du renfort en variant les conditions de refroidissement.

Nous terminerons ce travail par une synthèse générale. Des perspectives seront également proposées.

Les résultats de cette thèse ont fait l'objet d'une publication dans une revue internationale et d'une communication dans un congrès international avec comité de lecture :

- Samia Noura, Tarek Hassine, Joseph Fitoussi, Mohammadali Shirinbayan, Fehmi Gamaoun, Abbas Tcharkhtchi. *Non-isothermal crystallization kinetics and its effect on the mechanical properties of homopolymer isotactic polypropylene*. Journal of Polymer Research (2022) 29:26

- Samia Noura, Tarek Hassine, Joseph Fitoussi, Mohammadali Shirinbayan, Fehmi Gamaoun, Abbas Tcharkhtchi. *Effect of microstructure on the mechanical properties of polypropylene*. The Ninth International Congress Design and Modelling of Mechanical Systems CMSM2021.

Chapitre I

Etudes Bibliographiques

Introduction

Dans cette étude bibliographique, une synthèse sur la cristallisation des polymères : structures et morphologies, aspects thermodynamiques et cinétiques (germination, croissance, cinétique globale), sera présentée. Ensuite une grande partie de cette étude sera consacrée pour décrire le polypropylène : sa structure moléculaire, ses phases cristallines et ses morphologies. L'influence d'un refroidissement sur les différents aspects de la cristallisation sera aussi illustrée. Ensuite, nous mettrons l'accent sur les différents modèles décrivant la cinétique de cristallisation dans la littérature. Finalement, les différents mécanismes de déformation de la microstructure d'un polymère thermoplastique seront abordés.

1. Généralité sur les polymères

En 1953, le chimiste Herman Staudinger (nommé pour le prix de Nobel) a démontré l'existence des macromolécules et les a identifiées comme des polymères (1). Et depuis, les polymères sont de plus en plus étudiés et développés.

Les polymères sont composés de macromolécules. Il s'agit des longues chaînes de molécules formées par la répétition de nombreuses unités réactives, nommée monomères, reliées bout à bout (sans ou avec ramifications) (2).

En fonction de leur réponse à la température, les polymères peuvent être classés en trois principales catégories : les élastomères, les thermodurcissables et les thermoplastiques.

Les élastomères, appelés aussi caoutchouc, sont obtenus à partir de polymères linéaires faiblement réticulés (3). Il s'agit d'une matière amorphe, désordonnée, qui présente des pelotes ayant une température de transition vitreuse faible. Ces matériaux se caractérisent par une forte capacité de collisions élastique, qui leur permet de reprendre leur forme initiale dès l'arrêt de la sollicitation de déformation (4).

Les thermodurcissables, formés de monomères ou groupe de monomères, présentent un réseau macromoléculaire tridimensionnel (5). Ce réseau montre la forte réticulation du matériau et les différentes liaisons chimiques introduites par la présence d'une chaleur ou d'un catalyseur. La formation des liaisons de réticulation rend le durcissement de polymère irréversible, donc un produit non transformable et non recyclable (6). Ce type du matériau est très rigide à la température d'utilisation et ne présente pas un point de fusion. Des exemples typiques de polymères thermodurcissables sont les résines phénoliques, les polyptères insaturés et les résines époxy.

Les thermoplastiques, les polymères les plus utilisés et les plus produits à l'échelle mondiale, sont constitués de chaînes linéaires flexibles (7). Ce type de matière est caractérisé par la capacité de se ramollir pendant un chauffage qui entraîne la mobilité des chaînes macromoléculaires et de se figer lors d'un refroidissement ce qui entraîne le blocage et le figeage de chaînes de polymère. Il s'agit d'un processus réversible et donc un matériau recyclable (8,9). Cet état ne peut être atteint que si les macromolécules individuelles se séparent pour produire un flux. Ceci est possible principalement pour des matériaux composés de macromolécules linéaires ou ramifiées maintenues ensemble par des forces secondaires (Vander Waals, dipôle-dipôle, liaison hydrogène) (10). Les thermoplastiques peuvent être amorphes ou semi-cristallins. Dans le cas d'une structure amorphe, les molécules sont distribuées aléatoirement dans le volume et sous formes de pelotes (11). Dans ce cas l'écoulement se fera par chauffage au-delà de la température de transition vitreuse (T_g). Le polymère thermoplastique un semi-cristallin, représente un mélange d'une partie désordonnée (amorphe) et d'une autre régulière (cristalline), seule la partie amorphe est sensible à la T_g et il est nécessaire de chauffer au-delà de la température de fusion pour atteindre un état fondu. Les thermoplastiques typiques sont le polyéthylène haut et basse densité (PEHD et PELD) (12), le polypropylène (PP) et le polyamide (PA) (13).

L'utilisation d'un thermoplastique comme matrice dans un composite à renfort doit prendre en considération des limitations d'emploi des fibres. Ainsi pour des raisons d'optimisation de poids des structures, on utilise souvent une matrice de faible densité comme le polypropylène. Ce polymère possède des propriétés hygroscopiques plus élevées que ses concurrents en terme de taux massique d'eau absorbée après 24H d'immersion (14), de plus sa partie semi-cristalline lui confère des bonnes propriétés mécaniques.

2. Cristallisation

Le processus de cristallisation des polymères est une transition majoritairement thermodynamique (15). Elle s'effectue généralement par le passage de l'état fondu d'une structure amorphe (désordonnée) à l'état vitreux caractérisé par une structure cristalline (ordonnée) (Figure I. 1). Ce phénomène présente deux étapes essentielles ; la nucléation (la germination) et la croissance des cristaux. Cette transformation exothermique s'accompagne d'une chaleur dite « chaleur latente », qui se dégage avec la mobilité et la diffusion des chaînes macromoléculaires à l'état caoutchoutique de polymère (16). De ce fait, la cristallisation est dite un phénomène cinétique (17).

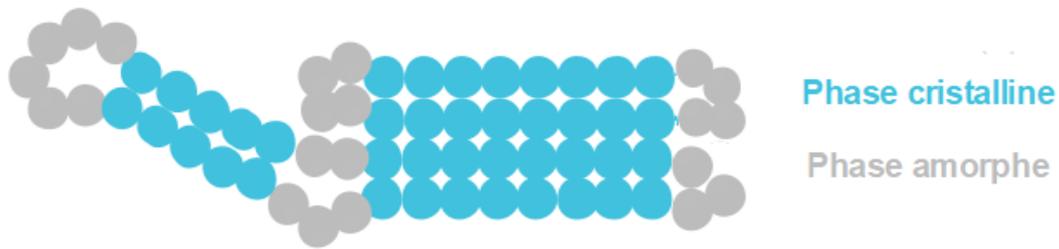


Figure I. 1: Représentation de l'organisation cristalline

2.1 La phase cristalline

La semi-cristallinité du polymère est liée aux plusieurs facteurs :

- La structure de polymère qui représente une ou plusieurs chaînes macromoléculaires
- La longueur et la distribution des chaînes moléculaires
- L'organisation et la régularité des chaînes (tacticité)

La coexistence de deux phases dans les polymères (amorphe et cristalline) rend leurs microstructures complexes. De ce fait, dans cette partie, nous décrivons en premier lieu la microstructure de la phase cristalline à différentes échelles (Figure I.2). On note :

- L'échelle moléculaire, qui représente l'échelle nanométrique 0,1-10 nm et qui définit l'organisation et la géométrie des mailles cristallines.
- L'échelle macromoléculaire, qui représente l'échelle de dizaines de nanomètres 10 nm-1 μm et qui représente les mailles cristallines qui vont former les lamelles cristallines.
- L'échelle microscopique, qui définit l'échelle de 100 μm et qui représente la naissance des sphérolites qui vont se former selon une vitesse particulière.

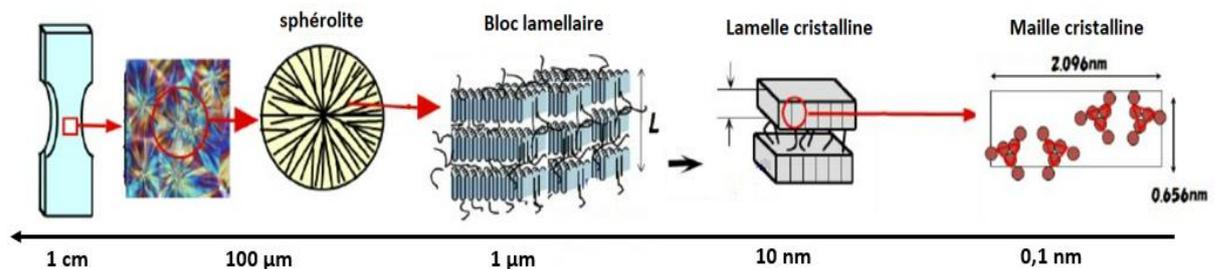


Figure I. 2: Les différentes échelles d'observation d'un polymère semi-cristallin

2.1.1 L'échelle moléculaire : structure cristalline à l'échelle de centaine d'Angström

Dans cette échelle, les atomes sont assemblés par des liaisons covalentes pour former des chaînes linéaires ou ramifiées nommées les macromolécules. Chaque macromolécule est composée d'une répétition de n motifs de monomères. En pratique, la longueur des chaînes d'un matériau polymère n'est jamais identique car le degré de polymérisation varie pour toutes les macromolécules.

L'assemblage périodique des chaînes selon une géométrie régulière est nommé la maille cristalline (Figure I.3). Ces dernières sont liées entre elles par des liaisons faibles de Van der Waals ou des ponts d'hydrogènes (18). La présence d'un défaut ou d'une imperfection dans une chaîne macromoléculaire engendre son exclusion de la maille cristalline, elle se trouve alors libre dans une partie désordonnée, d'où le critère de semi-cristallinité de polymère (19).

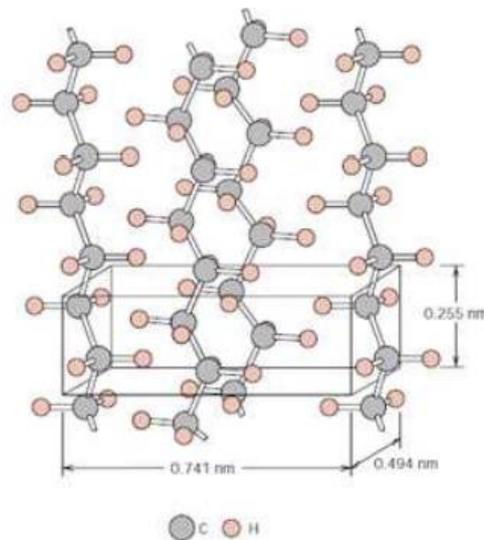


Figure I. 3: Maille cristalline de polyéthylène (20)

2.1.2 L'échelle macromoléculaire

A l'échelle macromoléculaire, la morphologie des polymères semi-cristallins est caractérisée par la formation de lamelles cristallines, elle constitue l'entité de base formée lors de la cristallisation d'un polymère fondu.

Les lamelles se forment par l'alternance de régions amorphes et cristallines. Dans le cas d'un polypropylène isotactique (iPP), les lamelles ont une épaisseur entre 5 et 50 nm (21), par conséquent cette épaisseur est inférieure à la longueur des chaînes macromoléculaires qui constituent les zones amorphes et cristallines et qui ont une longueur varie de 10 à 20 μm .

Les zones amorphes assurent la liaison entre les différentes zones cristallines. Ainsi les lamelles cristallines sont connectées à travers la région amorphe, c'est-à-dire la même chaîne macromoléculaire peut appartenir à la fois à une ou plusieurs zones amorphes et cristallines, ce qu'on appelle les chaînes de liaison (en anglais, tie-9 molecules) (22).

Afin d'assurer la continuité de la matière entre la région cristalline et la phase amorphe, une partie importante (~ 50%) des molécules doit obligatoirement rentrer dans le cristal, et donc former généralement des repliements.

D'après la littérature, les chaînes macromoléculaires peuvent être organisées selon trois modèles (Figure 4) ;

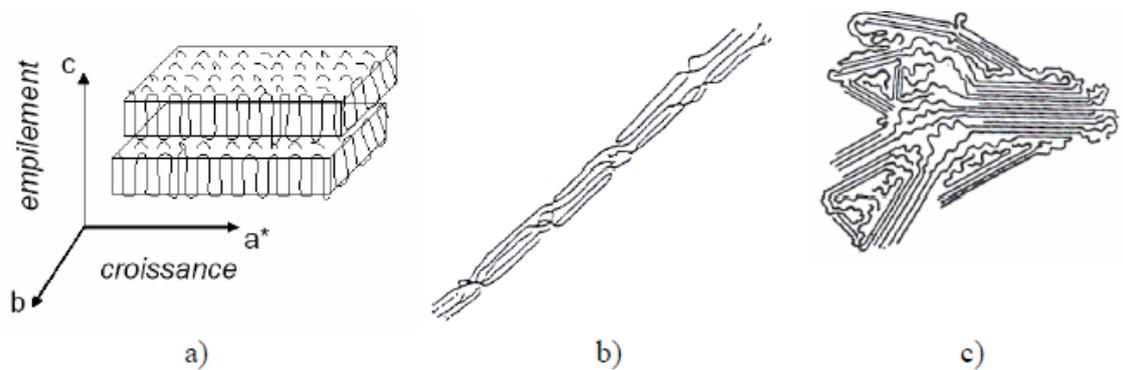


Figure I. 4: Modèles de conformation des chaînes dans les polymères semi-cristallins ; a) Lamelles à chaînes repliées, b) lamelles à chaînes étendues, c) micelles à franges(21).

- **Modèle lamellaire à chaînes repliées**

Dans ce cas, les cristallites sont constitués d'un empilement de lamelles à chaînes repliées. Les lamelles sont séparées ainsi par des régions amorphes et reliées entre elles par les molécules de liaison. La zone amorphe est composée non seulement par les chaînes désordonnées mais également par les extrémités des chaînes de liaisons, par les enchevêtrements et d'autres chaînes indépendantes.

En effet pour ce modèle il existe deux types de repliement (Figure 5) ;

- Un repliement aléatoire nommé "*random reentry model*" qui a été étudié par Flory (23)
- Un repliement serré ou régulier nommé « *adjacent reentry model*" et qui a été proposé par Hoffman (24)

L'empilement serré se fait d'une façon périodique et selon un mécanisme de repliement *trans*-macromoléculaire ou *inter*-macromoléculaire ce qui permet d'avoir des agglomérats et former par la suite des sphérolites.

Dans le cas du iPP, un repliement serré a été observé lors d'une cristallisation isotherme à hautes températures sans sollicitation mécanique.



Figure I. 5: Modèles de repliement de chaîne : aléatoire (a), régulier (b) (25)

- **Modèle lamellaire à chaînes étendues**

Dans ce cas les parties cristallines sont constituées avec des chaînes étendues parallèles entre elles. Ainsi le modèle lamellaire à chaînes étendues se compose d'une alternance de zones cristallines et de zones amorphes. Il est observé lors d'une sollicitation à grande déformation (26).

- **Modèle lamellaire à micelles à franges**

Les cristallites se trouvent sous forme des faisceaux de chaînes parallèles. Ils participent à plusieurs cristallites et aux phases amorphes intermédiaires. Ce modèle peut être observé lors de la cristallisation du iPP à haute pression et basse température, ou aussi après étirage à l'état solide (27).

Ces trois modèles existants (considérés comme des cas limites) peuvent coexister. Ils se caractérisent par leur périodicité moyenne, quantifiée par leur longue période et l'épaisseur des lamelles cristallines.

L'existence de lamelles cristallines peut être identifiée lors de la cristallisation à partir de l'état fondu, par différentes méthodes expérimentales tels que : la diffraction par rayons X aux petits angles ou à l'attaque chimique.

Toutefois, l'épaisseur d'une lamelle (L) égale à l'épaisseur de la partie cristalline (l_c) et l'épaisseur de la partie amorphe (l_a) (Figure I. 6). Cette épaisseur dépend de la température de cristallisation et les méthodes de traitement.

Grâce à cette alternance, la périodicité, nommée aussi la longue période, peut être définie par $L = l_c + l_a$. Avec L , l_c et l_a en nm.

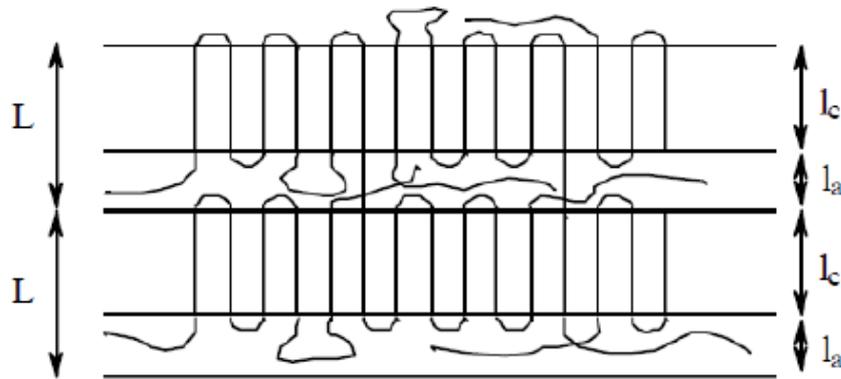


Figure I. 6: Représentation de l'empilement des lamelles cristallines pour un polymère semi-cristallin (28)

2.1.3 A l'échelle microscopique

La cristallisation du polymère peut être effectuée sous différentes conditions lors de la solidification.

2.1.3.1 Sous conditions statiques

Lors de la cristallisation d'un polymère semi-cristallin à partir de l'état fondu, des points de germination apparaissent. Ces points peuvent être dus à la présence des impuretés, des chaînes cristallines non fondues, présence d'un agent de nucléation, ou aussi à partir des surfaces d'un corps étranger comme les fibres.

Une partie du réseau cristallin formé, entre en contact avec des zones cristallines pour donner par la suite les lamelles décrites dans la section précédente. Ces lamelles continuent à croître d'une façon linéaire, s'empilent les unes sur les autres et se croisent radialement par rapport au germe central. Ces lamelles sont séparées par des phases amorphes dites les zones inter lamellaires. La microstructure évolue alors jusqu'à former des superstructures nommées les sphérolites.

Le sphérolite constitue la plus grosse entité de la microstructure (Figure I.7), d'ordre de grandeur de micromètre (ne dépasse pas $100 \mu\text{m}$) (29–31). La taille des sphérolites est limitée par la croissance de leurs voisins. Ainsi une fois un sphérolite entre en contact avec un autre, il se crée une interface rectiligne qui permet la croissance en utilisant toujours les zones désordonnées disponibles.

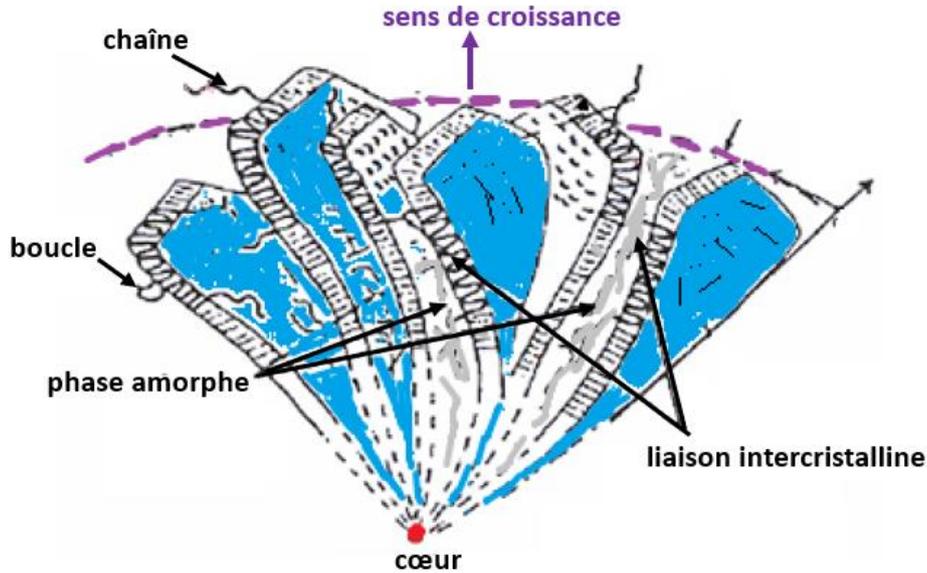


Figure I. 7: Composition d'un sphérolite (22)

2.1.3.2 Sous contraintes mécaniques

La cristallisation pendant l'allongement sous contraintes mécaniques, principalement le cisaillement au cours d'un procédé de fabrication comme l'injection thermoplastique peut produire des shish-kebabs (Figure I.8). Il s'agit d'une structure particulière qui a été découverte par Keller en 1967 pour le polyéthylène (27) et par Clark en 1976 pour le iPP (32).

Comme le nom l'indique, cette structure est allongée, obtenue par une croissance bidirectionnelle de ces lamelles cristallines.

L'étude de la germination et de la croissance de cette structure est encore un sujet qui intéresse les chercheurs. Plusieurs scientifiques ont étudié leur apparition sous un taux de cisaillement dû à un procédé de fabrication comme l'injection thermoplastique. Ainsi des mesures rhéologiques qui identifient le taux de viscosité d'un polymère couplées à des observations microscopiques ont été élaborées afin de comprendre ce phénomène.

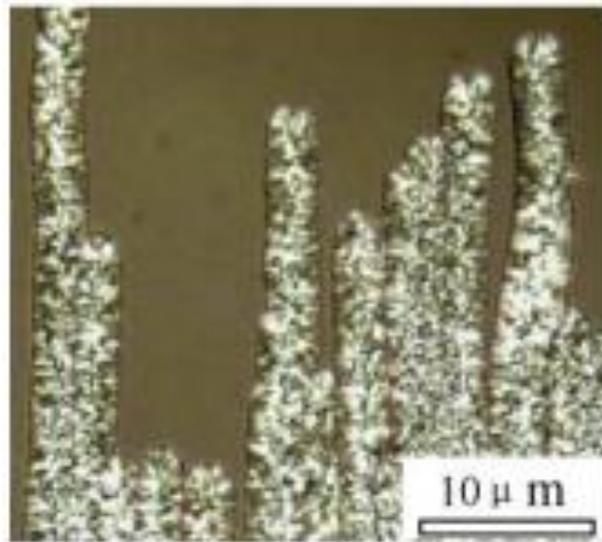


Figure I. 8: Observation sous microscope optique avec lumière polarisée de la structure shish-kebab d'un iPP chauffé à 200°C pour 5 min puis refroidit jusqu'à 140°C et tiré pendant 5 s. Le iPP a subi par la suite une cristallisation isotherme pendant 958s(33)

2.1.3.3 A la présence des fibres : Transcristallisation

Dans de nombreux cas, la cristallisation du polymère se produit en présence d'un corps étranger bien identifié, tels que les outils de traitement (moules, refroidisseurs), équipement de laboratoire (lames de verre), des matériaux de renforcement comme les fibres naturelles ou synthétiques.

Dans ce cas, une germination hétérogène sera présente sur la surface de ce corps, par la suite la croissance se fait perpendiculairement à cette surface.

A la présence de fibre, le matériau est nommé composite. Il peut y avoir une compétition entre la nucléation dans le polymère (nucléation volumique homogène) et la nucléation hétérogène sur la surface de fibre (nucléation de surface). On distingue ainsi trois types de comportement :

- Inactivité des surfaces : les sphérulites n'apparaissent que dans le volume du polymère (expliqué dans la partie précédente)
- Activité moyenne des surfaces : quelques demi-sphérulites sont créées à partir des noyaux de surface
- Activité élevée des surfaces : si de nombreux noyaux hétérogènes se présentent aux surfaces de fibres.

À la suite de la présence d'une activité des surfaces, les entités émanant des germes de nucléations sur la surface d'une fibre se développent et conduisent à des zones appelées transcristallines.

La transcristallisation (T_C) en tant que type très important de cristallisation interfaciale a été étudié pour la première fois par Jenckel et al en 1952 (34). Ils ont décrit la formation de la structure de T_C et les facteurs influençant son apparition.

La formation de la zone T_C dépend de la topographie des fibres, la conductivité de la fibre, la composition chimique de sa surface, les conditions de traitements et de fabrication telles que la vitesse de refroidissement, le champ de cisaillement et la température.

Ainsi ce phénomène est lié essentiellement à la nature de surface de la fibre, s'il est lisse il sera difficile d'avoir la T_C . Afin d'avoir une bonne adhésion fibre matrice, les scientifiques recourent à plusieurs méthodes :

- Modifier la surface de la fibre en ajoutant des impuretés ou en déposant un revêtement.
- Appliquer un taux de cisaillement sur le composite.
- Modifier les paramètres de fabrication afin de diminuer la viscosité de la matrice.

Jianpeng et Fang ont étudié les performances interfaciales de iPP chargé par des fibres de verres modifiées (35). Dans leurs travaux, ils ont étudié en repos et sous cisaillement le phénomène de transcristallisation en ajoutant le Graphène de l'oxyde ou bien le polyéthylèneimine sur la surface de la fibre. Une couche de revêtement homogène et dense formée était bénéfique pour améliorer l'adhésion fibre matrice et augmenter le taux de cristallinité et stimuler le phénomène de transcristallisation.

D'autre part, la transcristallisation de l'iPP peut être initiée par un cisaillement appliqué depuis l'état fondu. En effet, les germes disposés dans la matrice et nommés « row nuclei » donnent lieu à la croissance de la phase cristalline α loin des renforts. Ensuite la deuxième phase cristalline β se développent sur la surface des fibres jusqu'à interférer avec les sphérolites α .

Selon plusieurs auteurs la coexistence de ces deux phases β et α (Figure 9) pourrait également intervenir en conditions normales avec la présence des renforts dans la matrice (36).

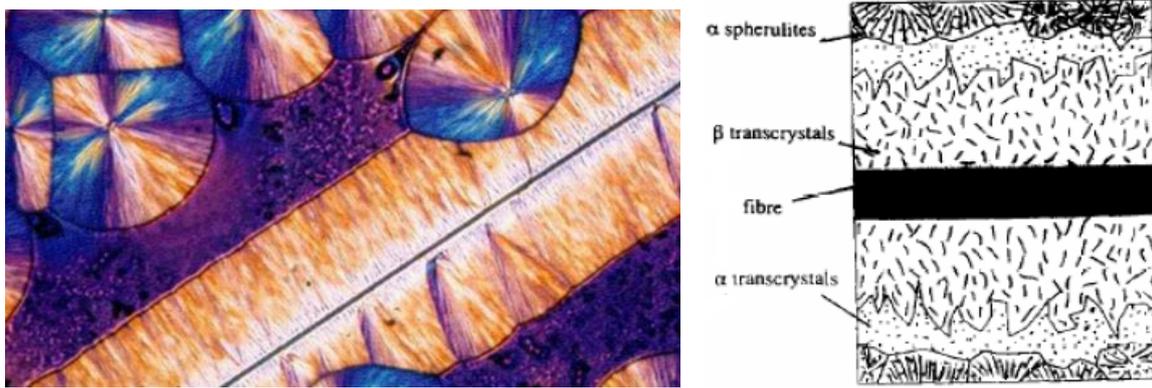


Figure I. 9: Modélisation de la transcristallisation(37)

2.1.3.4 Condition de fabrication thermique

L'application d'un gradient thermique important au cours de la cristallisation de l'iPP entraîne une forte perturbation de la croissance des sphérolites. Dans ces conditions, les cristaux se croissent suivant la direction des températures croissantes ce qui entraîne une cristallisation parallèle au gradient thermique (38).

En outre, l'augmentation de la vitesse de refroidissement des polymères semi-cristallins à partir de l'état fondu influe sur la cristallisation du matériau. En effet, en augmentant la vitesse de refroidissement, les chaînes moléculaires n'ont pas assez du temps pour s'organiser. De ce fait, un décalage de pic de cristallisation est observé à des basses températures (15).

2.2 Taux de cristallinité

Le taux de cristallinité relative, noté χ est défini comme le rapport de la fraction volumique cristallisée X_c (encore appelée le taux de cristallinité absolue) sur la fraction volumique cristallisable X_∞ :

$$\chi = \frac{X_c}{X_\infty} \quad (1)$$

Avec χ égale à 0 à l'état amorphe et à 1 à la fin de cristallisation

X_∞ inférieure à 1, dépend de la cristallinité, de l'ordre de 0.6 à 0.7 dans le cas de polypropylène

Par ailleurs, le taux de cristallinité X_c d'un polymère semi-cristallin est :

$$X_c = 100 \times \frac{\Delta H_f(\text{échantillon})}{\Delta H_{f_0}(\text{matériau 100\% cristallin})} \quad (2)$$

ΔH_{f_0} : L'enthalpie de fusion d'un polymère 100% cristallin. D'après la littérature, la valeur de cette enthalpie pour un homo-polypropylène parfaitement cristallin égale à 207 J/g (39) , la valeur la plus utilisée.

Expérimentalement, le taux de cristallinité peut être obtenu par différentes méthodes comme la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), le dilatomètre et aussi la diffusion des rayons X. L'accessibilité de la DSC, la rend la méthode la plus utilisée.

2.2.1 Equation de Gibbs-Thomson

La formation des lamelles cristallines est directement affectée par la température. De ce fait, l'équation de Gibbs Thomson (Equation 3) a été développée pour montrer la diminution de la température de fusion face à l'augmentation de la température thermodynamique. Cette variation est aussi liée à l'épaisseur des lamelles cristallines formées (41).

$$T_f = T_f^0 \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\rho_c \Delta H_f^0 L} \right) \quad (3)$$

Avec T_f la température de fusion, T_{f0} la température de fusion thermodynamique, ΔH_{f0} l'enthalpie de fusion massique d'un cristal parfait, L l'épaisseur lamellaire, σ_e est l'énergie de surface lamellaire et ρ_c la densité de la phase cristalline.

2.3 Théorie de germination - croissance

2.3.1 Germination

Pour que la cristallisation du polymère commence, la nucléation primaire doit d'abord avoir lieu. Cette nucléation, nommée aussi germination, est la formation d'une petite quantité de matériau cristallin due aux fluctuations de densité ou d'ordre dans la masse fondue en surfusion ou encore due à des noyaux préexistants/résiduels qui ont survécu aux conditions de fusion initiales. A partir de ces germes cristallins, les sphérolites vont se développer.

La germination peut être expliquée de point de vue énergétique. En effet, si la nucléation est telle que tous les noyaux commencent à se former approximativement au même moment, la nucléation est appelée nucléation athermique. Cette nucléation conduit à des sphérolites d'environ la même taille lors de la cristallisation isotherme. Si la nucléation, d'autre part, est telle que de nouveaux noyaux se forment tout au long de la cristallisation à une température particulière, et donc différentes tailles sphérolitiques sont obtenues, la nucléation est appelée thermique.

Pour qu'une formation de noyaux stables ait lieu, la barrière énergétique à la cristallisation doit être surmontée. La taille de ce noyau critique nécessaire dépend évidemment de cette barrière

d'énergie libre, des noyaux critiques plus gros nécessitant un temps plus long pour se former. Le concept de déclenchement de la germination est illustré par l'équation 4.

$$\Delta G^* = \Delta G_s + \Delta G_g \quad (4)$$

Avec ΔG^* est l'enthalpie libre du système, ΔG_s est l'enthalpie libre de l'interface entre le cristal et la partie fondue et ΔG_g l'enthalpie libre de la transformation d'un volume de fondu en phase cristalline (42).

Lors de la germination et en surmontant l'enthalpie libre, si le diamètre du cristal formé est inférieur au diamètre critique ($r < r_c$) ce dernier se dissocie. En revanche, si le diamètre du germe formé est supérieur au diamètre critique ($r > r_c$), il a la tendance de croître.

La germination prend place entre la température à laquelle le mouvement des macromolécules est impossible, T_∞ (équation 5).

$$T_\infty = T_g - 30 \quad (5)$$

De ce fait, la germination est influencée par la température. En s'approchant de la température de fusion, le phénomène de germination devient faible voir même impossible. Ceci est dû à la forte agitation des macromolécules dans le polymère. Par ailleurs, en augmentant le degré de surfusion, la germination s'intensifie.

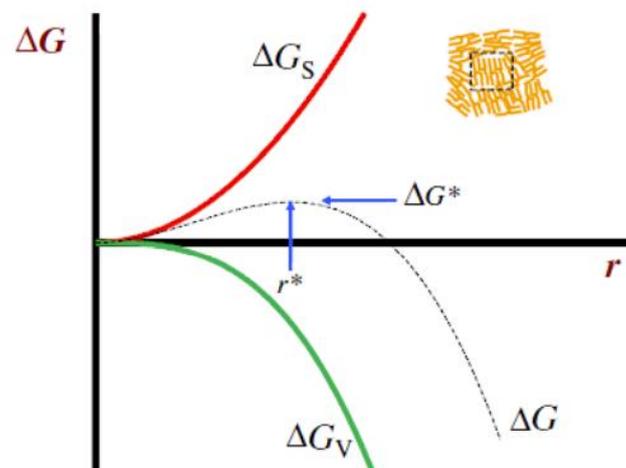


Figure I. 10: Représentation de la variation d'énergie libre pour un polymère en surfusion(43)

Il existe deux modes de germination :

- Germination homogène correspond à la formation d'un noyau stable à la suite des fluctuations thermiques au sein du fondu sans intervention d'un corps étranger.

- Germination hétérogène correspond à la naissance d'un germe stable sur la surface d'un corps étranger dans le fondu (impuretés, résidus, renforts)

Trois types de géométrie de germes peuvent être distingués selon la figure 11 (44) :

- Un germe est dit primaire, lorsqu'il s'agit d'une nucléation homogène, à partir des macromolécules ou aussi après le dépôt d'un segment sur un corps étranger déjà existant et il s'agit dans ce cas d'une germination hétérogène. Donc le germe primaire est le point de départ de la formation de la partie cristalline.
- Un germe est secondaire, lorsqu'il correspond à la formation d'une nouvelle couche de l'entité cristalline. Et il s'agit d'une germination hétérogène.
- Un germe est tertiaire, lorsqu'il s'agit d'une complétion d'une couche cristalline formé d'un germe secondaire. La nucléation dans ce cas est hétérogène.

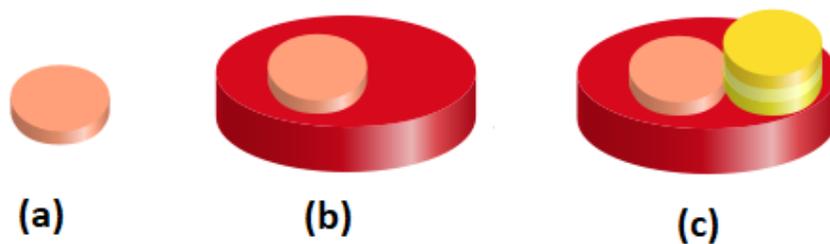


Figure I. 11: Types de germination : (a) germination primaire (b) germination secondaire (c) Germination tertiaire

2.3.2 Croissance

La croissance des sphérolites se caractérise par le dépôt de germes secondaires à la surface d'une lamelle cristalline et tertiaires sur la largeur de la lamelle. La cinétique de croissance des lamelles cristallines est liée à la vitesse de dépôt des germes secondaires et à la vitesse de dépôt des germes tertiaires (remplissage des couches). Selon ces deux phénomènes, trois régimes de croissances sont identifiés : les régimes I, II et III.

Le régime I (Figure 12) est observé à faible degré de surfusion où la nucléation est très difficile. Dans ce régime, que la mono-germination est favorisée. Chaque couche cristalline est complétée par une germination tertiaire avant le dépôt d'un autre germe secondaire.

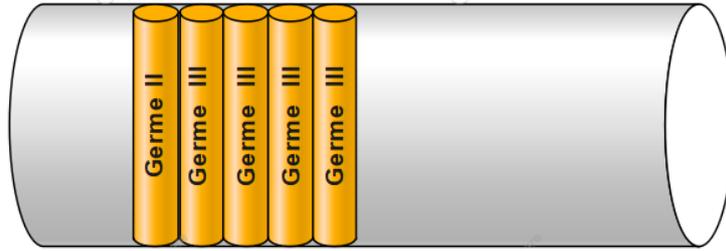


Figure I. 12: Régime de croissance I

Le régime II (Figure 13) est observé pour des degrés de surfusions intermédiaires. La vitesse de dépôt des germes secondaires et tertiaires se fait simultanément. La croissance cristalline se termine par le remplissage de couches existantes et non pas par l'apparition de nouvelles couches cristallines.

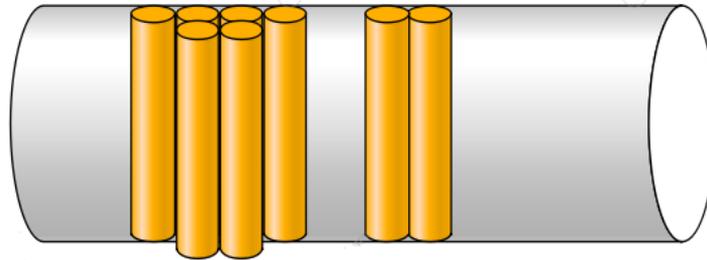


Figure I. 13: Régime de croissance II

Le régime III (Figure 14) est observé pour de fortes surfusions. La germination secondaire est favorisée et la croissance cristalline se fait par le développement de nouvelles couches.

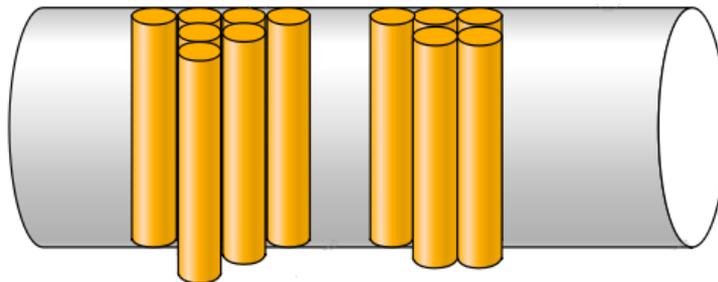


Figure I. 14: Régime de croissance III

2.3.3 Equation d'Hoffman-Lauritzen

La théorie d'Hoffman et Lauritzen, développé dans les années soixante, décrit l'évolution de la vitesse de croissance linéaire G des sphérolites, en fonction de la température de cristallisation (45). Elle consiste la théorie la plus utilisée pour illustrer le phénomène de croissance des entités cristallines.

$$G = G_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_t}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \quad (6)$$

La première exponentielle de l'équation 6 représente la capacité de mouvement des macromolécules dans le polymère en surfusion. En effet, toute la chaîne macromoléculaire doit se déplacer pour qu'elle puisse se déposer sur la surface de la lamelle et faire croître l'entité cristalline. Le contenu de cette exponentielle représente la réduction de l'énergie d'activation ΔG_t nécessaire pour transporter les chaînes lors de la diminution de la température.

L'Énergie d'activation est exprimé par l'équation suivante :

$$\Delta G_t = \frac{U^* T}{T - T_\infty} \quad (7)$$

Avec $U^* = 1500 \text{ cal/mol} = 6284 \text{ J/mol}$ est l'énergie d'activation apparente de la diffusion des macromolécules, T_{inf} la température à laquelle les macromolécules sont figées.

La deuxième exponentielle de l'expression définit la germination secondaire avec ΔG^* qui représente la variation d'enthalpie libre liée à la germination secondaire sur les surfaces d'une lamelle cristalline. Cette enthalpie libre est définie par l'expression suivante (équation 8).

$$\Delta G^* = \frac{i b_0 \sigma \sigma_e}{\Delta G} \quad (8)$$

Avec i indice de type de régime de croissance $\{i = 4 \text{ pour le régime I et III ; } i=2 \text{ pour le régime II}\}$.

L'expression la plus utilisée de la théorie de Lauritzen-Hoffman est représenté par l'équation 9.

$$G(T) = G_0 \exp\left(-\frac{U^*}{R(T - T_\infty)}\right) \exp\left(-\frac{k_g}{T \Delta T f}\right) \quad (9)$$

Avec $k_g = \frac{i b_0 \sigma \sigma_e T_f^0}{\Delta h^0 k_B}$ la constante qui caractérise le mécanisme de dépôt interfacial et

$f = \frac{2T}{T_f^0 + T}$ qui représente le facteur de correction de la variation d'enthalpie de fusion en fonction de la température

Cette expression permet de modéliser la vitesse de croissance des entités cristallines par une gaussienne (Figure 15) entre la température de début de cristallisation T_0 et celle de la fin de cristallisation T_∞ .

