



Année 2010

Faculté des Sciences de l'Ingénieur
Département de Génie Mécanique

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de DOCTORAT

ETUDE DU COMPORTEMENT MECANIQUE ET RHEOLOGIQUE DES POLYMERES

Option

Construction Mécanique

Par :

Djamel FRIHI

DIRECTEUR DE THESE : **Hamid SATHA** Pr. Université de Guelma

Devant le jury :

Kamel CHAOUI	Président	Professeur, Université de Annaba
Lakhdar BOULANOUAR	Examineur	Professeur, Université de Annaba
Soltane LEBAILI	Examineur	Professeur, USTHB d'Alger
Fayçal MILI	Examineur	Professeur, Université de Constantine
Gérard VIGIER	Invité	Professeur, INSA de Lyon, France

À la mémoire de mon père,

À ma mère,

*À ma famille: Ma femme, Ma fille Chourouk et mon fils
Chamsou,*

À tous ceux qui me sont chers

AVANT-PROPOS

*Ce travail de thèse a été réalisé en collaboration avec le laboratoire **MATEIS** (ex **GEMPPM**) de l'**INSA de Lyon**. En premier lieu, je tiens à remercier mon directeur de thèse, le Professeur **Hamid SATHA**, de m'avoir guidé et conseillé durant la réalisation et la rédaction de ce manuscrit.*

*Je souhaite exprimer ma très grande sympathie et mes plus vifs remerciements envers le Professeur **Gérard VIGIER** et le Docteur **Mme Karine MASENELLI-VARLOT** qui ont également encadré mon travail au jour le jour. L'intérêt constant qu'ils ont manifesté tout au long de cette étude, les moyens donnés pour réaliser ce travail dans de bonnes conditions, leur disponibilité et la grande confiance qu'ils m'ont témoignés ma permis de travailler avec beaucoup de plaisir et avec une motivation sans cesse renouvelée.*

*Je remercie vivement le Professeur **Catherine GAUTHIER**, de m'avoir accueilli au sein de son équipe **PVMH** (Polymères, Verres et Matériaux Hétérogènes) du laboratoire **MATEIS**. Qu'elle reçoive l'expression de ma plus grande reconnaissance.*

*Je suis honorée de la participation au Jury de ma thèse des Professeurs **Soltane LEBAILI**, **Fayçal MILI** et **Lakhder BOULANOUAR** qui ont accepté d'être rapporteurs de ce travail.*

*Le Professeur **Kamel CHAOUI** a bien accepté de présider mon jury de thèse. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.*

*Je souhaite témoigner toute ma sympathie au Docteur **Roger GAERTNER** de m'avoir guidé, conseillé et encouragé durant 18 mois de ma présence au sein du laboratoire **MATEIS**.*

*Je remercie aussi le Docteur **Laurent CHAZEAU**, qui a toujours su répondre avec patience à toutes mes questions. Je remercie aussi l'aide et les conseils du Docteur **Jean Marc CHENAL**.*

*Je n'oublie pas les membres du groupe **PVMH** du laboratoire **MATEIS** qui ont été toujours prompts à répondre à mes questions.*

Résumé

Le travail de thèse réalisé est composé essentiellement de deux parties à travers lesquelles nous avons fait une analyse de la microstructure et une étude de comportement mécanique de deux catégories de thermoplastiques largement utilisés dans la vie quotidienne ; il s'agit du polyamide 66 et du polypropylène isotactique renforcés respectivement par des charges minérales de carbonate de calcium (développé et fourni par RHODIA) et d'une nouvelle charge de talc (développé et fourni par la société MULTIBASE 'Dow Corning' et appelé par la suite μ -talc). Des caractérisations structurales et mécaniques poussées ont été réalisées afin de souligner les éventuelles modifications engendrées par l'incorporation de CaCO_3 dans le polyamide 66 en fonction de la fraction massique de charges, de la nature du traitement de surface et de sa concentration. Cette partie de travail a été terminée par l'étude des mécanismes de déformation afin de mettre en évidence l'influence de l'adhésion interfaciale.

Dans la deuxième partie du travail, nous avons analysé la microstructure du polypropylène renforcé par des charges de talc de taille sub-micronique. L'épaisseur des particules de μ -talc a été mesurée et est environ 4 fois inférieure à celle du talc standard. L'analyse microstructurale a été faite essentiellement par DSC à travers laquelle nous avons mis en évidence l'effet nucléant du talc, dont la présence a donné lieu à la cristallisation du PP à une température plus élevée. Dans les composites étudiés, le PP isotactique est sous sa forme cristalline α . La diffraction des rayons X a également permis de déterminer l'orientation du talc et l'orientation des lamelles cristallines de PP dans les composites. Cette orientation préférentielle a été quantifiée par construction du diagramme de Wilchinsky. Des observations de MEB ont été également réalisées et ont confirmé une orientation préférentielle du talc au sein de la matrice. Suite aux résultats expérimentaux trouvés et suite à l'étude qualitative d'orientation avec le diagramme de Wilchinsky, nous pouvons dire que la structure développée du PP chargé est un réseau formé par des plaquettes de talc entre lesquelles se trouvent des paquets de lamelles cristallines. En outre, la distance entre deux plaquettes de talc les plus proches est réglée par le taux et la taille de ces plaquettes. Pour le μ -talc, la formation du réseau débute à partir de l'introduction de 03% de charge en masse. Pour le talc standard, il semble qu'une fraction supérieure à ce taux soit nécessaire pour assurer la formation du réseau. Ceci montre l'intérêt d'optimiser l'épaisseur des particules de talc.

Mots Clés : CaCO_3 , Talc, Polyamide, Polypropylène, traitement de surface, charge, cristallinité

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tableau I-1 : Caractéristiques des échantillons élaborés

Chapitre II

Tableau II-1 : Propriétés mécaniques des polypropylènes

Tableau II-2 : Propriétés électriques du polypropylène

Chapitre III

Tableau III-1 : Caractéristiques géométriques des charges

Tableau III-2: Grandeurs caractéristiques d'un essai de traction

Tableau III-3: dimensions des différents composites de PP

Tableau III-4: dimensions des différents composites de PA66

Tableau III-5 : Conditions d'essai pour les essais de torsion

Chapitre IV

Tableau IV-1 : Comportement et propriétés mécaniques des échantillons testés à 23°C et pour une vitesse de déformation initiale de $1.52 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Tableau IV-2 : Récapitulatif des résultats obtenus par traction à 80°C sur le PA66 pur et les échantillons à 5%_{masse} de CaCO₃

Chapitre V

Tableau V-1 : Taux de charge réels et températures de dégradation des différents composites

Tableau V-2 : Résultats de la DSC avec une vitesse de balayage de 10°C/min

Tableau V-3 : Caractéristiques déterminées après essais de compression

Tableau V-4 : Résultats de l'essai de choc

LISTES DES FIGURES

Chapitre I

- Figure I-1 : modèles de repliements de chaînes
- Figure I-2 : Influence de l'humidité sur les propriétés mécaniques du polyamide 66 massif
- Figure I- 3: Courbe contrainte-allongement en traction à 23°C de PA66 non chargés, à différentes teneurs en eau absorbée (% en masse)
- Figure I-4: Variation du module de flexion de différents polyamides en fonction du taux d'humidité de l'air ambiant dans lequel les PA sont en équilibre
- Figure I-5 : courbe d'absorption d'eau du polyamide 66 pur [d'après 7]. (■) à 40°C, (Δ) à 70°C.
- Figure I-6 : Variation du module d'élasticité en fonction de la température
- Figure I-7: Courbe contrainte déformation, issues d'essais de traction réalisés à différentes températures, pour un thermoplastique semi cristallin (PA 66 sec) Vitesse d'essai =1mm/min.

Chapitre II

- Figure II-1: Formule chimique du polypropylène
- Figure II-2: Conformation hélicoïdale de la chaîne isotactique.
- Figure II-3 : Diffractogrammes et schémas des différentes phases cristallines du PP isotactique
- Figure II-4: Schéma de la morphologie cristalline du PP à différentes échelles
- Figure II-5: Croissance des sphérolites
- Figure II-6: Spectre de l'amortissement Tangente (ϕ) et du module conservatif G' du PP
- Figure II-7 Diagramme Température–temps-cristallisation du PP non chargé
- Figure II-7: Vitesse de croissance cristalline
- Figure II-9: Courbe $\sigma_{vraie} - \varepsilon_{vraie}$ d'un semi-cristallin
- Figure II-10: Cisaillement et séparation interlamellaires
- Figure II-11: Mécanisme de PETERLIN
- Figure II-12: Diagramme $\sigma_y / T(\ln \varepsilon)$ d'un PP
- Figure II-13: Influence de la chaleur de fusion sur le seuil de plasticité
- Figure II-14: Influence du diamètre de CaCO_3 sur le seuil de plasticité d'un PP chargé
- Figure II-15: Influence du traitement de surface sur le seuil de plasticité d'un PP chargé

Chapitre III

Figure III-1: Formule chimique du polypropylène

Figure III-2: Conformation hélicoïdale de la chaîne isotactique.

Figure III-3: Appareil NETZSCH TG 209 F3

Figure III-4: Tête de mesure d'un appareil de DSC

Figure III-5: Représentation schématique des boucles de contrôle du DSC

Figure III-6: DSC7 de Perkin-Elmer

Figure III-7: Schémas des différents protocoles de mesure

Figure III-8: Thermogramme typique d'un polymère semi-cristallin

Figure III-9: Fracture d'un système hétérophasé

Figure III-10: Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage (JEOL-840A)

Figure III-11 : Diffractogrammes et schémas des différentes phases cristallines du PP isotactique

Figure III-12 : Définitions des aires I_c et I_a

Figure III-14: Exemple d'exploitation radiale de l'intensité à $\phi=0^\circ$ et $\phi=90^\circ$

Figure III-15: Exemple d'exploitation azimutale de l'intensité à q_1 et q_2 .

Figure III-16 : Illustrations des différentes configurations orientations relative source échantillon utilisées pour les essais de WAXS

Figure III-17: Orientation du vecteur d'onde

Figure III-18: Exemple de construction de diagramme de Wilchinsky :

Figure III-19 : Schéma du dispositif « Vidéo-traction »

Figure III-20: Courbes de traction

Figure III-21: Eprouvette de type Haltère utilisée pour les essais sur le PP

Figure III-22: Eprouvette de type Haltère utilisée pour les essais sur le PA66

Figure III-23: Représentation typique du module de conservation des polymères en fonction de la température

Figure III-24 : Schémas du pendule de torsion

Figure III-25 : Représentation des dimensions des éprouvettes

Figure III-26: Essai de compression.

Chapitre IV

Figure IV-1 : Thermogramme obtenu pour un échantillon de PA66-AST5.

Figure IV-2 : températures a) de fusion, b) de cristallisation et taux de cristallinité c)

Figure IV-3 : Figures de diffraction du a) PA66 pur, b) PA66-5, c) PA66-AST5, d) PA66-AST20, e) RPS1C-5.

Figure IV-4 : Profils d'intensité du PA66 pur (◆) et du PA66-AST5 (□)

Figure IV-5 : diffraction du PA66-5 a) peau, b) cœur.

Figure IV-6 : Courbes contraintes-déformations du PA66-AST5 et du PA66-AA10-5 à température ambiante

Figure IV-7 : observation en MEB d'un faciès de rupture du PA66-AST20

Figure IV-8: Module de conservation G' en fonction de la température pour les PA66 renforcés par des charges de CaCO_3 et traitées à l'acide stéarique.

Figure IV-9: Module de perte G'' en fonction de la température pour les PA66 renforcés par les charges de CaCO_3 et traitées à l'acide stéarique.

Figure IV-10: Coefficient de perte $\tan(\phi)$ en fonction de la température pour les PA 66 renforcés par les charges de CaCO_3 et traitées à l'acide stéarique.

Figure IV-11: Module de conservation G' en fonction de la température pour les PA66 renforcés par des charges de CaCO_3 et traitées à l'acide aminé.

Figure IV-12: Module de perte G'' en fonction de la température pour les PA 66 renforcés par les charges de CaCO_3 et traitées à l'acide aminé.

Figure IV-13: Coefficient de perte $\tan(\phi)$ en fonction de la température pour les PA 66 renforcés par les charges de CaCO_3 et traitées à l'acide aminé.

Figure IV-14 : position du pic de G'' en fonction du traitement de surface et de sa concentration pour les échantillons à 5%_{masse} de charges.

Figure IV-15 : résistance au choc Charpy à température ambiante. (■) PA66 pur, (○) Sans, (◆) AST, (▲) AA6, (●) AA10 et (x) RPS1C.

Figure IV-16 : évolution des énergies à la rupture en traction avec la fraction massique de charges

Figure IV-17 : observations des faciès de rupture a) PA66, b, c et d) PA66-AST3, e) PA66-AST10.

Figure IV-18 : courbes contrainte-déformation des composites à CaCO_3 traité AST (de 0 à 20%_{masse}). Les courbes sont décalées sur l'axe des abscisses par souci de clarté.

Figure IV-19 : énergies à rupture des échantillons à 5%_{masse} de CaCO_3 en fonction du traitement de surface.

Figure IV-20 : observation au MEB d'un faciès de rupture de l'échantillon à charges non traitées

Figure IV-21 : Contraintes de décohésion en fonction du traitement de surface.

Figure IV-22 : Observations en ESEM de l'interface entre matrice et particules de CaCO_3 pour différents traitements de surfaces. a et b) CaCO_3 non traité, c et d) CaCO_3 traité AST à 3%, e et f) CaCO_3 traité AA10

Chapitre V

Figure V-1 : Différentes courbes de perte en poids en fonction de la température des différents composites.