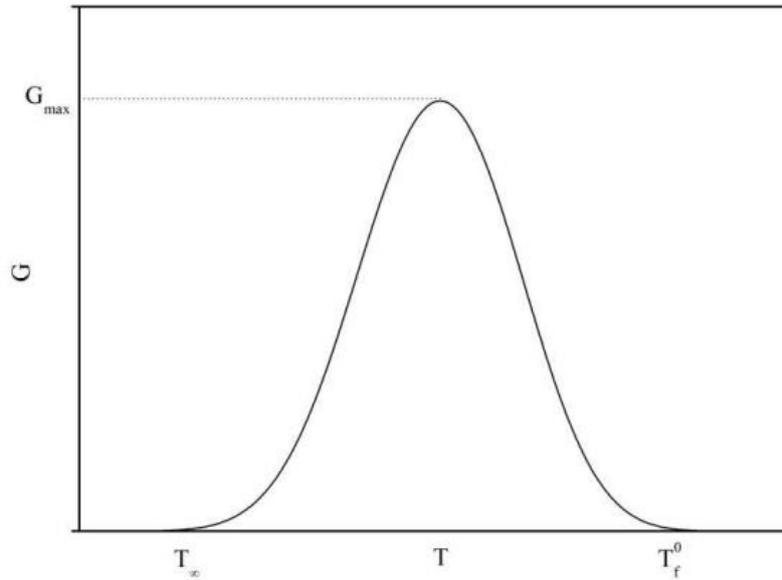


Figure I. 15: Vitesse de croissance d'un sphérolite

En appliquant le $\ln()$ sur l'expression de Lauritzen Hoffman, nous obtenons l'expression linéarisée comme indiqué dans la Figure 16 ci-après. Un changement de pente est observé, pour chaque régime de croissance car K_g dépend du régime de croissance. On note k_{gI} , k_{gII} et k_{gIII} correspondent respectivement aux régimes I, II et III.

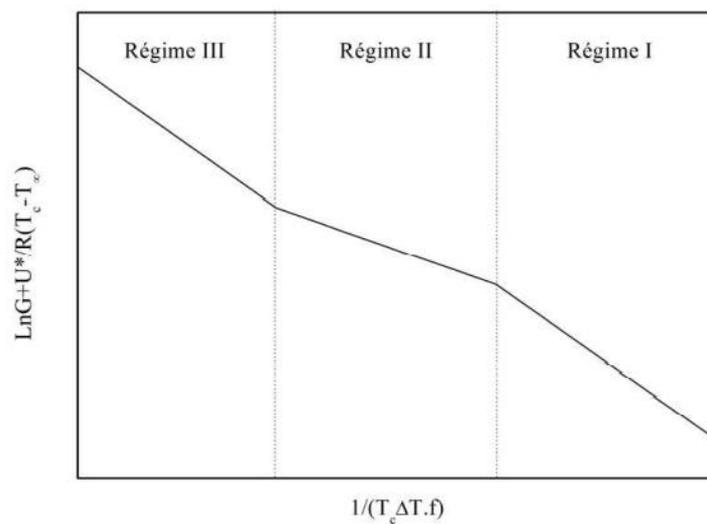


Figure I. 16: Représentation des changements de régime de croissance (25)

2.4 Modèles de cristallisation

2.4.1 Cas isotherme : approche d'Avrami

Les modèles de cristallisation ont pour but de décrire la cinétique globale du phénomène. En effet, la majorité de ces modèles prédisent l'évolution de la fraction volumique de la partie cristalline transformée dans le fondu au cours du temps. Cette fraction est notée $\alpha(t)$. Les modèles proposés prennent en considération la vitesse de germination, de croissance et la géométrie des entités cristallines.

Dans la littérature, la majorité des modèles sont utilisés dans des conditions isothermes et adaptés ou modifiés pour des conditions non-isothermes.

Le modèle le plus utilisé est celui proposé par Avrami (46–48) grâce à sa simplicité d'application. Ce modèle fournit des informations quantitatives sur la cinétique de cristallisation des polymères dans des conditions de fabrication isothermes. En revanche, cette théorie a souvent été utilisée sans reconnaître ses hypothèses et ses limites, ce qui a entraîné parfois des interprétations erronées des données expérimentales.

Avant d'appliquer cette analyse et interpréter les données, il est important alors de comprendre les hypothèses et les raisons sur lesquelles cette procédure a été basée. La formulation de cette théorie est purement mathématique, elle est basée sur le célèbre problème des gouttes de pluie résolu pour la première fois par Poisson en 1837 (49). Cette théorie stipule que pour des gouttes de pluie tombant au hasard, la probabilité qu'un point soit traversé par exactement F fronts d'onde est donnée par

$$P(d) = \frac{\exp(-F)F^d}{d!} \quad (10)$$

Avec F est le nombre moyen de ces fronts d'onde passant par un point. Ainsi considérant ces fronts d'onde comme des sphérulites en cristallisation massive, la probabilité de tout point non parcouru par une entité cristalline est donné par la valeur de $p(d)$ à $d=0$. Alors

$$p(0) = \exp(-F) \quad (11)$$

$p(0)$ représente les points de la partie amorphe et non parcouru par les sphérulites et donc égale à la fraction amorphe $1-\alpha$, où α est la quantité de fraction cristalline.

$$1 - \alpha = p(0) = \exp(-F) \quad (12)$$

Maintenant, le problème se réduit pour obtenir la forme de la fonction F pour différents types de géométries qui peuvent être impliquées. La dépendance temporelle de la fraction cristalline dans l'analyse ci-dessus entre dans la dépendance temporelle de la fonction F , le nombre moyen

de fronts d'onde passant dans le temps 't'. Pour certains cas particuliers, cette fonction peut être calculée pour donner les relations suivantes.

(a) Cas bidimensionnel de disques de croissance commençant en même temps

$$F = \pi G^2 N t^2 \quad (13)$$

Avec G est la vitesse de croissance des disques en croissance, N est le nombre moyen de ces disques/surface et t est le temps écoulé.

(b) Cas bidimensionnel de disques en croissance se formant à une vitesse \dot{N}

$$F = \frac{\pi}{3} G^2 \dot{N} t^3 \quad (14)$$

(c) Cas tridimensionnel de sphères en croissance commençant au même moment

$$F = \frac{4}{3} \pi G^3 N t^3 \quad (15)$$

(d) Cas tridimensionnel de sphères en croissance se formant à une vitesse \dot{N}

$$F = \frac{\pi}{3} G^3 \dot{N} t^3 \quad (16)$$

Alors d'après la littérature, la forme simplifiée de la théorie d'Avrami est représentée par l'équation 17.

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-k_A t^n) \quad (17)$$

Avec k_A la constante d'Avrami et n l'exposant d'Avrami.

En effet, k_A dépend de la forme des entités cristallines en croissance et de la quantité et de type de nucléation. L'exposant « n » dépend de type de nucléation et la géométrie de croissance. Dans les cas illustrés ci-dessus, il a été implicitement supposé que la nucléation à la surface de croissance des disques ou des sphères était le seul facteur déterminant dans le maintien du taux de croissance G. En revanche, dans de nombreux cas, les facteurs de diffusion (comme le transfert de la chaleur au cours de la cristallisation ou la diffusion des macromolécules à l'interface) deviennent cinétiquement déterminants dans le contrôle de la vitesse de croissance. Un exemple de ceci dans les polymères est la transcristallisation où la nucléation n'est pas un facteur déterminant de la vitesse de cristallisation. La solution de ce problème est illustrée par l'équation suivante :

$$G = \left[\frac{2k}{t} \right]^{1/2} \quad (18)$$

Où k est la constante de diffusion. En conséquence, l'exposant d'Avrami n va varier d'un facteur de 1/2. Le Tableau 1 représente les valeurs prises par l'exposant d'Avrami selon différentes configurations.

Tableau I. 1 : Valeurs du l'exposant d'Avrami n en fonction de la géométrie de croissance et du type de germination

Exposant d'Avrami	Géométrie de croissance	Type de germination	Terme gouvernant
0.5	Bâtonnet	Hétérogène	Diffusion
1	Bâtonnet	Hétérogène	Germination
1.5	Bâtonnet	Homogène	Diffusion
2	Bâtonnet	Homogène	Germination
1	Disques	Hétérogène	Diffusion
2	Disques	Hétérogène	Germination
2	Disques	Homogène	Diffusion
3	Disques	Homogène	Germination
1.5	Sphères	Hétérogène	Diffusion
2.5	Sphères	Homogène	Diffusion
3	Sphères	Hétérogène	Germination
4	Sphères	Homogène	Germination

2.4.2 Cas non-isotherme: Approche d'Ozawa

La théorie d'Ozawa (50) décrit la cinétique de cristallisation pour une cristallisation non-isotherme à vitesse constante. En augmentant la surfusion, la vitesse de croissance G et de la germination varient de la même manière. Soit alors $G(T)/\dot{N}(T) = \text{cte}$.

D'après la littérature le modèle d'Ozawa s'écrit comme suit.

$$\alpha(T) = 1 - \exp\left(-\frac{k_0}{\phi^m}\right) \quad (19)$$

Avec m l'exposant d'Ozawa et k_0 la constante d'Ozawa, et ϕ la vitesse de refroidissement linéaire.

-atactique (aPP) lorsque les groupes sont situés aléatoirement et d'une façon encombrante sur la longueur de la chaîne principale.

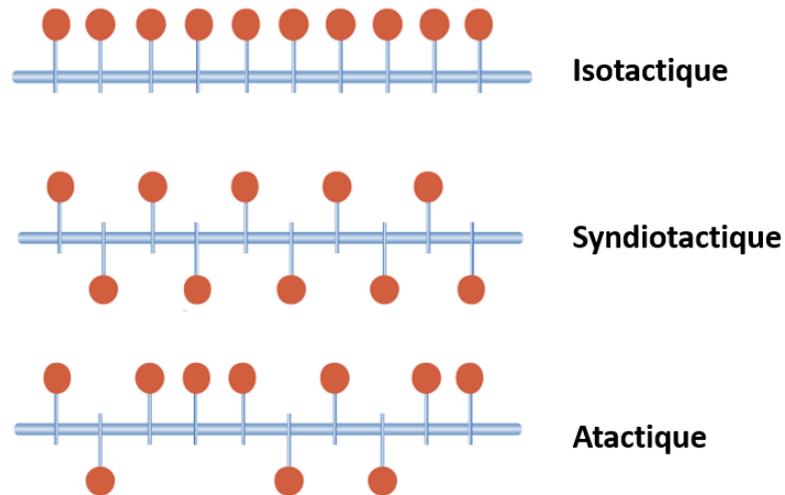


Figure I. 18: stéréoisomères du polypropylène

3.2 Morphologie du polypropylène

3.2.1 Le polymorphisme

Le polypropylène peut exister sous différentes formes morphologiques, selon la tacticité de la résine et les conditions de cristallisation, telles que la pression, température et vitesse de refroidissement.

Il existe trois différents stéréo-isomères, mais le polypropylène isotactique reste le type le plus utilisé dans l'industrie grâce à son taux de cristallisation élevé (56).

La chaîne polymère en polypropylène isotactique forme une disposition hélicoïdale, comme présentée, dans la figure 19, les chaînes formées se replient pour former des structures minces, ordonnées, en plaque ou en ruban appelé lamelles (57). Comme beaucoup de polymères semi-cristallins, le iPP est un polymorphe qui peut se trouver sous différentes formes cristallines, selon les conditions de cristallisation appliquées. On dénombre ainsi quatre formes cristallines majeures, la forme monoclinique α , la forme hexagonale β , la forme orthorhombique ou triclinique γ et la forme mésomorphe (58).

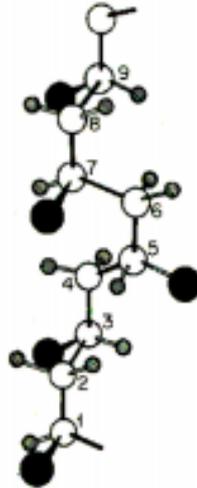


Figure I. 19: Structure hélicoïdale d'un polypropylène isotactique (les groupes méthyle sont les sphères noires) (55)

3.2.1.1 La forme α

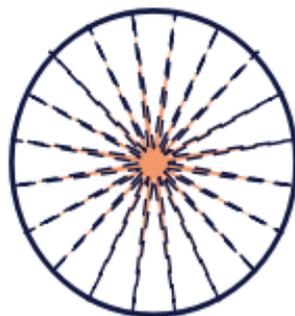
La phase α est la forme cristalline prédominante dans un polypropylène cristallisé à partir de l'état fondu (60). Sa découverte est le fruit des travaux de Natta et Corradini (1960) (51). D'après la littérature, elle correspond à une forme thermodynamiquement stable (31,61). Sa température de fusion est comprise entre 160 et 175°C (22).

Cette phase est caractérisée par une compacité élevée (densité environ 0.936) due à l'arrangement dense des chaînes macromoléculaires. Chaque chaîne est en contact avec trois chaînes énantiomorphes (symétriques inversées) et deux chaînes isomorphes (même forme cristalline) (62). L'originalité de cette forme cristallographique réside dans sa structure lamellaire, en feuillets, avec alternance d'hélices droite et gauche (Figure 20). La vitesse de germination de cette phase est rapide mais sa vitesse de croissance est lente. En effet, la croissance des lamelles est principalement radiale ; cependant, la lamelle peut également s'associer tangentiellement, avec la ramification de la lamelle tangentielle (63). Cette dernière est approximativement orthogonale au point de vue des lamelles radiales. Cette conformation donne une structure quadrillée avec les lamelles, qui s'agrègent pour former des sphérulites (Figure 20). Les dimensions de maille de la forme α sont : $a=6,666 \text{ \AA}$; $b=20,78 \text{ \AA}$; $c=6.495 \text{ \AA}$; $\alpha=90^\circ$; $\beta=99,6^\circ$; $\gamma=90^\circ$ (54).

Les paramètres de maille de la forme β sont : $a = b = 19.08 \text{ \AA}$; $c=6.42 \text{ \AA}$; $\alpha=90^\circ$; $\beta=90^\circ$; $\gamma=120^\circ$ (71).

Cette phase se forme dans des conditions de cristallisation spéciales, il a été montré que sa vitesse de croissance est très supérieure à sa vitesse de germination. D'après la littérature, cette dernière est favorisée par :

- Le refroidissement rapide depuis l'état fondu, c'est-à-dire la cristallisation dans un gradient de température spécifique de 240°C , et jusqu'à une température inférieure à 130°C (72).
- La cristallisation de la masse fondue soumise au cisaillement ou à un allongement, c'est le cas des procédés de mise en œuvre tels que l'extrusion ou l'injection (73,74)
- Application d'une pression depuis l'état fondu entre 200°C - 210°C (75).
- L'ajout d'agents de germination spécifiques, comme les sels de calcium, d'aluminium ou d'ammonium, le talc, certains acides (tel que l'acide pimélique), et des pigments tels que la γ -quinacridone (76).



Forme α



Forme β

Figure I. 21: Représentation schématique des formes cristallines α et β de polypropylène isotactique (iPP) montrant respectivement une structure sphérique et en bandes, comme on le verrait en microscopie à lumière polarisée. Les lignes pointillées dessinent la chaîne PP simulée pour mettre en évidence leurs différentes dispositions dans les deux cristaux.

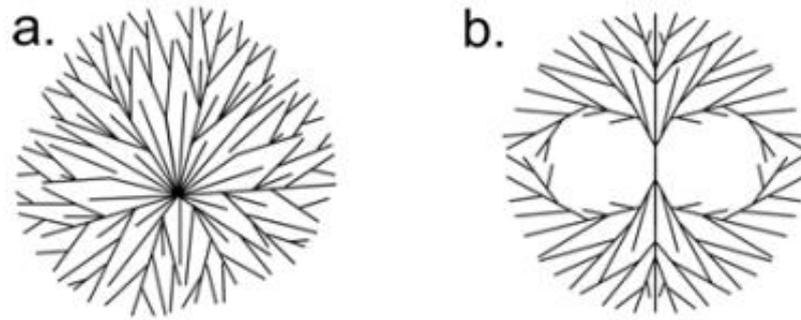
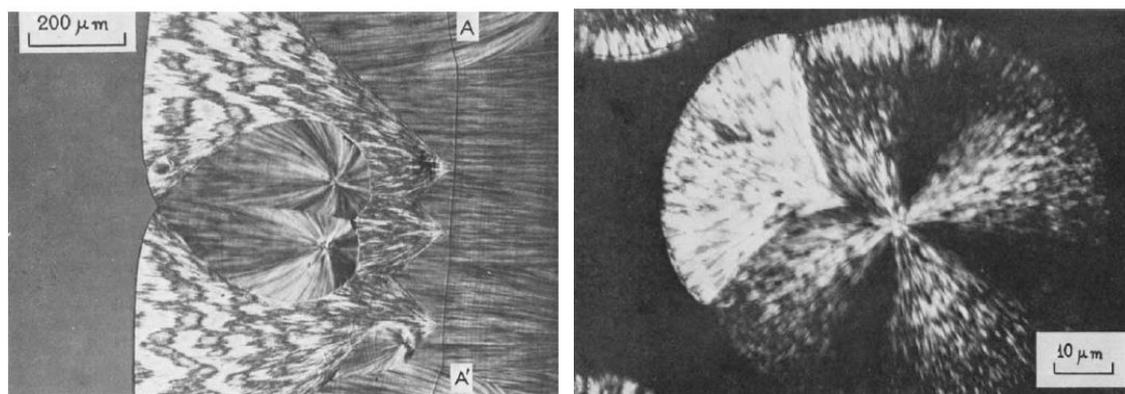


Figure I. 22: Représentation de la croissance sphérolitique : a. Cas de la phase α qui représente une croissance multidirectionnelle à partir d'un point central ; b. cas d'une sphérolite β où la croissance est unidirectionnelle en gerbe depuis un monocristal(77).

Vue la faible stabilité thermodynamique de la phase β par rapport à celle de la phase α , une recristallisation $\beta \rightarrow \alpha$ peut apparaître pour des températures inférieures à 105°C . En revanche, la phase β peut disparaître à la suite de traitements thermiques spécifiques, tels qu'un recuit vers 150°C . Ce traitement a été utilisé par de nombreux auteurs pour révéler la présence de sphérolites β .

La transition $\beta \rightarrow \alpha$ a également été observée pendant la déformation plastique du polypropylène isostatique (78).

De plus, la transformation inverse $\alpha \rightarrow \beta$ peut apparaître à la suite de l'application de gradients thermiques importants qui peuvent aller à $200^{\circ}\text{C}/\text{cm}$. Cette recristallisation a été observée par plusieurs auteurs, J. LOVINGER et al. (38) ont montré à l'aide d'observations par microscopie optique in situ les différentes possibilités de transformation et de développement de sphérolites de phase β depuis des sphérolites de la phase α pour des gradients thermiques élevés compris entre -125 à $-300^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ (Figure 23).



(a)

(b)

Figure I. 23: Transformation d'une phase α en une phase β durant une cristallisation isotherme à 133.5°C. (a) montre l'initiation de cette transformation et (b) montre sa croissance(72)

3.2.1.3 La forme γ

Cette forme est rarement trouvée, elle est restée méconnue nombreuses années. Elle a été observée la première fois par Addink et Beintema (1961) (79), et a été étudiée par la suite par Morrow et al. (1968) (80) Turner-Jones et al. (1964) (71).

La forme γ possède une compacité supérieure à celle de la structure monoclinique α (la densité du cristal est de 0,954 contre 0,936 pour la structure monoclinique). Elle présente une température d'équilibre plus faible que la forme α et une température de fusion comprise entre 150 et 160°C.

La forme γ du polypropylène isotactique était initialement considéré comme étant une cellule triclinique avec des dimensions similaires à la forme α , mais la structure cristalline a récemment été identifiée en tant qu'un cristal orthorhombique à lamelles croisées non parallèles ; c'est-à-dire un cristal qui possède trois axes de symétrie binaires perpendiculaires entre eux.

Les paramètres la maille rapportés dans la littérature, de type triclinique ou orthorhombique selon les auteurs, sont :

-Triclinique : $a = 6,47 - 6,60 \text{ \AA}$; $b = 10,65 - 10,71 \text{ \AA}$; $c = 6,49 - 6,80 \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 99^\circ$; $\gamma = 99,07 - 99,40^\circ$.

- Orthorhombique: $a = 8,54 \text{ \AA}$; $b = 9,93 \text{ \AA}$; $c = 42,41 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (81).

Généralement, cette forme ne peut pas exister dans des conditions de traitement typiques. Cela peut se produire dans matériaux de faible poids moléculaire ($M_n \cong 6000$), pendant la cristallisation à des pressions élevées associées à de faibles vitesses de refroidissement. La forme α est présente à la pression atmosphérique ; à mesure que la pression augmente, la forme

γ commence à coexister avec la forme α jusqu'à ce qu'elle devienne dominante à une pression de 200 MPa.

3.2.1.4 La forme mésomorphe δ

La dernière structure observée est une phase particulièrement instable dite smectique, ou mésomorphe, de densité environ égale à 0,916. Jusqu'aujourd'hui, sa structure n'est pas encore précise. Néanmoins plusieurs auteurs ont montré que cette phase est non cristalline (paracristalline) et elle est intermédiaire entre les formes amorphes et cristallines. D'après la littérature, cette phase peut prendre lieu lors d'un refroidissement rapide du polymère d'une vitesse entre -80 et -150 °C/s, de plus elle peut apparaître à la suite d'une déformation ou la présence des défauts dans la structure (51).

3.2.2 Les méthodes pour déterminer les différentes formes cristallines

Afin d'observer les sphérolites et suivre le phénomène de la cristallisation du polymère, les scientifiques recourent à la microscopie et particulièrement la microscopie optique. Ainsi elle leur permet de voir la cristallisation in situ en fonction de la température et le temps. Cette dernière illustre la biréfringence radiale et tangentielle des sphérolites (Figure 24).

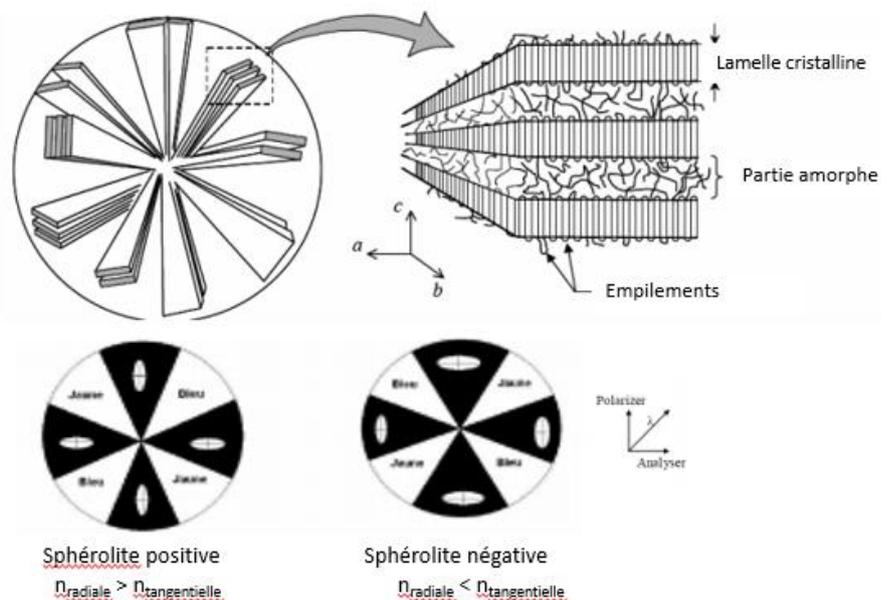


Figure I. 24: Structure d'une sphérolite sous microscope optique en mode de transmission avec la lumière polarisée en utilisant une lame quarte d'onde jaune(82)

En utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB), nous pouvons discriminer les différentes formes cristallines. En effet, sous MEB la différence de contraste entre les sphérolites β et les sphérolites α est le moyen de distinction utilisé par plusieurs auteurs. Les sphérolites β présentent un aspect nettement plus brillant que les sphérolites α (Figure 25). Les sphérolites β possèdent une phase amorphe inter lamellaire dense. Par conséquent, leur surface observée au MEB est plus rugueuse ce qui entraîne une diffusion multidirectionnelle des électrons incidents dans l'espace. Le signal perçu par le détecteur d'électrons secondaires est alors plus intense (83).

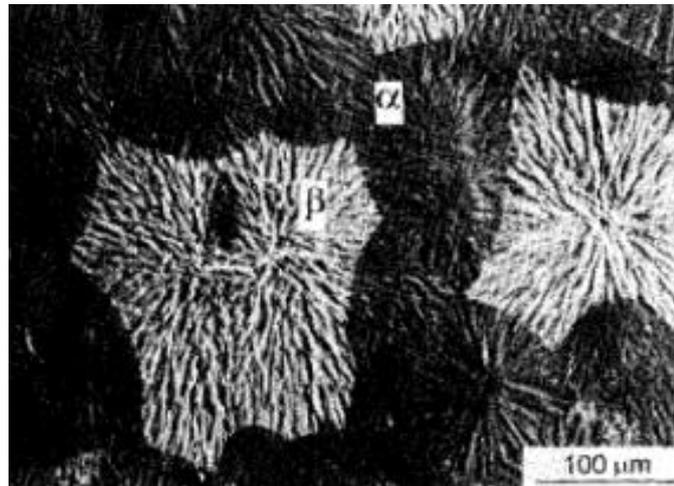


Figure I. 25: La différence entre la phase α (sombres) et β (clairs) pour un échantillon de polypropylène poli et attaqué chimiquement pour éliminer la phase amorphe(84).

En complément de ces observations par microscopie, des mesures de diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS : wide-angle X-ray scattering) ont permis de distinguer ces deux phases, ainsi que la phase γ . La figure 26 montre les diffractogrammes des phases α , β et la phase δ .

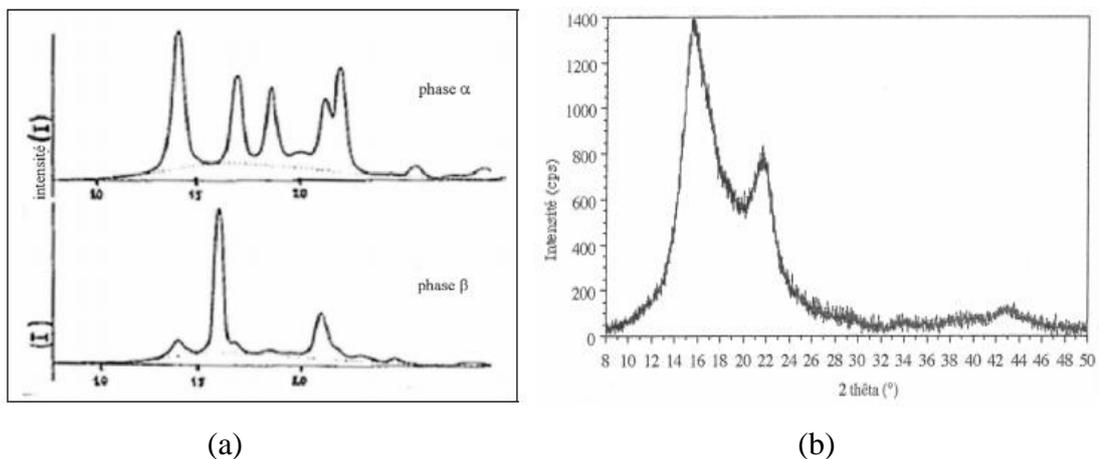


Figure I. 26: (a) Diffractogrammes de la phase α (en haut) et de la phase β (en bas) ; (b) Diffractogramme d'un PP associé à la phase mésomorphe

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC : Differential Scanning Calorimetry) est une autre technique qui permet essentiellement de révéler la présence de phase β . Ainsi le thermogramme résultant représente deux pics caractérisent la température de fusion de deux types d'entités cristallines (Figure 27).

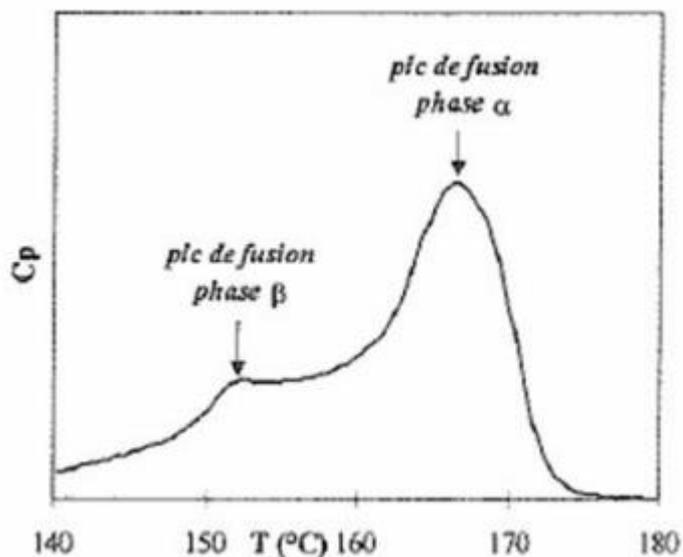


Figure I. 27: Thermogramme du IPP suite à un traitement thermique spécifique

3.2.3 Morphologie et microstructure de la phase amorphe

La description de comportement d'un polymère semi-cristallin passe inévitablement par la compréhension de ses deux phases cristalline et désordonnée. Ainsi pour compléter l'étude de la microstructure d'iPP, une description de la phase amorphe et ses différentes formes de relaxations sont décrites dans la partie suivante.

Dans cette zone amorphe, les macromolécules peuvent former des zones d'enchevêtrement physique. La longueur des segments entre ces enchevêtrements est assez grande ce qui entraîne un comportement individuel des chaînes. Dans cette partie du polymère, le volume libre existant détermine la mobilité des macromolécules et leur capacité à changer de conformation. Cette mobilité affecte la forme de relaxation mécanique du polymère.

La détermination des différentes relaxations d'un polymère se fait par une étude thermomécanique dynamique en étudiant l'évolution du facteur de perte en fonction de la variation croissante de la température de l'échantillon avec la DMA.

Ainsi d'après la littérature, le iPP est caractérisé par 3 types de relaxations mécaniques (Figure 28) :

- Une relaxation sous vitreuse notée β
- Une relaxation principale associée à la transition vitreuse notée α
- Une relaxation après la transition vitreuse notée α'

Le tableau ci-contre illustre les différentes caractéristiques des relaxations mécaniques de iPP

Tableau I. 2 : Caractéristiques des différentes relaxations mécaniques d'un polymère semi-cristallin

	Intervalle de T(°C)	Mobilité moléculaire	Energie d'activation (KJ/mol)
Relaxation β	[-120,0]	Mouvement localisé dans les chaînes de carbones de la phase amorphe	50-100 (85)
Relaxation α	[-20,25]	Mobilité de 20 à 50 atomes de carbones de la phase amorphe	400-850

Relaxation α'	[25,-120]	Moins de mouvement coopératif que celui de la relaxation α	150
----------------------------------------	-----------	-------------------------------------------------------------------	-----

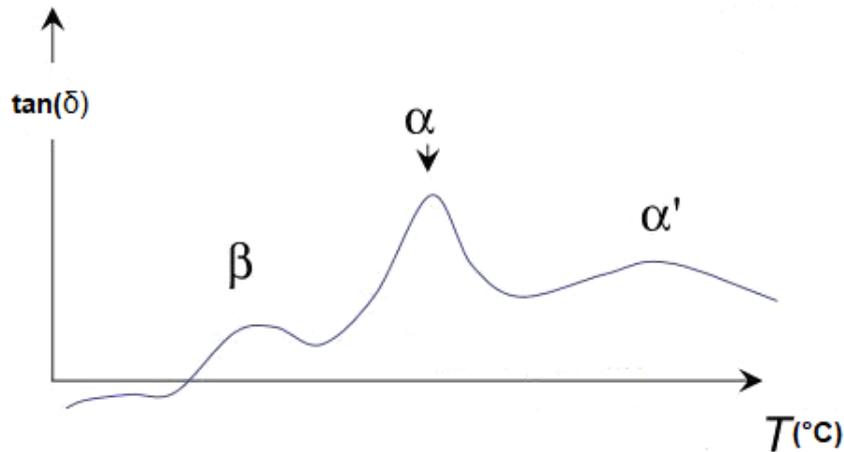


Figure I. 28 : Différentes relaxations mécaniques du iPP à 1 Hz. Facteur de perte ($\tan \delta$) en fonction de la température $T(^{\circ}\text{C})$

Généralement, le pic de relaxation α est plus large pour un polymère semi-cristallin que dans un amorphe pur, cette différence a été interprétée par la superposition de deux relaxations correspondant à deux zones de la phase amorphe de polymère : une région amorphe dite libre qui est loin des lamelles cristallines et une région amorphe dite lié qui est proche des lamelles cristallines. L'intensité de cette relaxation mécanique dépend essentiellement du phénomène de réticulation de la phase désordonnée par la partie cristalline. En effet, l'augmentation de l'épaisseur des lamelles cristallines résulte une diminution des interactions entre les phases cristallines et amorphes ce qui engendre une augmentation de la mobilité moléculaire globale de la phase amorphe par la suite une augmentation de l'intensité de la relaxation α . Cependant, l'augmentation de cette épaisseur engendre une diminution de l'intensité de la relaxation α' .

3.3 Propriétés thermiques

La tacticité a un effet direct sur les propriétés du polymère. Seules les formes régulières isotactiques et syndiotactiques sont des semi-cristallins. En outre la forme isotactique induit un taux de cristallinité plus important que la forme syndiotactique. En revanche le PP ayant la forme atactique reste généralement à l'état amorphe.

3.3.1 Température de fusion

Comme tous les polymères semi-cristallin, la partie cristalline de PP est caractérisée par la température de fusion.

En effet, la structure cristalline d'un solide semi-cristallin disparaît au point de fusion, T_f , lorsque le polymère subit un changement de phase de l'état solide à l'état liquide. Au point de fusion, propriétés physiques du matériau, comme la densité, l'indice de réfraction, la capacité thermique et la transparence changent brusquement lorsque le matériau devient un liquide visqueux.

Cette transition est généralement observée en utilisant différentiel calorimétrie à balayage (DSC).

Le point de fusion d'un polymère varie principalement avec le taux de cristallinité.

Un polypropylène parfaitement isotactique a un point de fusion théorique d'environ 171°C ; les points de fusion d'une résine d'un iPP commerciales, avec un taux de cristallinité entre 40%-60%, peuvent varier de 160 à 166°C . Les points de fusion diminuent considérablement avec une cristallinité plus faible ; une résine de polypropylène syndiotactique avec une cristallinité de 30% fond à environ 130°C (86).

En réalité, les polymères fondent sur une plage de températures étroite plutôt qu'en un seul point distinct. Dans une résine de polypropylène avec une cristallinité particulière, la variation des longueurs de chaîne produit des lamelles d'épaisseurs variables, qui fondent à des températures légèrement différentes. Ainsi le point de fusion donné pour un polymère est généralement la température au point le plus élevé de pic sur un balayage DSC.

3.3.2 Transition vitreuse

Les régions amorphes de polypropylène subissent une transition vitreuse à une température (T_g) comprise entre -35 et 26°C , selon le type de PP, la méthode de mesure, le taux de chauffage et de refroidissement, l'historique thermique et la microstructure.

La température de transition vitreuse est liée à la quantité de volume libre dans un polymère. Au-dessus de cette température, les molécules et les segments qui constituent le polymère vibrent et se déplacent dans les parties non-cristallines. Ce qui engendre leur diffusion et leur rotation autour des axes de liaisons. En s'approchant de cette température, le volume devient restreint et seules les vibrations de faibles amplitudes peuvent se produire. Ce mouvement continue jusqu'à ce que toute agitation cesse.

Ainsi les températures d'utilisation du polypropylène sont généralement entre la température de transition vitreuse et la température de fusion, de sorte que la résistance et la rigidité de la région cristalline est combinée avec la ténacité des points de liaisons de la partie amorphe.

4. Mécanismes de déformation des polymères semi-cristallins sous sollicitation uniaxial

4.1 Généralité

La figure ci-dessous illustre le comportement mécanique sous sollicitation uniaxial d'un polymère à morphologie sphérolitique.

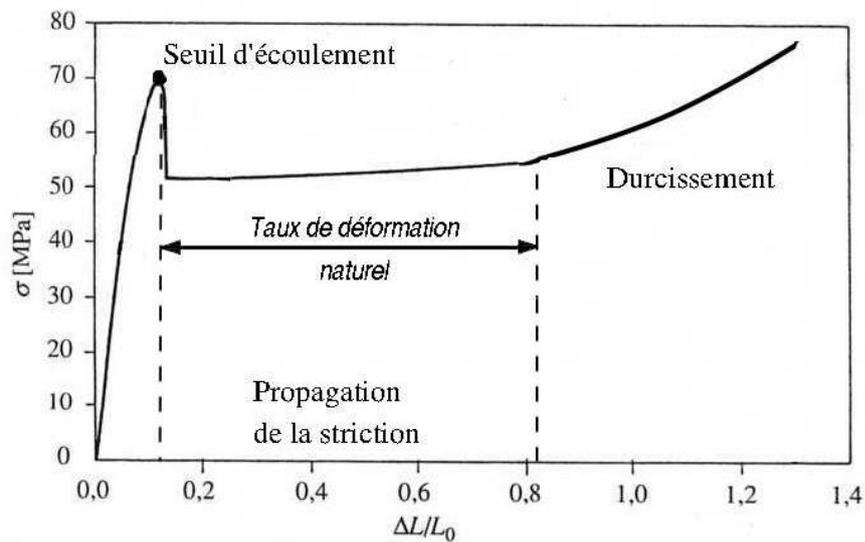


Figure I. 29: Représentation de la courbe de traction d'un polymère semi-cristallin

Cette courbe est répartie en trois phases :

- **Le domaine élastique et anélastique** : il représente le domaine de déformation homogène. Avant le seuil d'écoulement, on observe de fines bandes de cisaillement. Par analogie avec les métaux, on constate l'apparition d'une bande de Pioret-Lüders lié au critère de Coulomb (87). Pour les polymères ce phénomène est appelé la striction (Figure 30).

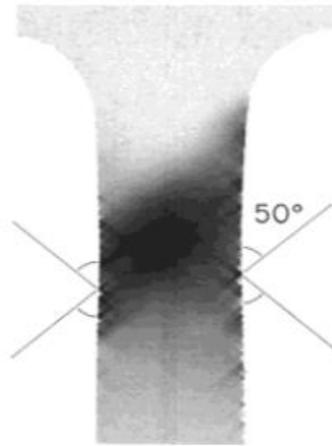


Figure I. 30: Image scannée de PP en traction au seuil d'écoulement(88)

- **Le plateau d'écoulement :** Cette phase représente la propagation de la striction tout au long de l'éprouvette. La déformation hétérogène transportée est nommée le taux de déformation naturel.
- **Durcissement :** La déformation est de nouveau homogène pendant cette phase. Elle démarre quand la propagation totale de la striction au niveau de l'éprouvette. Le polymère possède une morphologie totalement fibrillaire.

4.2 Déformation d'un sphérolite en traction

La figure suivante (Figure 31) représente les différentes zones d'un sphérolite. On note :

- Le cœur d'un sphérolite : le noyau et le point de départ de la formation
- La zone équatoriale : les lamelles cristallites sont perpendiculaires à l'axe de traction
- La zone diagonale : les lamelles sont inclinées par rapport à l'axe de traction
- La zone polaire : les lamelles sont alignées avec l'axe de traction

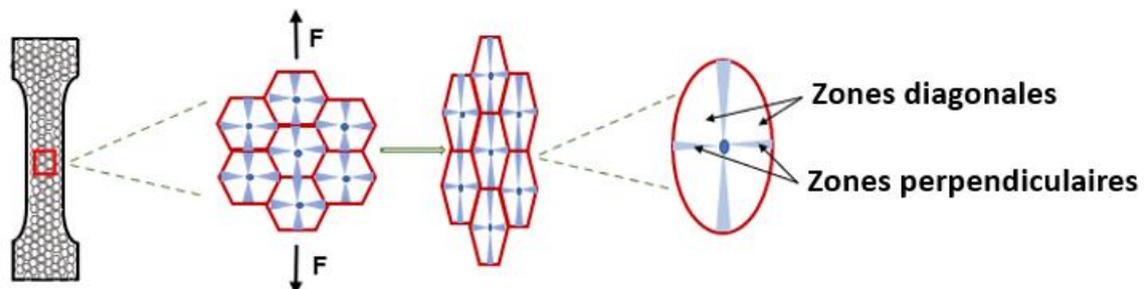


Figure I. 31: Les zones d'un sphérolite

En 1981, Eric Weynant et al.(89) ont étudié la déformation en traction uniaxial de poly(1-butène). Leurs observations ont mis en évidence la localisation de la déformation pour deux différents diamètres. Ils ont constaté que pour des sphérolites de diamètre 160 μm , la déformation est dans la zone équatoriale cependant pour des sphérolites de diamètre 370 μm , la déformation commence de cœur et se propage aux zones équatoriales et s'étend par la suite aux zones diagonales. Ils ont pu alors présenter le scénario suivant pour interpréter leurs résultats. La déformation des zones équatoriales est liée à la séparation inter lamellaire, suivie d'une flexion des lamelles cristallines sous sollicitation uniaxial, ce qui engendre un glissement cristallin. En revanche, la déformation des zones diagonales résulte un glissement inter lamellaire puis un cisaillement qui finit par un glissement cristallin (Figure 32).

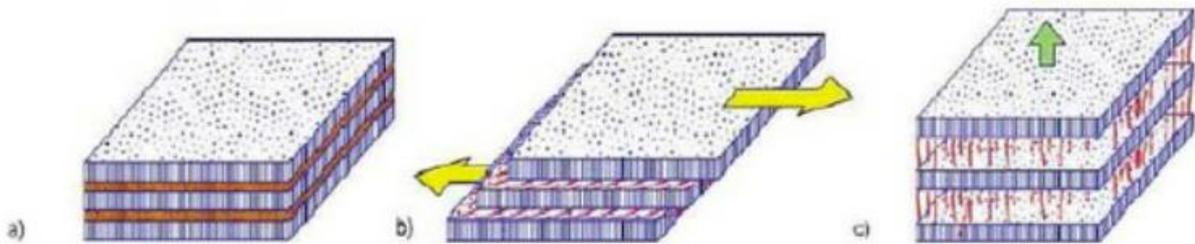


Figure I. 32: Mécanismes de déformation de la phase amorphe dans les polymères Semi-cristallins : a) État non déformé, b) Glissement inter lamellaire et c) Séparation inter lamellaire (90)

Quelques années plus tard, Aboulfaraj et al.(91) ont réalisé une étude de la déformation en traction uniaxial in situ de polypropylène en microscopie à balayage électronique. Les observations révèlent une différence dans la déformation entre les sphérolites de forme α et la forme β . En effet, la déformation dans la phase hexagonale commence dans le centre de sphérolite et se propage dans les zones équatoriales et envahit après les zones ayant une inclinaison de $\pm 45^\circ$ en respectant l'axe de traction, ce qui correspond aux zones diagonales selon la cartographie d'un sphérolite. Cependant la forme monoclinique maintient au début une réponse élastique plus longtemps sous un étirement macroscopique et se termine soudainement par l'apparition d'une craquelure intense qui conduit à la formation d'une fissure. Cette différence est liée à la densité structurale de chaque phase cristalline.

Dix ans plus tard, Thomas et al.(92) ont étudié la déformation plastique de poly-butène in-situ en AFM sous sollicitation uniaxial (Figure 33). Ils ont effectué des essais pour différentes

microstructures. Il montre que la taille de sphérolites, variant de quelques dizaines de microns, a un impact énorme sur l'endommagement de matériau. En effet, les gros sphérolites présentent une fissuration et une cavitation intenses conduisant à un comportement fragile tandis que les petits sphérolites présentent une fragmentation homogène, avec très peu ou pas de cavitation, conduisant à une grande déformation à la rupture. Leurs observations confirment la présence d'un endommagement inter-sphérolitique quel que soit le diamètre de sphérolites. Il a lié ce phénomène à la ségrégation des parties amorphes entre les sphérolites.

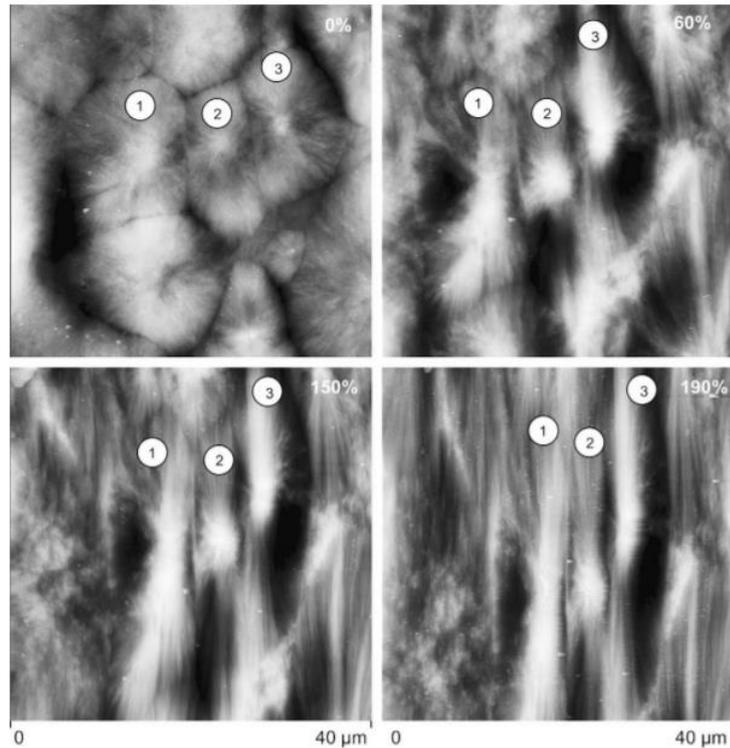


Figure I. 33: Déformation de PB avec 20 μm de diamètre pour des déformations 0%, 60%, 150% et 190% (92,93)

4.3 Craquelures

La formation des craquelures (cavités ou petites fissures) au cours de la déformation plastique de polymères semi-cristallins est nommée cavitation. Ce phénomène peut être observé d'un côté au cours de la production des pièces, à l'origine d'un défaut ayant une taille de l'ordre du nanomètre et atteint quelques dizaines de micromètres lorsqu'elles se forment perpendiculairement à l'axe de traction (Figure 34). D'autre côté, les craquelures apparaissent sous sollicitation en traction. Souvent, les cavités sont détectées en microscopie (optique, électronique à balayage MEB, électronique en transmission TEM ou à force atomique

AFM)(94), ou aussi en utilisant la diffusion des rayons X (SAXS). Il est également possible de détecter la présence des fissures par la mesure de densité de matériau, car cette dernière diminue à la présence des craquelures. En outre, lors de la sollicitation macroscopique en traction, il est possible d'observer à l'œil nu le développement et la formation des craquelures suite au blanchissement du matériau, généralement autour du seuil de plasticité.

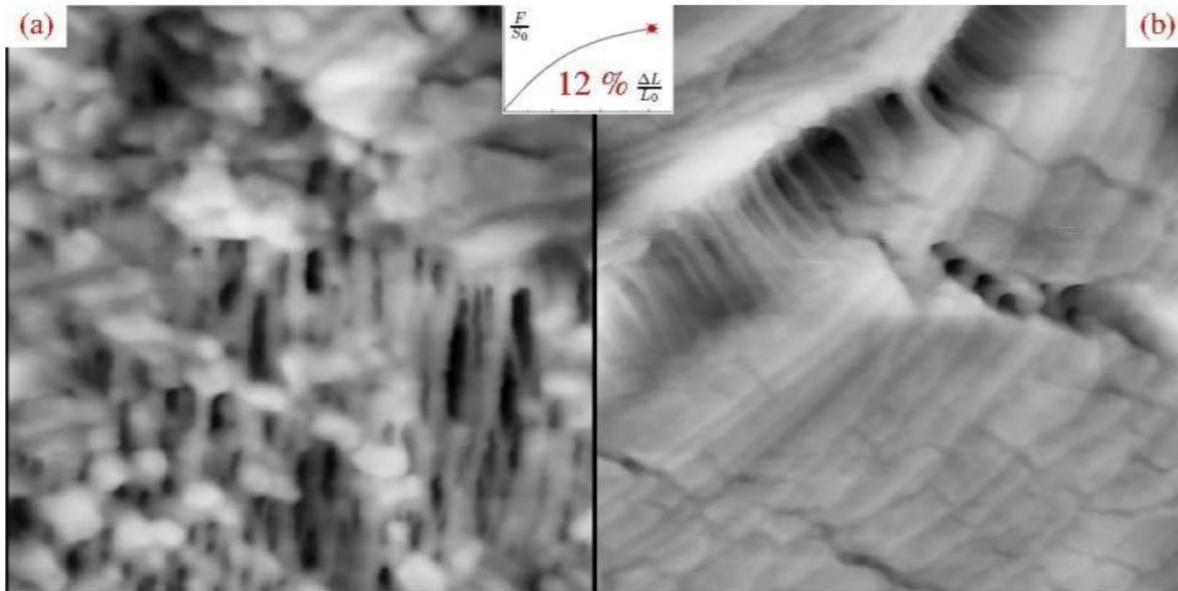


Figure I. 34: (a) Fibrilles issues de la fragmentation (b) Fragmentation et micro-craquelures d'une zone diagonale du PB(93)

Pour les semi-cristallins, le développement des craquelures est freiné par les cristallites, d'où leurs faibles dimensions. L'apparition des petites fissures dans les semi-cristallins est de façon aléatoire et hétérogène, mais elle dépend de nombreux facteurs comme l'orientation des lamelles cristallines, la vitesse de sollicitation, la fabrication du matériau ou encore de sa masse molaire(95).

Comme expliqué dans la partie précédente, les premières déformations dans un sphérolite commencent dans les zones équatoriales. On peut alors constater que ces zones sont les plus favorisées pour s'y initier les premières microcavités. En effet, une séparation inter lamellaire prend naissance, ce qui conduit à l'apparition des microfissures entre la phase amorphe et les autres lamelles cristallines, d'où l'influence des propriétés de l'interphase.

D'après la littérature, il y a deux modes de propagation des cavités ; d'une part la propagation perpendiculaire au plan de la cavité, et d'autre part l'ouverture du sommet dans le plan de la cavité. Plusieurs chercheurs ont modélisé la propagation de ces petites fissures. On trouve par

exemple le modèle de Kramer(96) , le plus utilisé et qui adopte la propagation du sommet. Wells et Cotterel aussi ont introduit la notion de la propagation basée sur l'ouverture en pointe de cavité(97).

Même si plusieurs ont modélisé la propagation de fissure, il n'est pas clairement démontré jusqu'à aujourd'hui si les craquelures apparaissent avant ou bien après le seuil de plasticité.

Butler et al.(98) ont suggéré que les micro-craquelures dans le PE se développent suite au cisaillement de la phase cristalline au niveau de seuil d'écoulement. Par contre d'autres scientifiques ont approuvé que les craquelures peuvent apparaître avant le seuil de plasticité sous faible contrainte(99).

En outre, Galeski et al.(100) ont étudié l'initiation des craquelures dans le PE, ils ont confirmé que l'apparition des micro-craquelures se fait dans la phase amorphe, d'une façon simultanée avec la déformation plastique de la phase cristalline . En utilisant les mesures par Rayons X (SAXS), ils ont pu suivre la concurrence entre ces deux phénomènes et l'influence de la microstructure sur le développement des craquelures. Dans cette étude, ils ont identifié différents mécanismes d'initiation de micro-craquelures. D'un côté, il y a des cavités homogènes, qui prennent naissance avant le seuil d'écoulement et présentent des microfissures créées sur la totalité de la longueur utile de l'échantillon. D'autre côté, il y a des cavités hétérogènes, dont leurs créations est localisée dans la partie de striction durant un essai de traction. Ces auteurs relient cette différence de comportement de déformation à l'épaisseur des cristallites, qui a un effet direct sur la contrainte locale nécessaire pour cisailer les lamelles cristallines. Ils définissent alors une épaisseur critique, au-dessus de laquelle, on peut observer la formation des microfissures. A la fin, ces chercheurs confirment que la formation des craquelures dépend fortement de la microstructure du matériau.

4.4 Transformation fibrillaire : Durcissement et rupture

A une grande déformation, la troisième phase est atteinte : le durcissement du matériau. Dans ce stade, la striction est propagée sur l'ensemble de la zone utile de l'éprouvette. Toute morphologie sphérolitique est transformée en une structure fibrillaire avec des chaînes orientées dans le même sens. Dans cette structure, il y a peu des chaînes repliées dans les cristallites par contre il y a des parties amorphes non orientés intra et interfibrillaires.

Cette structure peut être décrite par des bloc cristallins liés par des chaînes amorphes comme représenté par la figure ci-après.

Lors de traction, la structure fibrillaire continue à s'orienter selon l'axe de sollicitation jusqu'à la rupture. En effet, les fibrilles se déforment par dépliement de chaînes et glissement de la

phase amorphe par la suite les macromolécules s'étirent selon l'axe de traction et conduit à la formation, la croissance de fractures. Il existe plusieurs modes de rupture : ductile, fragile ou les deux combinés. Le type de rupture dépend de l'état de l'éprouvette, la vitesse de traction, le procédé de fabrication, l'histoire thermique ou encore la masse moléculaire.

Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, des aspects généraux des polymères, leurs classes ainsi que leurs propriétés ont été présentés. Une attention particulière a été accordée au phénomène de cristallisation des polymères. La présence d'une fibre ou d'un corps étranger noyé dans le polymère a une influence importante sur le déroulement du phénomène du matériau. Ainsi une étude descriptive détaillée sur le phénomène de transcristallinité a été élaborée. Ensuite, nous avons démontré l'influence de la vitesse de refroidissement et les températures de cristallisation sur les morphologies constituées des entités cristallines de tailles différentes. La température de cristallisation diminue avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement, ce qui fait varier la vitesse de croissance des sphérolites. Plusieurs méthodes permettent de suivre le phénomène de cristallisation et décrire ses étapes en décrivant la germination et la croissance des entités cristallines.

La deuxième partie de ce chapitre comporte une description détaillée du polypropylène, ses caractéristiques et ses différentes formes cristallines et leurs conditions d'obtention. Différentes techniques permettent de suivre la cristallisation lors de refroidissements rapides et détecter les morphologies. Citons l'exemple du MEB, la DSC et en particulier les platines de refroidissement rapide sous microscope en lumière polarisée. Ces techniques permettent d'évaluer le nombre de germes activés, de suivre la croissance des entités cristallines et d'étudier la cinétique globale de cristallisation. De ce fait, nous décrivons les modèles existants qui permettent de remonter les caractéristiques de la cinétique de cristallisation sous différentes conditions de fabrication.

Le phénomène de cristallisation et la microstructure d'un polymère chargé ou non chargé a une influence très importante aussi sur les propriétés mécaniques. Afin de déterminer cet effet, nous étudions dans cette in-situ l'évolution et l'endommagement de la microstructure tout en appliquant une traction uniaxiale sur le matériau. Ainsi dans la dernière partie de cet état de l'art, nous décrivons les mécanismes de déformation du matériau à l'échelle sphérolitique.

Afin de répondre à notre problématique, l'effet de la vitesse de refroidissement sur la cristallisation du PP et sur les propriétés mécaniques tout en étudions et surtout en visualisant

le phénomène d'endommagement de la microstructure lors d'un essai de traction, nous utilisons dans cette thèse plusieurs méthodes et analyses expérimentales. Dans le chapitre suivant, nous détaillons les matériels utilisés et les démarches d'analyses adoptées.

Chapitre II

Matériaux et Méthodes

Introduction

Dans cette thèse, nous étudions l'effet de la vitesse de refroidissement, d'une part, sur la cristallinité de polypropylène pur et d'autre part, sur la transcristallinité de polypropylène chargé par fibre de verre. De ce fait, dans la première partie de ce chapitre, une présentation des matériaux utilisés, le PP comme une matrice et la fibre de verre comme un renfort, a été effectuée. Dans la deuxième partie, les procédures et les protocoles expérimentaux utilisés durant cette étude ont été détaillés. Ces méthodes d'analyses nous permettent d'évaluer les propriétés thermiques, morphologique et mécaniques du matériau ainsi que sa fabrication sous différentes conditions de fabrication.

1. Présentation du matériau utilisé

Dans cette partie, nous présentons le polypropylène utilisé, qui représente la matrice et la fibre de verre qui correspond au renfort.

1.1 Matrice de polypropylène

Pour cette étude nous avons utilisé comme matrice, un grade de PP homopolymère isotactique fourni sous forme de granulés par la société chemieuro France. Le grade utilisé a pour référence PPH 4060. Très peu d'information sont fournies pour ce polymère. De ce fait, il est nécessaire de réaliser une caractérisation initiale du PP afin d'avoir des informations plus détaillées.

Ce polymère possède des propriétés hygroscopiques plus élevées que ses concurrents en terme de taux massique d'eau absorbée après 24H d'immersion (101). En conséquence, un séchage rapide suffit pour éliminer les traces d'eau et éviter toute hydrolyse possible lors de chauffage. D'après la littérature (102), un séchage de PP est recommandé d'environ 30 min à 120°C sous air sec. L'exposition du matériau à une température plus élevée que sa T_g (115 °C pour iPP) permet d'une part, d'éliminer les contraintes résiduelles liées à la formation des granulés avec le procédé d'extrusion. Et d'autre part, de stabiliser la microstructure en complétant le phénomène de cristallisation.

1.2 Fibres de verre utilisées

Afin d'étudier l'effet de la vitesse de refroidissement sur le phénomène de transcristallinité, nous avons utilisé des fibres de verre. Il s'agit d'un renfort largement utilisé grâce à ses qualités spécifiques, notamment sa bonne résistance mécanique (Tableau II. 1). Il est le plus adopté pour renforcer les matériaux thermoplastiques et les thermodurcissables. La

fibres de verre utilisées dans cette étude est de type E. Ce sont des alumino-borosilicates à très faible teneur en oxydes de métaux alcalins (moins de 2 % en masse en Na₂O + K₂O)(103).

Les caractéristiques des fibres de verre utilisées sont illustrées dans le tableau suivant :

Tableau II. 1 : Propriétés des fibres de verre utilisées

Caractéristique	Valeur
Caractéristique physique : Masse volumique (Kg /dm ³)	2,6
Caractéristique optique : Indice de réfraction Transmission en lumière naturelle	1,549 Transparent
Caractéristique mécanique : Contrainte à la rupture en traction (MPa) Module d'élasticité en traction (GPa) Taux d'allongement à la rupture (%) Coefficient de poisson	2300 ± 100 73 ± 1 4 ± 1 0,23

2. Description des techniques d'analyses expérimentales

Cette partie comporte une description détaillée des protocoles et des techniques expérimentaux utilisés dans cette thèse. Une analyse structurale et thermique a été effectuée pour caractériser le matériau vierge. Ensuite, une identification des protocoles, qui permettent d'étudier la cristallisation du PP et l'effet de la vitesse de refroidissement sur la réponse thermique et l'aspect morphologique du matériau, a été faite. Nous avons alors utiliser la DSC et microscopie optique couplée à une platine chauffante.

2.1 Analyse de la structure chimique de PP avec la FTIR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique d'analyse moléculaire non destructive. Elle permet d'obtenir le spectre infrarouge d'absorption, d'émission et de photoconductivité des solides, des liquides et des gaz afin de caractériser et identifier la nature des liaisons des produits chimiques du matériau. Le FTIR identifie la présence de composés organiques et inorganiques dans l'échantillon. En fonction de la plage de fréquences d'absorption infrarouge de 400 à 4 000 cm⁻¹, les différents groupes moléculaires dans l'échantillon seront déterminés à l'aide d'un spectrophomètre infrarouge de type PerkinELMER Frontier. Les données spectrales dans le logiciel automatisé de spectroscopie sont nommées Spectrum. En effet, les radiations émises sont absorbées par les molécules en

tant qu'énergie de vibration moléculaire. Par la suite cette dernière est quantifiée sous forme de bande d'absorption A.

Dans notre étude, la FTIR a été utilisée pour caractériser l'isotacticité du matériau et de détecter la présence des additifs ou des stabilisants dans le PP.

Pour ce fait, nous avons utilisé comme échantillon ; un film pressé à 210°C sous 120 bars durant 5 min. L'épaisseur de film ne doit pas dépasser 100 µm pour ne pas avoir des spectres saturés. Pour la répétabilité, tous les essais ont été effectués au mois 5 fois dans les mêmes conditions expérimentales.

Le spectrum typique obtenu est représenté dans la figure ci-après. (Figure II. 1)

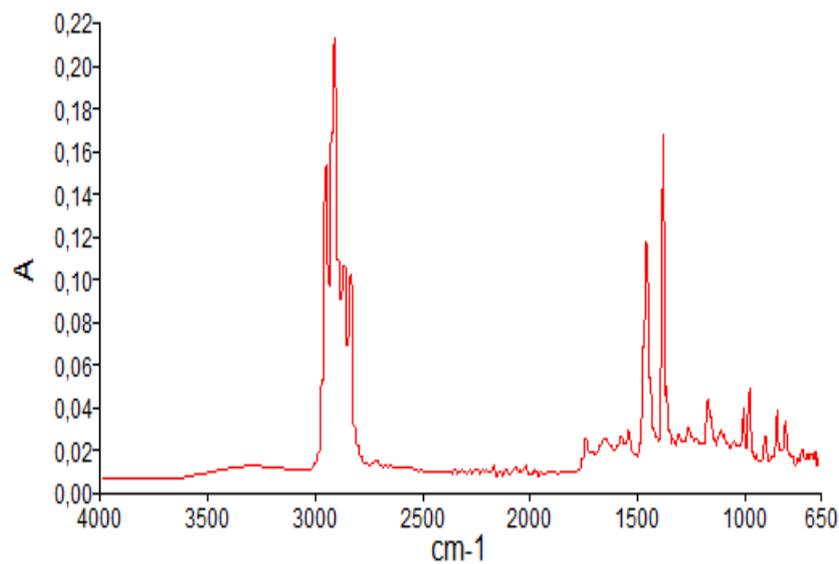


Figure II. 1 : Spectre infrarouge obtenu par FTIR : Absorbance (A) en fonction du nombre d'onde (cm⁻¹)

Spectre infrarouge obtenu par FTIR : Absorbance (A) en fonction du nombre d'onde (cm⁻¹)

En se basant sur les travaux de Zhu et al. (104–106), chaque bande du spectre est attribuée à la vibration d'une liaison dans la structure du matériau. Le récapitulatif des bandes identifiées sur le spectre est listé dans le Tableau II. 2

Tableau II. 2: Identification des pics d'absorption

Nombre d'onde (cm-1)	Nature de la liaison chimique
2951,01	CH stretching
2917,47	CH stretching
2868,38	CH stretching
2837,99	CH ₂ stretching
1456,07	Cisaillement CH ₂
1376,3	the methylene CH ₃ group. Symmetric bending
997,85	Bande isostatique/ C - C
973,3	Bande isotactique/ C - C
899,25	Bande isotactique
841,33	Bande isotactique
808,92	Bande isotactique

Les pics relevés sont les caractéristiques du iPP. On peut donc confirmer que le polymère utilisé n'a pas subi de modifications structurales et qu'il ne contient pas de produit étranger, ajouté dans le matériau en quantité détectables.

Comme expliqué dans le chapitre 1, le polypropylène existe sous trois formes stéréoisomériques qui dépendent de la tacticité du matériau. Ainsi, afin de vérifier la forme de PP utilisé nous utilisons le spectre obtenu pour calculer le pourcentage d'isotacticité. Ce pourcentage a été mesuré au moyen des taux d'absorbance des bandes IR à 841, 973 et 998 cm⁻¹ en utilisant les valeurs d'absorbance obtenues lors des étapes d'ajustement des courbes. La bande 973 cm⁻¹ a été utilisée comme étalon interne en raison de sa présence dans le spectre IR du polymère fondu. Les rapports d'absorbance examinés dans la présente étude sont : A_{998}/A_{973} et A_{841}/A_{973} . En négligeant la présence des séquences de propylène syndiotactiques dans la chaîne polymère, la tacticité est calculée comme la somme de la fraction des séquences de propylène isotactiques et atactiques. En conséquence, l'atacticité est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$\mathcal{X}_{\text{atacticity}} = 1 - \mathcal{X}_{\text{isotacticity}} \quad (20)$$

Les pourcentages d'isotacticité de polypropylène utilisé sont représentés dans le tableau II.3:

Tableau II. 3: Les valeurs isotactique et atactique de polypropylène

	A _{998/A973}	A _{998/A973}	A _{841/A973}	A _{841/A973}
	Isotacticity %	Atacticity %	Isotacticity %	Atacticity %
Valeur	89,8	10,2	90,5	9,5

D'après ces résultats obtenus, la valeur d'isotacticité peut être estimée à 90% pour le grade de polypropylène utilisé.

2.2 Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

L'analyse enthalpique différentielle (DSC : Differential Scanning Calorimetry) est un outil basé sur des échanges thermiques entre un échantillon et le milieu extérieur en appliquant des cycles thermiques isothermes ou non-isothermes à un échantillon. Cette technique permet de déterminer les caractéristiques thermiques d'un matériau comme la transition de phase (la transition de fusion) et la transition vitreuse. Elle donne accès également aux mesures de la capacité calorifique du matériau et encore aux observations des phénomènes chimiques après traitement, tels que la dégradation, l'oxydation et la réticulation.

Cette technique permet aussi de déterminer la cinétique globale du phénomène de cristallisation. En effet, la fraction transformée α en fonction du temps peut être déduite par le rapport entre l'enthalpie de cristallisation à un instant t et l'enthalpie totale de cristallisation, selon l'équation 21.

$$\alpha(t) = \frac{\Delta H(t)}{\Delta H_t} \quad (21)$$

2.2.1 Caractérisation thermique du matériau initial (granulé)

Le comportement thermique a été étudié pour des granules de iPP par l'analyse DSC 10. De ce fait, le cycle thermique utilisé est le suivant :

- Chauffage de maintien à 210°C pendant 5 minutes pour éliminer l'historique thermique de polymère.
- Refroidissement à 10°C /min jusqu'à 0°C
- Maintien 2 minutes pour stabiliser la température
- Réchauffe à 10°C/min jusqu'à 210°C

La Figure II. 2 présente la courbe de flux de chaleur de l'iPP vierge, A travers cette courbe, nous pouvons déterminer les différentes propriétés thermique du matériau vierge comme détaillé dans le tableau II. 4.

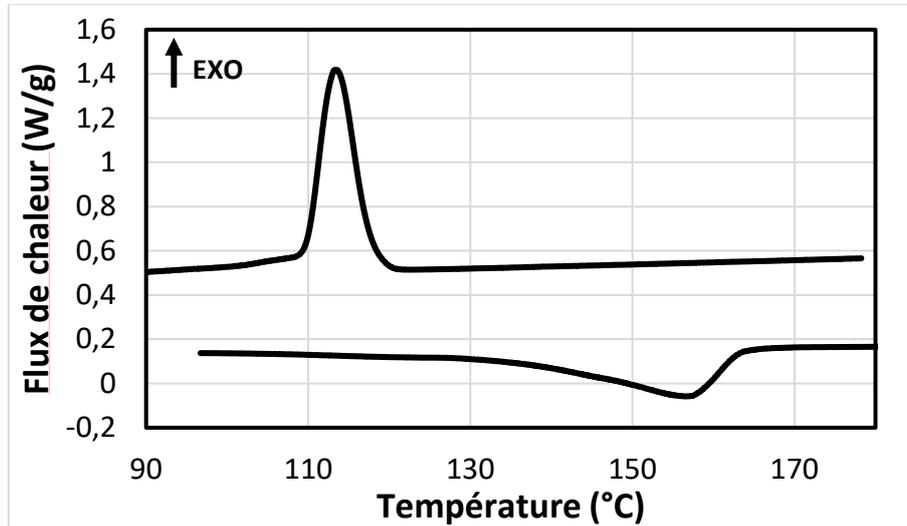


Figure II. 2: Les valeurs isotactique et atactique de polypropylène

Tableau II. 4: Propriétés thermiques de iPP granulé

T_m	T_c	ΔH_f	ΔH_c
156°C	113,3°C	49 J.g ⁻¹	87,7 J.g ⁻¹

Taux de cristallinité (%) obtenu est :

$$X_c = 100 \times \frac{\Delta H_f(\text{échantillon})}{\Delta H_{f_0}(\text{matériau 100\% cristallin})} = 45\% \quad (22)$$

En écrivant la relation Gibbs-Thomson (107):

$$T_f = T_f^\circ \left(1 - \frac{2\sigma}{\Delta H_f^\circ \rho_c L_c} \right) \quad (23)$$

La valeur de l'épaisseur lamellaire (L_c) devient :

$$L_c = \frac{2T_{f_0}^\circ \sigma}{\rho_c \Delta H_f^\circ} \frac{1}{T_f^\circ - T_f} = 4,69 \text{ nm}$$

Avec $T_f^\circ = 459 \text{ K}$ qui représente la température de fusion thermodynamique.

$\sigma = 3.10 \cdot 10^{-2} \text{ J.m}^{-2}$ qui est l'énergie de surface lamellaire.

$\rho_c = 0.934 \text{ g.cm}^{-3}$ qui représente la densité de la phase cristalline.

$\Delta H_f^\circ = 207 \text{ J.g}^{-1}$ qui est la valeur de l'enthalpie de fusion massique d'un cristal parfait (108).

2.2.2 Protocol thermique : étude de la cristallisation du PP

Les essais ont été réalisés sur une DSC de type TA Instruments Q1000 V9.0 Build 275 TA Instruments, sous un balayage d'azote pour éviter l'oxydation du matériau. Chaque échantillon a été inséré dans une capsule d'aluminium non-hermétique scellée, après avoir pesée environ $6 \pm 0.5 \text{ mg}$ de PP (sous forme de granulé) avec une balance Mettler Toledo d'une sensibilité 0.01 mg .

Les échantillons sont alors traités par les protocoles présentés comme suit :

- Chauffage avec une rampe à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 210°C
- Maintien en isotherme de 5 min à 210°C
- Rampe à la vitesse de refroidissement φ_r jusqu'à 25°C
- Un second chauffage avec une rampe de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 210°C

Afin de traiter les résultats d'une cristallisation non-isotherme à une vitesse de refroidissement bien définie, une ligne de base a été tracée sur les thermogrammes dès la stabilisation de flux de chaleur et jusqu'à la fin de la cristallisation. Ce traitement est effectué en utilisant le logiciel TA instrument analysis (Figure II. 3).

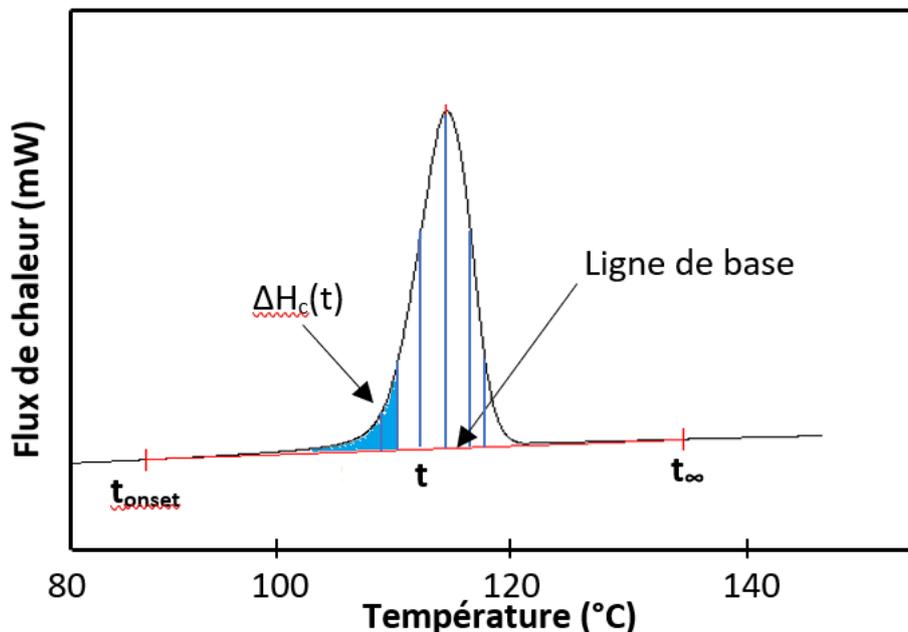


Figure II. 3: Méthode de traitement des données non-isothermes

Pour calculer les taux de transformation α (les taux de cristallisation relatifs) ,en fonction du temps, nous recourant à l'intégration du thermogramme après la soustraction de la ligne de base selon l'équation 24 :

$$\alpha = \frac{\int_{t_0}^t \frac{\Delta H_c(t)}{dt} dt}{\int_{t_0}^{t_f} \frac{\Delta H_c(tot)(t)}{dt} dt} \quad (24)$$

Avec ΔH_c est l'enthalpie de cristallisation qui sera mesurée pour chaque condition de refroidissement à travers la courbe de flux de chaleur.

La figure suivante illustre un exemple d'un pic exotherme de cristallisation ainsi que le taux de transformation calculé après la soustraction de la ligne de base.

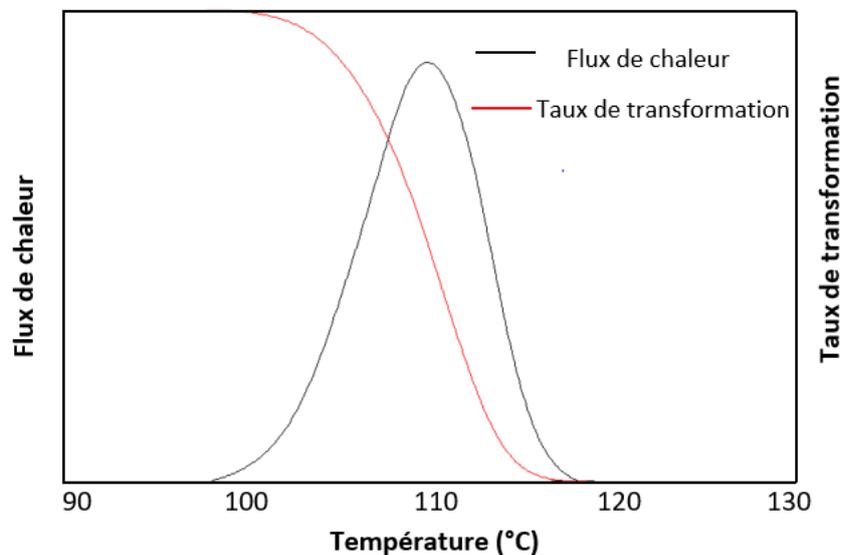


Figure II. 4: Détermination du taux de transformation relatif de PP pour une cristallisation non-isotherme

2.3 Contrôle de la microstructure avec la platine chauffante

Dans cette thèse, nous étudions l'effet de la microstructure sur le comportement mécanique du matériau. Cette dernière est directement liée au traitement thermique effectué. De ce fait, nous utilisons tout un processus pour contrôler le cycle thermique et par conséquent la microstructure pour chaque échantillon.

Une platine chauffante, de type THMS600 de système Linkam, a été utilisée (figure II. 5). Elle comporte un système de contrôle de température par Azote liquide, totalement automatisé. Ce système permet des variations en température entre -196°C et 600°C à $0,1^{\circ}\text{C}$ près, dans un intervalle de vitesse de refroidissement ou de chauffe compris entre $0,01^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et $150^{\circ}\text{C}/\text{min}$.



Figure II. 5: Les équipements de la platine chauffante

Ce système est connecté à un microscope NIKON à lumière polarisée en transmission qui permet de suivre, en temps réel, l'évolution de la microstructure en fonction de temps et de température.

2.2.1 Vérification en température de la platine chauffante

Un thermocouple de type T (cuivre/constantan), ayant une épaisseur d'environ 40 μm , a été utilisé pour vérifier l'exactitude des températures affichées par le module de contrôle de la platine chauffante THMS600. La platine est liée à un logiciel nommé LINK qui permet de définir les cycles en condition isotherme pour des températures constantes. Le thermocouple a été inséré dans un film d'épaisseur 100 μm proche de la zone d'observation sous microscope optique (Figure II. 6).

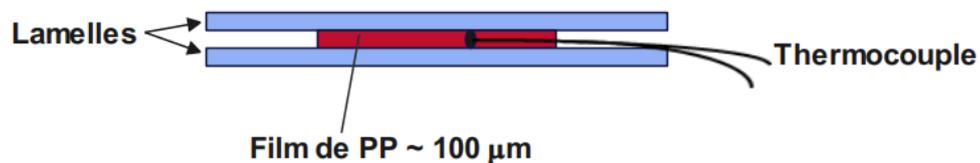


Figure II. 6: Dispositif de control de la température dans un film de PP

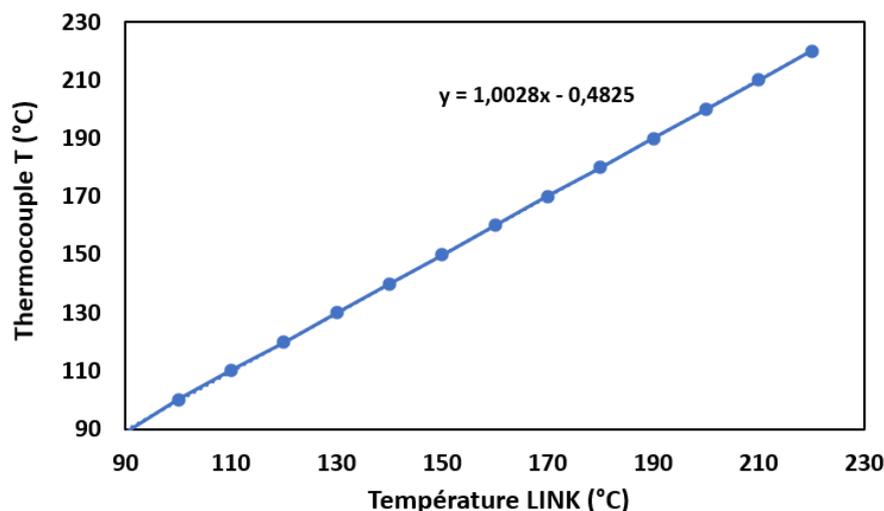


Figure II. 7: Dispositif de control de la température dans un film de PP

La figure II. 7 indique une bonne conformité entre la température affichée par le contrôleur de la platine chauffante et la température mesurée le thermocouple T a été observée.

2.3.2 Observation morphologique avec un microscope optique en lumière polarisé -MOP

L'observation microscopique du polymère semi-cristallin avec polarisation lors de la cristallisation permet le suivie de la cinétique de cristallisation et cela grâce aux propriétés de biréfringence des motifs cristallins.

En effet, cette observation donne une information sur le nombre et sur la morphologie des entités cristallines ce qui permet, de déterminer le nombre de germes et les formes cristallines existantes. De plus, elle permet de mesurer la taille des sphérolites en fonctions du temps ce qui facilite par la suite d'identifier la vitesse de croissance G.

En insérant un film de polymère qui représente un milieu anisotrope contenant des éléments biréfringents, il y aura une polarisation de la lumière et une transmission de son intensité. Cette dernière se traduit en isotropie optique dans toutes les directions de l'entité cristalline. Dans ce cas, La lumière circulaire de polariseur est croisée à 90° par rapport à celle de l'analyseur.

En passant par le sphérolite, la lumière polarisée se propage en deux directions ; une tangentielle n_t et l'autre radiale n_r . La propagation du faisceau lumineux avec un déphasage entre les deux directions provoque une rotation du plan d'onde ce qui permet l'observation de lumière en sortie d'analyseur (figure II. 8).

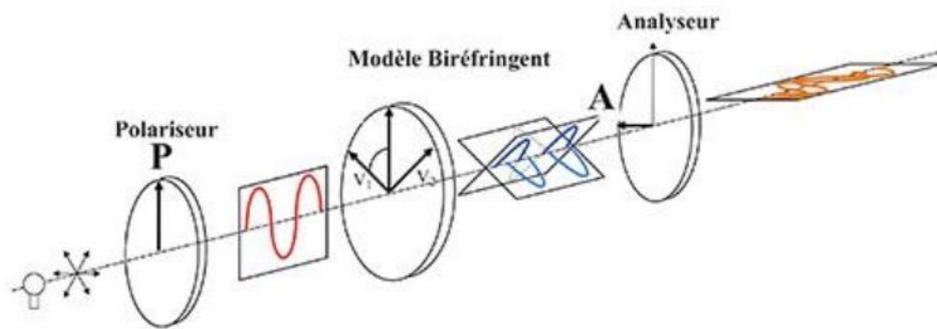


Figure II. 8: Descriptif de protocole du lumière polarisée(15)

L'ajout d'une lame de retard, ou d'une lame d'onde λ permet de voir les différentes parties du sphérolite et de distinguer le signe de sa biréfringence. Dans cette étude, nous intéressons plutôt aux couleurs des différents compartiments de sphérolites. En conséquence, si les quadrant nord-est et sud-ouest se colorent en bleu, le sphérolite est dit positif. Dans notre cas de polymère, la figure II. 9 confirme la coexistence de sphérolites de biréfringence positive ou négative pour un PP cristallisé en platine chauffante sous microscope optique.