Figure V-2: Courbes de dégradation des différents composites en fonction de la température

Figure V-3 : Comparaison des courbes de pertes en poids en fonction de la température pour les composites à taux de charges égales

Figure V-4: Comparaison des courbes de dégradation les composites à taux de charges égales

Figure V-5 : Exemple d'image et microanalyse faite par EDS d'un échantillon de PP_30% μ _talc

Figure V-6 : images de microscopie électronique pour le PP_10% μ _talc ($\times 1000$).

Figure V-7 : images de microscopie électronique pour le PP_10% μ _talc ($\times 2500$).

Figure V-8 : images de microscopie électronique pour le PP_10% μ _talc ($\times 5000$).

Figure V-9 : images de microscopie électronique pour le PP_30% μ _talc ($\times 1000$).

Figure V-10 : Images de microscopie électronique pour le PP_30% μ _talc ($\times 2500$).

Figure V-11 : Exemple de faciès de rupture: (a) PP_20% μ -talc ; (b) PP_20%Talc industriel

Figure V-12 : Distribution des épaisseurs: (a) PP_20% μ -talc ; (b) PP_20% Talc industriel

Figure V-13: Protocole de mesure utilisé en DSC mesure

Figure V-14: Exemple de thermogramme en DSC anisotherme

Figure V-15. : Evolution de l'hauteur du pic en fonction du taux de charge

Figure V-16: Variation du taux de cristallinité en fonction de la vitesse de cristallisation pour le PP_pur

Figure V-17 : Variation du taux de cristallinité en fonction de la vitesse de cristallisation pour le PP_30% microtalc

Figure V-18 : Exemples de clichés de diffraction du PP_7% μ _talc

Figure V-19: Différents clichés de diffraction des les trois direction

Figure V-20 : Diffractogrammes de diffraction déterminé dans les trois directions pour le PP_pur

Figure V-21 : Diffractogrammes de diffraction déterminé dans les trois directions pour le PP_7% μ _talc

Figure V-22 : Diffractogrammes de diffraction déterminé dans les trois directions pour le PP_20% μ _talc

Figure V-23 : Diagramme de Wilchinsky, représentant l'orientation de la normale aux plans (002) du talc et de la normale aux plans (040) de la phase α du PP.

Figure V-24 : Schéma du réseau formé par les plaquettes de talc et les lamelles cristallines du PP

Figure V-25 : Evolution du module de conservation en fonction de la température pour les différents composites de PP

Figure: V-26 : Evolution du coefficient de perte en fonction de la température pour les différents composites de PP

Figure V-27: Comparaison de $\tan\phi$ dans le talc standard 3% et le μ _talc 3%

Figure V-28 : Evolution du module de perte en fonction de la température pour les différents composites de PP

Figure V-29 : Caractéristiques dimensionnelles (en mm) et dispositions des taches sur l'éprouvette de traction

Figure V-30 : Orientation des éprouvettes de traction dans une plaquette injectée

Figure V-31 : Evolution de la contrainte vraie en fonction de déformation vraie pour le PP_pur

Figure V-32: Evolution de la contrainte vraie en fonction de déformation vraie pour le PP_20% μ _talc

Figure V-33 : Effet de la taille de charge sur le module d'Young (E) lors d'un essai de traction

Figure V-34 publication: Evolution du module de Young en fonction du taux de charge

Figure V-35 : Evolution de la contrainte maximale en fonction du type de charge

Figure V-36 : Evolution de la déformation maximale en fonction du type de charge

Figure V-37 : Eprouvettes de forme parallélépipédique

Figure V-38 : Essai de compression dans les trois directions du PP_20% microtalc

Figure V-39 : Essai de compression dans les trois directions du PP_20% talc industriel

Figure V-40 : Evolution de la résilience en fonction du taux de charge pour les différents composites

SOMMAIRE

Introduction générale	1
<u>Chapitre I : Etude bibliographique du polyamide 66</u>	
I-1 Définition et synthèse	4
I-2. Etude bibliographique	5
I-2-1. Le polyamide 66	5
I-2-2. Structure du polyamide 66	6
I-2-3. Influence de l'environnement	7
I-3 Propriétés des polyamides	11
I-3-1 Propriétés physiques	11
I-3-2 Propriétés mécaniques	12
I-3-3 Propriétés chimiques:	15
I-3-4 Variation des propriétés mécaniques en fonction de la température	16
I-4. Nanocomposites à matrice polyamide 66	18
I-5 Etude du renforcement des polymères par le carbonate de calcium	19
I-5-1. Importance de l'agent de couplage	19
I-5-2 Taille des particules de renfort	20
I-5-3. Influence sur la microstructure du composite	20
I-5-4. Amélioration des propriétés mécaniques du composite	21
I-6 Elaboration et caractérisation structurale des composites	21
I-6-1. Mise en oeuvre des composites	21
<u>Chapitre II : Etude bibliographique du polypropylène</u>	
II-1 Polypropylènes	23
II-1-1 Définition	23
II-1-2 Propriétés d'usage des polypropylènes	24
II-1-2-1. Propriétés physiques	24
II-1-2-2. Propriétés mécaniques	25
II-1-2-3 Propriétés chimiques- corrosion	27
II-1-2-4. Propriétés électriques	27
II-1-2-5. Propriétés thermiques	27
II-1-2-6. Stabilité dimensionnelle	28

II-2	Microstructure du polypropylène	28
II-2-1.	Les phases cristallines	28
II-2-2	Morphologies cristallines de α et β	30
II-3	Mobilité moléculaire dans les cristallites	32
II-3-1	Identification des phénomènes de relaxation	32
II-3-2	Paramètres influençant la température et l'intensité de α' en $\tan\phi$	32
II-4	Cristallisation du PP non chargé	33
II-4-1.	Germination homogène des phases α et β	33
II-4-2	Croissance des phases α et β	35
II-5	Cristallisation du PP en présence de charges minérales	36
II-5-1	Influence des charges minérales sur la nucléation hétérogène	36
II-5-2	Influence des charges minérales sur la cristallinité	36
II-6	Comportement mécanique du PP en présence de charges minérales	37
II-6-1	Elasticité	37
II-6-2	Plasticité	37
II-6-3	Influence des paramètres cristallins	39
II-6-3-1	Influence du niveau de cristallinité	44
II-6-3-2.	Influence de la fraction de charges	44
II-6-4	Influence des paramètres particuliers	44
		45
<u>Chapitre III : Matériaux, Méthodes et techniques de caractérisation</u>		
III-1	Matériaux	46
III-1-1	Polyamide 66 (PA66)	46
III-1-1-1	: Matrice	46
III-1-1-2	Charges:	46
III-1-2	: Polypropylène isotactique (iPP)	47
III-1-2-1	: Matrice	47
III-1-2-2	: Charges	47
III-2:	Techniques expérimentales	48
III-2-1:	Analyse microstructurale	48
III-2-1-1:	Analyse thermogravimétrique (ATG)	48
III-2-1-2:	Calorimétrie différentielle a balayage (DSC)	49
III-2-1-3:	Microscopie électronique à balayage « MEB »	54

III-2-1-4: Techniques utilisant les rayons X	56
III-2-2: Méthodes exploitants les rayons X	58
III-2-3: Caractérisation mécanique	64
III-2-3-1: Videotraction (traction)	64
III-2-3-2: Spectrométrie mécanique (DMA)	70
III-2-3-3 Essai de compression	76
III-2-3-4. Résistance au choc Charpy	76
Chapitre IV : Etude structurale et comportement mécanique du polyamide (PA66)	
IV-1: Introduction	77
IV-2 Caractérisation structurale	77
IV-2-1 Calorimétrie différentielle à balayage	77
IV-2-2 Structure cristalline des mélanges	80
IV-3 Caractérisation mécanique	82
IV-3-1. Essais de traction	83
IV-3-1-1. Traction à température ambiante	83
IV-3-1-2 Traction à 80°C	85
IV-3-2. Spectrométrie mécanique	86
IV-3-3. Résistance au choc Charpy	92
IV-4 Mécanismes de déformation	94
IV-4-1. Influence de la fraction massique de charges	94
IV-4-2 Rôle de l'adhésion interfaciale	98
IV-5 : Conclusion	102
Chapitre V : Etude structurale et comportement mécanique du polypropylène (iPP)	
V-1: Introduction	104
V-2: Analyse structurale	104
V-2-1. Analyse thermogravimétrique (ATG): Taux de charge réel	105
V-2-2 Microscopie électronique à balayage (MEB)	108
V-2-3 : Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	116
V-2-4: Texture	121
V-3: Propriétés mécaniques	130
V-3-1: Spectrométrie mécanique (DMA)	130

V-3-2: Comportement en traction (Vidéotraction)	133
V-3-3 Essai de compression	140
V-3-4 Essai de choc	142
V-4 : Conclusion	144
Conclusion générale et perspectives	145
Références bibliographiques	147

Introduction générale

L'introduction des charges minérales (compounding) vise principalement à accroître les propriétés macroscopiques du matériau, tout en réduisant le prix de revient final. Les charges les plus couramment utilisées sont généralement de formes granulaire ou sphérique (carbonate de calcium, noir de carbone...), tubulaire (nanotube de carbone...) ou de forme lamellaire (talc, montmorillonite...). Ces charges peuvent être traitées afin d'améliorer leur dispersion au sein de la matrice.

L'étude du renforcement des polymères thermoplastiques par des charges minérales s'est longtemps focalisée sur des systèmes à charges sub-microniques. Au cours des dix dernières années, les systèmes à charges nanométriques (surtout pour les charges plaquettaires) ont suscité un grand engouement du fait des résultats obtenus, même à des taux de charge faibles. A l'heure actuelle, peu d'études ont été réalisées sur des systèmes à particules de taille intermédiaire.

La diminution de la taille des renforts conduit à une augmentation de leurs surfaces spécifiques et ainsi à la diminution de la distance inter-particules et à l'augmentation de la fraction d'interphase (zone de la matrice dont les propriétés sont modifiées par le renfort). Cette diminution de taille, dans les deux dernières décennies, a permis le développement des nanocomposites (surtout avec des charges nanométriques plaquettaires de type montmorillonite).

Des études récentes montrent que l'adhésion interfaciale entre les particules et la matrice semble gouverner les mécanismes de déformation des composites ainsi que leurs propriétés mécaniques. Cette adhésion peut être modifiée au moyen de divers traitements de surface des charges.

Dans cette optique, deux polymères thermoplastiques semi-cristallins (le polypropylène et le polyamide 66), de grande consommation à l'échelle mondiale, renforcés par deux différents types de charges (Carbonate de calcium et le talc), ont fait l'objet d'une analyse structurale et d'une caractérisation mécanique en vue de tirer les relations structures propriétés mécaniques.

Dans un premier temps, nous avons étudié le polyamide 66 renforcé par de charges de carbonate de calcium (CaCO_3), dont le choix comme matrice s'explique en raison de sa tenue mécanique en température. Ce polymère a été très peu étudié jusqu'à présent en terme de renforcement par addition de charges, excepté pour les fibres de verre.

Une partie de ce travail a été consacré à l'étude des effets de l'incorporation de charges de carbonate de calcium sur la microstructure et le comportement mécanique du polyamide 66 (développé et fourni par RHODIA) et en particulier sur le rôle de l'adhésion interfaciale. Une brève présentation est faite des caractéristiques du polyamide 66 et des études concernant les composites de CaCO_3 . Un intérêt particulier est porté aux principaux traitements de surface utilisés. Ensuite, l'élaboration des composites avec divers traitements de la surface des charges est présentée. Des caractérisations structurales et mécaniques poussées ont été réalisées afin de souligner les éventuelles modifications engendrées par l'incorporation de CaCO_3 dans le polyamide 66 en fonction de la fraction massique de charges, de la nature du traitement de surface et de sa concentration. Cette partie de travail a été terminée par l'étude des mécanismes de déformation afin de mettre en évidence l'influence de l'adhésion interfaciale.

Dans un deuxième temps, le polypropylène isotactique (iPP) renforcé par du talc de taille submicronique (intermédiaire entre les charges classiques et les charges de taille nanoscopiques) développé et fourni par MULTIBASE 'Dow Corning' et appelé par la suite microtalc (μ _talc) a fait l'objet d'une analyse structurale et d'une étude du comportement mécanique. Des composites du polypropylène chargé par du talc classique ainsi que le polypropylène pur ont été également étudiés pour des fins de comparaison. L'épaisseur des particules du μ _talc a été mesurée et d'environ quatre (04) fois inférieure à celle du talc classique (standard ou industriel).

Malgré des propriétés intéressantes, les renforts plaquettaires de type montmorillonite, ont montré leurs faiblesses. En effet, l'amélioration des propriétés macroscopiques dépend de l'état de dispersion de la montmorillonite. Alors qu'il est relativement bien maîtrisé dans le polyamide-6, aucune solution permettant d'exfolier correctement la montmorillonite n'a été trouvée pour l'instant pour élaborer des nanocomposites à matrice polyoléfine (PE ou PP). Dans cette optique, il s'avère intéressant de développer des charges permettant de retrouver les avantages de la montmorillonite sans avoir l'inconvénient de l'exfoliation. Avec ces charges, de taille sub-micronique (c'est à dire supérieure au nanomètre et inférieure au micron), il serait en effet possible de renforcer les polymères à prix réduit et mise ne œuvre facile tout en garantissant des propriétés macroscopiques meilleures.

L'objectif de cette partie d'étude consiste à faire analyser les performances du micro-talc (μ -talc) comme renfort dans le PP. Ce μ -talc possède un facteur de forme et une surface spécifique, supérieures à ceux de talc classique (industriel).

Pour ce faire, la première partie traite de l'analyse microstructurale des composites et de leur matrice. Dans la deuxième partie, nous étudierons les propriétés mécaniques des composites, en relation avec leur microstructure. Enfin, nous discuterons de l'effet de la taille du talc comme renfort dans le polypropylène (PP).