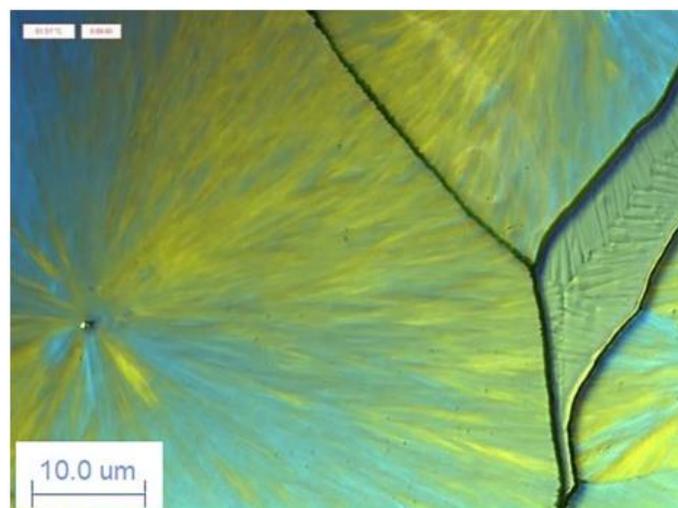


Figure II. 9: Les différents compartiments de sphérolite

Au niveau de sphérolite, on observe souvent une croix, durant une cristallisation sous conditions statiques. On remarque alors une zone d'extinction qui définit chaque partie du sphérolite. Cette zone correspond à l'alignement des axes du biréfringences avec les axes de polarisations.

2.3.3 Suivi de la microstructure in-situ lors du refroidissement

Dans cette étude, nous avons utilisé un microscope optique NIKON monté avec une caméra numérique de résolution 5 millions de pixel. Un analyseur et un polariseur croisé, ainsi qu'une lame de retard du premier ordre dans le rouge ($\lambda_1=530$ nm) est couplée à la platine chauffante Linkam THMS600. Afin de bien observer les entités cristallines, l'échantillon est pressé lors de chauffage à une épaisseur de 100 μm . Par la suite, une isotherme est appliquée à une température 210°C pendant 5min afin d'avoir une relaxation complète du matériau et d'effacer toute histoire thermique avant la phase de refroidissement.

L'enregistrement des images se lance dès le début du refroidissement non-isotherme. La période entre les clichés est fixée entre 1s et 1 min, selon la vitesse de refroidissement. Ensuite, les images sont traitées à l'aide du logiciel *ImageJ* pour mesurer le diamètre moyen des sphérolites sur une surface donnée.

La figure II. 10 montre un exemple de mesure du diamètre d'un sphérolite en croissance.

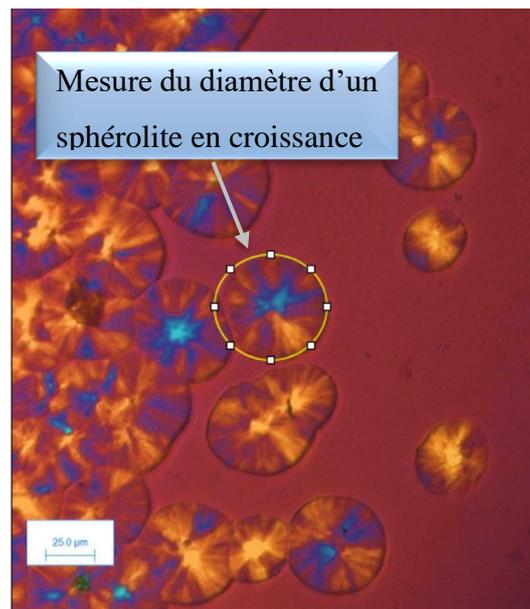


Figure II. 10: Traitement d'image avec le logiciel *Image J*

2.3.4 Justification du choix de l'épaisseur de l'échantillon

L'analyse de cristallisation non isotherme du polymère (à partir du point de fusion) doit être effectuée avec soin afin de contrôler correctement la température de l'échantillon. L'existence d'une variation dans les gradients thermiques entre le four de refroidissement et le polymère peuvent entraîner un contrôle imprécis de la température du matériau. De plus, la solidification est un processus exothermique et la chaleur peut développer des gradients thermiques dans l'échantillon pendant la phase du refroidissement. En conséquence, plus l'échantillon est épais,

plus ce problème devient critique. En effet, l'influence de l'épaisseur de l'échantillon et la vitesse de refroidissement sur l'apparition de gradients thermiques pendant la cristallisation non isotherme est toujours un point manquant dans la littérature.

Monasse et Haudin (109) ont estimé que pour les échantillons de polypropylène, avec 200-300 μm d'épaisseur, la variation du gradient thermique entre l'échantillon et la platine chaude est négligeable. De plus, Di Lorenzo et Silvestre (110) ont utilisé des films de 200 μm d'épaisseur et ont confirmé l'existence d'un gradient thermique dans les échantillons.

Afin de confirmer le choix de l'épaisseur de film utilisé, nous procédons à des essais avec une épaisseur assez grande, de l'ordre de 150 μm . Nous avons calculé l'évolution de diamètre de 4 sphérolites (P1→P4) en fonction de la température pour plusieurs sphérolites espacés sur différentes parties du film. Cet essai permet de vérifier l'effet de l'épaisseur sur la variation des gradients thermiques. La figure II. 11 montre les différentes courbes obtenus pour les quatre sphérolites.

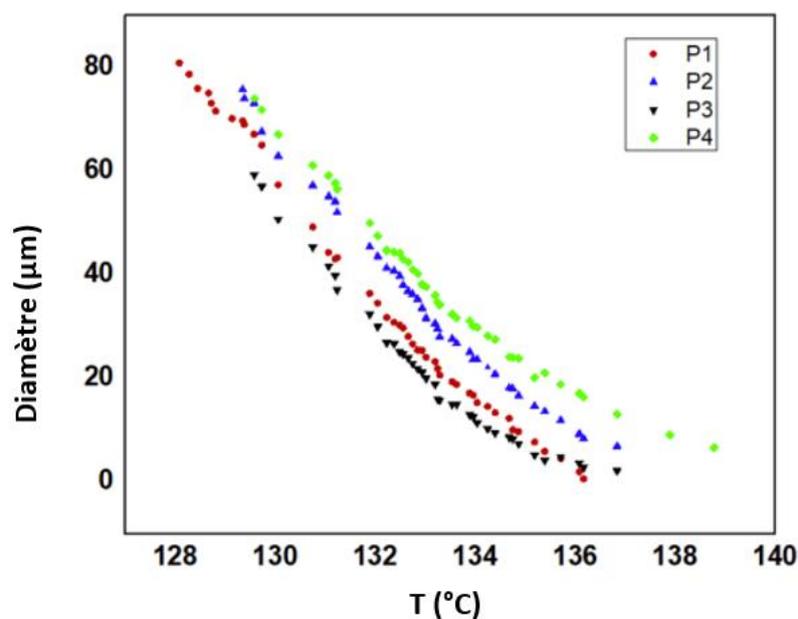


Figure II. 11 : Evolution de diamètre des différents sphérolites dans le même film d'une épaisseur 150 μm

D'après les courbes obtenues, une différence significative est observée entre l'évolution des différents rayons de sphérolite. Cette variation est causée par le gradient entre la platine chauffante et l'échantillon pendant la solidification le long de cette épaisseur. Pour minimiser le gradient thermique, des films plus fins sont utilisés avec 100 μm d'épaisseur

Dans ce cas, nous avons remarqué des gradients insignifiants dans le même échantillon de 100 μm , entre le four et l'échantillon lors de la solidification, car la chaleur dégagée lors de la

crystallisation est très faible du fait de la faible masse du matériau utilisé. Par conséquent, on peut, sans risque, confirmer les résultats obtenus avec le thermocouple c'est-à-dire la température de l'échantillon correspond à celle enregistrée par la platine chaude.

3. Diffraction des rayons X aux grands angles -WAXD

La diffraction des rayons X est une technique permettant d'obtenir des informations à l'échelle moléculaire, et notamment de distinguer l'état structural d'un matériau. Dans le cas des polymères, cette méthode est utilisée afin de caractériser la phase cristalline et les définir qualitativement et quantitativement. La technique est basée sur la diffraction d'un faisceau de rayons X incident sur des familles de plans réticulaires du cristal.

La diffraction des intensités par le matériau sont régi par la loi de Bragg, représenté par l'équation 25 qui considère l'état cristallin du matériau une succession de plans cristallins nommés les plans réticulaires hkl. Ces plans sont espacés par une distance interréticulaire constante d. En effet, lorsque le faisceau de rayon X de longueur d'onde λ pénètre à la surface de l'échantillon avec un angle θ , il sera diffracté dans une direction imposée par la famille qui définit le plan réticulaire selon un angle de 2θ ou θ avec la normale du faisceau incident (selon la configuration du goniomètre).

$$N\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta) \quad (25)$$

Avec Θ : angle d'incidence du faisceau de rayons X

λ : longueur d'onde

d_{hkl} : distance interréticulaire pour la famille (hkl)

n : entier appelé ordre de la diffraction

On appelle goniomètre, le dispositif motorisé composé du tube à rayon X, du détecteur et du porte échantillon, permettant de régler les angles d'incidence et de diffraction.

Dans cette étude, un montage θ - 2θ a été utilisé. En effet, l'échantillon reçoit un faisceau X incident formant un angle θ par rapport à sa surface. Il est placé sur un goniomètre tournant à une vitesse angulaire ω , comme représenté par la figure. Le compteur tourne à une vitesse 2ω , en maintenant ainsi un angle de 2θ par rapport au rayon incident. Ceci permet de mesurer, l'intensité du rayon diffracté par les plans cristallins. On peut ainsi identifier les phases cristallines en présence.

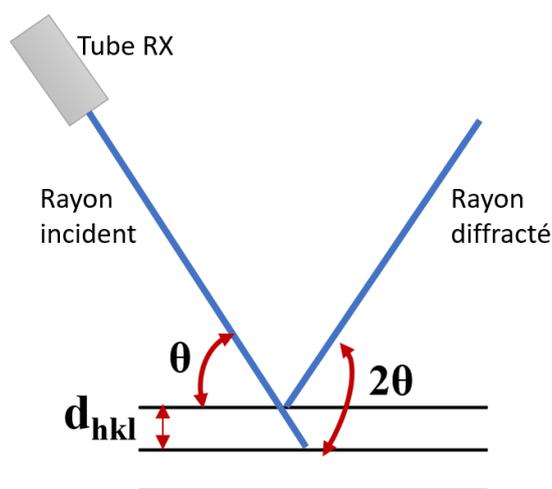


Figure II. 12 : Diffraction des plans cristallins-Loi de Bragg : géométrie θ - 2θ

Un appareil PanAlytical X'Pert a été employé, en utilisant un faisceau de radiation Cu-K α , de longueur d'onde $\lambda = 0,1542\text{nm}$. Nous balayons des angles compris entre 10° et 25° .

Les films ont été préparés en conditions non-isothermes, pour cela nous avons utilisé la platine chauffante Linkam THMS600 permettant de contrôler le cycle thermique à différentes vitesses de refroidissement.

Un film de PP est placé entre deux lamelles en verre dans la platine. Une feuille d'aluminium est placée sur chaque lamelle. Les échantillons subissent par la suite le même protocole non-isotherme que celui présenté précédemment. L'échantillon est pressé lorsque la température atteint 210°C . Dès que le cycle est terminé, on retire les feuilles d'aluminium contenant l'échantillon pour récupérer le film. Ce protocole est particulièrement pratique car il permet d'obtenir des films isotropes d'épaisseur constante avec peu de contamination, et dans des conditions thermiques relativement précises.

4. Préparation des échantillons avec et sans fibre

Dans cette étude, nous cherchons à analyser la microstructure de polypropylène chargé et non chargé et suivre son évolution au cours du temps lors d'un cycle thermique et au cours d'une sollicitation

Il faut noter qu'un effort a été fait afin de maîtriser la méthode d'observation de la morphologie ainsi que la préparation des échantillons du PP avec et sans fibre, ce qui n'est pas courant au sein de notre laboratoire de recherche.

Ces travaux d'observation in situ doivent être réalisés sur des films ayant une épaisseur de l'ordre de 100 μm . Cette valeur est, la plupart des cas, alors largement supérieure à la taille des sphérolites dans. Les épaisseurs des films obtenus sont mesurées à l'aide d'un micromètre automatique. Les observations avec ces films peuvent nous donner une idée comparative à celles qui peuvent être plus massifs.

4.1 Préparation des films de PP

Pour avoir des films d'épaisseurs homogènes, nous utilisons un dispositif de moulage contenant deux plaques d'aciers. Une cale d'épaisseur contrôlée et du papier de polyamide (Kapton) ont été insérés afin d'éviter l'adhésion du polymère et éliminer toute cristallisation surfacique de polymère (Figure II. 13).

La réalisation des films se déroule en deux étapes principales :

- Mise en température : Pour avoir une seule feuille mince de PP, des granulés de 5g ont été placés entre deux feuilles de téflon par deux plaques d'aciers dans une presse Gibitre de laboratoire. Le matériau est chauffé pendant 10 minutes à une température de 210°C, sans appliquer une pression. Après ce délai, le matériau est bien fondu et toute histoire thermique est supprimée.

Afin de contrôler l'épaisseur des films de PP, une plaque métallique creusée (environ 100 μm) a été placée sur la feuille de Téflon et fixée par un ruban adhésif.

- Compactage : La pression appliquée sur le dispositif est augmentée progressivement chaque 3 minutes et toutes les 30 secondes jusqu'à 120 bars pour éliminer toutes bulles d'air et assurer le dégazage du matériau.

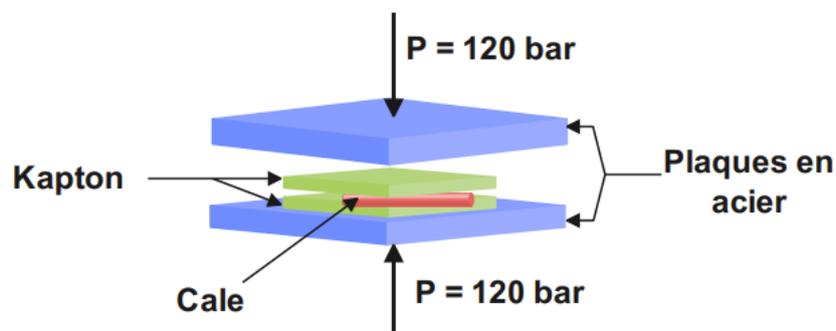


Figure II. 123: Représentation de moulage sous presse

4.2 Préparation des mono-composites

La même démarche utilisée pour le polymère non chargé est adaptée pour avoir un composite. Cette préparation consiste aux étapes suivantes :

- Un film de PP d'une épaisseur de 0,10 mm a été fixé par un ruban adhésif sur la surface plane d'une feuille de téflon.
- Une seule fibre a été séparée manuellement d'un faisceau. Des précautions ont été prises pour ne pas endommager les fibres pendant l'isolation. Par la suite les deux extrémités de la fibre ont été collées sur la feuille de PP pour la garder le maximum possible bien droite le long de l'axe longitudinal de la feuille de PP (Figure II .14_a).
- Une deuxième feuille de PP a été placée sur la première feuille de PP avec la fibre.

La thermo presse a été réglée à 190 °C. La température de deux plaques d'aciers est contrôlée avec des thermocouples. Lorsque la température désirée est atteinte, la plaque supérieure a été enlevée rapidement. Le spécimen est alors porté soigneusement à la main sans toucher la zone de travail de la fibre et placé sur le fond de la plaque de fer chauffée de l'unité de presse. Ensuite, la deuxième plaque sera de nouveau placée sur l'ensemble de l'assemblage afin de former une matrice à deux couches contenant la fibre.

Une faible pression de 20 bars a été appliquée sur l'échantillon pendant 90 s. Ensuite, le spécimen est refroidi à une température ambiante pendant quelques minutes.

Un tri des échantillons est réalisée afin de trouver les spécimens avec des fibres alignés ayant la longueur désirée.

Afin d'avoir de bons spécimens , un grand échantillonnage a été effectué. En fait, il était très difficile d'aligner parfaitement les fibres sur l'axe central et également de fixer la longueur de ces renforts avec précision, comme on peut le voir sur la figure II .14_b. Ceci conduit à un désalignement angulaire de la fibre et à une mesure inexacte de la longueur de jauge, respectivement.

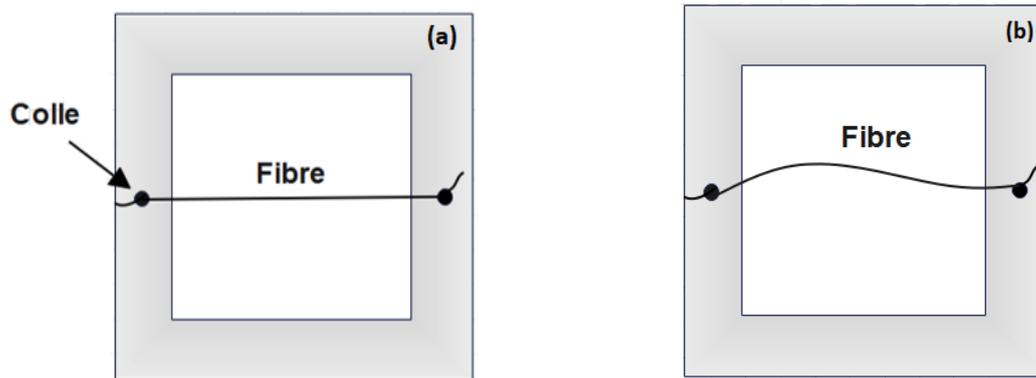


Figure II.14: (a) Montage de fabrication d'un composite monofibre, (b) Problème de désalignement

4.3 Recristallisation

Afin de contrôler la microstructure des échantillons, c'est-à-dire maîtriser la vitesse de refroidissement pour chaque échantillon, un processus a été établi en utilisant la platine chauffante NIKON. Un film déjà élaboré à l'aide de la thermocompression, comme expliqué dans la partie précédente, est inséré entre deux lamelles de verre revêtus d'un papier sulfurisé et mis au niveau du couvercle de la platine chauffante. Pendant cette procédure, on essaye toujours d'éviter la présence des bulles d'air au niveau des films. Pour cela, une faible pression est appliquée sur l'échantillon.

5. Essais mécaniques

5.1 Essais de macro-traction

L'essai de traction permet de caractériser le comportement élastique et les propriétés mécaniques d'un matériau. Il permet également de mesurer le module de Young apparent, la contrainte à la rupture, la limite d'élasticité et l'allongement à la rupture. Une machine Instron-5966 avec une cellule de 10 KN a été utilisée selon la norme NF ISO 6239. La vitesse de déformation appliquée est de 10 mm/min. Cette machine de traction est équipée d'une caméra pour le suivi de l'évolution de la distance entre deux points initialement marqués sur l'éprouvette. Dès le lancement de chaque essai, la contrainte en fonction de la déformation est alors enregistrée.

5.2 Essais de micro-traction

La machine de microtraction, qui a été développée au laboratoire, est couplée avec le microscope NIKON. Cette machine se compose d'un châssis, un moteur électrique, d'une cellule de force de 20 dN, un mors fixe et un autre mobile, des engrenages, d'une glissière et

une vis à billes (figure II. 15). Le support de la plaque de traction peut être mobilisé dans le plan de châssis par deux axes du microscope d'une façon automatique ou manuelle. Chaque axe est équipé d'un capteur de position, pour bien identifier la zone de visualisation sur l'échantillon au cours de la déformation. De ce fait on pourra avoir une chronologie des mécanismes de déformation. Le contrôle de la distance entre les deux mors est assuré par le système : moteur, engrenages et vis à billes, qui déplace le mors mobile. La vitesse de ce déplacement varie entre $10 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ et $5000 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Un logiciel a été installé afin de coupler le déplacement des mors, le calcul des forces et aussi la camera du microscope. Le logiciel et son interface ont été créés en collaboration avec l'entreprise EDE innov à Évry-Courcouronnes en France. Ce logiciel permet non seulement de récupérer une courbe de traction Déplacement / Force mais également l'acquisition des images pour une période comprise entre 1 s et 3 min selon la vitesse de traction appliquée.

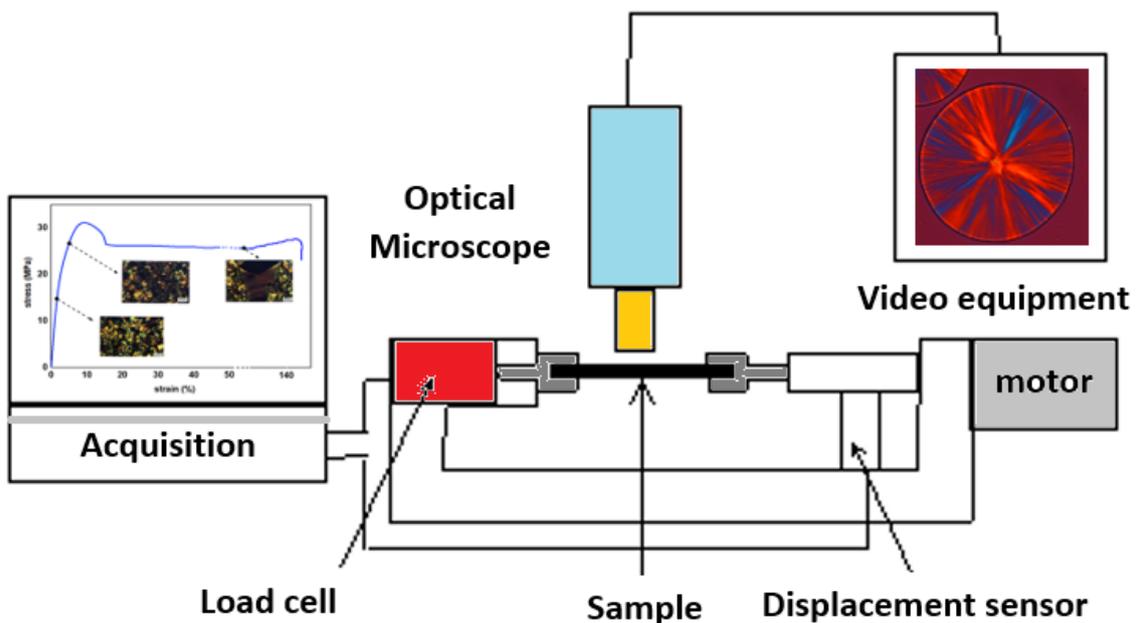


Figure II. 135: Machine de micro-traction in-situ d'un microscope optique

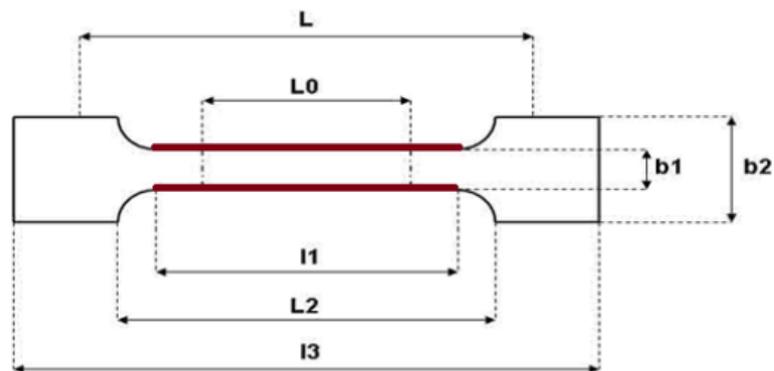


Figure II. 146: Forme des éprouvettes fabriquées (111)

Pour cette étape nous avons utilisé des échantillons de type Haltère (figure II. 156) afin de limiter l'effet de bord au cours d'un essai de traction. Nous avons également utilisé la norme ISO 527-2 avec une petite adaptation pour l'épaisseur et la longueur totale de l'échantillon. Les dimensions des spécimens sont indiquées dans le tableau suivant.

Tableau II. 5: Dimension des éprouvettes d'étude

Norme	Type de spécimen	l3	l1	b2	b1	h	L0	L	Forme
ISO 527-2	1BB	> 30	12 ± 0,5	4±0,2	4±0,1	0,1	10 ± 0,2	20 ± 2	Haltère

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé le matériau vierge et nous avons déterminé les différents protocoles thermiques et les conditions de fabrication (vitesse de refroidissement et palier de température) qui permettent l'étude de la cristallisation de PP. Nous avons aussi vérifié les gradients thermiques au niveau de la platine chauffante. Les températures relevées à travers cette machines ont été validé pour les différentes conditions de refroidissement. En utilisant ces méthodes, nous déterminons l'effet de la vitesse de refroidissement sur le phénomène de cristallisation du PP. Ainsi nous pourrons déterminer les différentes morphologie des entités cristallines. Ces résultats nous permettent de modéliser par la suite la cristallisation du PP sous différentes conditions de fabrication.

Chapitre III

Etude de la cristallisation du PP

Introduction

Dans ce chapitre, la cristallisation de polypropylène isotactique dans l'optique d'identifier un modèle décrivant sa cinétique dans des conditions de refroidissement non-isotherme applicables à sa mise en œuvre, est étudiée.

À ce jour, la cinétique de cristallisation isotherme, à des températures constantes, est largement étudiée dans la littérature (112,113). En revanche, on trouve très peu de travaux sur la cinétique non-isotherme du PP isotactique. Les études antérieures appliquent les modèles de cristallisation globaux, tels que le modèle d'Avrami-Jeziorny (), d'Ozawa () ou encore ceux de Liu et Mo (). En comparant les résultats de la littérature, les auteurs (114,115) confirment que la différence des paramètres cinétiques entre ces modèles, dépend principalement du type de matériau et de son process de fabrication. Ainsi, nous reprendrons certaines de ces approches afin d'étudier leurs validités pour le polymère utilisé dans notre étude.

De ce fait, ce chapitre s'articule en deux parties :

- Dans la première partie, la phase cristalline de l'iPP de façon détaillée a été caractérisée et l'influence de la vitesse de refroidissement sur le taux de cristallinité a été étudiée.
- Dans la deuxième partie, une étude approfondie visant à modéliser la cinétique de cristallisation de l'iPP dans des conditions non-isotherme en utilisant la DSC et la microscopie optique a été réalisée. De plus, une comparaison des paramètres de la cinétique de cristallisation globales entre la théorie de Zeziorny et celle d'Ozawa a été présentée. Par ailleurs, une étude de l'énergie d'activation de la cristallisation a été effectuée tout en appliquant deux méthodes d'analyses : l'approche de Kissinger et la méthode isoconversionnelle Vyazovkin.

1. Caractérisation de la phase cristalline

Dans cette partie, une caractérisation du polypropylène isotactique a été effectuée. Nous avons alors étudié l'effet de la vitesse de cristallisation sur les formes cristallines et le taux de cristallinité de PP.

1.1 Identification des formes cristallines

Dans cette section, en utilisant les méthodes de la diffraction des rayons X et la DSC, les différentes formes de la morphologie cristalline du polymère, sont identifiées.

1.1.1 Identification des formes cristallines par rayon X

L'une des méthodes la plus utilisée pour étudier la structure cristalline d'un polymère est la diffraction des rayons X aux grands angles (WAXD). La caractérisation du PP a été réalisée à

partir d'une série de films élaborés avec la platine chauffante dans des conditions non-isotherme pour des vitesses de refroidissement qui varient entre 5°C/ min et 30 °C/min selon le protocole présenté dans le chapitre 2.

Les diffractogrammes obtenus ont été comparés afin d'identifier les phases cristallines du polymère utilisé pour différentes vitesses de refroidissement.

La figure III.1 présente la série des diffractogrammes obtenus pour $10^\circ < 2\theta < 25^\circ$. Les principales raies de diffraction y sont représentées et les indices des plans (hkl) correspondants sont identifiés selon la littérature (102). Avec θ étant le demi-angle de déviation des rayons émis.

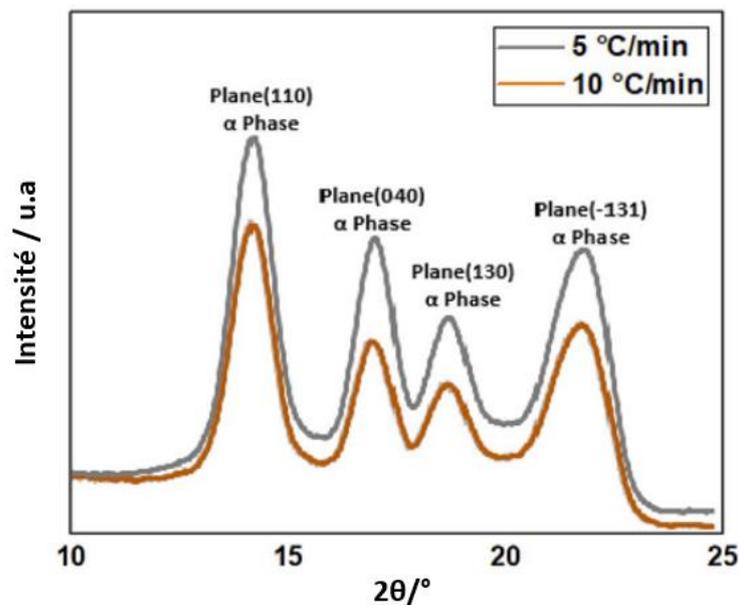


Figure III. 1 : Diffractogramme de PP pour différentes vitesses de refroidissement

Les diagrammes de diffraction présentent une évolution en fonction de la vitesse de refroidissement considérée.

Les résultats obtenus (Figure III.1) montrent :

- un décalage des raies de plans (hkl) lorsque la vitesse de refroidissement diminue. Cela indique une nette variation du taux de cristallinité avec la vitesse de refroidissement.

- L'absence d'une orientation préférentielle des chaînes entre les diffractogrammes. Ceci prévoit la présence d'une seule phase monocristalline α . D'après ces résultats on peut dire que la vitesse de refroidissement n'a aucune influence sur la morphologie cristalline de l'iPP utilisé.

1.1.2 Identification des formes cristallines par analyse thermique

Afin de valider la présence d'une seule phase cristalline dans le polymère, une étude par calorimétrie différentielle en condition non-isotherme a été réalisée. De ce fait, 5 essais ont été réalisés pour chaque vitesse de refroidissement, tout en utilisant les protocoles thermiques détaillés dans le Chapitre 2. Après le refroidissement, un deuxième chauffage a été réalisé à 5°C/min pour tous les essais afin d'observer les profils de fusion pour chaque échantillon. La Figure III. 2 montre les différentes courbes endothermes obtenus.

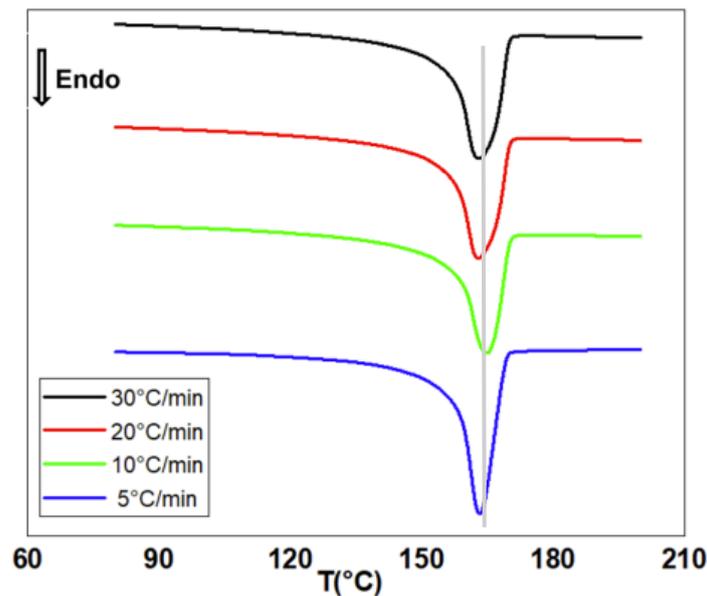


Figure III. 2: Profils de fusion endotherme de PP pour différentes vitesses de refroidissement. D'après les courbes obtenues, nous constatons un seul pic à 160°C pour les différentes vitesses de refroidissement. Ce qui confirme la présence d'une seule forme monoclinique α . C'est la forme la plus stable par rapport aux autres formes β et γ qui apparaissent dans des conditions de fabrications spéciales (chapitre 1).

La caractérisation de la structure cristalline observée pour le polypropylène homopolymère isotactique est en accord avec ce que l'on peut trouver dans la littérature (116,117).

1.2 Taux de cristallinité

Nous avons utilisé la méthode d'analyse des profils endothermiques pour calculer le taux de cristallinité de chaque échantillon relatif à une vitesse de refroidissement, (selon la méthode présentée dans le chapitre 2).

Les taux de cristallinité mesurés sont compris entre 40% et 55% pour des vitesses comprises entre $30^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les différentes valeurs obtenues sont représentées dans le tableau III.1.

Comme l'on pouvait s'y attendre, le taux de cristallinité augmente lorsque la vitesse de refroidissement diminue. Ce phénomène, bien connu, est lié à la vitesse de germination et au diamètre des sphérolites qui dépendent de la vitesse de refroidissement au niveau du polymère. En effet, en diminuant la vitesse de refroidissement, on laisse plus du temps aux cristallites pour se former et croître lentement, ce qui augmente le taux de la phase cristalline et diminue par conséquent le taux de la partie amorphe. Par contre, une augmentation de la vitesse de refroidissement favorise la germination et conduit à une augmentation des sites de nucléation.

Tableau III. 1: Taux de cristallinité pour les différentes vitesses de refroidissement

Vitesse de refroidissement ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	Taux de cristallinité (%)
30	39
20	44
10	52,5
5	55,5

L'analyse des diffractogrammes obtenus par la méthode WAXS permet aussi de calculer le taux de cristallinité pour chaque vitesse de refroidissement, en considérant le halo amorphe et l'air en dessous des pics correspondant aux formes cristallines. En utilisant cette méthode, on fait un ajustement et une convolution pour chaque diffractogramme pour déterminer l'apport de chaque plan réticulaire à la phase cristalline. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés qu'à l'évolution du taux de cristallinité en fonction de la vitesse de refroidissement.

2. Analyse thermique

Dans cette partie, les analyses thermiques ont été réalisées par la DSC, en condition non-isotherme, selon le protocole représenté dans le chapitre 2. Les températures de cristallisation de polypropylène ont été déterminées pour des vitesses de refroidissement comprises entre 1 et $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Les profils exothermiques qui représentent les différentes étapes de cristallisation à différentes vitesses sont présentés dans la Figure III.3.

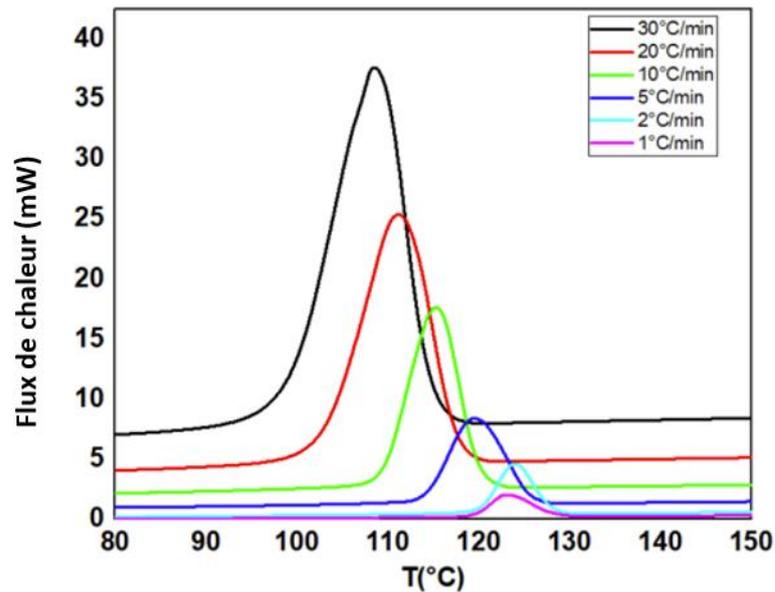


Figure III. 3: Thermogrammes de cristallisation non-isotherme pour différentes vitesses de refroidissement

D'après les courbes obtenues, nous remarquons que la vitesse de refroidissement a un effet significatif sur le processus de cristallisation du PP. En effet, quand la vitesse de refroidissement augmente, l'exotherme de cristallisation s'élargit. Cette augmentation de vitesse engendre une augmentation de taux de nucléation. Ainsi une vitesse plus grande résulte une augmentation des sites de germination et diminue le temps de croissance de sphérolites. Cela prouve que l'énergie dissipée en phase de nucléation, représentée par l'aire sous le pic exothermique, est plus importante que l'énergie consommée en croissance.[ref]

On remarque aussi que le pic de température de cristallisation, T_C , se déplace progressivement vers une valeur inférieure. La température de cristallisation, T_C , diminue alors de 127 °C à 108°C, quand la vitesse de refroidissement augmente respectivement de 1 °C.min⁻¹ à 30 °C.min⁻¹.

Ce décalage de température de cristallisation engendre aussi une variation de la température de déclenchement de phénomène de cristallisation, T_{onset} , et aussi la température qui définit la fin de ce processus, T_{∞} .

Tableau III. 2 détaille les différents résultats trouvés pour les vitesses de refroidissement.

Tableau III. 1 : T_c température de cristallisation, T_{onset} et T_∞ température de déclenchement et de fin de cristallisation pour différentes vitesses de refroidissement

Vitesse de refroidissement ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	T_{onset} ($^{\circ}\text{C}$)	T_∞ ($^{\circ}\text{C}$)
30	108,5	115,1	88
20	111,1	117,9	97
10	115,3	120,3	107
5	119,5	125,8	111

L'analyse des thermogrammes non-isothermes permet d'avoir une idée non seulement sur les températures de cristallisation, mais également sur l'intervalle de temps au cours duquel se déroule le phénomène de cristallisation pour le PP utilisé. Selon la vitesse de refroidissement, le temps nécessaire à la cristallisation totale du matériau pouvant aller de quelques minutes à quelques centaines de minutes.

À partir des résultats de DSC nous avons suivi l'évolution du taux de cristallisation en fonction de la température (ou en fonction du temps) à différentes vitesses de refroidissement. En effet, l'intégration des thermogrammes par la méthode proposée dans le chapitre 2 permet de calculer le taux de transformation relatif pour chaque vitesse de cristallisation. On obtient ainsi des profils de types sigmoïdaux compris entre 0 et 1 comme le montre la figure III. 4.

$t_{1/2}$

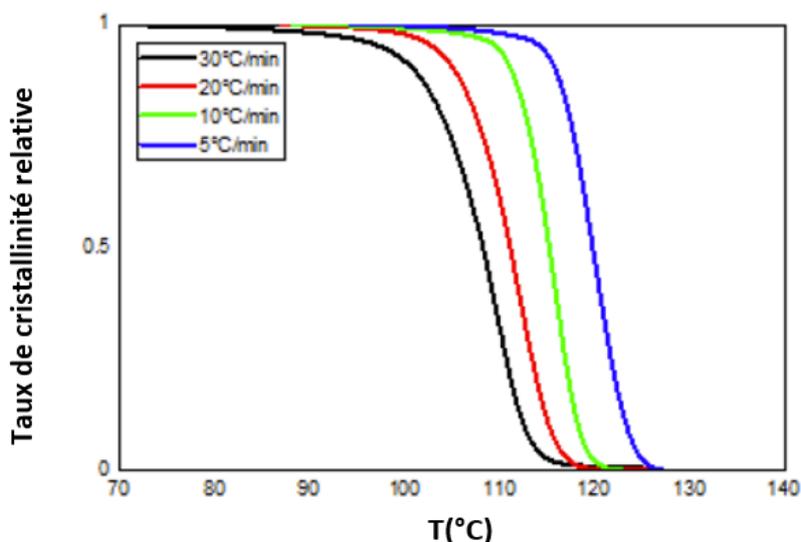


Figure III. 4: Taux de transformation relatif

Pour les différents sigmoïdes, on constate la présence de 3 étapes lors du phénomène de cristallisation. La première correspond à la phase de nucléation et la formation des unités cristallines (cristallites). On peut constater une évolution très faible, voire absente du taux de transformation de polymère dans cette étape. Pour des faibles vitesses de refroidissement cette partie de la courbe est plus large. La deuxième étape définit la phase de formation et la croissance des sphérolites à partir des noyaux cristallites. Dans cette étape, la vitesse de croissance des entités cristallites est proportionnelle à la vitesse de cristallisation, et elle diminue avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement. La troisième étape représente la phase finale de la formation des sphérolites. Pendant cette étape, une interaction entre les différents sphérolites se produit pour donner à la fin de cristallisation des polygones solides. Pour conclure, la durée globale de cristallisation augmente avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement. D'après la littérature (118), une faible vitesse de refroidissement favorise d'une part l'augmentation du diamètre des sphérolites et d'autre part la stabilité des entités cristallines, et en conséquence une augmentation de la quantité d'énergie dégagée lors de la formation des sphérolites.