Le travail réalisé est composé de cinq chapitres à travers lesquels nous avons présenté essentiellement l'effet du traitement de surface des charges de CaCO₃ sur le PA66 et l'étude de l'orientation du talc et des lamelles cristallines du iPP.

Nous avons commencé notre travail, par un premier chapitre, à travers lequel nous avons fait une synthèse bibliographique sur l'ensemble des nanocomposites PA66/carbonate de calcium dans le but de mettre en évidence les paramètres pertinents pour ce type de système.

Les études réalisées sur l'effet de l'incorporation des charges renforçantes dans les polypropylènes ont été présentées dans le deuxième chapitre ainsi que les paramètres influant sur la cristallisation et leurs apports en terme de propriétés macroscopiques.

Dans le troisième chapitre nous avons présenté l'ensemble des techniques et méthodes de caractérisation structurale et macroscopique à savoir la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la diffraction des rayons X (WAXS), la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse dynamique par pendule de torsion (DMA) et l'analyse statique par traction et compression...etc ainsi que la méthode de **Wilchinsky** qui a été utilisée pour l'étude d'orientation des lamelles cristallines et des charges dans le cas des composites de PP+talc..

L'étude de l'influence du taux de renfort ainsi que du traitement de surfaces du carbonate de calcium sur le polyamide 66 a fait l'objet du quatrième chapitre.

L'intérêt du développement d'une nouvelle charge de taille submicronique pour remédier au problème de l'exfoliation des charges de taille nanoscopique, notamment dans les polyoléfines (PE et PP) a été traité dans le dernier chapitre.

Au terme de ce travail, il sera possible, d'une part, de substituer les renforts de taille nanoscopique par des charges de taille submicronique pour remédier aux problèmes d'exfoliation et d'autre part de bien choisir les traitements de surfaces des charges de renforts.

Chapitre I
Etude du polyamide 66 (PA66)
Etude bibliographique

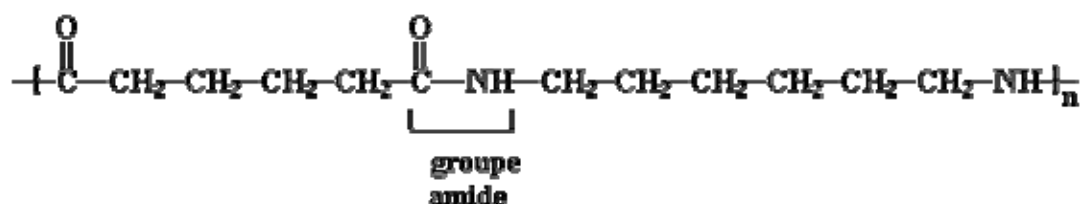
Chapitre I

Etude du polyamide (PA66)

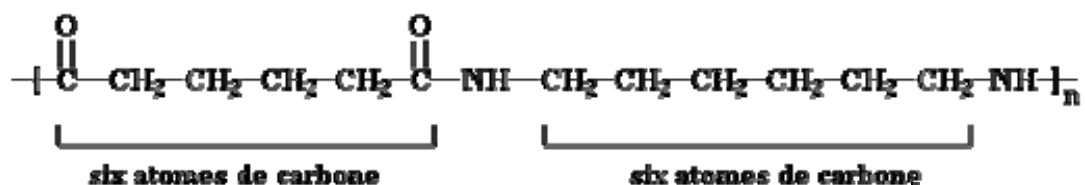
Etude bibliographique

I-1 Définition et synthèse

Les nylons sont l'un des types de polymères utilisés comme fibres les plus communs. On trouve toujours le nylon dans les vêtements, mais aussi à d'autres endroits sous forme de thermoplastique. Le premier succès réel du nylon a été son utilisation pour la fabrication de bas vers 1940. Ces bas avaient un grand succès mais devinrent difficile à trouver car les États-Unis entrèrent en guerre et on avait besoin du nylon pour fabriquer du matériel de guerre comme les parachutes et les cordes. Mais avant les bas ou les cordes le premier produit utilisant le nylon fut une brosse à dents avec des poils en nylon.

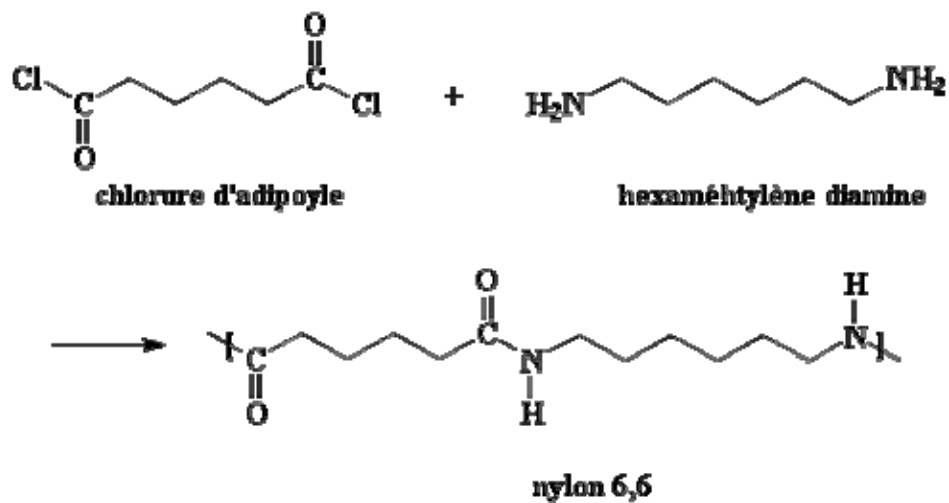


Les nylons sont aussi appelés polyamides, à cause du groupement amide caractéristique sur la chaîne principale. Les protéines, comme la soie que le nylon était destiné à remplacer, sont aussi des polyamides. Ces groupes amides sont très polaires et peuvent faire des liaisons hydrogènes entre eux. De ce fait, et aussi parce que la chaîne du nylon est très régulière et symétrique, les nylons sont souvent cristallins, et font de très bonnes fibres.

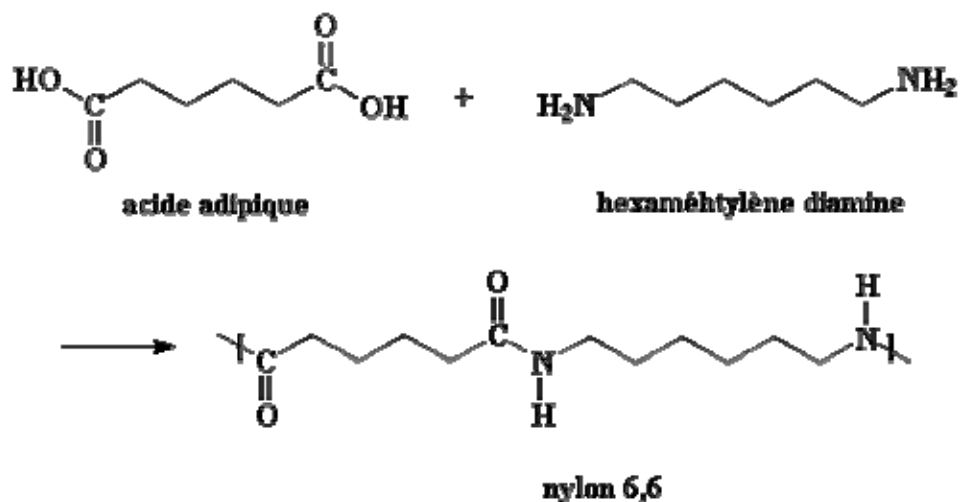


Le nylon des figures précédentes est appelé nylon 6,6 parce que chaque unité de répétition de la chaîne du polymère est faite de deux sections d'atomes de carbone, chaque section ayant elle-même six atomes de carbone. D'autres nylons peuvent avoir des nombres d'atomes de carbone différents sur ces sections.

Les nylons peuvent être fabriqués à partir de chlorures et de diamines. Le nylon 6,6 est fait à partir des monomères chlorure d'adipoyle et hexaméthylène diamine.



C'est une façon de fabriquer le nylon 6,6 au laboratoire. Mais en usine il est généralement fabriqué en faisant réagir l'acide adipique avec l'hexaméthylène diamine:



I-2. Etude bibliographique

I-2-1. Le polyamide 66

La dénomination des polyamides est définie par le nombre d'atomes de carbone du ou des monomères mis en jeu dans la réaction de polymérisation. Le polyamide 66 (PA66) est synthétisé par polycondensation dans une réaction mettant en jeu deux types de monomères : l'hexaméthylènediamine $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ et l'acide adipique $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$. La

chaîne polymère résultant de cette réaction contient une séquence alternative d'unités monomères $-\text{OC}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-$ et $-\text{HN}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-$ [1]. Les deux unités monomères forment ensemble l'unité constitutive répétitive, c'est-à-dire l'unité $-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-$.

I-2-2. Structure du polyamide 66

Le polyamide est un polymère qui à l'état solide est sous forme semi-cristalline : une partie est ordonnée ou cristalline et une autre désordonnée ou amorphe. Les zones ordonnées ou cristallines représentent entre 20 et 50 % du matériau. La phase amorphe constituée de portions de chaînes désordonnées gouverne certaines propriétés mécaniques des polymères [2], comme la contrainte à la rupture par exemple. Les macromolécules linéaires se replient de façon ordonnée les unes par rapport aux autres pour former des cristallites. Des liaisons hydrogène fortes (20 kJ/mol) se forment, dans le polyamide, entre les chaînes se trouvant dans des plans particuliers des cristallites (en couches). La cohésion de cette matrice tridimensionnelle est assurée par les repliements entre les différents plans et par les molécules de liaison intercristalline (figure I-1). Les repliements entre les différents plans d'une même cristallite se produisent à partir de quelques unités structurales, généralement 2 ou 3, et assurent ainsi sa stabilité. La cohésion des cristallites entre elles est également donnée par les molécules de liaison intercristalline. Le taux de cristallinité reste faible (inférieur à 45%) à cause de la perturbation de la structure par les extrémités de chaînes polydispersées ; celles-ci peuvent en effet interférer avec la formation des cristallites. Pour le polyamide, on trouve dans les cristallites une extrémité de chaîne tous les 2 nm [1]. Le polyamide 66 présente une seule phase cristalline, la phase α .

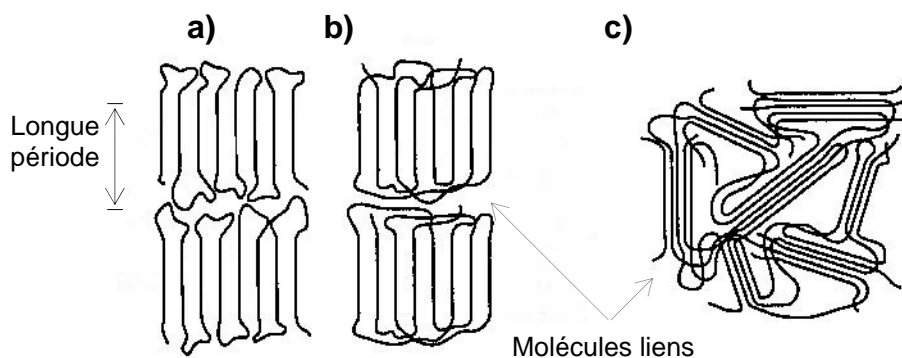


Figure I-1 : modèles de repliements de chaînes a) rentrée des chaînes dans les sites adjacents, b) rentrée des chaînes dans les sites les plus éloignés, c) macromolécules appartenant à plusieurs cristallites voisines et traversant des zones moins ordonnées [d'après [1]].

I-2-3. Influence de l'environnement

La diffusion de petites molécules au sein du polymère (ou plastification) peut affecter la cristallinité et les propriétés mécaniques de ce polymère, voire le dégrader [3]. Les polyamides étant réputés pour leur sensibilité à l'humidité ambiante [4], il est utile de comprendre les processus de diffusion de l'eau et son influence sur le comportement du matériau. Le polyamide est un polymère très hygroscopique et reprend jusqu'à 10 % d'humidité. L'eau diffuse principalement dans les phases amorphes. Les deux conséquences de cette diffusion sont : l'hydrolyse des segments de chaînes intercrystallites (ou molécules liens) et la plastification du polyamide.

La présence d'eau dans un polyamide semi-cristallin, comme le polyamide 66, peut affecter sa morphologie. Ce phénomène est connu sous le nom de cristallisation secondaire : un des effets de la plastification est de diminuer la température de transition vitreuse T_g , d'augmenter la mobilité moléculaire dans la phase amorphe et d'induire une réorientation des chaînes conduisant à la cristallisation. L'eau diffuse dans les zones amorphes, agit comme plastifiant et diminue T_g . Ceci est dû à la rupture des liaisons hydrogène entre les chaînes polyamide au profit de liaisons hydrogène entre les groupements amides et les molécules d'eau augmentant la mobilité des macromolécules. La diffusion de l'eau au sein des régions amorphes intercrystallites provoque un gonflement de la matrice amorphe et une augmentation de la périodicité des cristallites. Quant à la diffusion à l'extérieur des piles de cristallites, elle provoque elle aussi une diminution de T_g , du module d'Young E et fait cristalliser le polymère. La figure I-2 présente l'évolution du diagramme contrainte-allongement du polyamide 66 massif en fonction de l'humidité pour des allongements allant jusqu'à 20 %. Le module d'Young et la contrainte seuil d'écoulement plastique décroissent fortement avec un taux d'humidité croissant [1] : en effet, le module d'Young varie de 3000 à 800 MPa pour un état sec à un état saturé.

Pour des allongements plus importants la figure I-3 illustre l'évolution du diagramme contrainte-déformation allant jusqu'à 300%.

Un autre exemple qui montre bien l'influence de l'humidité sur les propriétés mécaniques est illustré sur la figure I-4.

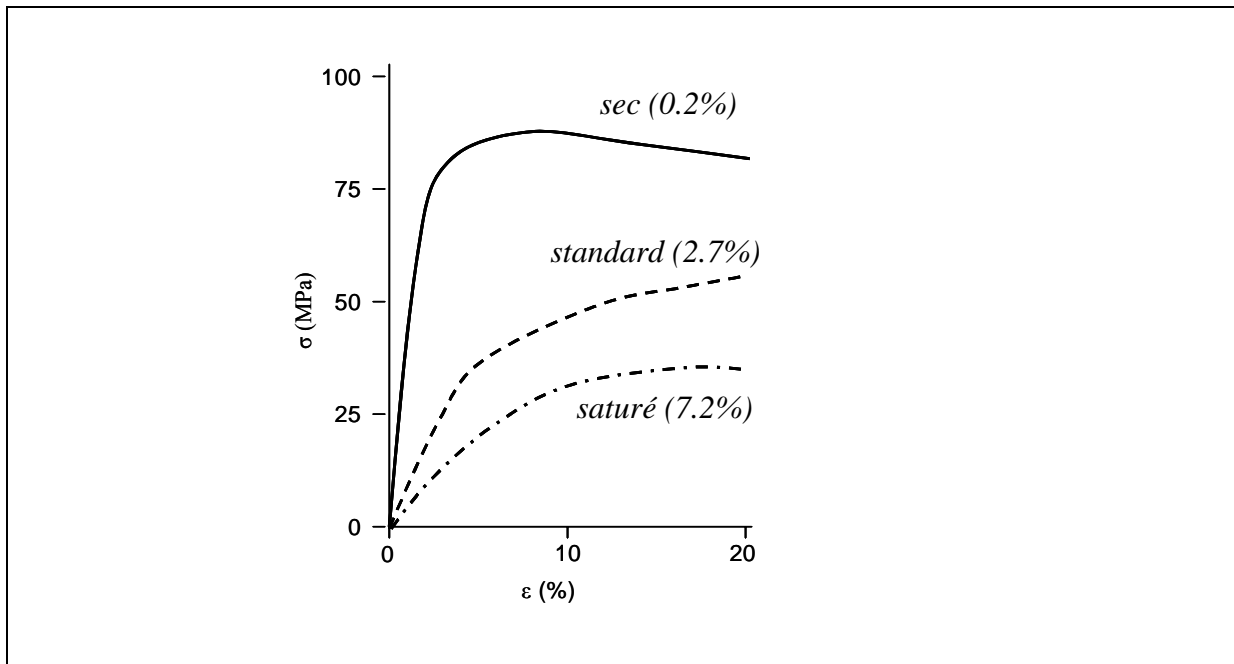


Figure I-2 : Influence de l'humidité sur les propriétés mécaniques du polyamide 66 massif [d'après [1]].

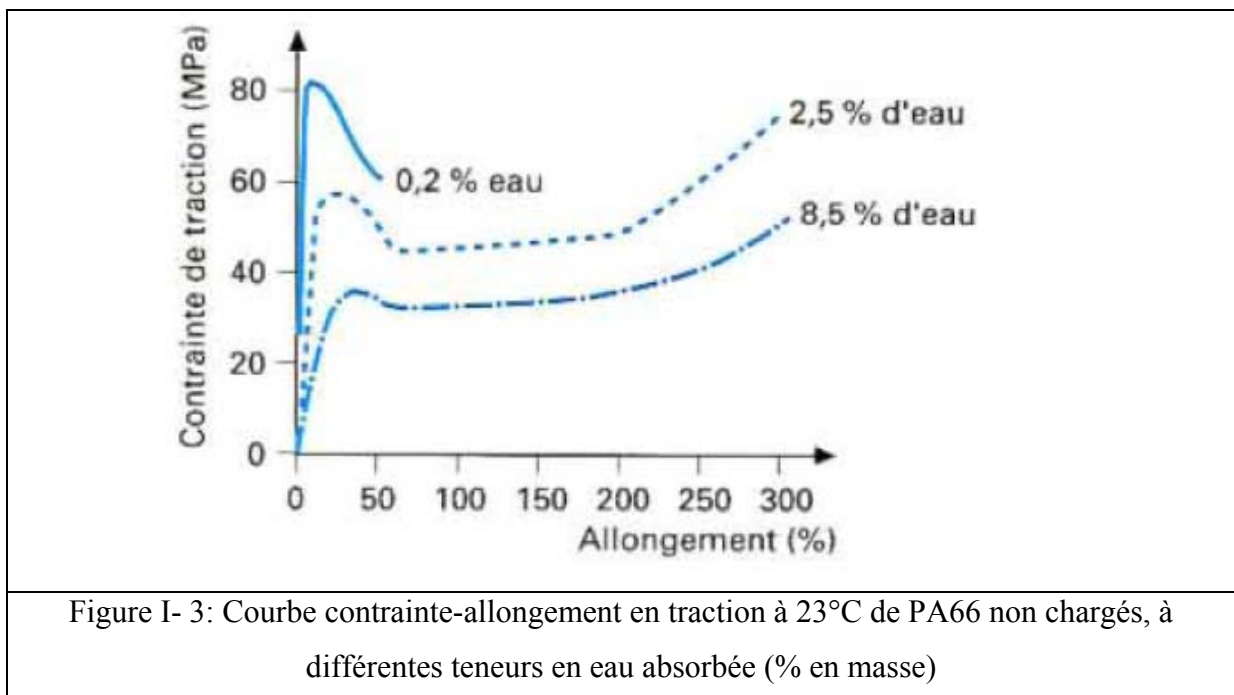
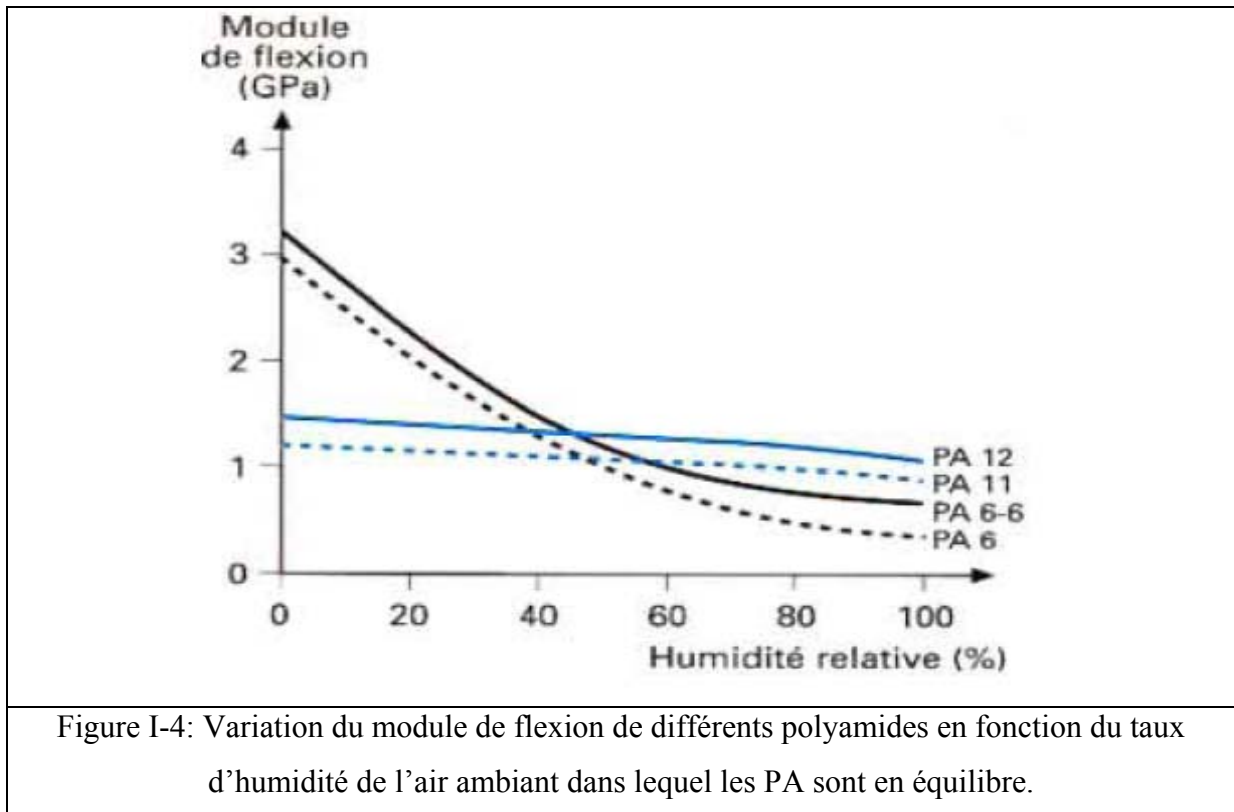
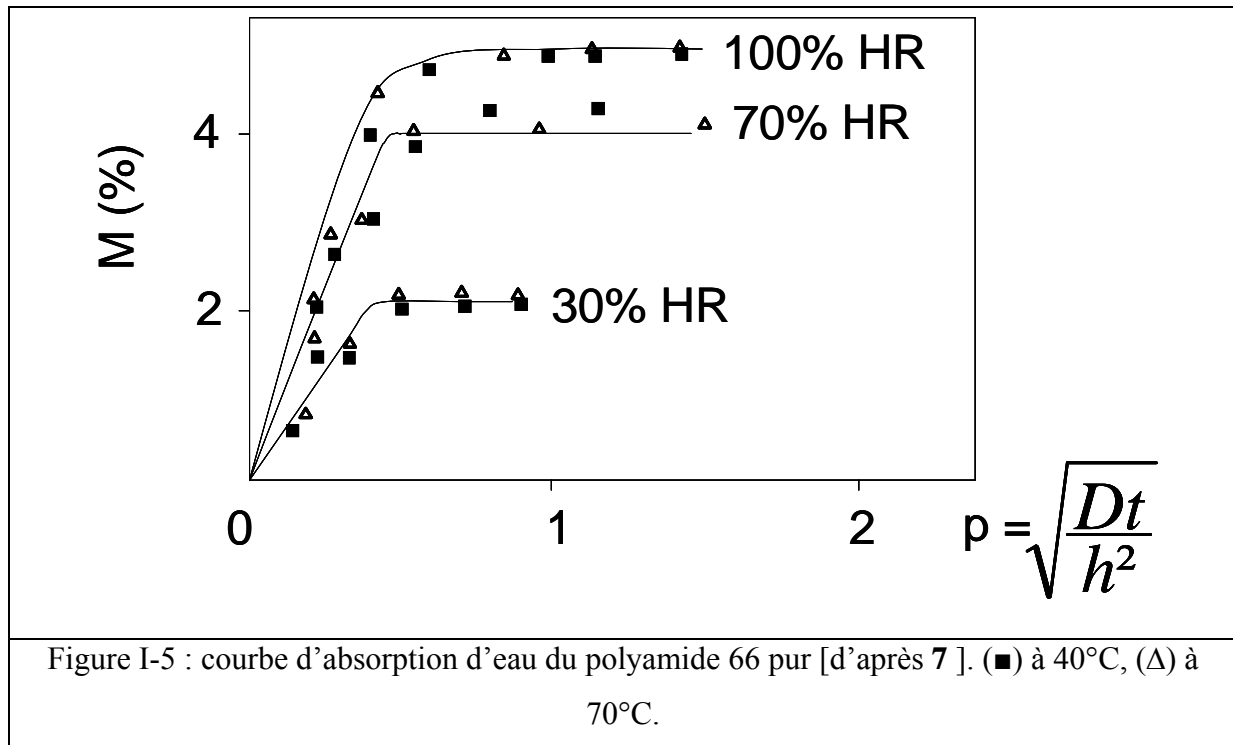


Figure I- 3: Courbe contrainte-allongement en traction à 23°C de PA66 non chargés, à différentes teneurs en eau absorbée (% en masse)



La cinétique d'absorption d'eau dans le polyamide 66 dépend de nombreux paramètres, comme la présence éventuelle de charges, leur nature, la température... L'étude de cette cinétique a principalement été menée par gravimétrie [5,6,7]. L'évolution de la prise de masse des échantillons est présentée figure I-5 pour deux températures, 40 et 70°C, et différents taux d'humidité.



Ces courbes peuvent être interprétées à partir des lois de Fick. L'augmentation de masse est décrite par l'équation suivante :

$$M \% = M_m \% \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{1}{2n+1} \right)^2 \times \exp \left[-\frac{Dt}{h^2} \pi^2 (2n+1)^2 \right] \right\} \quad \text{I-1}$$

avec h l'épaisseur de l'échantillon, $M_m\%$ la quantité d'eau maximale reprise, D le coefficient de diffusion et t le temps. A partir de cette équation, sur la figure I-5, deux phases peuvent être distinguées :

$$\text{- pour } \frac{Dt}{h^2} < 0.05, \quad M \% = M_m \% \frac{4}{\pi} \left(\frac{Dt}{h^2} \right)^{1/2} \quad \text{I-2}$$

$$\text{- pour } \frac{Dt}{h^2} > 0.05, \quad M \% = M_m \% \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp \left[-\frac{Dt}{2} \pi^2 \right] \right\} \quad \text{I-3}$$

Les paramètres D et $M_m\%$ se calculent expérimentalement à partir des courbes d'absorption. Le coefficient de diffusion suit une loi de type Arrhénius avec la température : à 23°C, D vaut 10^{-7} mm²/s et atteint 10^{-6} mm²/s à 60°C [7]. $M_m\%$ dépend quant à lui du taux d'humidité.

I-3 Propriétés des polyamides

I-3-1 Propriétés physiques

- *Masse volumique*

Elle est comprise entre:

1,01 et 1,14 pour les PA séquencés;

1,02 et 1,18 pour les PA aliphatiques;

1,05 et 1,23 pour les PA semi-aromatiques;

1,35 et 1,45 pour les PA aromatiques.