3. Analyse microscopique

Dans cette partie, des analyses microscopiques ont été réalisées sous microscope optique à lumière polarisée, couplée avec une platine chauffante comme détaillé dans le chapitre 2. Le but de ces essais est d'observer l'évolution et la morphologie de la microstructure du polymère

et de suivre la phase exothermique de processus de cristallisation, à l'échelle microscopique et d'estimer le taux de germination (N) pour différentes vitesses de refroidissement.

Avec ce procédé, un traitement de plusieurs échantillons selon les mêmes protocoles appliqués lors des analyses thermiques pour différentes vitesses de refroidissement entre 1 et 30 °C.min⁻¹ a été utilisé.

3.1 Croissance des entités cristallines

3.1.1 Croissance des entités cristallines avec MOP

Pour chaque échantillon, l'évolution du diamètre de sphérolites ainsi que leur vitesse de croissance ont été mesurées en utilisant des clichés. Les mesures ont été réalisées sur au moins 5 sphérolites de la même microstructure. Pour des faibles vitesses de refroidissement, le suivi de cette évolution est relativement simple, vu le diamètre important de sphérolites. Par contre, pour des vitesses de refroidissement supérieur ou égale à 20 °C.min⁻¹, le suivi devient de plus en plus difficile et peu précis. Nous limitons alors les observations à une vitesse égale à 10 °C.min⁻¹.

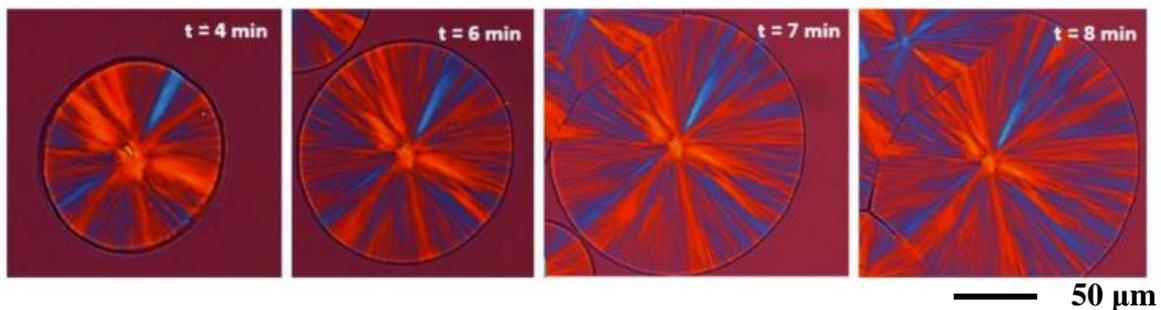


Figure III. 5: Evolution du diamètre d'un sphérolite au cours du temps pour une vitesse de refroidissement égale à 1°C/min

Pour chaque échantillon, nous avons suivi l'évolution du diamètre en fonction de la température et en fonction du temps. La figure III.5 illustre l'augmentation progressive du diamètre de sphérolite pour une vitesse de refroidissement égale à 1 °C.min⁻¹. Dès que l'entité cristalline rentre en contact avec un autre sphérolite, leur croissance sera limitée pour former des hexagones avec des frontières communes.

Pour bien montrer la relation entre le diamètre de sphérolites et les paramètres temps et température, un diagramme DTt (Diamètre/ Température/ temps) a été élaboré pour une vitesse de 1°C.min⁻¹, comme montré dans la figure III.6

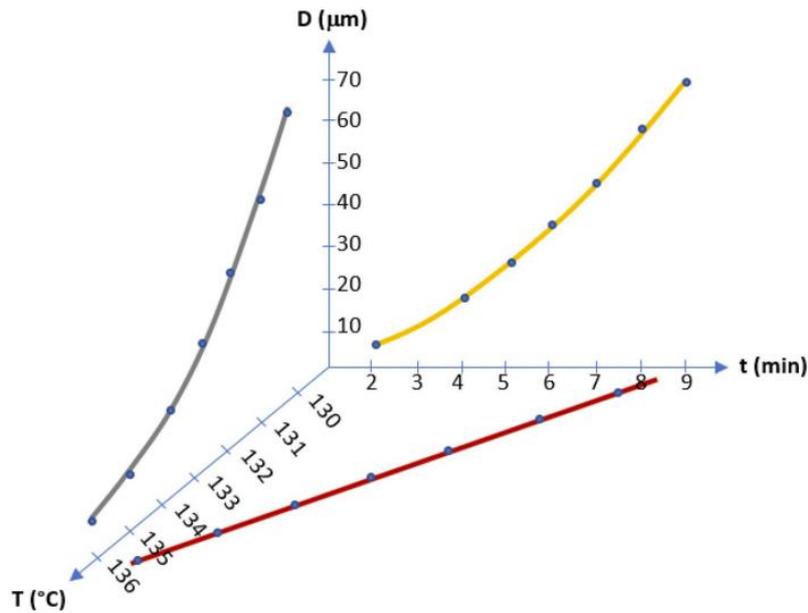


Figure III. 6 : Le diagramme DTt d'un sphérolite pour une vitesse de refroidissement 1 °C.min-1

Le diamètre du sphérolite en fonction de la température (ou du temps) nous a permis de déterminer aussi la vitesse de croissance des entités cristallines noté G :

$$G = \dot{R} = \frac{dR}{dT} * \dot{T} \quad (1)$$

Avec dR : l'accroissement du rayon entre deux images

dt : la variation du temps écoulé entre la prise de vue de deux images.

dT: la variation de la température écoulée entre la prise de vue de deux images

La plage de température de cristallisation trouvée par microscopie optique est supérieure à celle définie par les données DSC. Le rayon de sphérolite en fonction de la température donne un tracé qui sera interpolé à une équation polynomiale avec un coefficient de corrélation de $R^2 > 0,9988$. En fait, c'est une équation du troisième ordre ($R = 0.0466T^3 - 56.305T^2 + 22686 T - 3E+04$) avec T en Kelvin, comme le montre la figure III.7

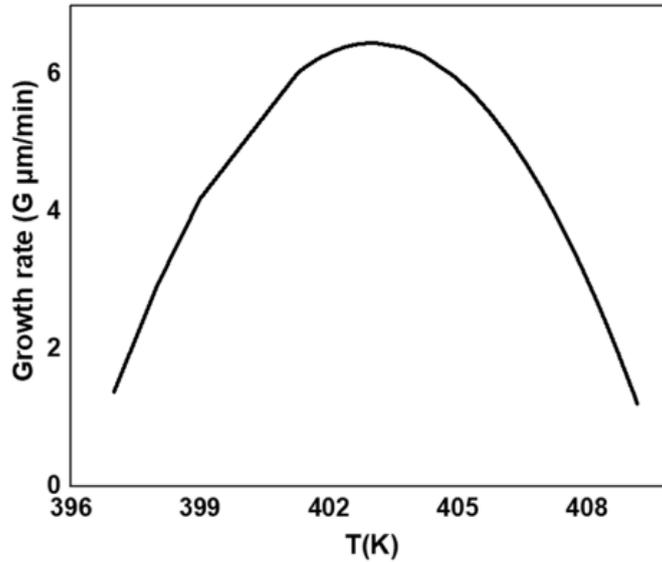


Figure III. 7: Mesure de la vitesse de croissance par MOP

3.1.2 Estimation de la germination

Dans les observations obtenues, on remarque une germination sporadique, c'est-à-dire on observe quelques sphérolites ayant des dimensions plus faibles que la majorité. Ainsi, nous suggérons une germination hétérogène au niveau du PP au cours de la transformation. Cette hétérogénéité peut être due à la présence d'une déformation au niveau des gradients thermiques dans le matériau ce qui a un effet direct sur la mobilité moléculaire du matériau. Aussi la présence des impuretés dans le polymère utilisé peut être la cause d'une germination hétérogène. Les mesures du taux de germination ont été réalisées par estimation du nombre de sphérolites développés au cours de refroidissement avec le logiciel *imageJ*. Il s'agit d'une méthode comparative, peu précise, car elle consiste à compter le nombre de sphérolites formés sur la surface analysée. En outre, quand la vitesse est très élevée, l'estimation s'effectue sur de plus petite zone, ce qui augmente l'incertitude du calcul du taux de germination. Cette incertitude peut être aussi liée à la capacité de résolution de la caméra du microscope utilisé. La figure III.8 montre la densité de germination qui correspond au nombre de germes par unité de surface N_s (germes / μm^2) obtenue en fonction de la température pour différentes vitesses de refroidissement. Le tracé montre une évolution linéaire de la densité de germination en augmentant la vitesse de refroidissement.

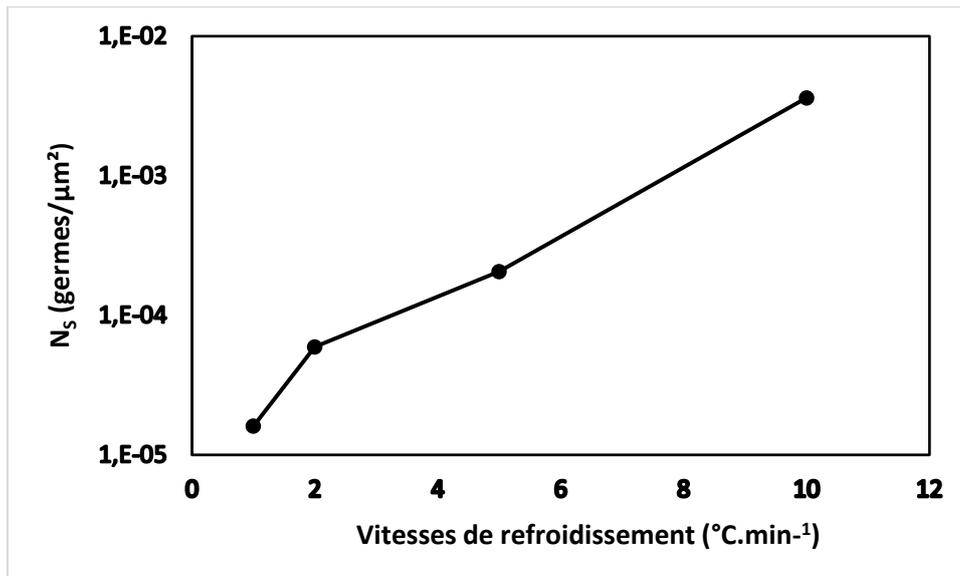
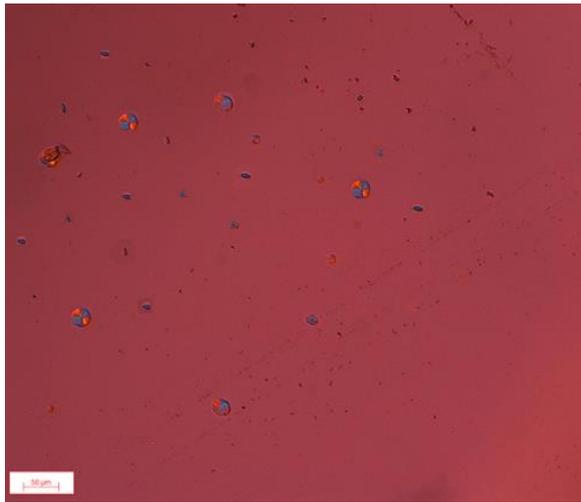


Figure III. 8 : Estimation du taux de nucléation par MOP (chercher des lois de la germination) ajouter une explication

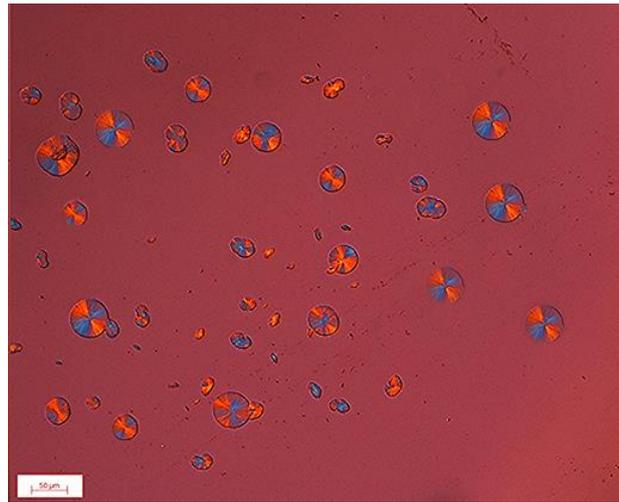
3.2 Morphologie cristalline

Les figures III.9 et III.10 représentent des clichés pour des échantillons d'iPP réalisés à des temps intermédiaires (étape de croissance des sphérolites) durant la cristallisation pour les différentes vitesses de refroidissement. Pour cette partie nous avons utilisé différents grossissements entre x25 et x50 selon la variation du taux de germination et le diamètre de sphérolites.

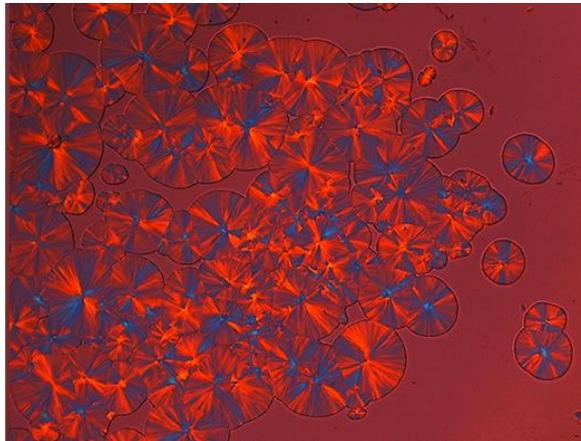
Selon les vitesses de refroidissement, les diamètres de sphérolites varient entre 10 et 90 μm. La plupart des entités cristallines ont une morphologie de type « croix de Malte ». En effet, lors de la croissance de rayon des sphérolites, l'ensemble des lamelles cristallites superposées donnent différentes couleurs grâce à la lumière polarisée. On parle alors de la biréfringence des matériaux semi-cristallins et caractérise un bon alignement des lamelles cristallines entre elles. Dans cette étude, nous utilisons un échantillon entre deux lamelles sous le microscope, ce qui résulte une cristallisation confinée qui peut écraser les sphérolites et diminuer son volume. Ceci a un effet aussi sur la densité de lumière qui traverse le matériau.



t = 1 min



t = 3 min



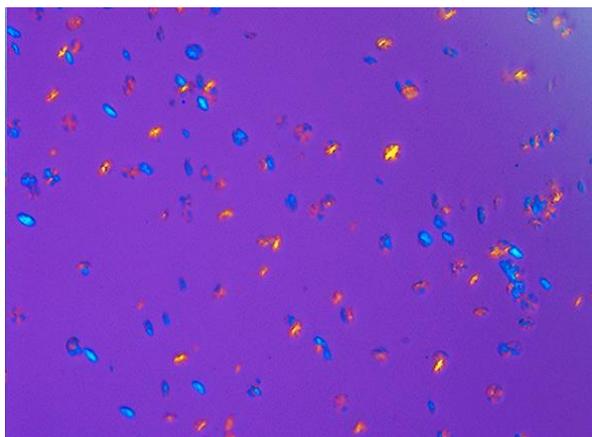
t = 8 min



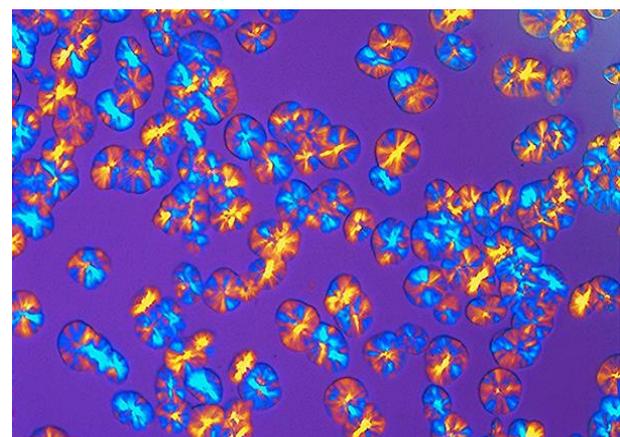
t = 10

— 50 μm

Figure III. 9: Les étapes de cristallisation pour une vitesse $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$



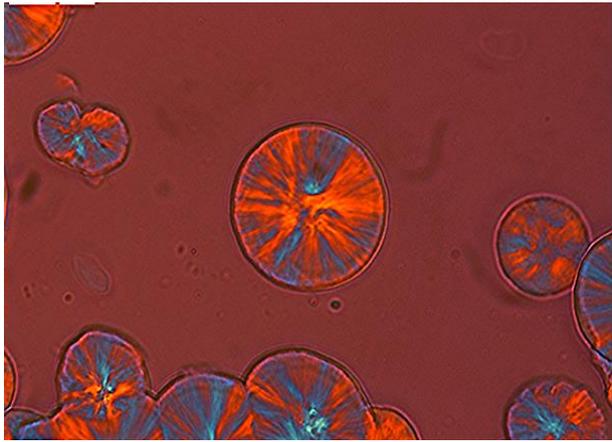
t = 2 min



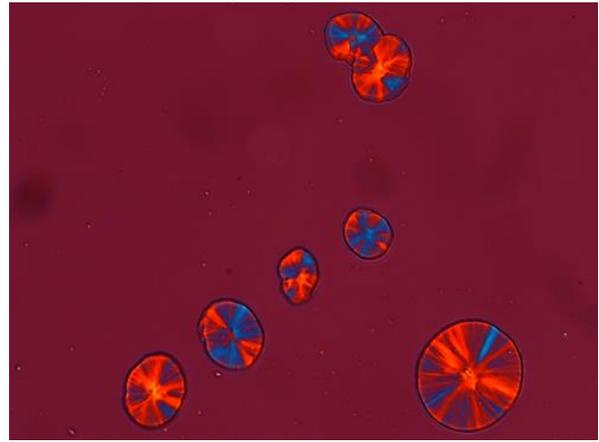
t = 7 min

— 50 μm

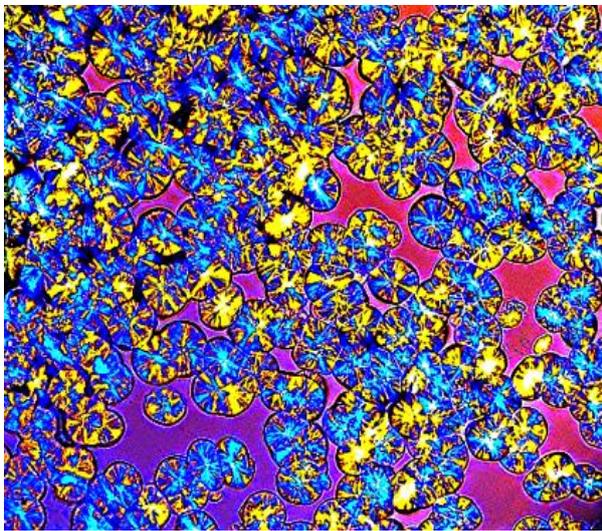
Figure III. 10: Les étapes de cristallisation pour une vitesse $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$



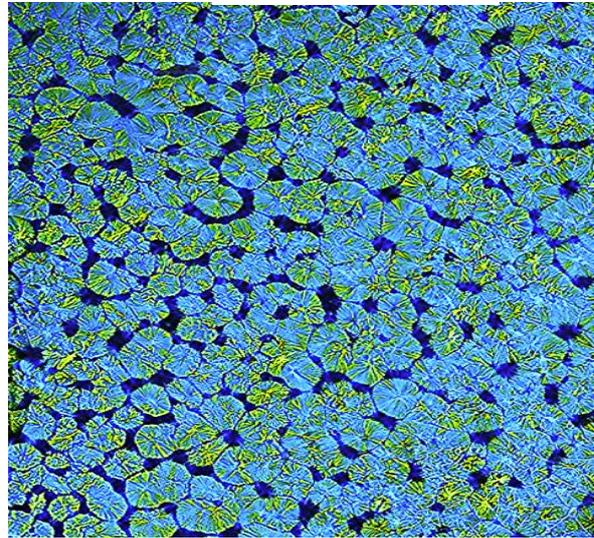
$\varphi = 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$



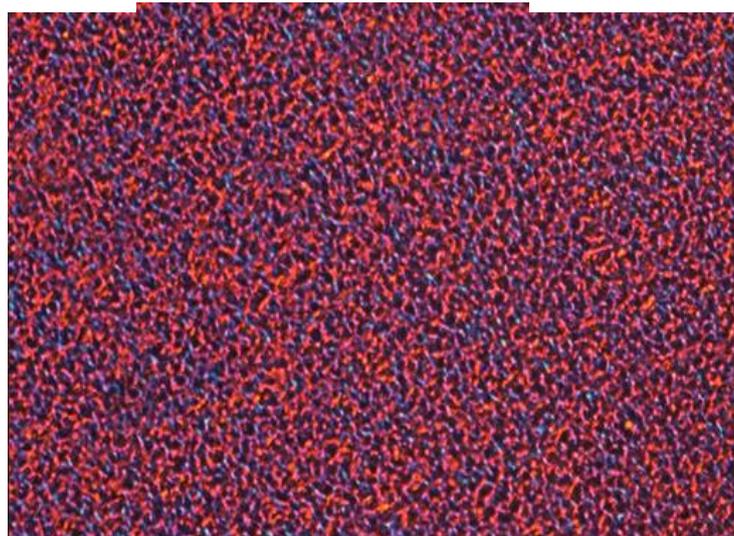
$\varphi = 0,5 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$



$\varphi = 4 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$



$\varphi = 6 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$



$\varphi = 30 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

— 50 μm

Figure III. 11: Des clichés de cristallisation pour différentes vitesses de refroidissement

4. Cinétique de cristallisation

Afin de décrire quantitativement l'évolution du comportement des polymères lors d'une cristallisation non-isotherme, plusieurs modèles cinétiques peuvent être appliqués. Nous nous intéressons dans cette étude aux modèles Avrami_modifié et Ozawa.

4.1 Analyse d'avrami modifié : Approche de Jeziorny

Basé sur le modèle d'Avrami, le modèle de Jeziorny (119–121) est largement utilisé pour décrire la cristallisation non-isotherme des polymères. Selon la littérature, ce modèle est physiquement intéressant, puisqu'il donne des informations liées au phénomène de cristallisation. A partir des taux de transformation non-isotherme déterminés dans la partie précédente, les paramètres déduits de ce modèle fournissent des informations sur le type de germination, la géométrie et la croissance de sphérolites. Ce modèle est présenté par l'équation suivante :

$$1 - X(t) = \exp(-Zt^n) \quad (2)$$

Où $X(t)$ représente le taux d'avancement de cristallisation à l'instant t , c'est-à-dire la matière transformée et cristallisée pour chaque instant, Z est la constante de vitesse de cristallisation, n est l'exposant de cristallisation d'Avrami représentant la morphologie des cristaux et la nature de nucléation (nucléation ou hétérogène) (122), chapitre 1. Les paramètres Z et n sont déterminés par la méthode de la régression linéaire. La forme linéaire obtenue est indiquée dans l'équation suivante :

$$\ln \{-\ln[1 - X(t)]\} = \ln(Z) + n \ln(t) \quad (3)$$

De ce fait, la forme linéaire des courbes $\ln\{-\ln[1 - X(t)]\}$ tracées en fonction de $\ln(t)$ est d'abord validée par le coefficient de corrélation ($R^2=1$). Ensuite les paramètres d'Avrami n et Z via respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine des courbes, peuvent être déterminés. Afin de tenir compte des conditions de cristallisation non-isotherme, l'approche d'Avrami a été modifiée par Jeziorny (123), en introduisant la vitesse de refroidissement ϕ , tel que :

$$\ln(z_J) = \ln Z/\phi \quad (4)$$

Le modèle de Jeziorny a été appliqué dans la littérature, pour $X(t) \in [0,1 ; 0,8]$ afin d'éviter les effets liés à l'initiation de la germination au cours de la transformation. Les résultats d'analyse d'Avrami sont alors présentés dans la figure III.12 pour les différentes vitesses de refroidissement. L'évolution de $\ln\{-\ln[1 - \chi(t)]\}$ en fonction de $\ln(t)$ est linéaire avec un coefficient de corrélation linéaire, R^2 proche de 1 ($1 > R^2 > 0,99$). Ceci montre l'efficacité du

modèle de Jeziorny pour décrire et vérifier le processus et la cinétique de cristallisation non-isotherme du polymère. Le tableau III.3 résume les principaux paramètres cinétiques obtenus par cette analyse.

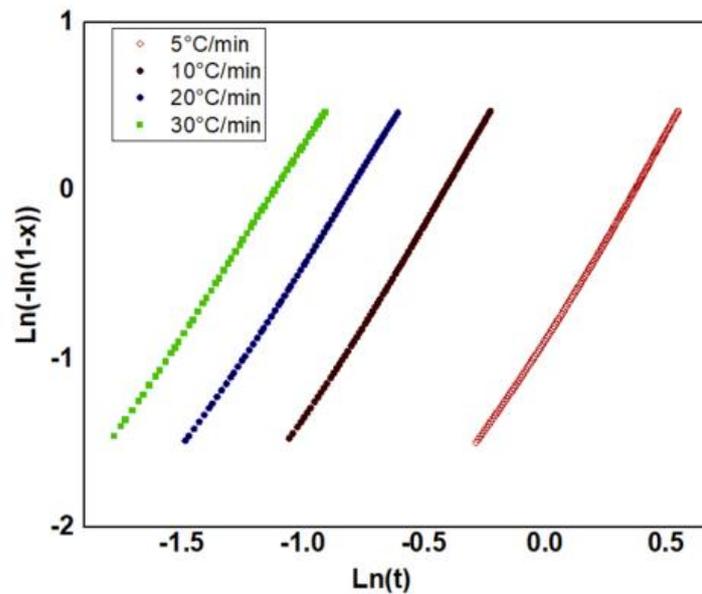


Figure III. 12: Application de l'approche de Jeziorny

Tableau III. 2: Les paramètres cinétiques de PP durant une cristallisation non-isotherme

Vitesse de refroidissement (°C.min ⁻¹)	Z _J	n	R ²
30	1,1	2,24	0,999
20	1,09	2,25	0,999
10	1,08	2,37	0,999
5	0,84	2,38	0,998

Les valeurs de n sont comprise entre 2,2-2,5, similaires aux valeurs données par la littérature (124). Ils ont été interprétés comme la présence d'une croissance sphérolitique bidimensionnelle avec une nucléation hétérogène. De plus, l'augmentation de l'exposant d'Avrami tout en diminuant la vitesse de refroidissement démontre un phénomène de nucléation sporadique. Cependant, Z_J, qui représente la vitesse de cristallisation, augmente avec

l'augmentation de la vitesse de refroidissement, ce qui représente l'augmentation du taux de transformation du polymère.

4.2 Analyse d'Ozawa

Les analyses de cristallisation non-isotherme ont également été comparés avec l'approche d'Ozawa (125). En effet, cette approche est une modification de la théorie d'Avrami qui prend en considération la vitesse de refroidissement. Cette approche mentionne qu'un processus non-isotherme est une succession d'étapes infinitésimales de cristallisation isotherme. Le modèle d'Ozawa est représenté par l'équation suivante :

$$1 - X(T) = \exp [-R(T)/(\phi m)] \quad (5)$$

Où R(T) désigne la fonction de vitesse de refroidissement qui dépend sur la température lors de l'analyse thermique et m représente l'exposant d'Ozawa.

A une température fixe et pour différentes vitesses de refroidissement, les paramètres d'Ozawa sont déterminés à partir du tracé de $\ln[-\ln(1-X(T))]$ contre $\ln(\phi)$, comme indiqué dans la figure III.13. La limite de la méthode d'Ozawa est que la régression de la linéarité est observée pour une gamme très restreinte de vitesses de refroidissement. Ainsi, l'analyse dépend fortement de la variation entre les processus de cristallisation primaire et secondaire.

La plupart des températures de cristallisation élevées varient linéairement sur une large gamme de vitesses de refroidissement, car il est difficile pour le polymère d'entrer dans la phase de cristallisation secondaire. Le tableau III. 4 résume les différents paramètres d'Ozawa, l'évolution de l'exposant d'Ozawa, m, obtenu à partir des pentes des différentes droites, ne montre pas de tendance nette, donc l'interprétation morphologique serait incertaine.

Tableau III. 3 : Les parametres de l'approche OZAWA pour une cristallisation non-isotherme

T(°C)	Log [R(T)]	m	R²
113	2,08	2,04	0,9398
115	2,19	2,44	0,9850
116	2,23	2,64	0,9942
118	2,58	3,50	0,9975
120	2,13	3,57	0,9738

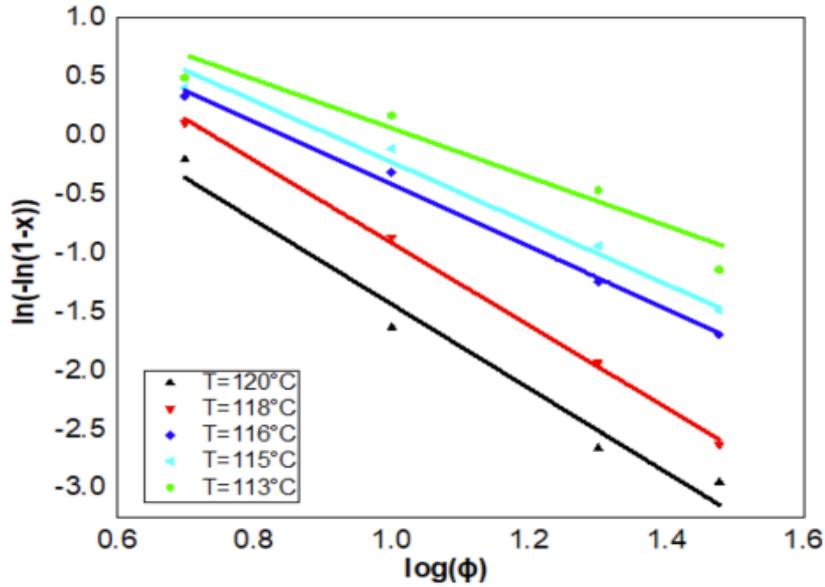


Figure III. 13: Les courbes obtenues avec l'approche d'Ozawa pour une cristallisation non-isotherme de l'iPP

5. Détermination de l'énergie d'activation

L'énergie d'activation représente la quantité d'énergie nécessaire pour activer les molécules du matériau afin d'accomplir une transformation physique.

5.1 Détermination de l'énergie d'activation par l'approche de Kissinger

L'approche de Kissinger (126) estime l'énergie d'activation à plusieurs étapes non-isothermes à vitesse de refroidissement constante, présentée comme suit :

$$\frac{d\left[\ln\left|\frac{\phi}{T_c^2}\right|\right]}{d\left(\frac{1}{T_c}\right)} = -\frac{\Delta E}{R_G} \quad (6)$$

où ϕ est la vitesse de refroidissement, T_c est le pic de l'exotherme des données DSC, ΔE présente l'énergie d'activation de cristallisation non-isotherme, et $R_G = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ représente la constante des gaz. En utilisant cette équation, la courbe $\ln\left|\frac{\phi}{T_c^2}\right|$ en fonction de $\frac{1}{T_c}$ donne une droite d'une pente $-\frac{\Delta E}{R_G}$. La valeur de l'énergie d'activation obtenue pour l'iPP à des conditions non-isotherme est alors égale à 200 KJ mol^{-1} . Le signe négatif de cette énergie démontre l'exothermicité du phénomène et l'augmentation du taux de cristallinité avec la diminution de la température de cristallisation.

La méthode Kissinger est une méthode très utilisée pour estimer l'énergie d'activation des processus stimulés thermiquement. Ces processus peuvent être étudiés par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), analyse thermique différentielle (DTA) et thermogravimétrie dérivée (DTG). La simplicité de son utilisation est considérablement compensée par le nombre de problèmes qui résultent des hypothèses sous-jacentes. L'hypothèse d'une réaction de premier ordre introduit une certaine erreur d'évaluation qui peut devenir très importante lors de l'application de programmes de température autres que le refroidissement linéaire. Cette méthode donne une énergie d'activation unique en accord avec l'hypothèse d'une cinétique en une seule étape ce qui crée un problème dans la majorité des applications.

Dans les cas où l'énergie d'activation isoconversionnelle varie de manière significative, les diagrammes de Kissinger ont tendance à être presque parfaitement linéaires, ce qui signifie que la méthode ne parvient pas à détecter la complexité inhérente des processus. Il est souligné que la méthode Kissinger n'est jamais le meilleur choix lorsque l'on cherche à mieux comprendre la cinétique des processus. Des méthodes d'isoconversionnelles relativement simples offrent une alternative intéressante comme la méthode de Friedman.

5.2 Détermination de l'énergie d'activation par la méthode isoconversionnelle

Cette méthode peut être appliquée pour la cristallisation non-isotherme pour évaluer la relation entre l'énergie d'activation et la vitesse de refroidissement et par conséquent la température de cristallisation. Nous citons parmi ces approches, la méthode de Friedman et récemment la méthode de Vyazovkin (127). Dans cette étude, nous appliquons la méthode de Vyazovkin afin d'évaluer la variation de l'énergie d'activation. En effet, cette méthode considère que la barrière énergétique de cristallisation peut varier lors de la cristallisation non-isotherme, tout en appliquant un algorithme non linéaire selon l'équation suivante :

$$\ln \left(\frac{dX}{dt} \right)_{X,i} = A - \frac{\Delta E_X}{RT_{X,i}} \quad (7)$$

Où dX/dt est la vitesse de cristallisation instantanée, en fonction du temps, à un degré donné de cristallinité X relative, et ΔE_X est l'énergie d'activation liée à une conversion donnée à différentes vitesses de refroidissement et pour une plage de température étroite.

Selon cette relation, les pentes déduites des droites, figure III. 14, de dX/dt en fonction de $1/T$ donnent ΔE_X . Ainsi les valeurs déduites de l'énergie d'activation varient entre -100 kJ mol^{-1} et $-176,35 \text{ kJ mol}^{-1}$, qui couvre une large gamme d'énergie d'activation. D'autres études concernant l'iPP ont révélé une variation similaire avec une plage variant de $-61,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ à -

210 kJ mol⁻¹ (128). Les méthodes isoconversionnelle tiennent compte de la variation de l'énergie d'activation avec la variation des phases de cristallisation.

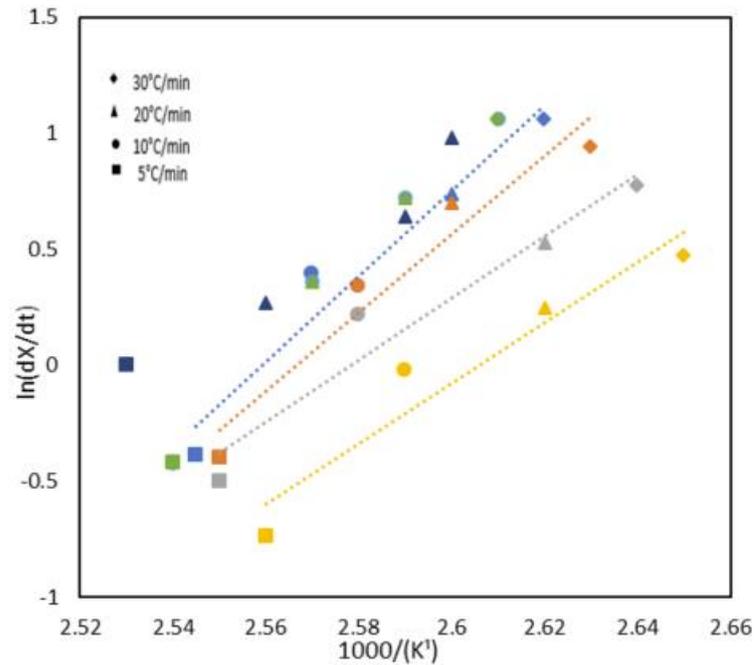


Figure III. 14: Courbes de $\ln(dX/dt)$ versus $1/T$ pour des vitesses de refroidissement constantes et pour différentes degrés de cristallinité (Jaune, gris, orange, bleu et vert correspondent respectivement à 0,8; 0,7; 0,6; 0,5 et 0,4 respectivement)

Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude de la cristallisation de polypropylène isotactique ainsi qu'à la modélisation de sa cinétique dans l'optique de prédire ses propriétés cristallines pour différentes vitesses de refroidissement. Dans la première partie de cette étude, nous avons réalisé une caractérisation détaillée de la phase cristalline. Cette caractérisation nous a permis de démontrer les formes cristallines existantes dans les conditions de visualisation statiques. Au travers de différentes analyses thermiques et microscopiques nous avons montré l'influence de la vitesse de refroidissement sur les propriétés cristallines. Enfin, l'ensemble des analyses réalisées nous a permis d'étudier la cinétique de cristallisation. Dans une seconde partie, nous avons étudié la cinétique de cristallisation en condition non-isotherme, par le biais de modèles cinétiques globaux. Nous avons ainsi montré que le modèle de Jeziorny apparaît comme le mieux adapté à décrire la cinétique de cristallisation, dans ces conditions de refroidissement. A la fin, nous avons pu évaluer l'énergie d'activation de la cristallisation du PP, qui est un paramètre très important définissant le déclenchement du phénomène de cristallisation. Dans

ce cas, une étude comparative entre deux modèles existants a été effectuée, pour démontrer une variation directe de l'énergie d'activation avec la vitesse de cristallisation à différentes températures.

Chapitre IV

Le rôle de la morphologie cristalline lors de la sollicitation mécanique / mécanismes de l'endommagement

Introduction

Dans ce chapitre nous étudions en premier lieu l'effet de la vitesse de refroidissement sur l'endommagement du polypropylène. De ce fait, une corrélation entre la microstructure et le comportement mécanique du matériau a été élaborée. Trois types de film ayant différentes microstructures ont été étudiés. Nous observons in-situ la réponse du matériau à une sollicitation uniaxial.

Dans un deuxième temps, nous étudions l'effet de la phase transcristalline sur le comportement du mono-composite où on trouve une seule fibre noyée dans la matrice de polypropylène. Une étude qualitative et quantitative a été effectuée pour décrire l'effet de l'épaisseur de cette phase sur l'adhésion fibre/matrice.

1. Morphologie cristalline du PP

1.1 Analyse des microstructures obtenues à différentes vitesses de refroidissement

Une caractérisation des films élaborés sous différentes vitesses de refroidissement, comme expliqué dans le chapitre 2, a été élaborée. Des caractérisations thermiques, microstructurales et mécaniques ont été effectuées.

Enfin nous comparons pour les trois PA66 les morphologies post mortem pour deux températures de cristallisation

Les caractéristiques des différents films sont représentées dans le tableau 1. Nous comparons ainsi pour les trois films les morphologies post mortem pour trois vitesses de refroidissement. Les films obtenus sont représentés par une abréviation PP suivie de la valeur du diamètre moyen des sphérolites par exemple PP10 désigne un film de polypropylène ayant un diamètre de sphérolites moyen égale à 10 μm .

Le taux de cristallinité χ , la température de fusion T_f et la température de cristallisation T_c sont vérifié par la DSC, à une vitesse de chauffe et de refroidissement $\varphi = 5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Afin de caractériser les différentes microstructures, seulement les diamètres moyens des sphérolites (d) et les épaisseurs moyennes des lamelles (e) pour chaque film ont été pris en compte. Les différentes valeurs sont résumées dans le tableau IV .1.

Tableau IV. 1: Caractéristiques physiques et microstructurales des films de PP

Nom	φ ($^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	χ (%)	T_f ($^\circ\text{C}$)	T_c ($^\circ\text{C}$)	d (μm)	e (nm)
PP100	0,5	58 ± 1	$160 \pm 0,5$	118 ± 1	100 ± 20	$14,03 \pm 0,25$
PP50	1	50 ± 1	$157 \pm 0,5$	115 ± 1	50 ± 10	$13,27 \pm 0,25$
PP10	10	36 ± 1	$154 \pm 0,5$	107 ± 1	10 ± 2	$11,58 \pm 0,25$

Lors des observations en transmission de nos échantillons, nous avons observé de différences notables de morphologie entre les trois conditions de cristallisation de polypropylène étudié. A partir des images de microscope optique les diamètres moyens des sphérolites sont mesurés sur les sphérolites nucléés en surface. Le traitement des images se fait sur le logiciel *ImageJ*. Les épaisseurs des lamelles cristallines sont calculées en appliquant l'équation de Gibbs Thomson pour chaque température de fusion estimée (Chapitre 2).

Les microstructures des différents films sont représentées par les images ci-après.