La masse volumique croît avec la teneur en motifs amide. Pour les PA aromatiques et semi-aromatiques, elle est fonction également de la teneur en motifs aromatiques.

La masse volumique croît avec le taux de cristallinité.

- *Opacité ou transparence liée au caractère cristallin ou amorphe*

Les polyamides linéaires, symétriques, comportant des liaisons hydrogène, sont fortement cristallins et doivent leur excellent comportement mécanique à cet état. Les contraintes au seuil d'écoulement et à la rupture en traction, les modules d'élasticité et de cisaillement, la dureté et la résistance à l'abrasion augmentent avec le taux de cristallinité, alors que l'absorption d'eau et la résistance au choc diminuent légèrement.

La cristallinité maximale qui peut être obtenue varie avec la nature du motif polyamide; un taux de cristallinité élevé de l'ordre de 40 à 50 % est atteint par exemple pour les PA 6-6, PA 6-10 et PA 6 dont la structure régulière permet un bon alignement des chaînes et un taux élevé de liaisons hydrogène dans le plan des chaînes. Les PA 11 et PA 12 présentent généralement un taux de cristallinité de l'ordre de 20 à 30 %.

Les cristallites s'organisent en sphérolites, arrangements sphériques, lors du refroidissement de la matière fondue. Une cristallinité élevée existe également dans les polyamides comportant des cycles, par exemple les polytéréphtalamides obtenus avec des diamines linéaires à nombre pair d'atomes de carbone. Rigidité de la chaîne, symétrie et capacité de former des liaisons hydrogène déterminent le bon arrangement des chaînes et la haute cristallinité de ces copolyamides aliphatiques-aromatiques. La cristallinité peut néanmoins être développée sous certaines conditions, par exemple par un post-traitement thermique et/ou un contact prolongé avec un agent plastifiant ou un solvant.

Les polyamides entièrement aromatiques sont cristallins en raison des hauts degrés de rigidité et de symétrie des chaînes.

Il existe des copolyamides semi-aromatiques amorphes dont l'aptitude à cristalliser a été contrariée à dessein par la juxtaposition de motifs dissymétriques de façon à obtenir des matériaux transparents, à température de transition vitreuse très élevée et à bonne résistance au fendillement sous contrainte au contact des substances chimiques.

- ***Solubilité***

Les polyamides aliphatiques sont en général solubles dans les phénols, l'acide formique, l'acide trichloracétique, les acides minéraux à température ambiante. Ils sont aussi solubles, en élevant la température, dans les mélanges d'alcool et d'hydrocarbure halogéné, dans les alcools insaturés et dans les mélanges de méthanol et de chlorure de calcium. Le PA 6-6 est également soluble dans le méthanol sous pression.

I-3-2 Propriétés mécaniques

La résistance mécanique des polyamides varie avec la teneur en humidité d'autant plus que celle-ci est importante, ainsi qu'avec la vitesse de sollicitation imposée. Alors que la vitesse d'impact doit être grande pour provoquer la rupture, le fluage se produit pour de faibles vitesses de déformation. Les essais classiques de traction, de compression, de flexion et de cisaillement sont généralement réalisés à vitesse moyenne, à l'état sec et à l'état humide.

Les propriétés mécaniques finales dépendent aussi des conditions de transformation prises dans leur ensemble (compoundage, moulage ou extrusion, réception et refroidissement).

- ***Rigidité***

Mesuré à température ambiante, le module de traction varie dans de très larges proportions suivant la nature et la composition du polyamide: de 10MPa (PA séquencé non renforcé de dureté Shore 25D) à 24 GPa (PA semi-aromatique cristallin renforcé de 30% en masse de fibres de carbone).

- ***Relation contrainte -allongement***

La contrainte au seuil d'écoulement est de l'ordre de 43 à 110MPa selon le type de PA, alors qu'elle évolue de 8 à 24MPa pour les PA séquencés de dureté Shore D comprise entre 42 et 69.

L'allongement au seuil d'écoulement est de l'ordre de 2 à 15% pour les polyamides aliphatiques et semi-aromatiques; il est compris entre 18 et 25% pour les PA séquencés de dureté Shore D comprise entre 42 et 69.

Les allongements à la rupture, déterminés sur éprouvettes sèches, s'échelonnent de 2 à 300% suivant la nature du polyamide et peuvent être compris entre 400 et 800% dans le cas des PA séquencés suivant leur constitution.

Dans le cas des polyamides renforcés par des fibres de verre, on observe généralement des allongements très limités, de l'ordre de 2 à 6%, sauf pour les PEBA qui, en raison de leur ductilité, présentent encore des allongements importants, supérieure à 100% pour certains grades.

D'une façon générale, tous les polyamides ont une bonne résistance au fluage à température ambiante. L'accroissement de la température de transition vitreuse pour les grades non renforcés et l'augmentation de la température de fusion pour les grades renforcés favorisent la résistance au fluage à température plus élevée.

▪ **Résistance au choc**

Les essais de choc sur éprouvettes entaillées à température ambiante, selon la norme ISO 180, provoquent la rupture des éprouvettes à l'état sec pour une énergie comprise entre 50J/m (PA66) et 200J/m (PA11). Dans les mêmes conditions, les éprouvettes en PEBA ne se rompent pas.

A basse température, ce sont les matériaux absorbant le moins d'humidité et restant le plus flexibles qui supportent le mieux les chocs. Les canalisations de freinage à air comprimé équipant les camions sont ainsi réalisées en PA11 ou en PA12, notamment pour leur bonne résilience à basse température associée à d'autres particularités intrinsèques.

▪ **Fatigue, abrasion et coefficient de frottement**

Les polyamides ont de bonnes propriétés d'endurance en fatigue qui peuvent être encore accrues par incorporation de charges renforçantes. Ils ont un faible coefficient de frottement au contact de beaucoup d'autres matériaux. Si nécessaire, il est possible d'incorporer des charges autolubrifiantes, telles que le désulfure de molybdène, les billes de bronze, le graphite, le polytétrafluoroéthylène (PTFE) ou encore des huiles lubrifiantes.

Ainsi, à titre indicatif, pour le couple PA/acier, les coefficients de frottement sont les suivants:

-Frottement statique : 0,35 à 0,7;

-Frottement dynamique sec : 0,2 à 0,4;

-Frottement dynamique lubrifié : 0,02 à 0,1.

La cohésion d'un échantillon macromoléculaire étant déterminée par la somme des interactions élémentaires qui se développent entre les groupements des chaînes du polymère, les molécules d'eau en s'insérant dans le réseau macromoléculaire détruisent partiellement la cohésion mécanique assurée par les liaisons hydrogène établies entre les groupes amide portés par des chaînes voisines.

Les conséquences sont les suivantes.

-Diminution notable de la contrainte au seuil d'écoulement et du module d'élasticité, accompagnées d'une forte augmentation de l'énergie à la rupture.

-D'autres polymères thermostables, tels les polysulfones, les polyimides, les poly(amides-imides), etc., présentent les mêmes propriétés en présence d'eau, mais à un degré moindre.

-Diminution importante de la température de transition vitreuse, celle-ci étant d'autant plus grande que l'absorption d'eau est élevée.

-Gonflement.

Les propriétés initiales du matériau sont normalement restaurées après dessiccation, mais cette réversibilité peut être altérée par les phénomènes suivants :

-hydrolyse ;

-oxydation dans le cas d'eau bouillante non désaérée ;

-relaxation de contraintes résiduelles ;

-réarrangements morphologiques divers (par exemple postcristallisation).

Donc, à part les polyamides qui absorbent peu d'humidité, par exemple moins de 2 % à saturation dans l'eau pour les PA11 et PA12, les autres polyamides doivent avoir absorbé environ 1/3 de leur humidité à saturation pour pouvoir être utilisés sans risque de fragilité excessive.

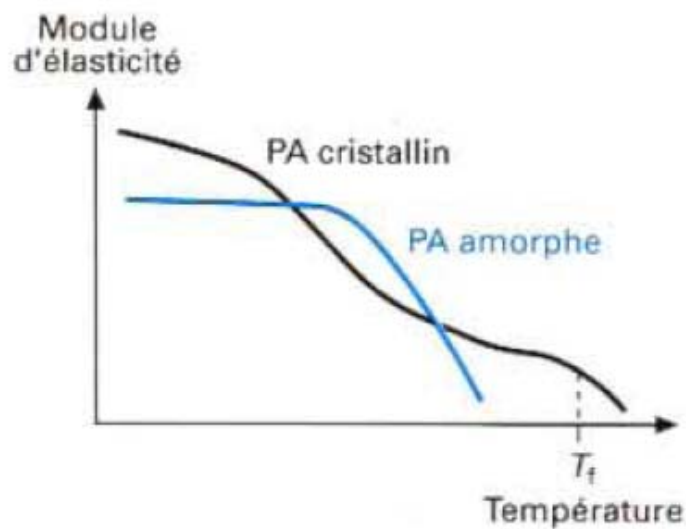
Les diagrammes contrainte-allongement en traction à 23°C du PA6-6 pour différents teneurs en humidité sont donnés sur la figure III-1.

- **Influence de la température:**

La figure 6 montre que les polyamides amorphes ne peuvent pas être utilisés en sollicitation dynamique dans le domaine des températures supérieures à leur température de

transition vitreuse (T_g): ils se trouvent alors dans un état caoutchoutique pour atteindre, au-delà, l'état liquide; aux températures inférieures à T_g , leur rigidité est élevée et les déformations sont fonction des efforts appliqués; aux environs de T_g , leur module d'élasticité décroît très rapidement pour tendre vers zéro pour les températures plus élevées.

Dans le cas des polyamides cristallins, au-delà de T_g , le module décroît plus lentement jusqu'à la température de fusion. En conséquence, le domaine d'utilisation en sollicitation dynamique des polyamides cristallins s'étend de leur température de transition vitreuse, au-dessous de laquelle certains PA cristallins deviennent fragiles, jusqu'à leur température de fusion.



La transition vitreuse correspond à l'inflexion de chaque courbe
 T_f température de fusion

Figure I-6 : Variation du module d'élasticité en fonction de la température

I-3-3 Propriétés chimiques:

- **Résistance aux produits chimiques**

Les PA ont une bonne résistance au contact d'un grand nombre de produits chimiques courants. Ainsi, par exemple:

➤ ils sont insensibles aux carburants (essences ordinaires et super, avec ou sans plomb, gazole), à la plupart des huiles de lubrification des graisses, des fluides hydrauliques et de transmission, des peintures, des laques, des produits cosmétiques ou alimentaires, aux aldéhydes, esters, cétones, éthers, ainsi qu'aux bases faibles et moyennement fortes;

➤ un certain gonflement peut se produire lorsqu'ils sont immergés dans les hydrocarbures aromatiques, dans les hydrocarbures fluorés et dans les alcools, bien qu'il ne se produise pas d'attaque chimique;

➤ ils résistent assez bien à l'eau bouillante désaérée ou chlorée, mais leur durée de vie est limitée en présence d'eau bouillante brassée fortement oxygénée et, dans ce cas, il est nécessaire d'utiliser des grades spécialement stabilisés (antioxydants).

En revanche, les polyamides se dissolvent dans les acides minéraux concentrés, les phénols et les solvants chlorés, notamment à chaud, qui sont donc utilisés pour mesurer leur viscosité en solution.

Résistance aux intempéries

Comme l'ensemble des matériaux organiques, les PA sont lentement dégradés sous l'action combinée du rayonnement ultraviolet, de la chaleur et de l'oxygène de l'air. L'incorporation d'additifs associant des antioxydants primaires et secondaires, des absorbeurs UV et des additifs de type AES et/ou encore des particules de noir de carbone à une teneur comprise entre 2 et 3% permet de garantir des durées de vie de plusieurs années d'exposition dans les conditions climatiques les plus difficiles.

I-3-4 Variation des propriétés mécaniques en fonction de la température

Les températures caractéristiques d'un seul et même matériau peuvent être classées de la façon suivante :

Température de transition vitreuse < Température de cristallisation < Température de fusion < Température de décomposition thermique

Dans les zones cristallines, les forces de cohésion physiques agissent de manière optimale entre les macromolécules et ne peuvent être détruites que par un apport d'énergie lorsque la température devient supérieure à la température de fusion. La cohésion des macromolécules désordonnées dans les zones amorphes est affaiblie à des températures nettement inférieures.

La température de transition vitreuse correspond à la température à laquelle la rigidité des matériaux polymères varie le plus (exception faite ici des phénomènes lors du passage à l'état fondu. Lorsque les zones amorphes se sont ramollies, le matériau se comporte de façon ductile. Les zones amorphes et semi- cristallines des thermoplastiques sont fragiles et rigides

au dessous de la température de transition vitreuse. Pour des raisons de stabilité dimensionnelle, les thermoplastiques amorphe ne peuvent être utilisés en construction qu'en de deçà de leur température de ramollissement. Les thermoplastiques semi – cristallins conservent leur cohésion à des températures plus élevées grâce à la phase cristalline. Ces matériaux sont ductiles et tenace à des températures supérieure à celles de la zone de ramollissement qui s'étend sur un domaine de température plus au moins large (environ 10°C). Un comportement semblable peut être observé pour les polymères) à réseau tridimensionnelle (matières thermodurcies) et en particulier, pour les élastomères à faible taux de réticulation. Les liaisons chimiques assurent la cohésion de tels matériaux; si les liaisons physiques sont affaiblies, ils deviennent moins fragiles.

Selon la température à laquelle il est soumis, un matériau polymères peut présenter des comportements mécaniques, c'est – à – dire des courbes contraintes – déformation, différents.