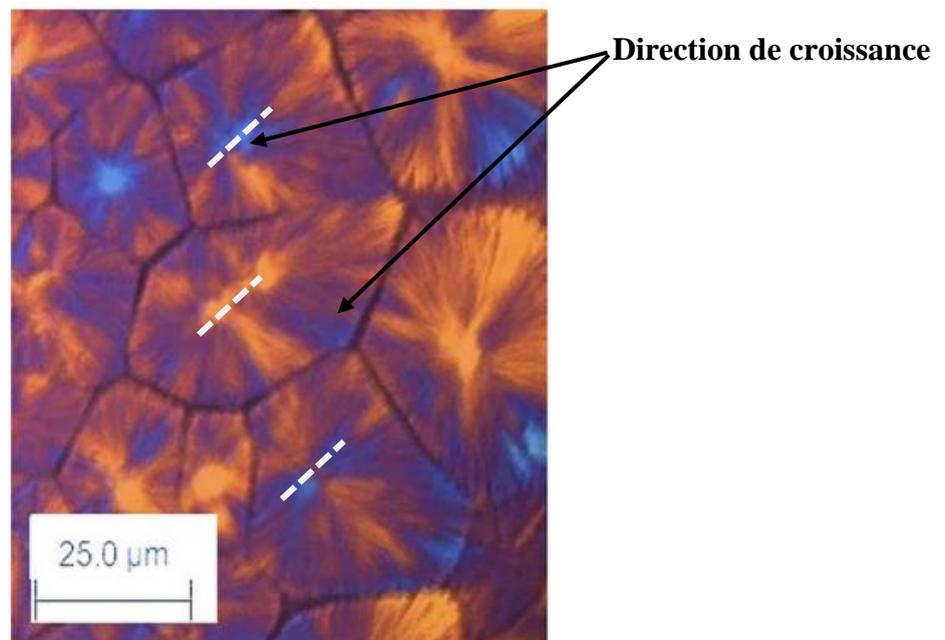


Figure IV. 1: Image de MOP à lumière polarisée d'un film de PP100

Sur la figure IV. 1, nous observons la microstructure du PP100. Nous remarquons l'existence des sphérolites, ayant un diamètre $20 \mu\text{m} \pm 5$ et qui entourent les grands sphérolites de diamètre $100 \mu\text{m}$. Cela est lié à la présence d'une germination sporadique au cours de refroidissement. Nous pouvons dans ce cas distinguer les frontières inter-sphérolitiques ce qui confirme le caractère sporadique du phénomène de germination. En effet, une lente vitesse de refroidissement favorise la croissance des premiers cristallites ce qui limite l'espace aux

derniers germes pour se croître. Nous remarquons que certains sphérolites ont des frontières linéaires ce qui indique leur germination au même temps (129).

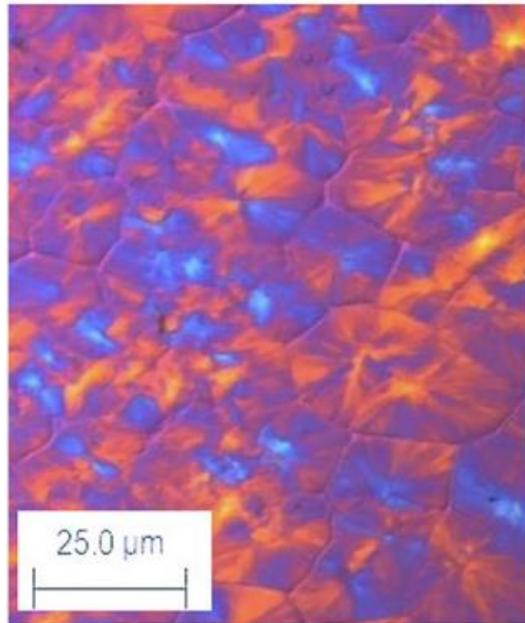


Figure IV. 2: Image de MOP à lumière polarisé d'un film PP50

La figure IV .2 montre l'état final du film ayant un diamètre moyen de sphérolites, nucléés à la surface, égale à 50 µm. Nous observons des morphologies similaires de sphérolites uniformément répartis. Nous sommes dans le cas d'une germination sporadique (130).

Aux extrémités du film, nous observons des entités semi-cristallines plus petites, ceci pourrait être lié à l'hétérogénéité du gradient thermique au niveau du film lorsque la vitesse de refroidissement augmente.

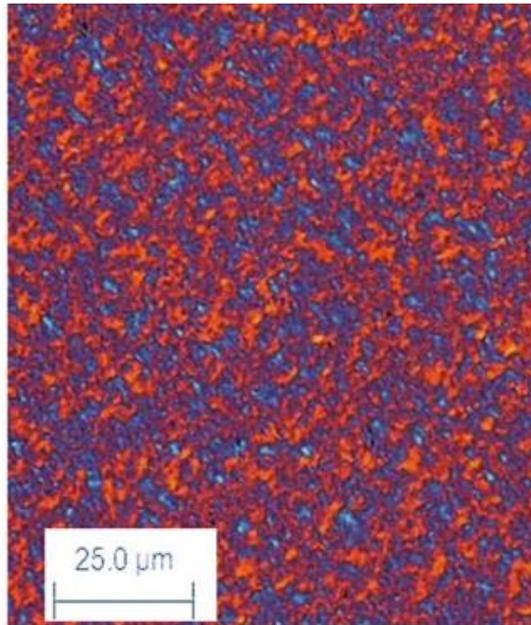


Figure IV. 3: Image MOP à lumière polarisée d'un film de PP10

La figure IV.3 démontre l'état morphologique du film PP10. Pour une grande vitesse de refroidissement, la distribution de la taille des entités cristallines est uniforme. De ce fait, une germination instantanée a eu lieu. En effet, une augmentation du vitesse de refroidissement engendre une augmentation de la fréquence d'activation. Cette dernière représente la probabilité qu'un germe soit activé par unité du temps. Ainsi une vitesse plus rapide engendre une fréquence d'activation plus importante et par la suite un nombre important des germes apparues au même instant, d'où le mot instantané. Dans ce cas, l'identification des contours des cristallites et des parties inter-sphérolitique n'est pas évidente. Cette difficulté peut être due non seulement aux faibles tailles des sphérolites mais également à la présence d'un fort enchevêtrement entre les entité cristallines grâce à la présence d'une bonne proportion de la partie amorphe entre les sphérolites (131).

Outre les caractérisation morphologique et thermique de différents films, nous avons étudié l'effet de la vitesse de refroidissement sur le comportement mécanique de polypropylène. De ce fait, des essais mécaniques ont été réalisés par une machine Instron-5966 à une température ambiante ($T = 23^{\circ}\text{C}$) et à une vitesse de déformation constante $\dot{\epsilon} = 10 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$.

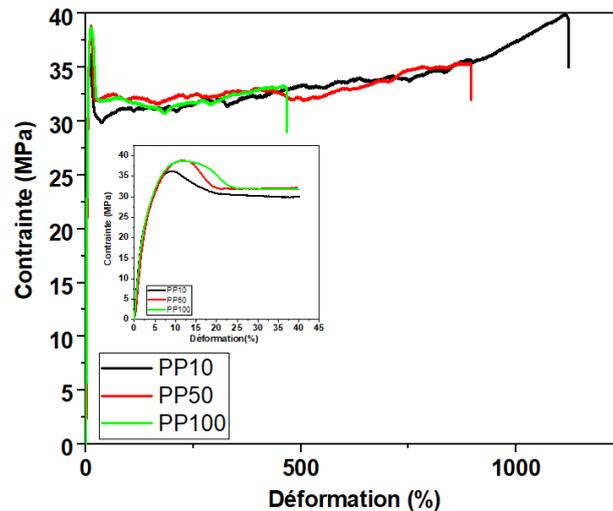


Figure IV. 4: Courbes de traction de différentes microstructures

D'après la figure IV.4, on remarque l'existence de la même allure avec des légères variations, pour les différentes microstructures. En effet, une légère augmentation au niveau de la contrainte d'écoulement pour les vitesses de refroidissement les plus faibles ce qui est dû à la diffusion de phénomène de striction. Une grande perturbation et instabilité des contraintes au niveau du plateau d'écoulement pour des films ayant des petits sphérolites (132).

D'après ces courbes, Nous remarquons aussi une augmentation prononcée de la résilience K avec l'augmentation du vitesse de refroidissement ce qui signifie l'augmentation de la capacité du matériau ayant des petits sphérolites à surmonter le phénomène de la rupture.

On remarque aussi une grande différence au niveau de la déformation à la rupture entre les différents films. Une augmentation du diamètre des sphérolites engendre une diminution de l'allongement à la rupture. Nous observons 100 % d'augmentation de déformation tout en diminuant la vitesse de refroidissement de 10 °Cmin^{-1} à 1 °Cmin^{-1} . Cette variation peut être liée au phénomène d'endommagement du matériau ; son endroit et la manière d'initier pour atteindre la rupture.

Le module d'élasticité a été aussi calculé pour les différentes microstructures, une nette augmentation du module d'élasticité tout en augmentant le diamètre du sphérolite. A titre d'exemple, nous remarquons 20 % d'augmentation du module élastique tout en diminuant la vitesse de refroidissement de 10 °C min^{-1} à 1 °C min^{-1} .

L'augmentation du diamètre engendre alors l'augmentation de la rigidité du matériau. Afin d'approfondir l'effet de la vitesse de refroidissement sur les propriétés mécanique, notamment le module d'élasticité et l'allongement à la rupture, nous calculons ces paramètres pour plusieurs microstructures, comme représenté dans les figures ci-contre (figure IV.5 et IV.6).

Nous constatons la présence d'une plage de vitesse de refroidissement critique entre 1 et 5°C/min. Cette vitesse a marqué le changement au niveau du module initial.

La variation entre les propriétés mécaniques met en évidence la variété et la complexité des facteurs affectant le comportement mécanique du polymère semi-cristallin, de cristallinité.

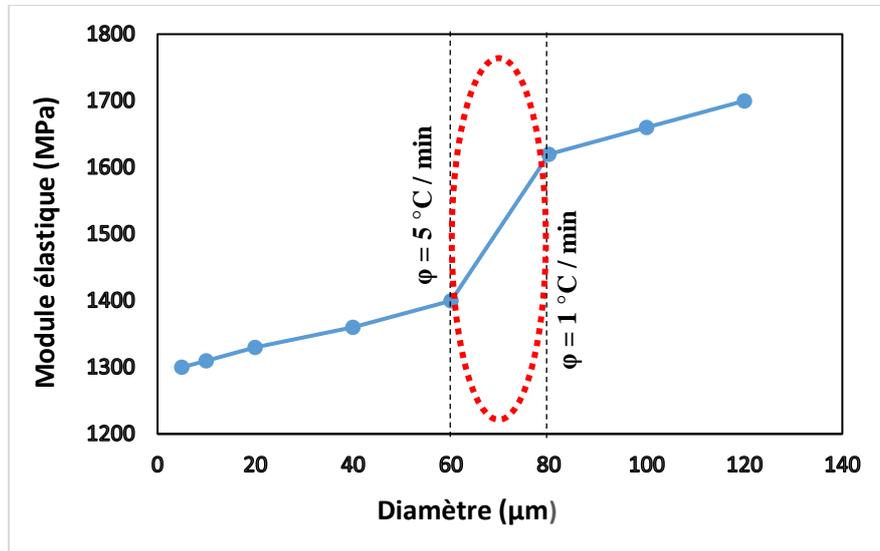


Figure IV. 5: Effet du diamètre de sphérolites sur la rigidité de l'iPP

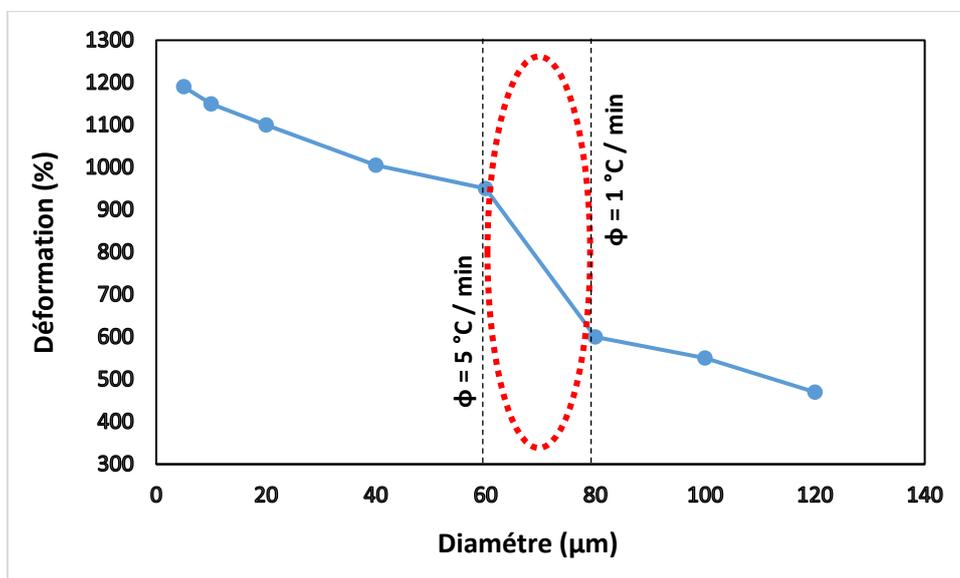


Figure IV. 6: Effet du diamètre de sphérolites sur la déformation de l'iPP

Ainsi, une vitesse de refroidissement peut affecter la taille des lamelles, les diamètres des sphérolites, le taux de la partie cristalline, la densité d'enchevêtrement et les liaisons entre les entités cristallines (133). Lequel de ces paramètres influe alors le comportement mécanique du PP. Pour répondre à cette question, une étude multi échelle doit être réalisée afin de bien approfondir l'effet de la vitesse de refroidissement sur les propriétés mécaniques et sur l'endommagement du matériau. De ce fait, des essais in-situ sous microscope optique ont été réalisés en utilisant une machine spécialement conçue pour cette étude

1.2 Etude in_situ de l'endommagement du PP

Les observations présentées dans cette partie montrent l'évolution et la déformation de sphérolites constituant la microstructure. La différence au niveau des couleurs entre les images est liée aux objectifs et la distance de travail choisis au niveau de microscope. Toute zone sombre apparaît dans les images ne représente pas une discontinuité dans la microstructure, toutes les sphérolites se touchent et leur présence est liée au plan d'observation utilisé. Elles sont les zones ayant une altitude plus basse qui ne peuvent pas être observées par le contraste et le focus choisis. Les images de microscope seront présentées d'une façon perpendiculaire à l'axe de sollicitation. Une légère inclinaison observée dans les images est liée à la position de la caméra du microscope.

Dans cette partie d'étude, une comparaison qualitative de différentes microstructures a été reportée. La description est détaillée en trois parties afin de décrire le phénomène d'endommagement pour les trois microstructures présentés précédemment. Nous analysons les deux vitesses de refroidissement limites, autrement dit les films PP10 et PP100 représentant respectivement les diamètres 10 et 100 μm . Par la suite nous entamons la description du phénomène d'endommagement d'une vitesse intermédiaire qui correspond au PP50.

1.2.1 Déformation de PP10

La figure IV.7 montre l'état de sphérolites lors d'un essai de traction in-situ. Aucun défaut n'a été observé dans cette partie jusqu'à un allongement de 4%. Pour une déformation de 6%, la déformation semble homogène au niveau de la microstructure.

Pour 9% d'allongement, des modifications apparaissent au niveau des sphérolites. Nous observons à ce temps une déformation du cœur du sphérolite et un endommagement qui commence aux frontières des entités cristallites et qui passe vers les parties équatoriales des sphérolites.

Cette déformation pareille à des ondulations qui continuent à s'étendre jusqu'au cœur du sphérolite.

La présence d'une déformation dans les zones équatoriales où les lamelles cristallines se trouvent perpendiculaires à l'axe de sollicitation est une preuve d'une localisation de la déformation au niveau de polymère.

Au niveau du plateau d'écoulement, à une de déformation 100%, la structure sphérolitique commence à disparaître jusqu'à la striction. A cette étape, toute texture sphérolitique se transforme en structure fibrillaire comme présenté dans la figure ci-après.

En outre, à la rupture pour des pourcentage de déformation plus avancée, nous remarquons toute une formation d'un canal de déformation de la partie équatorial ce qui entraîne une séparation en deux du sphérolite.

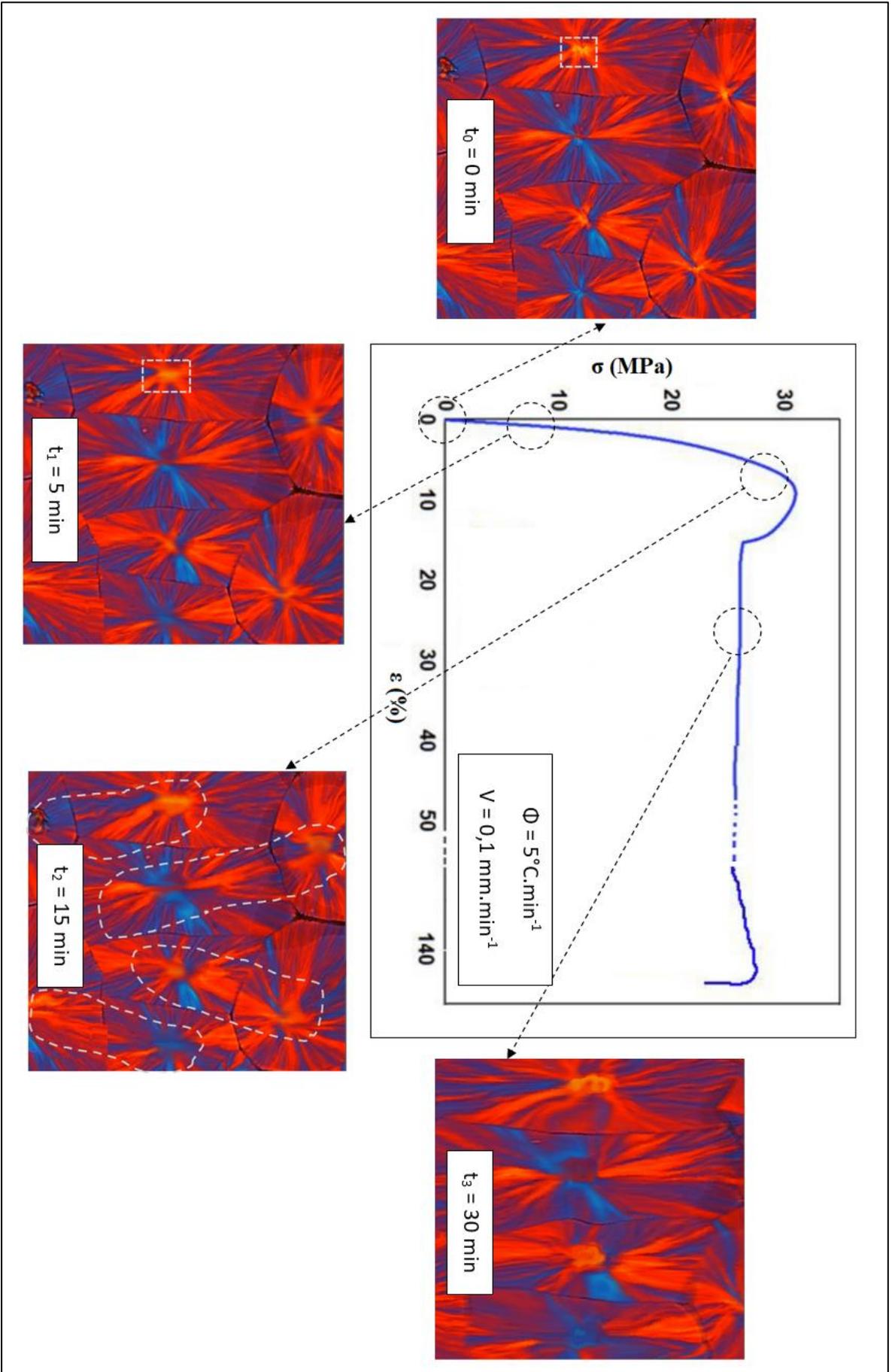


Figure IV. 7: Les différentes étapes de l'endommagement du sphérolite à l'échelle de 25 μm

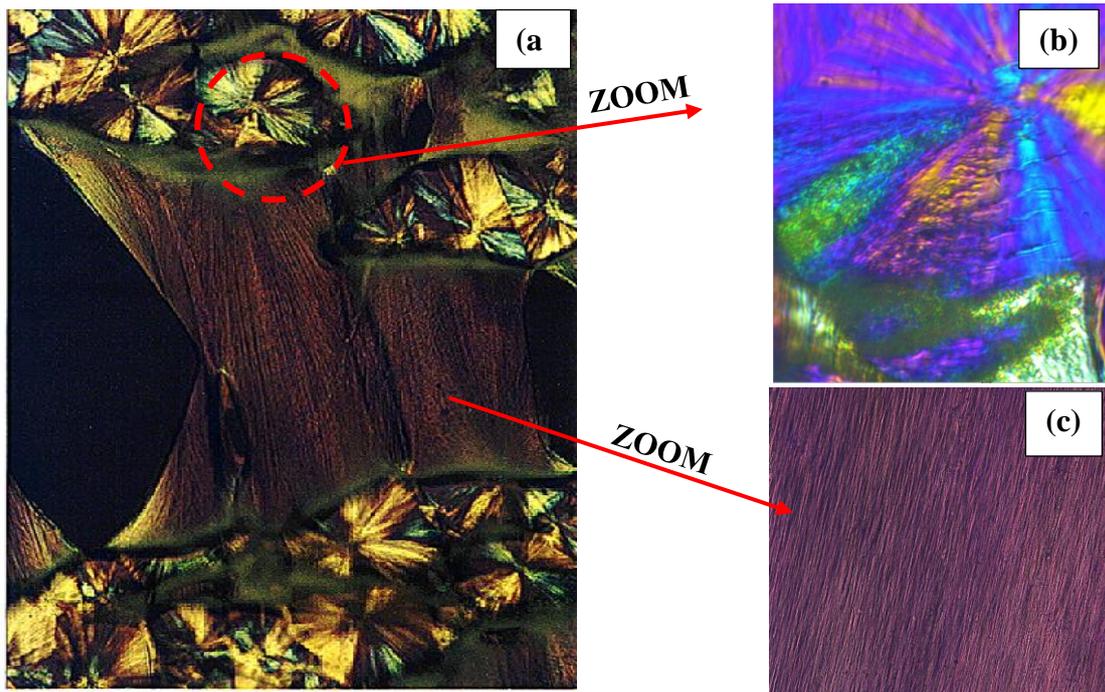


Figure IV. 8: Déformation du PP10 in-situ

La figure IV.8 illustre la déformation globale du film. En effet, l'endommagement commence par la partie intra-sphérolitique et se propage dans les lamelles cristallines au niveau des frontières inter-sphérolitique en passant par une structure fibrillaire et en arrivant à la rupture. Après un examen approfondi de l'endommagement du matériau, nous constatons une déformation homogène jusqu'à la déformation plastique pour le PP10. Aucune craquelure n'a été observée pour cette microstructure. Ces observations suggèrent que la déformation plastique uniforme, résulte une activation homogène des processus plastiques à l'échelle locale des sphérolites. Cette caractéristique confirme la forte cohésion du matériau aux frontières inter-sphérolitique relevée par l'absence de processus de cavitation au niveau de l'échelle de la résolution de microscopie optique. L'absence des craquelures est alors une caractéristique majeure de PP10.

Il convient de noter que pour les petits sphérolites, le noyau et les régions polaires des entités cristallites déformées apparaissent à une altitude plus élevée que les régions équatoriales. Cette observation peut être traduite par la transmission efficace des contraintes entre les sphérolites adjacentes ce qui a un rôle primordial pour avoir une déformation affine à l'échelle microscopique. En outre, la singularité topologique des frontières de sphérolites devient moins distincte avec l'augmentation de la déformation plastique, et même elle peut se disparaître dans plusieurs parties dans le matériau. Les observations d'une déformation uniforme du PP10,

suggèrent aussi la présence d'une fragmentation uniforme. Ce phénomène ne peut pas être défilé dans cette étude car il demeure difficile voir même impossible de voir sous un microscope optique les fragments des lamelles cristallines. D'après la littérature [WEYNANT], les scientifiques suggèrent que l'activation du glissement inter lamellaire dans des empilements ayant une orientation oblique pourraient traverser les autres empilements lamellaires d'orientation opposée ce qui favorise le glissement cristallin inter lamellaire.

Comme déjà évoquée le iPP présente diverses capacités plastiques en fonction de la taille plastique, de ce fait une comparaison est faite entre des grande et des petites sphérolites.

Un phénomène de cavitation a été prédominant dans cette microstructure durant le plateau plastique.

1.2.2 Déformation de PP100

Dans cette partie, nous étudions la déformation des films de PP100 à gros sphérolites. Lors d'un essai de traction à des faibles vitesses, nous observons une très faible déformation au niveau des canaux équatoriaux. Des micro-craquelures ont été détectées au niveau des frontières entre les sphérolites. A ces endroits une structure fibrille orientée suivant le sens de traction commencent à apparaître dès la perte de la linéarité au niveau de la courbe de traction.

Au niveau des zones polaires de sphérolites, plusieurs lignes noires sont observées aux lèvres des entités cristallines. Ces zones caractérisent le début du phénomène de fragmentation. Ce phénomène se diffuse alors jusqu'à la rupture de polymère qui sera plus rapide que le PP10 et le PP50.

Au début de la sollicitation, l'endommagement dans les films PP100 est remarquable entre les sphérolites puis il se propage dans les régions équatoriales de sphérolites avec une bonne préservation de l'intégralité l'entité cristallite dans les parties polaires. Cette observation confirme le fait que la force motrice de la cavitation réside dans la rigidité des lamelles cristalline ce qui confirme l'augmentation du module d'Young par rapport aux autres microstructures. La multiplication des craquelures est alors observée au niveau des frontières des grandes sphérolites ce qui favorise la rupture du matériau.

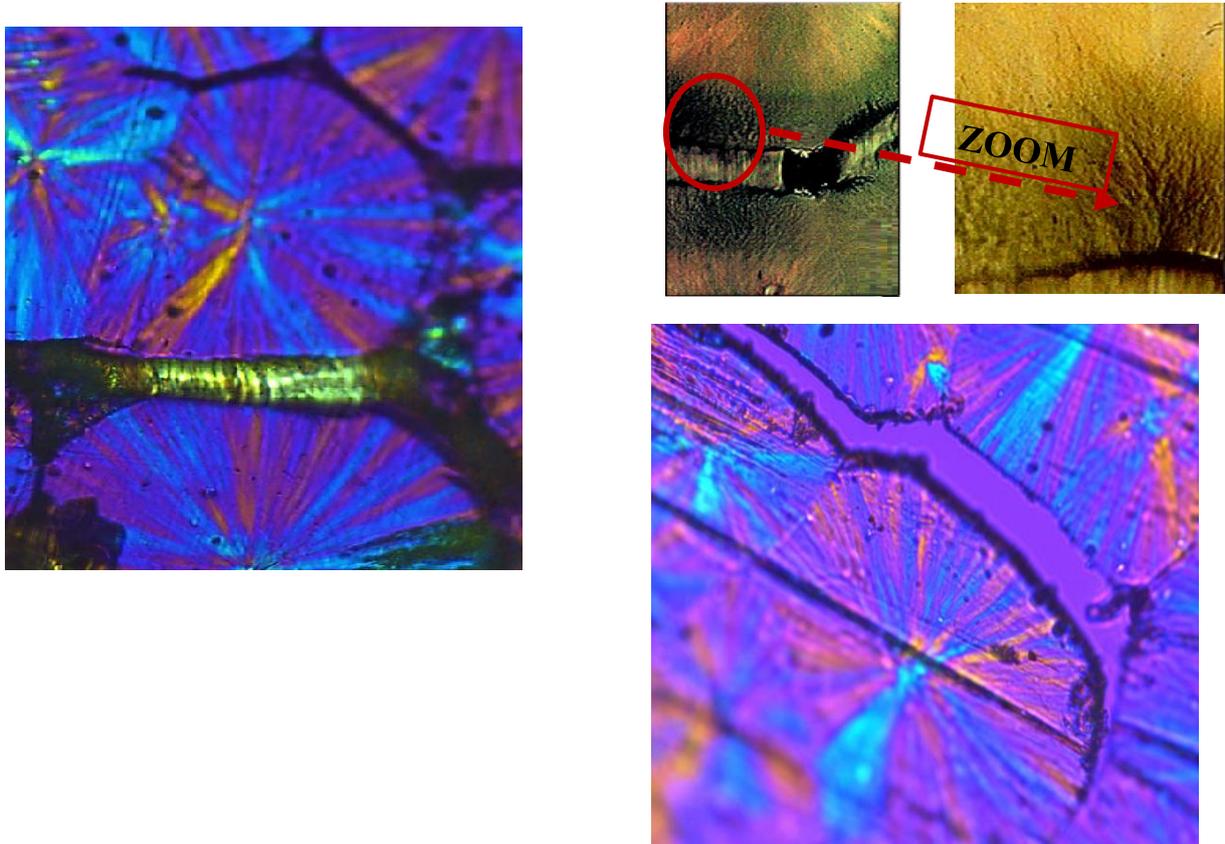
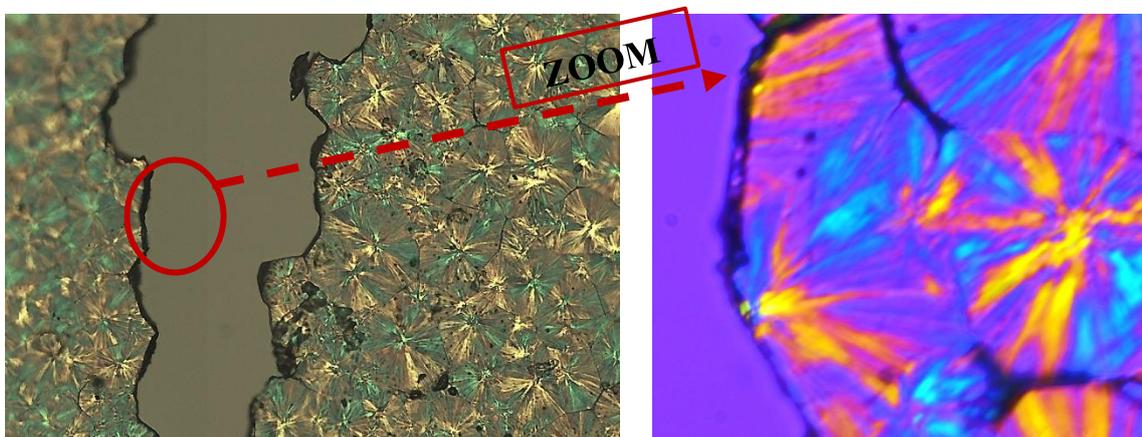


Figure IV. 9: Endommagement in-situ du PP100

Pour cette catégorie des films, nous pouvons confirmer la présence de l'endommagement parfaitement inter-sphérolitique (figure IV.9). Cette observation peut confirmer les faibles pourcentages de déformation trouvés pour une vitesse de refroidissement très faible. Dans ce cas, l'endommagement du matériau dépend alors de l'enchevêtrement des parties amorphes entre les sphérolites.

1.2.3 Déformation du PP50

Dans cette partie, nous étudions les films PP50 pour observer le phénomène d'endommagement d'une catégorie qui se situe entre PP10 et PP100. La figure IV.10 présente des clichés sur l'état du matériau lors d'un essai de traction in-situ.



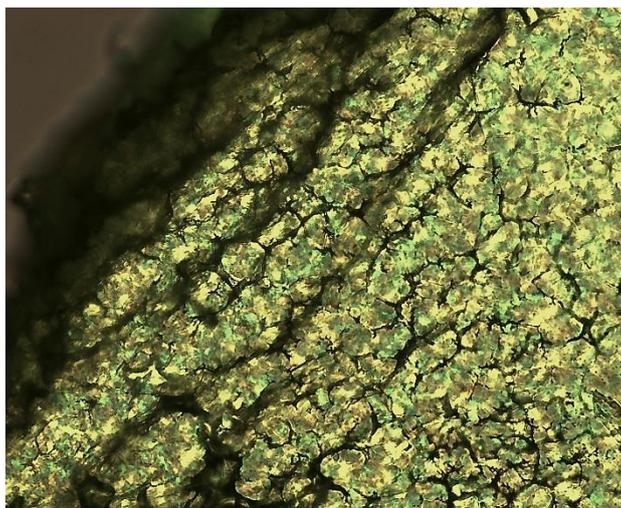


Figure IV. 10: Endommagement in-situ du PP50 (objectif X10)

Pour une microstructure à des sphérolites de diamètre 50 μm , nous observons des phénomènes qui comporte à la fois l'endommagement inter et intra sphérolitique. Une déformation aux frontières des sphérolites prend naissance pour atteindre la rupture des sphérolites au niveau du cœur. Nous observons également la présence des craquelures qui donne naissance à une séparation entre les entités cristallines. Nous n'avons pas observé une structure fibrillaire pour ce type des films.

Pour la troisième microstructure PP50, nous constatons la présence simultanée de deux phénomènes : la transformation fibrillaire et la multiplication des craquelures. Outre le processus plastique au niveau inter-sphérolitique, la présence d'une déformation intra-sphérolitique a été observée. En effet, la propagation de la déformation se fait de cœur au cœur jusqu'à la division en deux d'un sphérolite.

1.3 Analyse quantitative : nombre de craquelure en fonction de la déformation

Le phénomène des craquelures a été observé pour les films ayant des diamètres de sphérolites compris entre 50 et 100 μm . De ce fait, nous présentons dans ce paragraphe le nombre des craquelures compté à des faibles déformations pour les films PP50 et PP100 sur les figures IV.11 et IV.12.

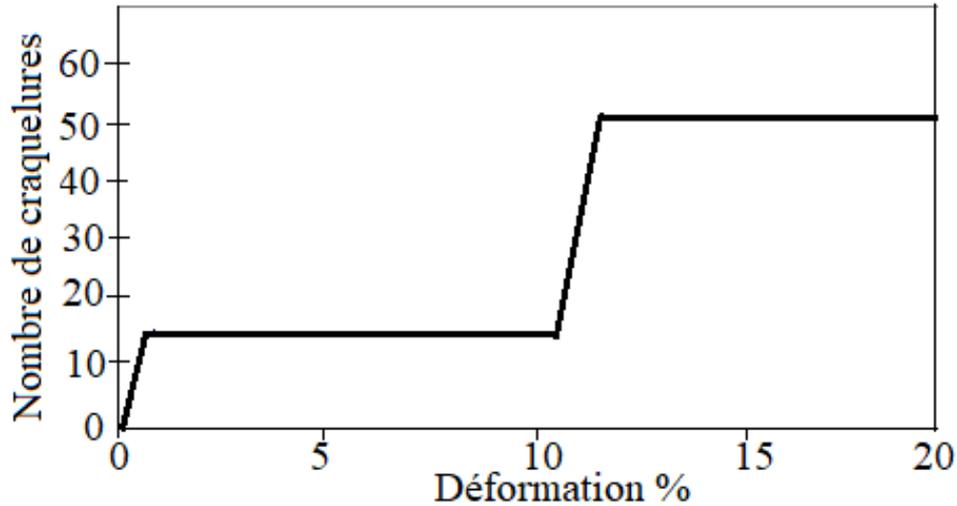


Figure IV. 11: Estimation du nombre de craquelures pour le PP50:

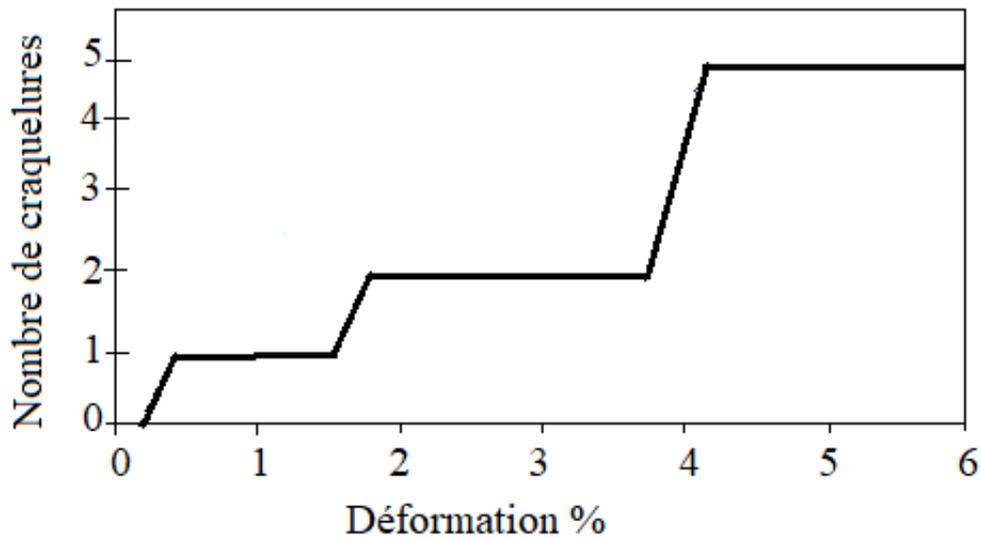


Figure IV. 12: Calcul du nombre des craquelure pour le PP100

En comparant les deux microstructures, nous constatons la présence d'un nombre de craquelures très important pour le PP50 par rapport à au PP100. Cette différence peut être lié au nombre des sphérolites formés dans chaque microstructure (134).

Pour conclure, ce travail présente les différents processus de déformation plastique et d'endommagement de polypropylène ayant des sphérolites de différentes tailles, à savoir le PP100, le PP50 et le PP10. Des différentes observations montrent qu'une différence de quelques dizaines de microns au niveau du taille des sphérolites ont un effet énorme sur le développement des procédés plastiques. En effet, les grandes sphérolites présentent des

craquelures et une cavitation conduisant à un comportement plus au moins fragile alors que les petits sphérolites possèdent une fragmentation homogène, avec des très peu de cavitation, voire aucune, entraînant une grande déformation plastique.

Un point commun entre les petits et les grands sphérolites PP est la continuité de la déformation plastique dans les régions inter-sphérolitique. Cette caractéristique définit le transfert des contraintes à travers les frontières des sphérolites malgré l'hétérogénéité structurelle dans cette zone.

2. Transcristallisation en présence d'une monofibre dans la matrice du PP

L'objectif de cette partie est d'étudier l'effet de conditions de fabrication notamment la vitesse de cristallisation du polymère sur la morphologie et les propriétés d'un mono-composite. Cette étude permettra d'observer la formation de la phase transcristalline (T_c), au bord de la fibre noyée dans le polypropylène, en fonction du temps et de la vitesse de refroidissement.

2.1 Formation d'une transcristalline autour de la fibre

Nous étudions les étapes de formation de la couche transcristalline (T_c) lors de refroidissement non isotherme à partir de l'état fondu. Des clichés ont été pris pour différents instants intermédiaires. En effet, nous observons le développement des entités cristallines perpendiculairement à l'axe de la fibre. Les étapes de la formation de l'interface autour d'une fibre de verre imprégnée dans une matrice PP à une vitesse de refroidissement constante égale à $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ est illustrée à la figure IV.13.

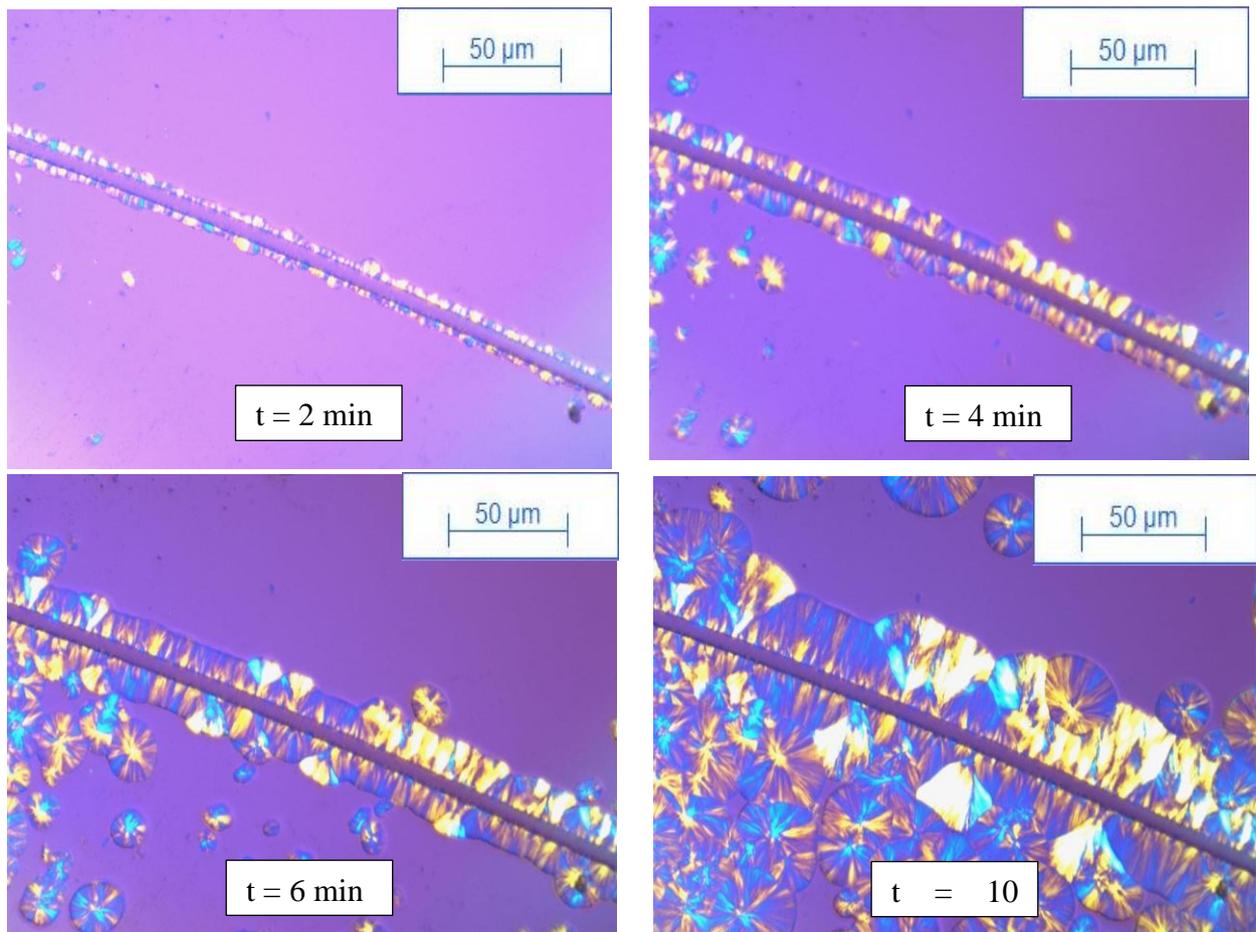


Figure IV. 13: Les étapes de formation la partie

Nous pouvons alors détecter la germination sur la surface fibre matrice. Le diamètre de ces entités cristallines augmente en augmentant le temps ce qui augmente l'épaisseur de la couche T_c . Sur les mêmes figures, nous observons une germination retardée au niveau de la matrice. Un développement de la microstructure s'achève alors au cours du temps lorsque les sphérolites de la matrice rentre en contact avec celle de la T_c pour empêcher leur croissance. L'évolution de l'épaisseur T_c en fonction du temps a été révélée pour différentes vitesses de refroidissement comme le montre la figure IV.14.

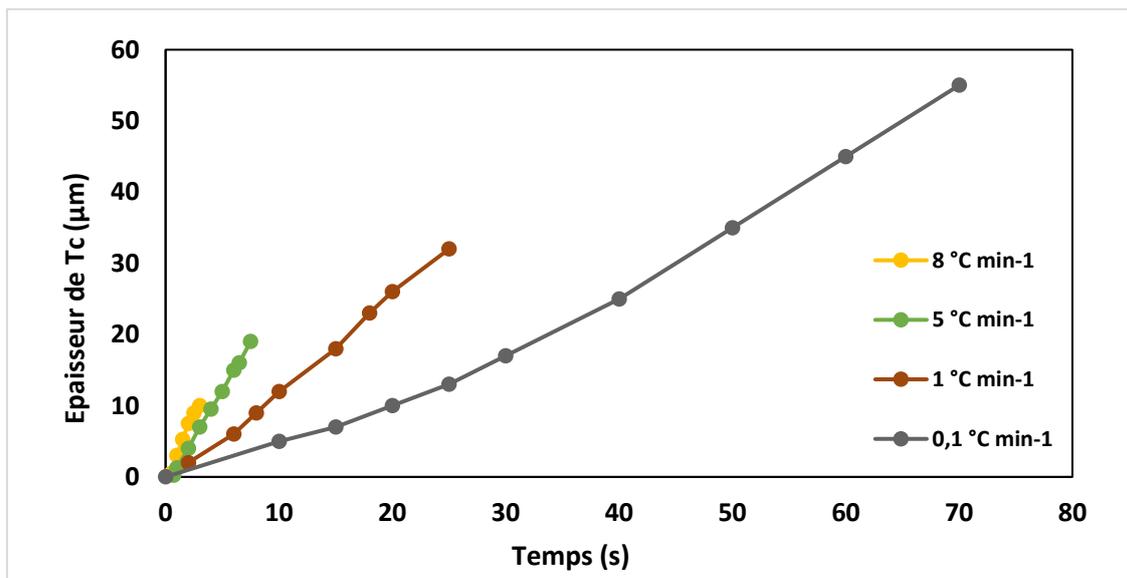


Figure IV. 14: Evolution de l'épaisseur de la partie transcristalline en fonction de la vitesse de refroidissement

Comme attendu, la cristallisation a commencé sur la surface de la fibre, et se développe plus tard dans la matrice. En augmentant les vitesses de refroidissement, la partie transcristalline se développe rapidement, l'épaisseur de la T_c est limitée par la vitesse de croissance des sphérolites de la matrice. En effet, à des vitesses de refroidissement de 0,01 à 1°C.min⁻¹, la formation des couches T_c est très lente, alors les plus uniformes et les plus épaisses sont obtenues. Par conséquent, la densité de nucléation à la surface de la fibre est plus élevée que dans la matrice. La germination et la croissance des entités transcristallines augmente avec la présence d'un corps étranger, donc une faible germination est présente dans la matrice à cause de la faible vitesse de refroidissement. Ce qui conduit à l'augmentation de l'espace disponible dans le polymère fondu. Par la suite, les couches T_c se développent uniformément et plus loin avant qu'ils n'empiètent sur les sphérolites du polymère.

Pour des vitesses de refroidissement plus élevées de 5 à 30 °C.min⁻¹, une couche de Tc plus fine et moins uniforme est observée. En effet, avec l'augmentation de la surfusion, le nombre des germes augmente sensiblement dans la matrice. La croissance de la couche transcristalline est alors empêchée par les nombreux sphérolites formés dans la matrice fondue.

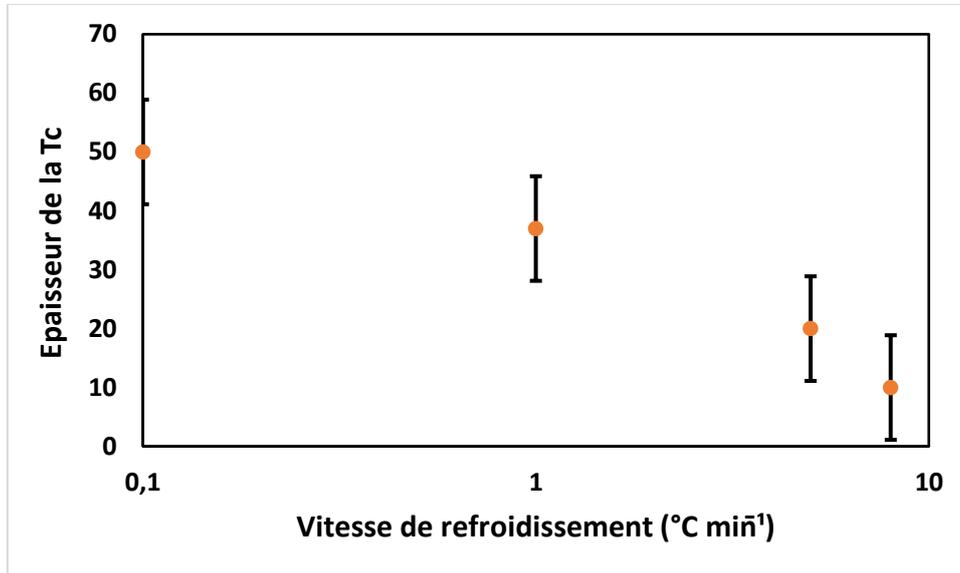


Figure IV. 15: Variation de l'épaisseur finale de la phase transcristalline

La figure IV.15 montre bien les différentes valeurs trouvées pour chaque vitesse de refroidissement. Ainsi une nette diminution d'épaisseur de la partie transcristalline en augmentant la vitesse de refroidissement est observée.

Les images ci-dessous montrent (figure IV.16) l'état final de la microstructure du mono-composite, une différence au niveau des épaisseurs a été observée.

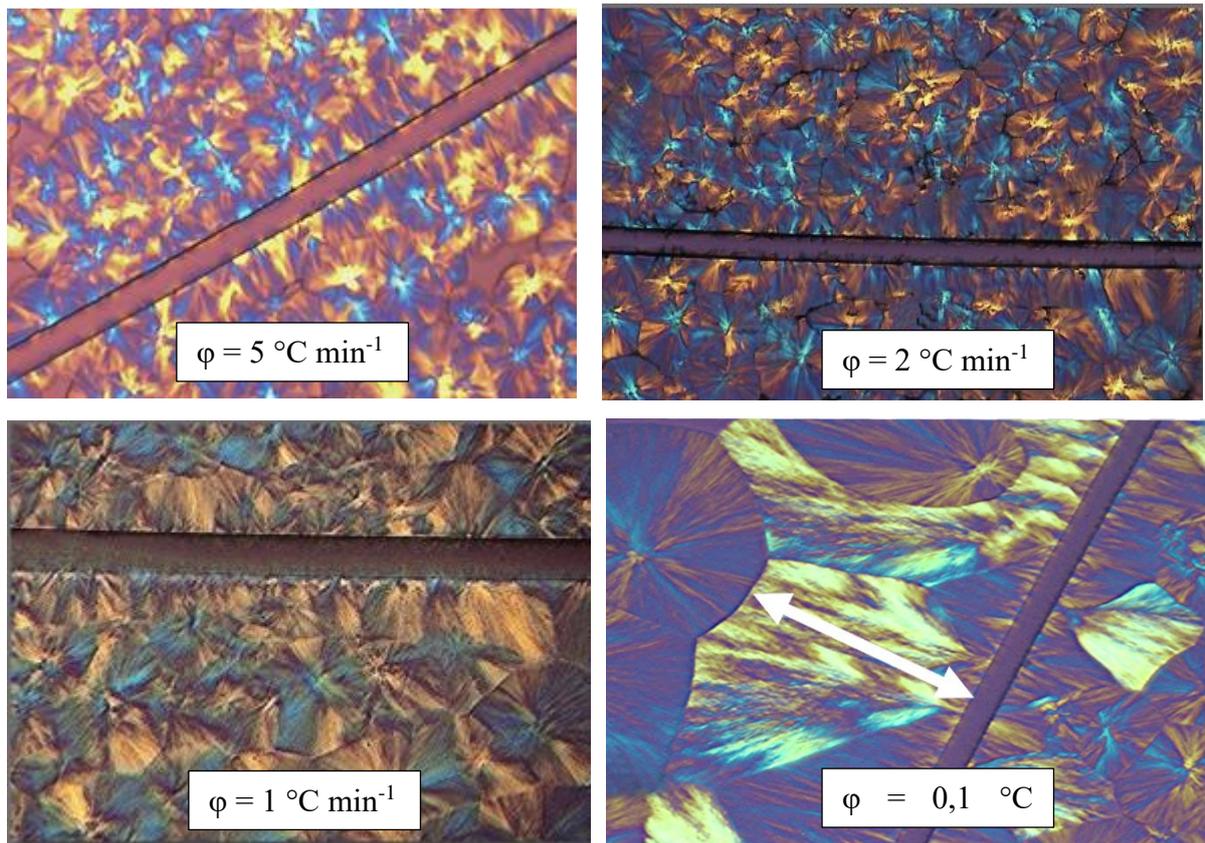


Figure IV. 16: Les différentes microstructures en fonction de la vitesse de refroidissement avec une échelle de 50 μm

2.2 Effet de la vitesse de refroidissement sur la morphologie transcrystalline

Dans cette partie, une description de la différence entre les morphologies des parties transcrystallines développées pour différentes vitesses de refroidissement a été élaborée.

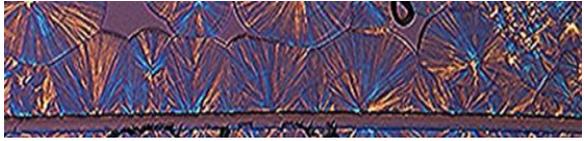
Nous avons alors choisi deux vitesses de refroidissement limites 1 et 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ pour décrire le phénomène. Entre ces deux vitesses nous avons remarqué un changement de morphologie au niveau de la T_C .

En effet, durant le refroidissement non-isotherme, nous remarquons deux différentes morphologies de la partie transcrystalline. Pour des vitesses de refroidissement supérieures ou égale à 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, des entités cristallines de la formes α ont été élaborées sur la surface de la fibre. En revanche, pour des très faibles vitesses de refroidissement de l'ordre de 1 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, nous observons la formation des formes cristallines α et β . D'après la littérature, cette différence est liée au phénomène de germination. En effet, une nucléation parfaitement hétérogène donne naissance à une partie transcrystalline avec une croissance cylindrique avec des entités cristallines α et β . Par contre pour une auto-nucléation homogène à la surface de la fibre où

nous observons que les formes cristallines monocliniques. Deux images dans le tableau IV. 2 illustre la différence entre les deux observations.

Avec ces observations nous remarquons une couleur plus claire pour les formes cristallines β car cette forme est moins stable et moins compacte que la forme α . Elle est dite « frustrée » car elle présente une structure avec plus de désordre que la forme précédente.

Tableau IV. 2: les différentes morphologies observées à l'interface fibre/matrice en fonction de la vitesse de refroidissement

$\varphi = 1 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$ $t = 5 \text{ min}$	$\varphi = 5 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$ $t = 1 \text{ min}$
	

Dans cette partie nous avons étudié de point de vue qualitative l'effet de la vitesse de refroidissement sur le développement de la partie transcristalline in-situ du microscope optique. Dans la section suivante nous étudions quantitativement l'effet de la vitesse de refroidissement sur les propriétés mécaniques du mono-composite.

2.3 Endommagement d'un mono-composite

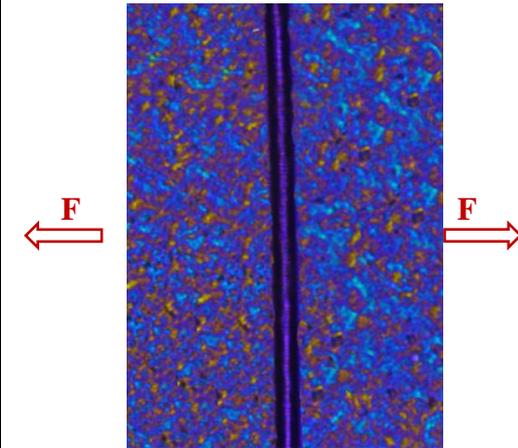
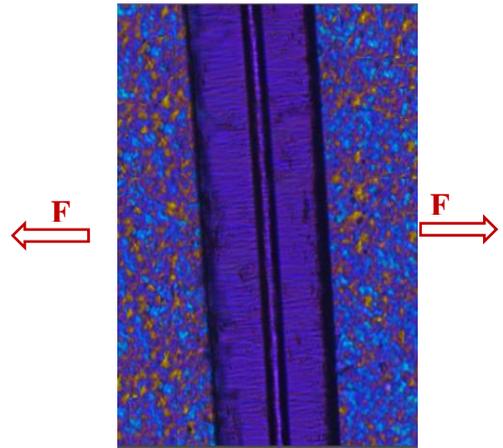
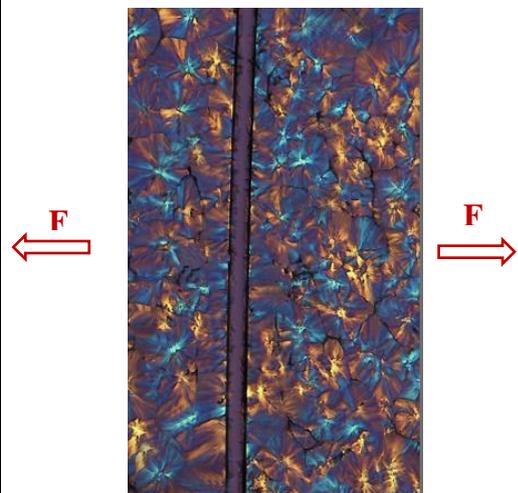
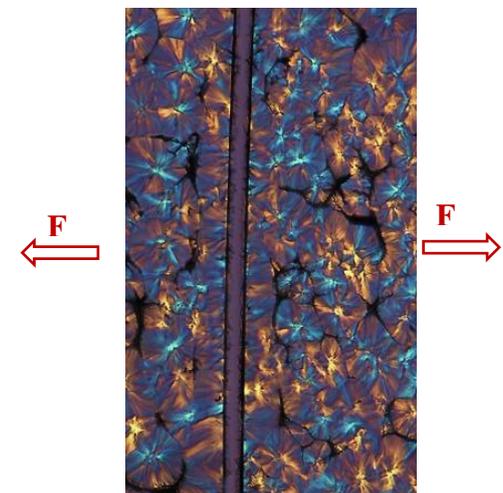
Cette partie est consacrée à l'étude de l'effet de la vitesse de refroidissement non-isotherme sur l'endommagement d'un mono-composite. Afin d'illustrer ce phénomène, des essais de traction in-situ en utilisant une machine de micro-traction sous microscope optique ont été réalisés. Les essais mécaniques vont alors être divisés en deux parties ; un essai où la force est appliquée perpendiculairement à la direction de la fibre et d'autre essai avec une traction dans le même sens de la fibre ce qu'on appelle l'essai de fragmentation.

2.3.1 Analyse qualitative de l'endommagement du PP / fibre de verre longue à différentes vitesses de refroidissement

Pour observer l'effet de la présence de la phase transcristalline, nous procédons à un essai de traction avec une fibre situé d'une façon perpendiculaire à la direction de sollicitation. Cet essai nous permet de voir la décohésion de l'interface fibre matrice et l'effet de la couche T_c sur le comportement et l'endommagement du matériau.

La réponse du mono-composite à la traction dans le sens perpendiculaire par rapport à la direction de la fibre pour une vitesse de refroidissement égale à 5 et 30°C.min⁻¹ a été illustré dans le tableau IV.3 ;

Tableau IV. 3: Etat de microstructure avant et après traction pour une vitesse de refroidissement égale à 30 et 10 °C.min⁻¹

ϕ (°C min ⁻¹)	Avant traction	Après traction
30		
5		

Après ces observations, on remarque pour une grande vitesse de refroidissement, caractérisée par une partie transcristaline non détectée à l'échelle de microscope, que l'endommagement fibre matrice se fait au niveau de l'interface. A cette échelle, nous n'avons pas observé un endommagement au niveau de la matrice.

En revanche, pour une faible vitesse de refroidissement, où on peut observer la partie transcristalline, l'endommagement lors de l'essai de traction est située au niveau de la matrice. Il s'agit d'une conséquence direct de l'effet de la présence de phase transcristalline sur l'endommagement . De ce fait, la phase transcristalline transfère l'effort à la matrice.

4.3.2 Essai de fragmentation in-situ : analyse qualitative et quantitative de l'endommagement

Nous étudions l'endommagement du mono-composite tout en appliquant une sollicitation dans le même sens de la fibre. De ce fait, on utilise la méthode de fragmentation décrit ci-après.

Le test de fragmentation est l'une des méthodes les plus utilisées pour caractériser l'adhérence entre la fibre et la matrice et pour évaluer la résistance interfaciale au cisaillement du composite notée τ . Cette valeur représente alors le degré de transfert de charge pour un système fibre/matrice.

Dans cet essai une contrainte est appliquée à un échantillon avec une seule fibre noyée au milieu d'une matrice polymère. Lors de la sollicitation, la charge est alors transférée de la matrice vers la fibre par cisaillement au niveau de l'interface. Quand la contrainte atteint sa limite au niveau de la fibre, celle ci se rompt, on parle de la fragmentation de la fibre. Ce phénomène continu jusqu'à la saturation et l'obtention de fragments de fibres qui n'atteignent plus leur contraintes limites car la longueur de la partie qui transfère la charge devient trop courte. Cette longueur est nommée la longueur de saturation (L_s) ou aussi la longueur critique. Elle représente la plus grande valeur qui peut être sollicitée pour atteindre la rupture du matériau (Figure IV.17).

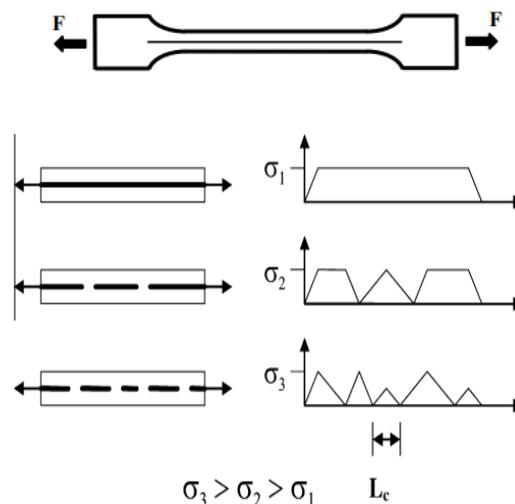


Figure IV. 17: Schéma explicatif de l'essai de fragmentation du mono-composite (135)

La longueur critique de la fibre est estimée à l'aide de l'équation suivante :

$$L_s = \frac{4}{3} \bar{L} \quad (1)$$

Avec \bar{L} est la longueur moyenne des fragments.

La résistance interfaciale au cisaillement τ est alors calculé à l'aide de l'équation de Kelly – Tyson, l'équation 2.

$$\tau = \frac{\sigma_f d}{2L_s} \quad (2)$$

Avec σ_f est la contrainte limite en traction déterminée pour un fragment de longueur critique L_s et d est le diamètre de la fibre (14).

L'identification de la longueur des fragments de fibres est très importante pour une estimation précise de la résistance au cisaillement interfacial. En revanche, ces ruptures peuvent se mêler à d'autres défauts du matériau. Par conséquent, nous procédons à des observations in-situ sous microscope optique au cours d'un essai de traction. La microstructure de film a été clairement observée avec lumière polarisée. De ce fait, les bulles d'air et les trous au niveau de la matrice ont été détectés par la présence des parties sombres sur plusieurs plans d'observation.

La détection de la rupture se fait à l'œil nu les espaces de rupture de fibre sont apparus noirs. Pour certaine microstructure comme le montre la figure IV.18. Nous pouvons alors suivre l'initiation et la propagation de fissure dans le composite.

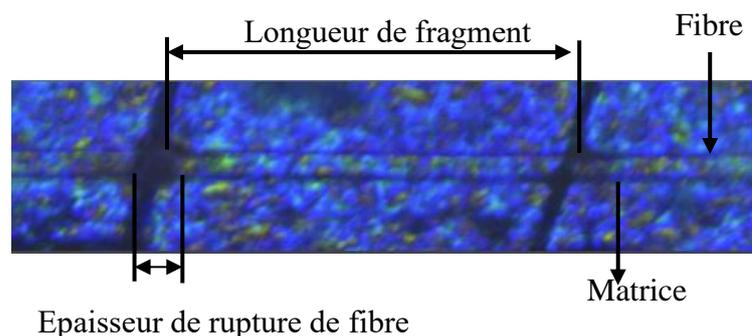


Figure IV. 18: Exemple d'un essai de fragmentation in-situ

Dans cette partie de thèse, nous étudions l'effet de la vitesse de refroidissement plus précisément l'effet de la transcristallinité sur l'endommagement d'un monocomposite. Afin d'observer cet effet, une étude in-situ pour différents échantillons pour plusieurs paramètres de fabrication a été réalisée. Une faible vitesse de refroidissement, permet de voir clairement la

partie transcristalline. Ceci nous permet d'observer l'initiation de la fissuration à l'échelle de sphérolite.

La figure IV.19 ci-dessous montrent l'endommagement du matériau sous les mêmes conditions de sollicitation.

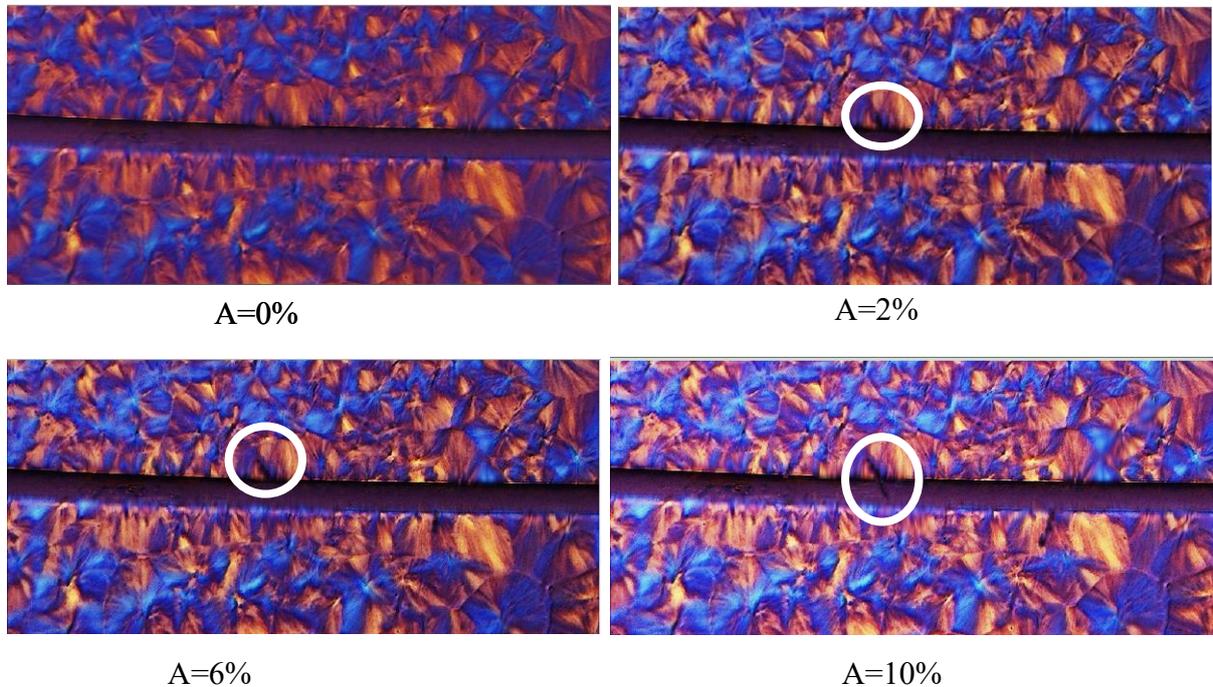


Figure IV. 19: Propagation du fissure pour une microstructure ayant un refroidissement égale à $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Nous observons l'initiation de la fissure à l'interface fibre matrice à des faibles déformation, au niveau de la partie transcristalline. Cette dernière se propage jusqu'au fibre pour donner naissance à une fragmentation. En augmentant la contrainte, nous observons l'apparition des autres fragments tout au long la fibre.

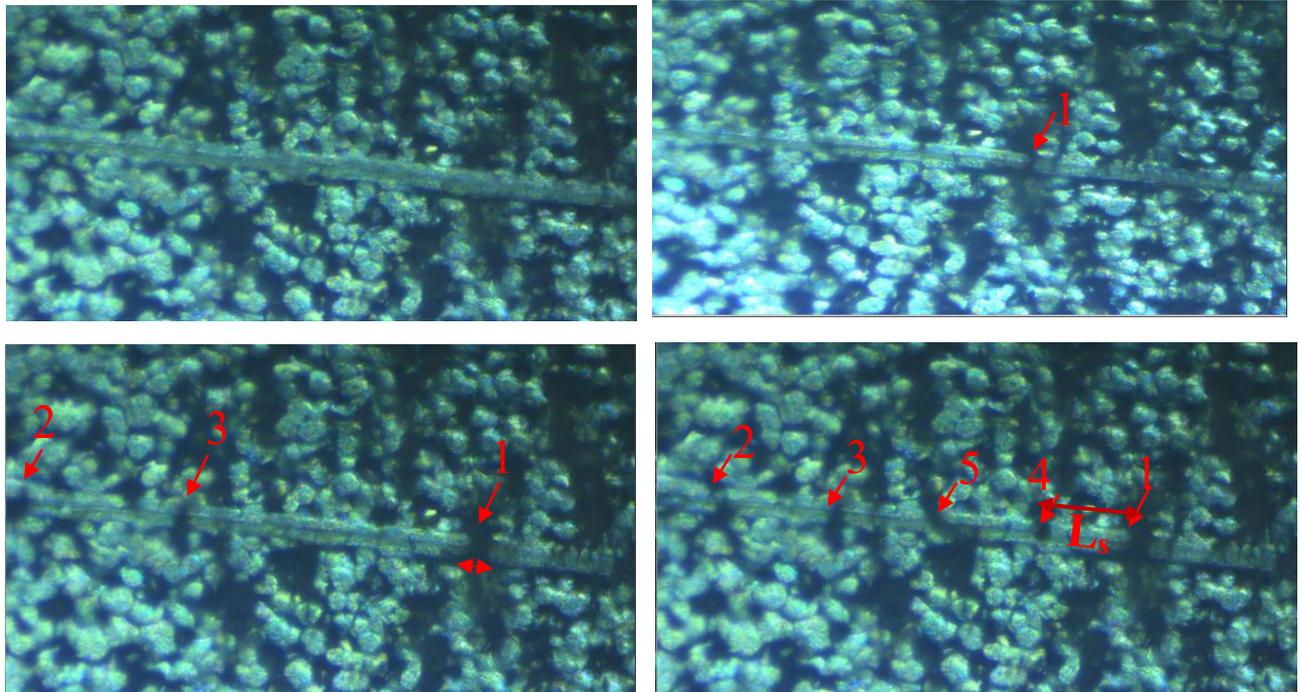


Figure IV. 20: Endommagement d'un mono-composite à une vitesse égale à $3^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ à

La figure IV.20 montre les étapes de fragmentation pour un échantillons subi un refroidissement égale à $3^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. Nous observons toujours l'apparition des fragments au niveau de la partie transcristalline. Ces essais in-situ, nous permettent aussi de compter et suivre l'apparition des différents fragments.

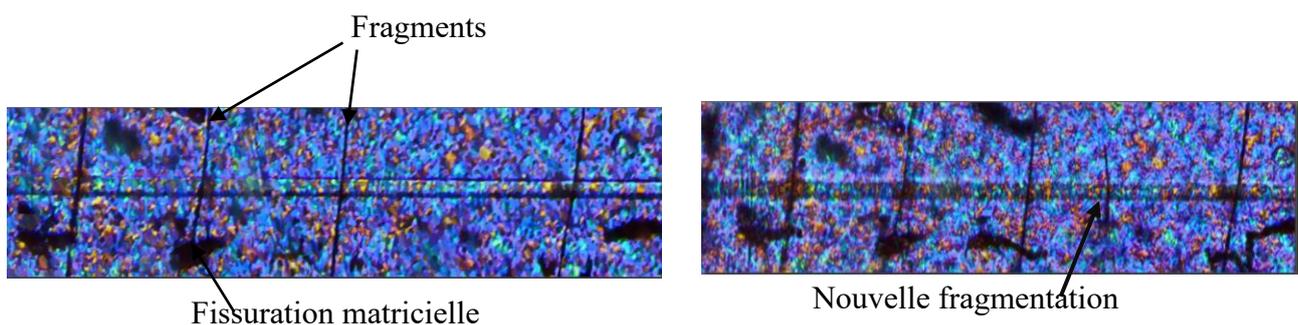


Figure IV. 21: Essai de fragmentation pour un film

La figure IV.22 représente un échantillon refroidit à une vitesse égale à $30^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. Dans ce cas, on ne peut pas détecter la phase transcristalline. Mais nous pouvons observer l'apparition des fragments. En augmentant la déformation, des fissures matricielles sont apparues. Ces dernières ont subi une cohésion avec les fragments à l'interface fibre matrice.

Ces observations sont par la suite utilisées pour déterminer la résistance interfaciale du matériau pour différentes conditions de refroidissement.

Les propriétés mécaniques du mono-composite ont été aussi déterminées à travers les essais de traction in-situ pour les différentes vitesses de refroidissement. Une légère diminution est obtenue au niveau du module d'élasticité en augmentant la vitesse de refroidissement. En revanche, on observe une nette augmentation de la contrainte maximale du matériau avec la diminution de l'épaisseur de la phase transcristalline. Le tableau IV.4 montre les valeurs obtenus pour chaque vitesse de refroidissement.

Tableau IV. 4: Les propriétés mécaniques et les résultats des essais de fragmentations des différentes microstructures

Vitesse de refroidissement (°C/min)	Epaisseur du film (µm)	Module initial (MPa)	Contrainte maximale (MPa)	Nombre des fragments			Longueur critique (mm)	Résistance interfaciale au cisaillement (MPa)
				max	min	moy		
0,1	100 ± 10	2620 ± 50	42	3	2	1.5	0,948 ± 0.5	6.329
1	100 ± 5	2500 ± 50	51	6	3	4.4	2.0 ± 0.4	3.9
5	95 ± 5	2430 ± 50	57	11	8	9.5	2.42 ± 0.25	2.5
10	90 ± 5	2350 ± 20	68	16	10	13	2.6 ± 0.5	2.3
30	80 ± 2	2280 ± 20	78	22	15	18.5	3.0 ± 0.3	2

La figure IV.22 montre l'évolution du nombre de fragments en fonction de la vitesse de refroidissement. Nous remarquons une augmentation 7 fois au niveau de nombre du fragments en augmentant la vitesse de 0,1 à 30 °C min⁻¹.

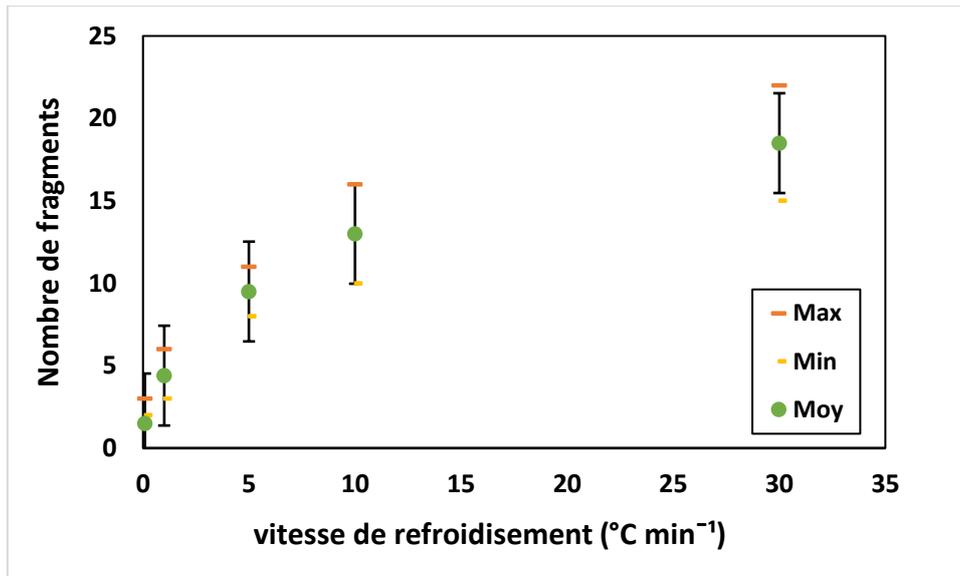


Figure IV. 22: Evolution du nombre de fragments en fonction de la vitesse de refroidissement

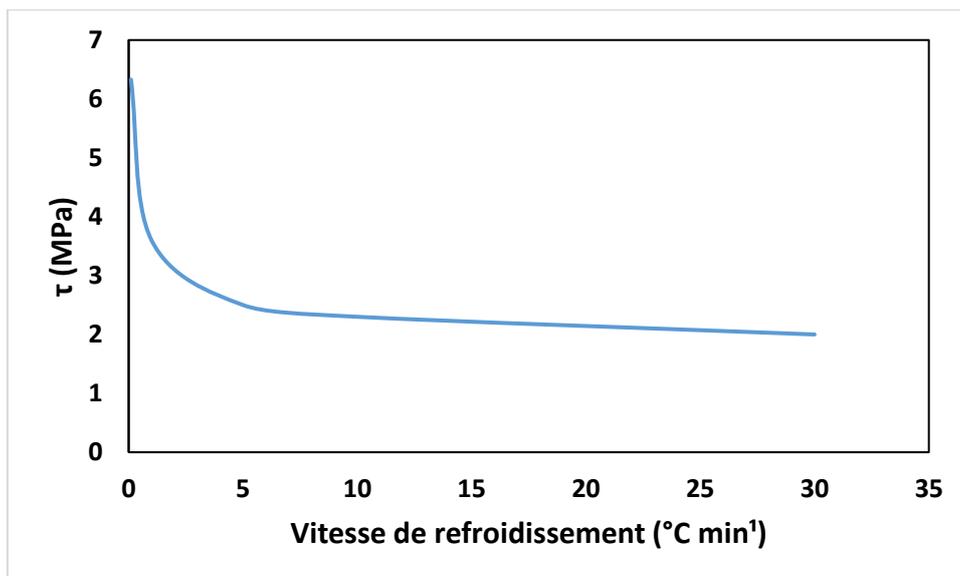


Figure IV. 23: Evolution de la résistance interfaciale au cisaillement en fonction de la vitesse de refroidissement

En outre la figure IV.23 montre aussi les valeurs de la résistance interfaciale au cisaillement τ . On remarque que l'épaisseur de la phase cristalline a une influence sur l'interface fibre / matrice. Lorsque la valeur de τ augmente en augmentant l'épaisseur de la phase transcristalline. Une augmentation de 200% de la résistance interfaciale au cisaillement en augmentant la vitesse de refroidissement de 0,1 à 30 °C min⁻¹. La présence de cette couche peut être considérée comme ayant une influence positive sur l'adhésion interfaciale. Ceci peut être expliqué par l'effet de la

partie transcristalline sur le changement de la contrainte résiduelle à l'interface, et par la suite un effet sur la réponse viscoélastique de la matrice.

Conclusion

Les travaux effectués dans ce chapitre, ont montré que la vitesse de refroidissement du matériau a un effet non seulement à la morphologie de la microstructure mais également sur le comportement d'endommagement. Nous constatons alors que pour des petits sphérolites, l'endommagement se fait d'une façon intra sphérolitique avec l'apparition de la structure fibrillaire. En revanche pour les grands sphérolites, l'endommagement est apparu dans les parties inter-sphérolitique avec l'apparition des micro-craquelures et l'absence de toute transformation fibrillaire de la microstructure. En outre, le changement de la microstructure a un effet sur les propriétés mécaniques du matériau. En effet, en augmentant le diamètre de sphérolites, une légère augmentation de la rigidité est observée d'une part, et une nette diminution du pourcentage des déformations d'autre part.

A travers ces travaux, nous avons aussi étudié l'effet de la vitesse de refroidissement sur la partie transcristalline à la présence d'une fibre. Nous avons montré que les fibres de verre noyées dans une matrice de polypropylène isotactique est un système idéal pour étudier le phénomène de transcristallinité. La formation, la croissance et la taille finale de phase transcristalline peut être facilement contrôlé lors de la fabrication. Dans cette région et pour des faibles vitesses de refroidissement, les morphologies de l'interface fibre /matrice ont été identifiées. Nous observons ainsi l'apparition de la forme β et de la forme α ce qui affecte la force de l'adhésion. Pour bien comprendre, l'effet de l'épaisseur de la phase transcristalline, nous avons effectué des essais mécaniques in-situ sous microscope optique. Deux types d'essai ont été réalisés. En première partie, nous appliquons une force uniaxiale sur un mono composite ayant une fibre perpendiculaire au sens de charge. Dans ce cas, nous avons remarqué une déformation au niveau de la matrice lors de l'essai pour des films présentant une phase transcristalline épaisse. Par contre pour des films sans cette partie, un endommagement a été observé à l'interface fibre/matrice. Nous constatons alors que la présence de la transcristallinité augmente l'adhésion entre la matrice et le renfort.

En deuxième partie, nous avons effectué des essais de fragmentation. Les résultats obtenus ont confirmé l'augmentation de la résistance interfaciale au cisaillement en augmentant l'épaisseur de la partie transcristalline. Ce qui confirme les résultats obtenus par l'essai précédent. De ce fait, nous pouvons supposer qu'un contrôle de la microstructure afin d'avoir une partie

transcristalline, renforce l'adhésion fibre/matrice ce qui permet les industriels d'éviter les traitements chimiques pour modifier l'état de surface de la fibre et favoriser les sites de nucléations.