Ceci peut se produire pour les thermoplastiques semi – cristallins dans un domaine même relativement étroit de température, comme illustré sur la figure I-7. Tant que la température d'essai demeure inférieure à T_g (environ 70°C), les zones amorphes sont figées et on observe un seuil d'écoulement sur la courbe. Dans le cas contraire, le matériau s'allonge plus régulièrement, de façon ductile. Il existe donc une dépendance prononcée de toutes les grandeurs de résistance et des grandeurs dimensionnelles avec la température. Cette dépendance thermique rend difficile le calcul des propriétés caractéristiques des matériaux polymères, en particulier dans le cas d'une distribution non homogène de la température.

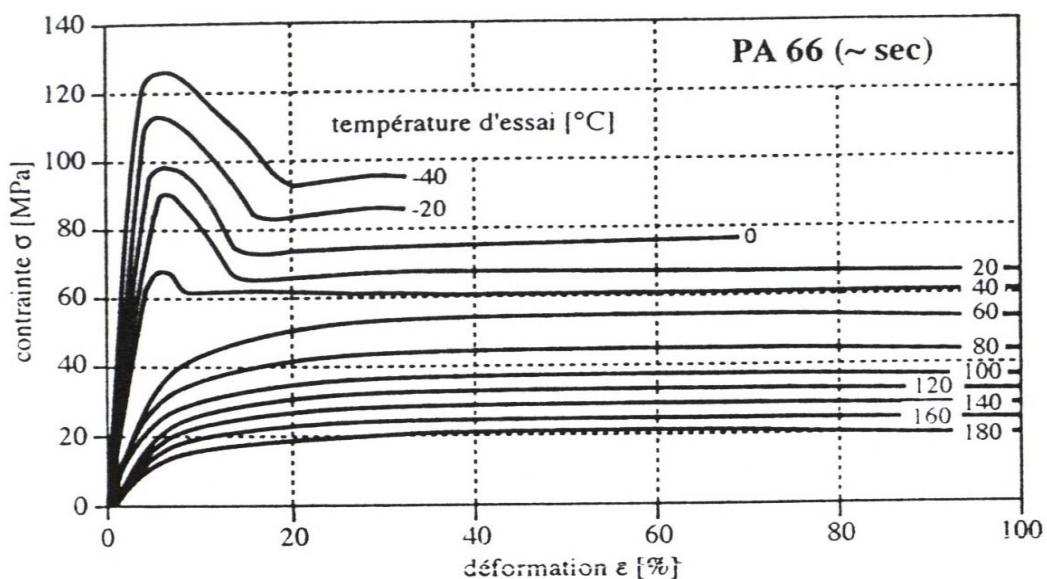


Figure I-7: Courbe contrainte déformation, issues d'essais de traction réalisés à différentes températures, pour un thermoplastique semi cristallin (PA 66 sec) Vitesse d'essai = 1 mm/min.

I-4. Nanocomposites à matrice polyamide 66

Très peu d'articles font référence à des nanocomposites à matrice polyamide 66 [8,9,10,11,12]. Pour les articles référencés, les conditions d'élaboration [8,12] des nanocomposites sont similaires :

- séchage préalable à 80 ou 120°C sous vide pendant 24 h,
- extrusion bi-vis des granulés de PA66 pour des températures de l'ordre de 280°C à des vitesses de 180 tours/min,
- ajout des charges au cours du malaxage,
- séchage à 80°C pendant 6 h,
- injection-moulage,
- séchage sous vide à 100°C,
- conservation sous azote sec dans un dessiccateur.

Ces conditions permettent de réduire les effets d'un taux d'humidité variable sur les propriétés structurales et mécaniques du PA66.

Le renforcement des propriétés des polymères par addition de charges dépend de nombreux facteurs : le facteur de forme, la dispersion des charges, la qualité des interactions entre les charges et la matrice...Les charges étudiées sont principalement des montmorillonites [8,11,12] et des billes de caoutchouc [9,10]. Elles peuvent être traitées [8,11] afin d'améliorer leur dispersion au sein de la matrice ou d'accroître les interactions entre la charge et la matrice (octadecylammonium et/ou acide aminoundécanoïque par exemple pour les montmorillonites).

L'ajout de charges peut modifier la structure du polyamide 66 en favorisant un polymorphisme qui n'est pas observé dans le PA66 pur [12] ou en induisant la cristallisation orientée des cristallites au voisinage de la surface de la charge [9]. Les lamelles cristallines (respectivement les plans de cisaillement facile qui contiennent les liaisons hydrogène) s'orientent alors perpendiculairement (respectivement parallèlement) à la surface. La vitesse de cristallisation augmente et la taille des cristallites diminue [12].

Ces modifications structurales se traduisent par un accroissement du module élastique en traction/flexion (de l'ordre de 25% [8,11]) et de la contrainte à la rupture en traction

[8,9,11,12] des matériaux considérés à condition que les charges soient dispersées de façon homogène dans la matrice. Une augmentation de la tenue au choc des composites entaillés [8,9] est obtenue en parallèle. Elle s'explique, dans le cas des charges argilaires [8], par une grande interaction entre les charges et la matrice (grâce au traitement de surface utilisé). L'observation des faciès de rupture des nanocomposites PA66/caoutchouc [9,10] montre la présence de cavitation et l'allongement plastique des ligaments matriciels autour des cavités créées, entraînant la fibrillation de la matrice. Ces mécanismes semblent responsables de l'amélioration de la tenue au choc.

I-5 Etude du renforcement des polymères par le carbonate de calcium

Le renforcement des polymères avec des particules de carbonate de calcium est fréquemment étudié dans la littérature [9-27]. Une des principales difficultés rencontrées pendant la mise en œuvre est l'obtention d'une dispersion homogène des particules au sein de la matrice : la formation d'agrégats pouvant jouer le rôle de défauts critiques est préjudiciable. Le meilleur moyen actuel de disperser de façon homogène les charges est d'utiliser un tensio actif qui joue aussi le rôle d'agent de couplage. La taille des particules utilisées comme renfort joue un rôle non négligeable, comme nous le verrons ultérieurement. L'influence du carbonate de calcium sur la cristallisation et les propriétés mécaniques sera également présentée.

I-5-1. Importance de l'agent de couplage

L'agent de couplage est un pont moléculaire à l'interface charge/matrice [13]. Les agents de couplage favorisent la dispersion des charges et sont susceptibles de modifier les interactions entre les charges et la matrice avec l'objectif d'améliorer les propriétés mécaniques des composites par rapport au matériau pur. L'efficacité du traitement de surface des charges dépend de la nature chimique des surfaces, de la méthode et des conditions de traitement et du taux de recouvrement de l'agent de couplage [14, 15, 16]. La littérature mentionne de nombreux agents de couplage possibles pour le carbonate de calcium. Ils peuvent être classés en deux catégories [14, 15, 16]:

- les agents de couplage réactifs : ils améliorent certaines propriétés mécaniques en créant des liaisons covalentes entre la matrice et les charges. Leur utilisation nécessite cependant l'existence de sites réactifs sur les deux surfaces en contact. Il s'agit des silanes [13,15,16], des titanates [17, 18, 19], de l'acide polyacrylique [14], des phosphates [20] (ces deux

derniers agents modifient la structure du composite en créant une peau à la surface de la charge),

- les agents de couplage non réactifs : les liaisons sont d'ordre secondaire. Ces traitements de surface facilitent la dispersion des charges en diminuant significativement les interactions entre charge et matrice, les propriétés mécaniques varient. L'exemple le plus fréquent est l'acide stéarique [21, 22, 23, 24, 25, 26, 27].

La concentration en agent de couplage, point clé de la mise en œuvre des composites, dépend de la nature de l'agent et des matériaux considérés. Elle varie entre 0.005 et 3 % en poids. L'insuffisance ou l'excès d'agent de couplage entraîne une détérioration des propriétés mécaniques des composites [14,17] en facilitant la formation d'agrégats.

Thio et co auteurs [16] montrent que pour le polypropylène, le module d'Young augmente en présence d'une adhésion charge/matrice forte alors que la résistance au choc diminue.

I-5-2 Taille des particules de renfort

La taille des particules de carbonate de calcium principalement étudiées est comprise entre 100 nm et quelques micromètres [14-19,23-25]. Cependant, ces dernières années, l'étude des nano particules de carbonate de calcium, de taille variant entre 20 et 50 nm s'intensifie [21-22, 28]. L'utilisation de ces nano charges est susceptible d'ouvrir de nouvelles perspectives en raison de l'augmentation de la surface interfaciale entre les charges et la matrice [19,21], d'une meilleure dispersion pour les particules non traitées de petite taille [19]. Après étude de l'influence de la taille de charges et de la largeur de sa distribution, Liu et co auteurs [18,29] soulignent la dépendance de la tenue au choc du composite avec ces paramètres.

I-5-3. Influence sur la microstructure du composite

L'addition de charges de carbonate de calcium traitées est susceptible de modifier la microstructure du polymère. Par exemple, dans le cas du polypropylène, différents auteurs [21,23] soulignent le rôle d'agent nucléant du carbonate de calcium traité avec de l'acide stéarique : ceci facilite la stabilité thermodynamique de la phase β [23] ou augmente le nombre de sphérolites en diminuant leur taille [21]. Un des traitements titanates testés fait décroître le taux de cristallinité du mélange polypropylène/polyéthylène à haute densité [19].

Enfin, au sein du polyamide 6 et du polyéthylène haute densité, la présence de CaCO_3 traité acide stéarique se traduit par une modification de la cristallisation du polymère : des couches orientées de cristallites apparaissent autour des particules de renfort [25, 30]. Cette modification de la cristallisation avait été observée pour du polyamide 66 renforcé avec des sphères de caoutchouc [9].

I-5-4. Amélioration des propriétés mécaniques du composite

De manière générale, un changement microstructural d'un matériau génère une modification de ses propriétés mécaniques. L'ajout de particules de carbonate de calcium, indépendamment de leur taille (à la condition toutefois d'une dispersion homogène au sein de la matrice [31]), a pour conséquence une augmentation significative du module élastique en traction et/ou en flexion, et ce, jusqu'à une fraction volumique limite de 25 % environ.

Les résultats trouvés dans la littérature sont contradictoires [16-30] en ce qui concerne la dépendance de la limite élastique, de l'allongement et de la contrainte à la rupture, de la résistance au choc et de la transition fragile/ductile avec la concentration des charges. L'évolution de ces propriétés est corrélée aux interactions charge/matrice [15,16], à l'agent de couplage [19], à la nature de la matrice [22] et à la distance de séparation interparticule (surface à surface) [18,20].

Les observations montrent que différents mécanismes de déformation peuvent intervenir lors de la sollicitation des échantillons :

- il apparaît de la cavitation à l'interface charge / matrice [21-22,24-27,30],
- les lamelles orientées autour de l'interface sont cisailées [21,30].

La réponse mécanique du composite va dépendre des mécanismes mis en jeu.

I-6 Elaboration et caractérisation structurale des composites

I-6-1. Mise en oeuvre des composites

Cette partie d'étude porte sur du polyamide 66 (PA66) fourni par Rhodia sous le nom de Technyl A216. Les charges étudiées sont des particules précipitées de carbonate de calcium (CaCO_3) de diamètre 50 nm environ et fabriquées par Solvay.

Le taux de charges varie entre 3 et 20 %. A des fins comparatives, le PA66 pur est également étudié.

Afin de mettre en évidence l'influence de l'adhésion interfaciale, divers traitements de surface, pour un taux de 3% en masse de particules, sont effectués sur les charges de CaCO₃ :

- l'acide stéarique (AST) comme agent de couplage non réactif,
- un agent acide aminé à chaîne aliphatique courte (AA6) et longue (AA10) comme agent supposé réactif.

Des charges non traitées sont également étudiées.

Enfin, des charges traitées AST mais avec un taux de 1% en masse (RPS1C) permettent d'étudier l'influence de la concentration en agent de couplage.

La préparation des échantillons se fait en deux étapes : les diverses charges traitées ou non sont dispersées au sein du polymère. Les granulés résultants sont ensuite injectés-moulés à l'Ecole des Mines d'Alès à 280°C. Le tableau I-1 présente les caractéristiques de tous les échantillons ainsi que leur dénomination.

En raison de la forte influence de l'humidité sur les propriétés mécaniques du polyamide [3-7], l'environnement doit être strictement contrôlé lors des caractérisations mécaniques. Par conséquent, les échantillons sont systématiquement conservés secs dans un dessiccateur juste après moulage.

Echantillon	%masse de CaCO ₃	Traitement	Description du traitement
PA66	0	non	
PA66-AST3	3	oui	3%masse acide stéarique AST
PA66-AST5	5	"	"
PA66-AST10	10	"	"
PA66-AST20	20	"	"
PA66-AA6-5	5	"	3%masse acide aminé AA6
PA66-AA6-10	10	"	"
PA66-AA6-20	20	"	"
PA66-AA10-5	5	"	3%masse acide aminé AA10
PA66-AA10-20	20	"	"
RPS1C-5	5	"	1%masse acide stéarique AST

Tableau I-1 : Caractéristiques des échantillons élaborés.

Chapitre II
Etude du polypropylène
Etude bibliographique

Chapitre II

Etude du polypropylène

Etude bibliographique

II-1 Polypropylènes

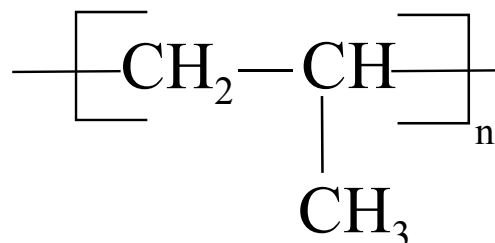


Figure II-1: Formule chimique du polypropylène

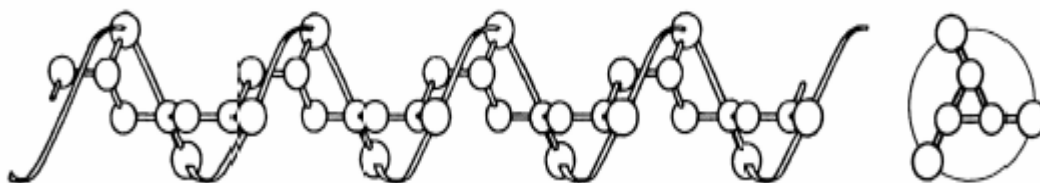


Figure II-2: Conformation hélicoïdale de la chaîne isotactique.