Conclusion générale et Perspectives

L'utilisation des composites s'élargie ces dernières années notamment dans les domaines automobile et aéronautique. Ceci est en vertu de leur légèreté et leurs bonnes propriétés mécaniques à supporter les sollicitations. De plus, les études sur ces matériaux se concentrent souvent sur les changements microscopiques liés aux conditions de fabrication telle que la vitesse de refroidissement. Cependant, ces changements microscopiques concernent nécessairement la morphologie et la distribution des entités cristallines.

Ce travail repose principalement sur l'étude de l'influence des paramètres du procédé sur la microstructure du polypropylène chargé et non-chargé et sur la morphologie cristalline de la matrice et transcristalline à l'interface fibre/matrice. Ceci vise à mieux comprendre le mécanisme de déformation du polymère et du composite.

Ces travaux ont permis ainsi d'étudier l'effet de la transcristallinité sur les propriétés mécaniques du composite. La présence de cette phase peut être une bonne solution pour éviter toute modification de l'interface de la fibre et réduire l'utilisation de produits chimiques améliorant l'adhésion fibre/matrice. Une bonne caractérisation du matériau étudié est indispensable pour déterminer les différents paramètres agissant sur la microstructure et sur la partie transcristalline.

Dans ce travail, un polypropylène isotactique a été utilisé. Dans un premier temps, une caractérisation du matériau initial a été établie afin d'évaluer ses propriétés. Ce dernier a été soumis à une campagne d'essais de caractérisation : FTIR, DSC, MOP, WAXD et traction. La présence d'une seule température de transition vitreuse indique que le polymère utilisé possède une seule phase cristalline monoclinique. Cette interprétation a été validée par la méthode des rayons X. L'effet de la vitesse de refroidissement sur les phases cristallines a été aussi vérifié. Nous avons constaté alors que la variation de la vitesse de refroidissement n'a pas effet sur l'organisation des phases cristallines pour les vitesses étudiées, qui varient entre 1 et 30°C.min⁻¹.

Par ailleurs, nous avons remarqué un décalage des températures de cristallisation vers des températures plus basses suite à une augmentation de la vitesse de refroidissement. Nous avons également observé une diminution du taux de cristallinité en augmentant les vitesses de refroidissement. Ceci peut s'expliquer par la dissipation d'énergie, en effet une augmentation de la vitesse de refroidissement favorise d'un côté le phénomène de germination lors de la cristallisation du matériau, par contre cette augmentation affecte la phase de croissance des

entités cristallites. Ainsi, nous pouvons constater qu'une augmentation de la vitesse entraîne une augmentation de l'énergie dissipée par le matériau lors du phénomène de nucléation.

Ensuite, nous avons étudié l'influence de la vitesse de refroidissement sur la cristallisation de polypropylène. Nous avons déterminé les cinétiques globales de cristallisation dans le cas des cristallisations non-isothermes. Le modèle de Jeziorny et le modèle d'Ozawa nous permettent de recalculer les cinétiques de manière tout à fait convenable. Ce qui nous a permis de déterminer la méthode de germination et de croissance des entités cristallines. Suite aux résultats calorimétriques obtenus, le modèle de Jeziorny est le plus pertinent pour décrire correctement la cinétique du matériau utilisé. De plus, l'analyse isoconversionnelle et la méthode de Kissinger ont permis d'estimer l'énergie d'activation du polypropylène sous condition de refroidissement non-isotherme.

Comme mentionné précédemment, parmi les objectifs de notre travail était d'analyser l'effet de la microstructure du polymère sur l'endommagement et les propriétés mécaniques du polypropylène renforcé de fibres de verre (GF-PP). Pour atteindre cet objectif, une analyse multi-échelle a été réalisée afin d'étudier les différentes morphologies des films de PP pur et de PP renforcé obtenus en contrôlant les conditions thermiques pendant le processus de fabrication. Des films minces de PP d'une épaisseur d'environ 100 μm ont été préparés par une platine chauffante Linkam CSS450 couplée à la microscopie optique pour observer la formation de la microstructure cristalline et suivre sa cinétique à l'échelle des sphérolites. La même procédure a été utilisée aussi pour un composite mono-fibre. En effet, au cours du processus de fabrication, quatre vitesses de refroidissement de 1, 5, 10 et 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ont été choisies pour obtenir des sphérolites dont le diamètre varie de 5 à 90 μm . De plus, la morphologie du composite a été analysée afin de caractériser les formes, le nombre et le diamètre des sphérolites et de contrôler le phénomène de trans-cristallisation à l'interface fibre/matrice. Pour analyser les propriétés mécaniques du PP pur et des films PP renforcés, les échantillons avec différentes microstructures ont été sollicités à l'aide d'une machine de micro-traction couplée à la microscopie optique pour évaluer in-situ le changement de morphologie. Le module d'élasticité a été aussi calculé pour les différentes microstructures, une nette augmentation du module d'élasticité tout en augmentant le diamètre du sphérolite. Ainsi l'augmentation du diamètre engendre alors l'augmentation de la rigidité du matériau. Afin d'approfondir ce résultat, une étude de déformation in-situ par microscope optique a été élaborée pour le cas d'un iPP non chargé et d'un iPP renforcé par une fibre noyée au milieu de l'échantillon. Ces mécanismes dépendent principalement de la microstructure et de moyen diamètre des entités cristallines du

matériau. En effet, la sollicitation de polypropylène a confirmé la présence de zones fortement déformées au sein des entités cristallines. Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence deux mécanismes de déformation élémentaire à l'échelle des sphérolites : une déformation inter ou intra sphérolitique. La diminution du diamètre des sphérolites entraîne l'apparition d'une structure fibrillaire. En revanche, pour les grands sphérolites, nous constatons l'apparition des micro-craquelures et l'absence de toute transformation fibrillaire de la microstructure. Ainsi, en augmentant le diamètre de sphérolites, la rigidité du matériau augmente, et sa capacité à la déformation diminue.

Après l'étude de l'effet de la vitesse de refroidissement sur la morphologie et par la suite l'endommagement du polypropylène, une étude in-situ du composite de polypropylène chargé par fibre de verre a été menée. En effet, une augmentation de la vitesse de refroidissement a induit une augmentation de l'épaisseur de la partie transcristalline à l'interface fibre/matrice. En plus, nous avons étudié l'effet de cette partie sur les propriétés mécaniques du matériau. Un essai de fragmentation a été effectué sur plusieurs échantillons ayant des différentes microstructures contrôlées avec une platine chauffante. Ces résultats ont montré une augmentation de la résistance interfaciale au cisaillement en augmentant l'épaisseur de la partie transcristalline. Cette augmentation a pour effet de renforcer l'adhésion fibre/matrice et améliorer les performances du composite.

Comme perspectives, plusieurs axes et aspects peuvent être développés.

Nous avons montré, à partir des essais expérimentaux, que la variation de la vitesse de refroidissement a un grand effet sur la morphologie de la matrice et de la partie transcristalline. De plus, à travers cette étude nous pouvons bien comprendre à l'échelle microscopique l'endommagement de la microstructure d'un monocomposite suite à une sollicitation uniaxiale. À travers ces résultats, nous projetons donc de comprendre le comportement et la réponse mécanique d'un composite réel avec plusieurs fibres. Une bonne compréhension du comportement d'un composite peut être la base d'une modélisation numérique bien précise, qui prend en compte la phase transcristalline et la force de l'adhésion fibre/matrice.

Bibliographie

1. Percec V, Xiao Q. From organic chemistry to chemical biology via macromolecules with Hermann Staudinger. *Giant*. 1 déc 2020;4:100036.
2. Alvarado-Contreras JA, Liu H, Polak MA, Penlidis A. Micro- And Macro-Mechanical Approaches for Modelling of Polyethylene Material for Pipes. In: Pandey M, Xie WC, Xu L, éditeurs. *Advances in Engineering Structures, Mechanics & Construction*. Dordrecht: Springer Netherlands; 2006. p. 449-58. (Solid Mechanics and Its Applications).
3. Jun Xu, Lei Zhu, Yongjia Nie, Yuan Li, Shicheng Wei, Xu Chen, et al. Advances and Challenges of Self-Healing Elastomers: A Mini Review. *Materials*. 1 août 2022;15(5993):5993-5993.
4. Vandenbroucke A. Étude du comportement mécanique pour différentes températures d'un élastomère : caractérisations expérimentale et numérique [Internet] [These de doctorat]. Lorient; 2010 [cité 12 févr 2022]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2010LORIS189>
5. Laurent T. Réticulation d'un système thermodurcissable au sein d'une matrice élastomère : Application en gainage de câble.
6. Giraud I. Élaboration d'ensimages thermoplastiques thermostables : influence sur le comportement mécanique des composites PEEK / fibres de carbone [Internet] [These de doctorat]. Toulouse 3; 2011 [cité 21 juill 2022]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2011TOU30328>
7. Mascia L. *Thermoplastics [Texte imprimé] : materials engineering*. 2nd edition. Elsevier Applied Science; 1989.
8. Mathis É. Thermoplastic toughened thermoset composites : control of morphology, in relation with applicative properties [Internet] [These de doctorat]. Lyon; 2020 [cité 21 juill 2022]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2020LYSE1104>
9. *Modification of Polymer Properties*. 2016.

10. Izart M. Propriétés comparées des résines thermoplastiques utilisées en prothèse amovible partielle [Internet]. 2019 [cité 2 oct 2022]. Disponible sur: <https://dumas.ccsd.cnrs.fr/dumas-02144618>
11. Peurton F. Nanocomposites à matrice thermoplastique et renforts plaquettaires : relations élaboration-structure-propriétés [Internet] [These de doctorat]. Lille 1; 2008 [cité 12 févr 2022]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2008LIL10168>
12. Draï A, Aour B. Analyse de l'effet de la température sur l'évolution de la déformation plastique des polymères thermoplastiques sous le processus de Torsion sous Haute Pression [Internet]. [Giens, France]: CSMA; 2015 [cité 3 oct 2022]. Disponible sur: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01706201>
13. Temimi-Maaref N. Comportement thermo-mécanique et rupture de polypropylènes. Etude expérimentale et modélisation. [Internet] [phdthesis]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris; 2006 [cité 3 oct 2022]. Disponible sur: <https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-00188389>
14. Bouzouita S. Optimisation des interfaces fibre-matrice de composites à renfort naturel [Internet] [phdthesis]. Ecole Centrale de Lyon ; Ecole Nationale d'Ingénieurs de Monastir; 2011 [cité 13 févr 2022]. Disponible sur: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00769959>
15. Freire EL. Effets de vitesse et de transcristallinité dans l'analyse de la cristallisation de polyamides 66 d'architectures différentes [Internet] [These de doctorat]. Paris Sciences et Lettres (ComUE); 2016 [cité 13 févr 2022]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2016PSLEM042>
16. Amirdine J. Étude expérimentale de la cristallisation d'un polymère thermoplastique semi-cristallin induite par un écoulement extensionnel uniaxial [Internet] [Theses]. Université de Nantes; 2020 [cité 3 oct 2022]. Disponible sur: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02950761>
17. Saeidlou S. Cinétique de cristallisation, structure et applications des stéréocomplexes de PLA [Internet]. Université de Sherbrooke; 2014 [cité 3 oct 2022]. Disponible sur: <https://savoirs.usherbrooke.ca/handle/11143/161>

18. Platteau C. Détermination de la structure cristalline de matériaux d'intérêt pharmaceutique à partir de diagrammes de diffraction X sur poudre [Internet] [These de doctorat]. Lille 1; 2004 [cité 13 févr 2022]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2004LIL10070>
19. Labour T. Microstructure et comportement mécanique du polypropylène charge [Thèse de doctorat]. [Lyon, France]: Institut national des sciences appliquées de Lyon; 1999.
20. Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach, 5th Edition | Wiley [Internet]. [cité 13 févr 2022]. Disponible sur: <https://www.wiley.com/en-us/Fundamentals+of+Materials+Science+and+Engineering%3A+An+Integrated+Approach%2C+5th+Edition-p-9781119175506R120>
21. Fugier M. Relation microstructure et propriétés mécaniques à différentes vitesses de déformation de films de polypropylène [Thèse de doctorat]. [Lyon, France]: Université Claude Bernard; 1995.
22. Vite M. Relations entre microstructure, propriétés mécaniques et résistance à la rayure du polypropylène injecté [Internet] [phdthesis]. Université de Savoie; 2009 [cité 13 févr 2022]. Disponible sur: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00423622>
23. Abe A, Jernigan RL, Flory PJ. Conformational Energies of n-Alkanes and the Random Configuration of Higher Homologs Including Polymethylene. J Am Chem Soc. 1 févr 1966;88(4):631-9.
24. Hoffman JD, Lauritzen JI, Passaglia E, Ross GS, Frolen LJ, Weeks JJ. Kinetics of polymer crystallization from solution and the melt. Kolloid-Z Z Für Polym. 1 mai 1969;231(1):564-92.
25. Aressy M. Etude et modélisation de la cristallisation du Polylactide (PLA) en vue de l'optimisation du procédé de rotomoulage [Internet] [phdthesis]. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM; 2013 [cité 13 févr 2022]. Disponible sur: <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-01016068>
26. Vu HN. Etude des relations microstructure-propriétés de polymères semi-cristallins par la méthode « Essential Work of Fracture » [Thèse de doctorat]. [Lyon]: Lyon, INSA; 2009.

27. Keller A, Machin MJ. Oriented crystallization in polymers. *J Macromol Sci Part B*. mars 1967;1(1):41-91.
28. Mofakhami E. Effets du soudage par vibration sur la microstructure et le comportement en traction de polymères semi-cristallins renforcés par des fibres de verre [Internet] [These de doctorat]. Paris, HESAM; 2020 [cité 13 févr 2022]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2020HESAE006>
29. Varga J. Supermolecular structure of isotactic polypropylene. *J Mater Sci*. 1992;
30. Shangguan Y, Song Y, Peng M, Li B, Zheng Q. Formation of β -crystal from nonisothermal crystallization of compression-molded isotactic polypropylene melt. *Eur Polym J*. 1 août 2005;41(8):1766-71.
31. Padden FJ, Keith HD. Crystallization in Thin Films of Isotactic Polypropylene. *J Appl Phys*. oct 1966;37(11):4013-20.
32. Clark ES, Spruiell JE. Unlimited flex life in the molded-in hinge in polypropylene: A structural hypothesis. *Polym Eng Sci*. 1976;16(3):176-81.
33. Paukszta D, Bednarek WH. In situ optical microscope studies at isotactic polypropylene crystallization induced by shear forces – A review. *Polym Test*. 1 déc 2018;72:238-43.
34. Quan H, Li ZM, Yang MB, Huang R. On transcrystallinity in semi-crystalline polymer composites. *Compos Sci Technol*. 1 juin 2005;65(7):999-1021.
35. Fang J, Zhang L, Li C. Largely enhanced transcrystalline formation and properties of polypropylene on the surface of glass fiber as induced by PEI-CNT and PEI-GO modification. *Polymer*. 9 janv 2020;186:122025.
36. Fang J, Zhang L, Li C. Largely enhanced transcrystalline formation and properties of polypropylene on the surface of glass fiber as induced by PEI-CNT and PEI-GO modification. *Polymer*. 9 janv 2020;186:122025.

37. Peron B, Lowe A, Baillie C. The effect of transcrystallinity on the interfacial characteristics of polypropylene/alumina single fibre composites. *Compos Part Appl Sci Manuf*. 1 janv 1996;27(9):839-45.
38. Lovinger AJ, Gryte CC. Model for the shape of polymer spherulites formed in a temperature gradient. *J Appl Phys*. mai 1976;47(5):1999-2004.
39. Altay L, Atagur M, Akyuz O, Seki Y, Sen I, Sarikanat M, et al. Manufacturing of recycled carbon fiber reinforced polypropylene composites by high speed thermo-kinetic mixing for lightweight applications. *Polym Compos*. 2018;39(10):3656-65.
40. Altay L, Atagur M, Akyuz O, Seki Y, Sen I, Sarikanat M, et al. Manufacturing of recycled carbon fiber reinforced polypropylene composites by high speed thermo-kinetic mixing for lightweight applications. *Polym Compos*. 2018;39(10):3656-65.
41. Meyer WH. *Polymer physics*. by Ulf W. Gedde, Chapman & Hall, London 1995, x, 298 pp., softcover, £69.00, ISBN 0-412-62640-3. *Adv Mater*. 1996;8(10):863-4.
42. Schulz E. B. Wunderlich. *Macromolecular physics, vol. 2 crystal nucleation, growth, annealing*. Academic Press New York 1976, Preis \$ 46, 50. *Krist Tech*. 1977;12(1):K11-2.
43. McClements DJ. Theoretical prediction of emulsion color. *Adv Colloid Interface Sci*. 29 mars 2002;97(1-3):63-89.
44. Binsbergen FL. Heterogeneous nucleation in the crystallization of polyolefins. III. Theory and mechansim. *J Polym Sci Polym Phys Ed*. 1973;11(1):117-35.
45. Hoffman JD, Davis GT, Lauritzen JI. The Rate of Crystallization of Linear Polymers with Chain Folding. In: Hannay NB, éditeur. *Treatise on Solid State Chemistry: Volume 3 Crystalline and Noncrystalline Solids* [Internet]. Boston, MA: Springer US; 1976 [cité 14 févr 2022]. p. 497-614. Disponible sur: https://doi.org/10.1007/978-1-4684-2664-9_7
46. Evans MG. Part I.—Electron transfer reactions. Introductory paper. *Trans Faraday Soc*. 1 janv 1946;42(0):101-6.
47. Avrami M. Kinetics of Phase Change. I General Theory. *J Chem Phys*. déc 1939;7(12):1103-12.

48. Avrami M. Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei. *J Chem Phys.* févr 1940;8(2):212-24.
49. Stigler SM. Poisson on the poisson distribution. *Stat Probab Lett.* juill 1982;1(1):33-5.
50. Ozawa T. Kinetics of non-isothermal crystallization. *Polymer.* 1 mars 1971;12(3):150-8.
51. Natta G, Corradini P. 137 - STRUCTURE AND PROPERTIES OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE. In: Natta G, Danusso F, éditeurs. *Stereoregular Polymers and Stereospecific Polymerizations* [Internet]. Pergamon; 1967 [cité 14 févr 2022]. p. 743-6. Disponible sur: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781483198828500579>
52. Busico V, Cipullo R. *Microstructure of polypropylene.* 2001;
53. Ramírez-Jiménez A, Alvarez-Lorenzo C, Concheiro A, Bucio E. Temperature-responsiveness and biocompatibility of DEGMA/OEGMA radiation-grafted onto PP and LDPE films. *Radiat Phys Chem.* 1 juin 2014;99:53-61.
54. Rault J. *Les polymères solides: Amorphes, élastomères, semi-cristallins : propriétés microscopiques et macroscopiques.* Editions Cépaduès; 2002. 254 p.
55. Maier C, Calafut T. 2 - Morphology and Commercial Forms. In: Maier C, Calafut T, éditeurs. *Polypropylene* [Internet]. Norwich, NY: William Andrew Publishing; 1998. p. 11-25. Disponible sur: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781884207587500072>
56. Maddah HA. Polypropylene as a promising plastic: A review. *Am J Polym Sci.* 2016;6(1):1-11.
57. Douwe-Wiebe M. Structure-property relationships in isotactic polypropylene : the influence of chain architecture and nucleation on crystallization, morphology and mechanical properties. *Phys Rev Lett - PHYS REV LETT.* 1 janv 2003;
58. Peng W, Sun F, Liang Y, Kang J, Chen J, Wang W, et al. Exploring the Effects of MXene on Nonisothermal Crystallization and Melting Behavior of β -Nucleated Isotactic Polypropylene. *Polymers.* 4 nov 2021;13(21):3815.

59. Meer DW van der. Structure-property relationships in isotactic polypropylene: the influence of chain architecture and nucleation on crystallization, morphology and mechanical properties. [Enschede]: Twente University Press; 2003.
60. Luo S, Wei L, Sun J, Huang A, Qin S, Luo H, et al. Crystallization behavior and optical properties of isotactic polypropylene filled with α -nucleating agents of multilayered distribution. RSC Adv. 20 déc 2019;10(1):387-93.
61. Zia Q, Androsch R, Radusch HJ, Piccarolo S. Morphology, reorganization and stability of mesomorphic nanocrystals in isotactic polypropylene. Polymer. 8 nov 2006;47(24):8163-72.
62. Lotz B, Wittmann JC, Lovinger AJ. Structure and morphology of poly(propylenes): a molecular analysis. Polymer. 1 oct 1996;37(22):4979-92.
63. Guerra V, Wan C, McNally T. Nucleation of the β -polymorph in Composites of Poly(propylene) and Graphene Nanoplatelets. J Compos Sci. juin 2019;3(2):38.
64. Keith HD, Padden FJ, Walter NM, Wyckoff HW. Evidence for a Second Crystal Form of Polypropylene. J Appl Phys. oct 1959;30(10):1485-8.
65. Jones AT, Aizlewood JM, Beckett DR. Crystalline forms of isotactic polypropylene. Makromol Chem. 1964;75(1):134-58.
66. Meille SV, Ferro DR, Brueckner S, Lovinger AJ, Padden FJ. Structure of .beta.-Isotactic Polypropylene: A Long-Standing Structural Puzzle. Macromolecules. 1 avr 1994;27(9):2615-22.
67. Meille SV, Ferro DR, Brueckner S, Lovinger AJ, Padden FJ. Structure of .beta.-Isotactic Polypropylene: A Long-Standing Structural Puzzle. ACS Publ [Internet]. 1 mai 2002 [cité 14 févr 2022]; Disponible sur: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma00087a034>
68. Stocker W, Schumacher M, Graff S, Thierry A, Wittmann JC, Lotz B. Epitaxial Crystallization and AFM Investigation of a Frustrated Polymer Structure: Isotactic Poly(propylene), β Phase. Macromolecules. 1 févr 1998;31(3):807-14.
69. Varga J. Supermolecular structure of isotactic polypropylene. J Mater Sci. 1992;

70. Broda J, Baczek M, Fabia J, Binias D, Fryczkowski R. Nucleating agents based on graphene and graphene oxide for crystallization of the β -form of isotactic polypropylene. *J Mater Sci.* 1 févr 2020;55(4):1436-50.
71. Jones AT, Aizlewood JM, Beckett DR. Crystalline forms of isotactic polypropylene. *Makromol Chem.* 1964;75(1):134-58.
72. Lovinger AJ, Chua JO, Gryte CC. Studies on the α and β forms of isotactic polypropylene by crystallization in a temperature gradient. *J Polym Sci Polym Phys Ed.* 1977;15(4):641-56.
73. Koscher E. Effets du cisaillement sur la cristallisation du polypropylène : aspects cinétiques et morphologiques [Internet] [These de doctorat]. Lyon 1; 2002 [cité 14 févr 2022]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2002LYO10220>
74. Spina R, Spekowius M, Hopmann C. Simulation of crystallization of isotactic polypropylene with different shear regimes. *Thermochim Acta.* 10 janv 2018;659:44-54.
75. Shangguan Y, Song Y, Peng M, Li B, Zheng Q. Formation of β -crystal from nonisothermal crystallization of compression-molded isotactic polypropylene melt. *Eur Polym J.* 1 août 2005;41(8):1766-71.
76. Tranchida D, Kandioller G, Schwarz P, Schaffer W, Gahleitner M. Novel characterization of the $\beta \rightarrow \alpha$ crystalline phase transition of isotactic polypropylene through high-temperature atomic force microscopy imaging and nanoindentation. *Polym Cryst.* 2020;3(6):e10140.
77. Norton DR, Keller A. The spherulitic and lamellar morphology of melt-crystallized isotactic polypropylene. *Polymer.* 1 mai 1985;26(5):704-16.
78. Boyanova M, Calleja FJB, Fakirov S. New aspects of the β - α polymorphic transition in plastically deformed isotactic polypropylene studied by microindentation hardness. *J Mater Sci.* 1 sept 2006;41(17):5504-9.
79. Addink EJ, Beintema J. Polymorphism of crystalline polypropylene. *Polymer.* 1 janv 1961;2:185-93.

80. Morrow DR, Newman BA. Crystallization of Low-Molecular-Weight Polypropylene Fractions. *J Appl Phys.* oct 1968;39(11):4944-50.
81. Meille SV, Bruckner S, Porzio W. γ -Isotactic polypropylene. A structure with nonparallel chain axes. *Macromolecules.* 1990;23(18):4114-21.
82. Ponçot M. Comportements thermomécaniques de polymères chargés selon différents chemins de déformation et traitements thermiques [Internet] [phdthesis]. Institut National Polytechnique de Lorraine; 2009 [cité 14 févr 2022]. Disponible sur: <https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748770>
83. Chaudemanche S. Caractérisation in situ de l'endommagement volumique par Spectroscopie Raman et rayons X de différents polypropylènes déformés en traction uniaxiale [Internet] [These de doctorat]. Université de Lorraine; 2013 [cité 14 févr 2022]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2013LORR0263>
84. Guero G. Étude du vieillissement physique et chimique du polypropylène [Internet] [masters]. [Montréal]: École de technologie supérieure; 2006 [cité 14 févr 2022]. Disponible sur: <http://espace.etsmtl.ca/id/eprint/502/>
85. Arranz-Andrés J, Peña B, Benavente R, Pérez E, Cerrada ML. Influence of isotacticity and molecular weight on the properties of metallocenic isotactic polypropylene. *Eur Polym J.* 1 juin 2007;43(6):2357-70.
86. Pawlak A, Galeski A. Crystallization of Polypropylene. In: Karger-Kocsis J, Bárány T, éditeurs. *Polypropylene Handbook: Morphology, Blends and Composites* [Internet]. Cham: Springer International Publishing; 2019 [cité 14 févr 2022]. p. 185-242. Disponible sur: https://doi.org/10.1007/978-3-030-12903-3_4
87. G'Sell C. Instabilités de déformation pendant l'étirage des polymères solides. *Rev Phys Appliquée.* 1988;23(6):1085-101.
88. Staniek E, Seguela R, Escaig B, François P. Plastic behavior of monoclinic polypropylene under hydrostatic pressure in compressive testing. *J Appl Polym Sci.* 1999;72(10):1241-7.

89. Weynant E. La deformation plastique et la transformation de phase cristalline II-I du polybutene 1 isotactique [Internet]. INSA; [cité 15 févr 2022]. Disponible sur: <https://bibliotheque.insa-lyon.fr/recherche/viewnotice/clef/LADEFORMATIONPLASTIQUEETLATRANSFORMATIONDEPHASECRISTALLINEIIDUPOLYBUTENE1ISOTA--WEYNANTE--INSA--16/id/416334>
90. Khellafi H, Chikh B, Bouchouicha B. Contribution à l'étude de la quantification de l'endommagement et détermination des facteurs influençant le processus de nucléation des cavités dans les polymères. 2016.
91. Aboulfaraj M, G'Sell C, Ulrich B, Dahoun A. In situ observation of the plastic deformation of polypropylene spherulites under uniaxial tension and simple shear in the scanning electron microscope. *Polymer*. 1 janv 1995;36(4):731-42.
92. Thomas C. Microscopie à force atomique in situ et nanomécanismes de plasticité dans les polymères semi-cristallins [Internet] [These de doctorat]. Lille 1; 2006 [cité 15 févr 2022]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2006LIL10096>
93. Détrez F. Nanomécanismes de déformation des polymères semi-cristallins : étude in situ par microscopie à force atomique et modélisation [Internet] [These de doctorat]. Lille 1; 2008 [cité 15 févr 2022]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2008LIL10070>
94. Scetta G. Fatigue cracking of thermoplastic elastomers [Internet] [These de doctorat]. Université Paris sciences et lettres; 2020 [cité 15 févr 2022]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2020UPSL022>
95. Lee MS, Woo EM. Systematic probing into periodic lamellar assembly via induced cracks in crystallized polyesters. *Polymer*. 12 mars 2019;166:88-97.
96. Kramer EJ. Craze fibril formation and breakdown. *Polym Eng Sci*. 1984;24(10):761-9.
97. M R SK, Schmidova E, Konopík P, Melzer D, Bozkurt F, V Londe N. Fracture Toughness Analysis of Automotive-Grade Dual-Phase Steel Using Essential Work of Fracture (EWF) Method. *Metals*. août 2020;10(8):1019.

98. Butler MF, Donald AM, Ryan AJ. Time resolved simultaneous small- and wide-angle X-ray scattering during polyethylene deformation—II. Cold drawing of linear polyethylene. *Polymer*. 1 janv 1998;39(1):39-52.
99. Pawlak A, Rozanski A, Galeski A. Thermovision studies of plastic deformation and cavitation in polypropylene. *Mech Mater*. 1 déc 2013;67:104-18.
100. Galeski A. Strength and toughness of crystalline polymer systems. *Prog Polym Sci*. 1 déc 2003;28(12):1643-99.
101. Sofien Bouzouita. Optimisation des interfaces fibre-matrice de composites à renfort naturel.
102. Layachi A, Makhoulf A, Frihi D, Satha H, Belaadi A, Seguela R. Non-isothermal crystallization kinetics and nucleation behavior of isotactic polypropylene composites with micro-talc. *J Therm Anal Calorim*. 1 oct 2019;138(2):1081-95.
103. Berthereau A, Dallies E. Fibres de verre de renforcement. *Verres Céramiques* [Internet]. janv 2008 [cité 10 avr 2022]; Disponible sur: <https://www.techniques-ingenieur.fr/doi/10.51257/a/v1/am5132>
104. Zheng K, Liu R, Chang H, Shen D, Huang Y. In situ FTIR spectroscopic study of the conformational change of syndiotactic polypropylene during the isothermal crystallization. *Polymer*. 16 nov 2009;50(24):5782-6.
105. Devasahayam S, Sahajwalla V, Sng M. Investigation into Failure in Mining Wire Ropes—Effect of Crystallinity. *Open J Org Polym Mater*. 2013;03(02):34-40.
106. Karacan I, Benli H. The use of infrared-spectroscopy for the structural characterization of isotactic polypropylene fibres. *Tekst Ve Konfeksiyon*. 1 avr 2011;21:116-23.
107. Shamloo A. Study of Polyethylene Crystallization [Internet]. Université de Sherbrooke; 2018 [cité 14 avr 2022]. Disponible sur: <https://savoirs.usherbrooke.ca/handle/11143/12350>
108. Xu J, Srinivas S, Marand H, Agarwal P. Equilibrium Melting Temperature and Undercooling Dependence of the Spherulitic Growth Rate of Isotactic Polypropylene. *Macromolecules*. 1 nov 1998;31(23):8230-42.

109. Monasse B, Haudin JM. Thermal dependence of nucleation and growth rate in polypropylene by non isothermal calorimetry. *Colloid Polym Sci.* 1 févr 1986;264(2):117-22.
110. Di Lorenzo ML, Silvestre C. Non-isothermal crystallization of polymers. *Prog Polym Sci.* 1 août 1999;24(6):917-50.
111. Dimensions des éprouvettes pour essais de traction selon les normes [Internet]. [cité 9 oct 2022]. Disponible sur: http://www.atomer.fr/1/1_dimensions-eprouvettes-essais-de-traction.html
112. Shi W, Xu Y, Qin J, Li X, Lv Q, Chen X, et al. Isothermal crystallization behaviors of isotactic polypropylene with ultrasonically-modified calcium sulfate whisker as β -nucleating agent. *Polym Eng Sci.* 2022;62(7):2219-29.
113. Yu Y, Zeng F, Chen J, Kang J, Yang F, Cao Y, et al. Isothermal crystallization kinetics and subsequent melting behavior of β -nucleated isotactic polypropylene/graphene oxide composites with different ordered structure. *Polym Int.* 2018;67(9):1212-20.
114. Xia XF, Zhang JH, Fan JM, Jiang QL, Xu SA. Effect of functionalization on non-isothermal crystallization behavior of polypropylene. *Int J Polym Anal Charact.* 16 nov 2016;21(8):697-707.
115. Schawe JEK. Analysis of non-isothermal crystallization during cooling and reorganization during heating of isotactic polypropylene by fast scanning DSC. *Thermochim Acta.* 10 mars 2015;603:85-93.
116. Glüge R, Altenbach H, Kolesov I, Mahmood N, Beiner M, Androsch R. On the effective elastic properties of isotactic polypropylene. *Polymer.* 3 janv 2019;160:291-302.
117. Lanyi FJ, Wenzke N, Kaschta J, Schubert DW. On the Determination of the Enthalpy of Fusion of α -Crystalline Isotactic Polypropylene Using Differential Scanning Calorimetry, X-Ray Diffraction, and Fourier-Transform Infrared Spectroscopy: An Old Story Revisited. *Adv Eng Mater.* 2020;22(9):1900796.
118. Yang X, Wu Y, Wei K, Fang W, Sun H. Non-Isothermal Crystallization Kinetics of Short Glass Fiber Reinforced Poly (Ether Ether Ketone) Composites. *Materials.* nov 2018;11(11):2094.

119. Jeziorny A. Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by d.s.c. *Polymer*. 1 oct 1978;19(10):1142-4.
120. Tian J, Yu W, Zhou C xing. Crystallization behaviors of linear and long chain branched polypropylene. 2007;
121. Zhu X, Li Y, Yan D, Fang Y. Crystallization behavior of partially melting isotactic polypropylene. *Polymer*. 1 oct 2001;42(22):9217-22.
122. [PDF] Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of hydroxyl-functionalized polypropylene | Semantic Scholar [Internet]. [cité 22 mai 2022]. Disponible sur: <https://www.semanticscholar.org/paper/Isothermal-and-non-isothermal-crystallization-of-Gupta-Yuan/dbb9f0c464dc513f97448d504823ebc1795797c2>
123. Jeziorny A. Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by d.s.c. *Polymer*. 1 oct 1978;19(10):1142-4.
124. Cho K, Li F, Choi J. Crystallization and melting behavior of polypropylene and maleated polypropylene blends. *Polymer*. 1 mars 1999;40(7):1719-29.
125. Ozawa T. Kinetics of non-isothermal crystallization. *Polymer*. 1 mars 1971;12(3):150-8.
126. Kissinger HE. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Anal Chem*. 1 nov 1957;29(11):1702-6.
127. Vyazovkin S, Sbirrazzuoli N. Isoconversional Analysis of Calorimetric Data on Nonisothermal Crystallization of a Polymer Melt. *J Phys Chem B*. 2003;107(3):882.
128. Benhacine F, Yahiaoui F, Hadj-Hamou AS. Thermal Stability and Kinetic Study of Isotactic Polypropylene/Algerian Bentonite Nanocomposites Prepared via Melt Blending. *J Polym*. 16 avr 2014;2014:1-9.
129. Stein RS. Optical Studies of the Morphology of Polymer Films. In: Lenz RW, Stein RS, éditeurs. *Structure and Properties of Polymer Films: Based upon the Borden Award Symposium in Honor of Richard S Stein, sponsored by the Division of Organic Coatings and Plastics Chemistry of the American Chemical Society, and held in Boston, Massachusetts, in April 1972* [Internet]. Boston,

MA: Springer US; 1973 [cité 8 juill 2022]. p. 1-24. (Polymer Science and Technology). Disponible sur: https://doi.org/10.1007/978-1-4615-8951-8_1

130. Magill JH. Formation of spherulites in polyamide melts: Part III. Even-even polyamides. *J Polym Sci Part -2 Polym Phys*. 1966;4(2):243-65.
131. Zhang Q, Mo Z shen. MELTING CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF NYLON 66. In 2001.
132. Fischer C, Drummer D. Crystallization and Mechanical Properties of Polypropylene under Processing-Relevant Cooling Conditions with respect to Isothermal Holding Time. *Int J Polym Sci*. 15 sept 2016;2016:e5450708.
133. Cramez MC, Oliveira MJ, Crawford RJ. Effect of nucleating agents and cooling rate on the microstructure and properties of a rotational moulding grade of polypropylene. *J Mater Sci*. 1 mai 2001;36(9):2151-61.
134. Parenteau T, Ausias G, Grohens Y, Pilvin P. Structure, mechanical properties and modelling of polypropylene for different degrees of crystallinity. *Polymer*. 30 nov 2012;53(25):5873-84.
135. Awal A, Cescutti G, Ghosh SB, Müssig J. Interfacial studies of natural fibre/polypropylene composites using single fibre fragmentation test (SFFT). *Compos Part Appl Sci Manuf*. 1 janv 2011;42(1):50-6.

Etude de la cristallisation et la trans-cristallisation lors de la mise en œuvre du polypropylène renforcé par fibres de verres

Résumé

La présente thèse a pour objectif d'étudier l'influence des paramètres de mise en œuvre particulièrement la vitesse de refroidissement sur la morphologie et les propriétés mécaniques du polypropylène pur et chargé de fibres de verre. Une étude de l'endommagement en fonction de la morphologie semi-cristalline du polymère et de l'interface/interphase fibre-matrice a été menée. Lors de la phase de cristallisation non-isotherme à différentes vitesses de refroidissement, une variation des tailles et de la morphologie des entités cristallines a été observée au niveau du polymère pur et au niveau de la phase transcristalline à l'interphase fibre-matrice. Un suivi de l'évolution des microstructures en fonction du temps a été réalisé. Ceci a permis de développer un modèle décrivant la cinétique de cristallisation. Des films minces de polypropylène chargés et non chargés ayant des microstructures contrôlées ont été réalisés puis sollicités mécaniquement de différentes façons et les phénomènes de déformation et d'endommagement analysés in situ à l'aide d'une machine de micro-traction développée au sein du laboratoire. La dépendance des mécanismes d'endommagement vis-à-vis des diamètres de sphérolites et des conditions d'essais mécaniques a été établie. Les mécanismes de déformation et d'endommagement intra et inter sphérolitique ont été analysés qualitativement et quantitativement en fonction des morphologies contrôlées produites pour le polymère et pour le composite notamment au niveau de la phase transcristalline. Les résultats obtenus ont clairement montré une augmentation de l'adhésion interfaciale avec la diminution de la vitesse de refroidissement et l'augmentation de l'épaisseur de la taille de la phase transcristalline. Par ailleurs, on a montré que le développement de la phase transcristalline due à la présence d'une fibre produisait une augmentation du temps de nucléation et une diminution de la cinétique de cristallisation qui ont pour conséquence une diminution de la taille moyenne des sphérolites et par conséquent une augmentation du module mais une facilitation de l'endommagement matriciel. L'ensemble de ces résultats suggère des voies d'amélioration des propriétés mécaniques des composites à matrice thermoplastique semi-cristalline à travers la maîtrise des paramètres du procédé d'élaboration influant sur les morphologies cristalline et transcristalline qui conditionnent la déformation et l'endommagement local des différentes phases.

Mots clés : Polymère semi-cristallin, Composite, Sphérolite, Cristallisation, Transcristallinité, Microscope optique in-situ, Endommagement

Study of crystallization and trans-crystallization during the processing of glass fiber reinforced polypropylene

Abstract

The objective of this thesis is to study the influence of processing parameters, particularly the cooling rate, on the morphology and mechanical properties of pure and glass-filled polypropylene. A study of the damage as a function of the semi-crystalline morphology of the polymer and of the fiber-matrix interface/interphase was conducted. During the non-isothermal crystallization phase at different cooling rates, a variation in the sizes and morphology of the crystalline entities was observed at the pure polymer and at the transcristalline phase at the fiber-matrix interphase. A follow-up of the evolution of the microstructures as a function of time has been performed. This allowed to develop a model describing the crystallization kinetics. Loaded and unloaded polypropylene thin films with controlled microstructures were produced and mechanically stressed in different ways and the deformation and damage phenomena were analyzed in situ using a micro-traction machine developed in the laboratory. The dependence of the damage mechanisms on the spherulite diameters and the mechanical test conditions was established. The deformation mechanisms and intra and inter spherulitic damage were analyzed qualitatively and quantitatively according to the controlled morphologies produced for the polymer and for the composite, especially at the level of the transcristalline phase. The results obtained clearly showed an increase of the interfacial adhesion with the decrease of the cooling rate and the increase of the thickness of the size of the transcristalline phase. Moreover, it was shown that the development of the transcristalline phase due to the presence of a fiber produced an increase in the nucleation time and a decrease in the crystallization kinetics which result in a decrease in the average size of the spherulites and consequently an increase in the modulus but a facilitation of the matrix damage. All these results suggest ways to improve the mechanical properties of semi-crystalline thermoplastic matrix composites through the control of the parameters of the elaboration process influencing the crystalline and transcristalline morphologies which condition the deformation and the local damage of the various phases.

Key words : Semi-crystalline polymer, Composite, Spherulite, Crystallization, Transcristallinity, In-situ optical microscope, Damage