II-1-1 Définition

Les polypropylènes (PP) sont des matériaux thermoplastiques semi-cristallins obtenus par la polymérisation du propylène. Ils existent sous trois formes, suivantes, qui dépendent du mode d'organisation des groupes méthyle par rapport au plan de la chaîne [32] :

- **Polypropylène isotactique** : les groupes méthyles sont répartis du même côté de la chaîne macromoléculaire ;
- **Polypropylène syndiotactique** : les groupes méthyles sont disposés alternativement de par et d'autre de la chaîne macromoléculaire ;
- **Polypropylène atactique** : dans ce cas, la répartition des groupes méthyles est aléatoire.

Le polypropylène n'est intéressant industriellement que sous sa forme isotactique dont le taux d'isotacticité se situe entre 90 et 98 %. Le polypropylène atactique a quelques applications industrielles limitées.

L'isotacticité est obtenue par l'emploi de catalyseurs ioniques de Ziegler (chlorure de titane/dérivé de chlorures d'aluminium) **dits stéréospécifiques**. Les polypropylènes isotactiques se répartissent en trois familles, qui sont les suivantes :

- **Les homopolymères** : ils sont obtenus par polymérisation d'un seul monomère, le propylène. On recherche l'isotacticité maximale, les homopolymères ont une grande rigidité et une faible tenue au choc à froid.
- **Les copolymères** : ils sont obtenus par copolymérisation du propylène et de l'éthylène. L'ordre de succession des unités monomères dans la chaîne obéit aux lois du hasard. Ces copolymères, plus souples, sont caractérisés par de bonnes propriétés optiques en film et une tenue au choc moyenne sous forme de pièces injectées.
- **Les copolymères séquencés (à blocs)** : ils sont obtenus par la polymérisation successive du propylène puis de l'éthylène. Le matériau obtenu est un alliage réalisé *in situ* matrice polypropylène / nodules de polyéthylène. Ces matériaux sont caractérisés par une excellente tenue au choc à froid, au détriment de la rigidité.

II-1-2 Propriétés d'usage des polypropylènes

Les propriétés des polypropylènes sont étroitement liées à leur structure. Les paramètres caractéristiques sont le degré de cristallinité ou l'indice d'isotacticité et leur composition chimique : homopolymère, copolymère statistique ou séquencé, leur masse moléculaire et leur distribution en masse moléculaire.

II-1-2-1. Propriétés physiques

Le polypropylène est le plus léger des thermoplastiques usuels :

- Température de fusion : 145 ~ 170°C
 - Température de transition vitreuse T_g : -10 ~ 0°C (le cas de notre polymère)
 - Densité : ~ 0,9
 - Module de Young : ~ 1,5 GPa.
- Le polypropylène, abrégé PP, avec un grade d'injection, est très facilement recyclable, alors que le PP « film » est au contraire beaucoup plus délicat à recycler surtout s'il est imprimé. Le PP film imprimé est sûrement l'un des plastiques usuels les plus difficiles à recycler.

Le polypropylène est dur, rigide et résistant à l'abrasion. Pour augmenter ses propriétés physiques, il est courant qu'il soit chargé en fibre de verre, à hauteur de 10 à 30% en général.

Le polypropylène expansé, abrégé EPP (sigle anglais), est une mousse blanche ressemblant au polystyrène expansé, mais avec une mémoire de forme lui permettant de se déformer sans casser et de conserver sa structure.

II-1-2-2. Propriétés mécaniques

Propriétés	Unités	PP homopolymère	PP copolymère séquencé	PP copolymère statistique
Masse volumique	g/cm ³	0.905 - 0.900	0.900 - 0.900	0.900
Indice de fluidité - 230°C 2.16kg	g/10min	2.5 - 20	3 - 40	5
Contrainte à la traction au seuil d'écoulement	MPa	32	24	24
Allongement à la rupture	%	8005 - 1000	8005 - 1000	
Module d'élasticité en traction	MPa	1200 - 1000	1000	
Rigidité en torsion à 100°C	MPa	80	48 - 70	29

Tableau II-1 : Propriétés mécaniques des polypropylènes [32]

1- Elasticité

Le polypropylène (PP) est un matériau complexe de part sa nature semi-cristalline. Comme tous système polyphasé, son comportement mécanique dépend d'une part du comportement de chacune des phases et d'autre part de leur arrangement de leur couplage.

Mais le comportement mécanique des semi-cristallins ne résulte pas seulement de leur aspect composite (souvent traité comme une matrice amorphe renforcée par des cristallites de module élevé) mais aussi de la modification de la phase amorphe qui apparaît plus ou moins réticulée par les lamelles cristallines [33].

Il est admis que le diamètre sphérolitique influe peut sur le module d'élasticité, sauf dans le cas de très gros sphérolites : des chaînes défectueuses se ségrègent aux frontières intersphérolitiques, ce qui a pour effet d'abaisser le module.

2- Rigidité

Les polypropylènes homopolymères présentent une rigidité élevée à la température ambiante.

La rigidité du polypropylène homopolymère à 100 °C est comparable à celle d'un polyéthylène basse densité à température ambiante. Par conséquent, les objets en polypropylène peuvent être stérilisés à la vapeur de manière répétée.

3- Résistance au choc

Le comportement au choc du polypropylène dépend de sa composition, de sa masse moléculaire, de l'orientation moléculaire et du degré de cristallinité. La résistance au choc d'un polypropylène augmente avec sa masse moléculaire et varie dans le même sens que la température. La tendance à la fragilité apparaît d'autant plus vite que la masse moléculaire est faible. Dans le cas d'application à basse température, il y a lieu d'utiliser des copolymères séquencés qui conservent de bonnes propriétés à des températures inférieures à 0 °C.

4- Caractéristiques en traction et en flexion répétées

La cristallinité élevée du polypropylène lui confère de bonnes propriétés en traction. Le comportement du polypropylène est fortement influencé par la vitesse d'étirage, de la façon suivante :

- Si elle est faible, après la déformation élastique, l'étirement a lieu jusqu'à la rupture après un allongement de 800 à 1200 %. Pendant cette deuxième étape, la résistance augmente du fait de l'orientation parallèle des chaînes.
- Si elle est élevée ou moyennement élevée, la rupture a lieu dans la zone de déformation élastique ou après la déformation élastique dans une zone de striction. Le polypropylène a d'excellentes propriétés en flexion répétée, d'où son utilisation pour la réalisation de charnières intégrées à la pièce injectée.

5- Dureté- abrasion

La dureté du polypropylène homopolymère est supérieure à celle du polyéthylène haute densité. La résistance à l'abrasion est bonne, voisine de celle des polyamides. Les articles ont une surface brillante et une résistance à la rayure excellente.

II-1-2-3 Propriétés chimiques- corrosion

— Les polypropylènes possèdent une très grande stabilité chimique ; à des températures inférieures à 60 °C, ils sont pratiquement insolubles. Ils ne sont attaqués ni par les acides, ni par les bases, ni par les solutions de sels. Ils sont insolubles dans l'eau et sont reconnus utilisables pour des applications alimentaires.

— Les polypropylènes présentent une excellente résistance à la fissuration sous contrainte en présence des savons, détergents et alcools.

— La bonne résistance à l'état naturel est réduite au contact du cuivre et de ses alliages.

— Les polypropylènes à l'état naturel sont sensibles à la dégradation par les rayons ultraviolets.

II-1-2-4. Propriétés électriques

Les polypropylènes sont d'excellents isolants électriques pour des conditions variées d'ambiance.

Propriétés	Unités	Polypropylène homo et copolymère
Permiabilité relative à 10 ⁶ Hz	-	2,2 - 2,3
Facteur de pertes diélectriques à 10 ⁶ Hz	-	3,10 ⁻⁴
Rigidité diélectrique	KV/mm	40
Résistivité transversale	Ω.cm	> 10 ¹⁶

Tableau II-2 : Propriétés électriques du polypropylène

II-1-2-5. Propriétés thermiques

La température de fusion d'un polypropylène homopolymère 100 % isotactique est de 176 °C. En pratique, les fractions inévitables de polypropylène atactique ramènent cette température à 165-170 °C et sa température de transition vitreuse de la phase amorphe est proche de 0°C [34] pour les polypropylènes homopolymères et copolymères séquencés commerciaux. Dans le cas du comonomère se traduit par une température de fusion encore plus faible, de l'ordre de 140 °C.

En l'absence de contrainte, le polypropylène homopolymère peut supporter une température de 140 °C (stérilisation répétée). Cette température décroît sous charge.

II-1-2-6. Stabilité dimensionnelle

La stabilité dimensionnelle est indépendante de la reprise d'humidité très faible, 0,03 % en 24 h à 23 °C. Ces polymères cristallins présentent un retrait important dont il faut tenir compte au moulage.

II-2 Microstructure du polypropylène

La compréhension des divers mécanismes gouvernant la cristallisation du polypropylène (PP) apparaît déterminante car la maîtrise de la cristallinité est primordiale étant donné son influence sur les propriétés d'usage. De ce point de vue, une vaste revue des connaissances actuelles concernant le PP a été entreprise récemment et nous aura servi de référence [35].

Synthétisé pour la première fois par Ziegler et Natta (1954), le PP est un thermoplastique semi-cristallin formé de chaînes linéaires constituées de motifs propylène. Dans toute la suite nous ne considérerons que le cas d'un polypropylène isotactique. Cette isotacticité conduit à des taux de cristallinité élevés, supérieure à 50%.

Par ailleurs, la phase amorphe du PP possède une température de transition vitreuse voisine de 0°C. Ainsi à la température ambiante, la phase amorphe est à l'état caoutchoutique.

II-2-1. Les phases cristallines

La forme de plus faible énergie d'une chaîne de PP isotactique est celle d'une hélice régulière enroulée à droite ou à gauche, comportant trois monomères par tour d'hélice [Natta 1960]. Le polypropylène possède trois formes cristallines : la phase α de structure monoclinique, la phase β de structure pseudo-hexagonale, la phase γ de structure triclinique.

La phase α de structure monoclinique, est la forme la plus stable et la plus compacte densité : 0,936 g/cm³ à 23°C, donc prédominante dans le PP cristallisé à partir de l'état fondu [36]. La compacité élevée de la phase α provient de l'arrangement de ses chaînes

Les deux autres phases (β et γ) sont dites métastables: elles sont susceptibles de se transformer, spontanée et irréversible, en la structure la plus stable (la phase α).

La phase β , de structure hexagonale, possède une densité de 0,92 g/cm³ à 23°C, sa maille s'organise par groupes de trois chaînes isomorphes, appelés triplets [37].

La forme β se forme de l'état fondu entre 110°C et 130 °C, à des teneurs finales ne dépassant généralement pas quelques pourcents [38]. Des teneurs plus élevées peuvent être obtenues sous certaines conditions :

- Par addition d'agents de nucléation : wollastonite [39], quinacridone γ [40], carbonate de calcium traité en surface,
- Par cisaillement en cours de solidification

La phase γ possède une structure triclinique relativement proche de la phase β et ne peut être obtenue que sous certaines conditions [36]:

- Faible poids moléculaire du PP,
- Cristallisation sous très fortes pressions ($p > 1000$ bars).

Les plans cristallographiques associés aux phases cristallines peuvent être indexés sur un diffractogramme de rayon X (figure II-3).

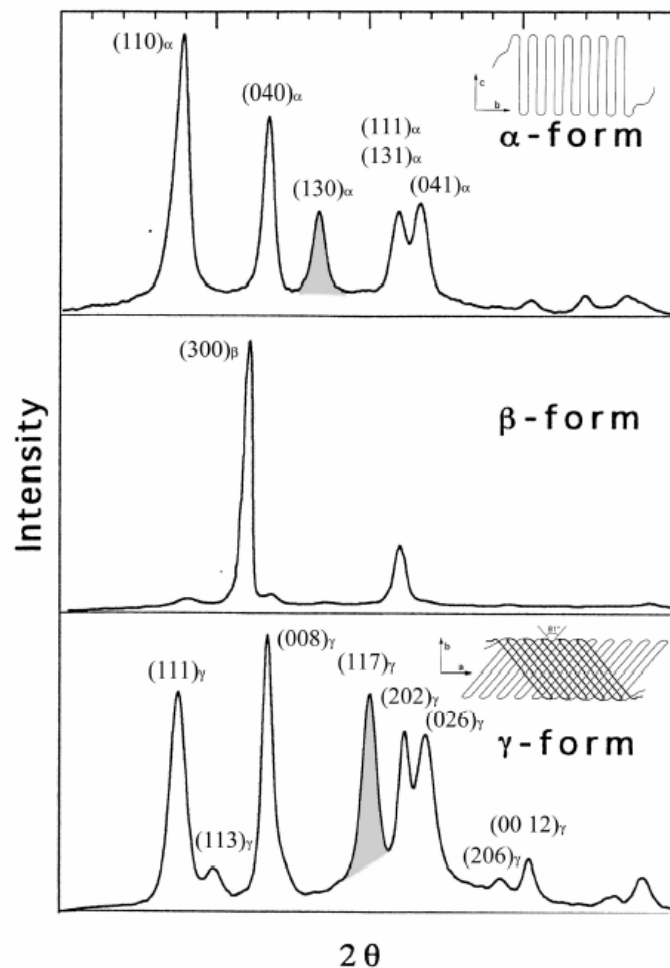


Figure II-3 : Diffractogrammes et schémas des différentes phases cristallines du PP isotactique [41]

II-2-2 Morphologies cristallines de α et β

Au cours de la cristallisation du PP, il se forme une superstructure sphérolitique à symétrie sphérique (de diamètre 1 à 120 μm): les lamelles cristallines se développent à partir d'un centre de nucléation, en rayonnant sous forme de fibrilles dans toutes les directions.

Les lamelles (épaisseur caractéristique : 5 à 30 nm dans le PP) sont constituées de plusieurs régions de structure très différentes (Figure II-4).

Les zones cristallines (ou cristallites) du PP sont obtenues au cours du refroidissement par repliement multiple d'une même chaîne macromoléculaire en segments parallèles de longueurs voisines [42]. L'arrangement sous forme de chaînes repliées résulte d'un compromis thermodynamique : l'augmentation de l'énergie libre due aux oscillations longitudinales et torsionnelles tend à être compensée par la propension du cristal à présenter une énergie libre de surface minimale.

Les zones interlamellaires ont une structure amorphe à laquelle participent : les extrémités de chaînes émergeant de la cristallite, les boucles formées par les chaînes appartenant en partie à une même cristallite, les chaînes reliant deux cristallites différentes .

Les zones interfaciales, situées entre la cristallite et la zone amorphe, leur structure dépend de la régularité de repliement des chaînes de la cristallite et de la longueur des boucles qui en émergent. Les lamelles ne sont pas nécessairement planes, mais peuvent avoir une topologie complexe : leur section (normale au rayon) peut décrire une hélice dont l'axe est ce rayon, donnant lieu à une forme vrillée de lamelle.

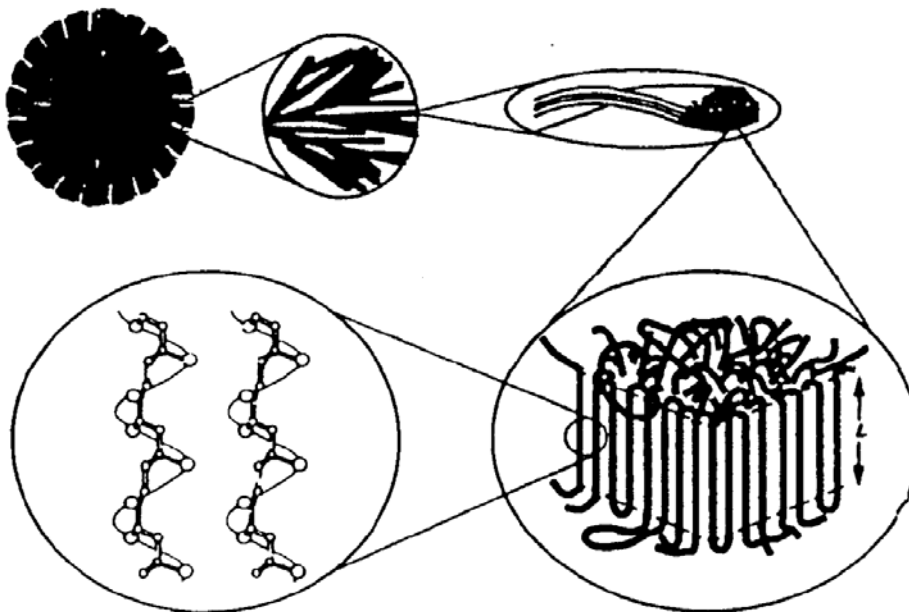
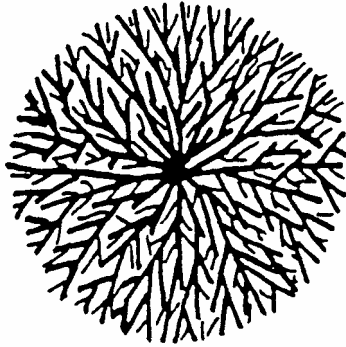


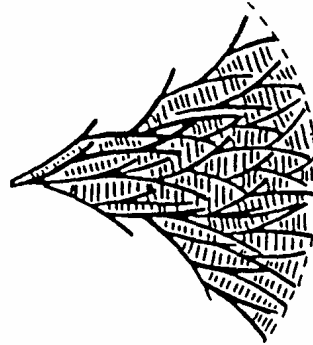
Figure II-4: Schéma de la morphologie cristalline du PP à différentes échelles macromolécule (1 Å)- cristallite (100 Å) – lamelle (500 Å)- fibrille (1 μm)- sphérolite (1mm)

Les sphérolites de α et β possèdent des arrangement lamellaires nettement distincts.

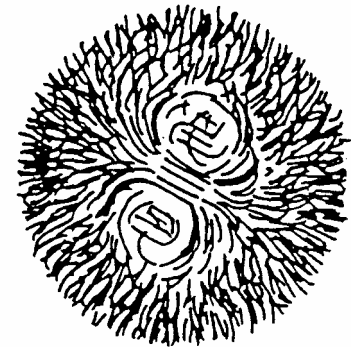
Dans les sphérolites de phase α , le centre de nucléation est ponctuel, les lamelles s'organisent d'abord selon une structure quadritique puis croissent radialement dans toutes les directions (figure II-5a).



(a) Schéma d'un sphérolite α



(b) Schéma du « cross-hatching »



(c) Schéma d'un sphérolite β

Figure II-5: Croissance des sphérolites

Cependant, lorsque α cristallise à basse température, les lamelles qui croissent radialement à partir du germe de nucléation (lamelle radiale) sont complétés par des lamelles secondaires qui croisent tangentiellement entre lamelles primaires jusqu'à les relier entre elles (lamelles tangentes). Ce phénomène appelé « *cross-hatching* » à pu être expliqué en invoquant, soit la croissance par épitaxie des lamelles tangentes faisant un angle d'environ $80^{\circ}40'$ avec les lamelles radiales [43], soit par la formation d'une très petite quantité de phase γ permettant d'accommoder les axes cristallographiques des deux cristallites [44] (figure II-5b).

Dans les sphérolites de phase β , le centre de nucléation est un agrégat unidirectionnel de cristaux, sur lequel viennent se greffer d'autres lamelles. La superstructure se développe ensuite sous forme d'un germe divergent par branchement lamellaire à environ 20° , assuré par une forte densité de dislocations vis qui n'est pas observée dans le cas de sphérolites α [45] (figure II-5c).

Ainsi, aux températures où se forme la phase β se forme habituellement (à forte surfusion) la phase α possède des lamelles tangentes qui rendent la superstructure plus rigide par rapport à β . Ceci aura un effet déterminant sur les propriétés mécaniques, aussi bien sur l'élasticité que sur la plasticité, et donc la ténacité.

II-3 : Mobilité moléculaire dans les cristallites

La spectrométrie mécanique permet d'étudier les propriétés mécaniques dynamiques des matériaux. Ainsi la détermination du module dynamique (G') et du coefficient d'amortissement ($\tan\phi$), en particulier en fonction de la température à une fréquence donnée (mesure isochrone), permet d'accéder à une caractérisation de la mobilité moléculaire au sein de la phase amorphe et de la phase cristalline.

II-3-1 Identification des phénomènes de relaxation

Trois types de relaxation ont été identifiés dans les spectres de l'amortissement $\tan\phi$ en fonction de la température à une fréquence de 1 Hz (Figure II-6).

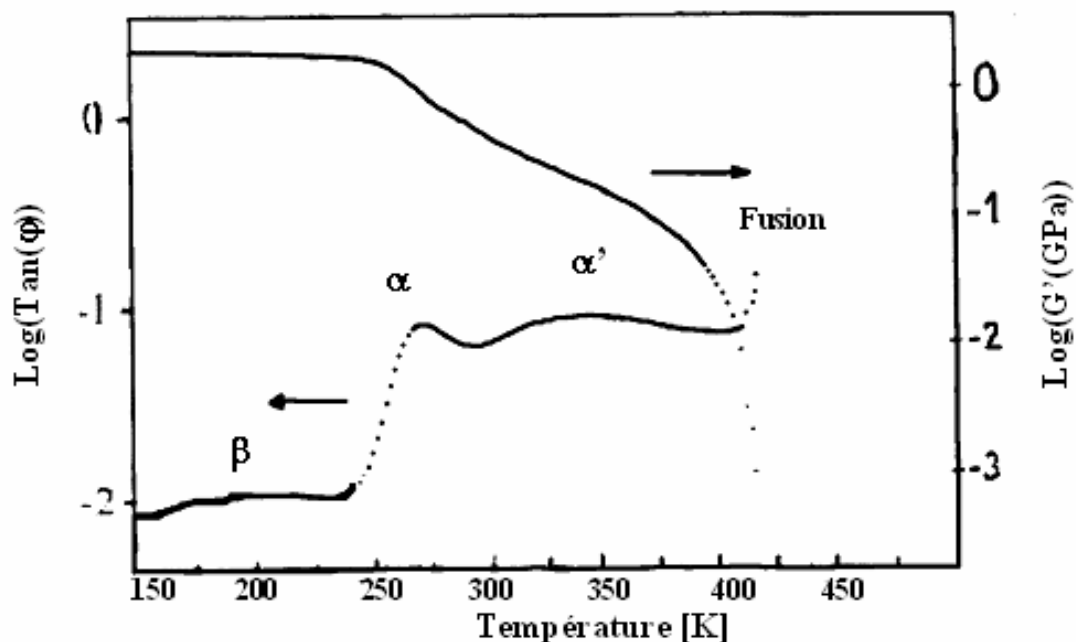


Figure II-6: Spectre de l'amortissement Tangente (ϕ) et du module conservatif G' du PP [46]

-la relaxation β ($T \approx 220$ K) est une relaxation secondaire se produisant à l'intérieur de la phase amorphe, liée à des mouvements localisés de taille réduite et à courte distance d'atomes ou de groupes d'atomes,

- la relaxation α ($T = 275$ K), liée à la transition vitreuse, fait intervenir des mouvements coopératifs dans la phase amorphe,

- la relaxation α' ($T = 350$ K) fait intervenir la diffusion de défauts cristallographiques dans la phase cristalline, plus précisément dans l'épaisseur des cristallites [47]. L'énergie d'activation, dépendant du traitement thermique, varie de 170 kJ/mol, et les entropies d'activation résultantes valent respectivement $270 \text{ J.mol}^{-1}.\text{k}^{-1}$ et $40 \text{ J.mol}^{-1}.\text{k}^{-1}$. Ces valeurs montrent que la relaxation α' peut être coopérative, mais dans une moindre mesure que la relaxation α associée à la transition vitreuse (énergie d'activation de l'ordre de 400 kJ/mol et entropie d'activation supérieure à $1 \text{ KJ. mol}^{-1}.\text{k}^{-1}$).

II-3-2 Paramètres influençant la température et l'intensité de α' en $\tan\phi$

Une augmentation de l'épaisseur ainsi que du taux de cristallinité conduit à un déplacement du pic α' vers les hautes températures. Ainsi il a été avancé que la température de relaxation α' est directement reliée à l'épaisseur des lamelles cristallines [48].

Du fait de l'augmentation de cristallinité, la quantité de matière concernée par la relaxation α' devient plus grande et l'intensité de cette dernière augmente alors légèrement. Toutefois, une augmentation de la cristallinité accroît le niveau de module conservatif G' au-dessus de la transition vitreuse, qui va dans le sens d'une réduction de l'amortissement $\tan\phi = G''/G'$.

II-4 : Cristallisation du PP non chargé

La cristallisation d'un polymère au refroidissement depuis l'état fondu se produit en deux étapes : la germination et la croissance.

La germination dans le PP pur est considérée comme homogène. En réalité, des corps étrangers sont toujours présents dans le PP lors de sa mise en œuvre, ils ont pour effet de modifier considérablement les conditions de cristallisation.

- II-4-1. Germination homogène des phases α et β

La théorie de la nucléation dans un semi-cristallin a fait l'objet de nombreuses publications depuis plusieurs décennies [37,49].

L'ensemble des données bibliographiques concernant la formation des deux phases du PP semble pouvoir se résumer par le diagramme schématique Température-Temps-cristallisation (figure II-7).

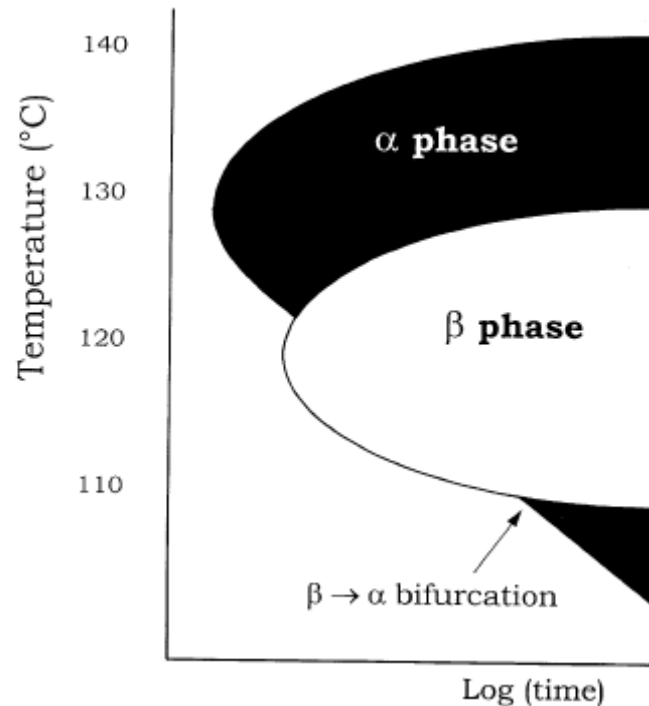


Figure II-7 Diagramme Température–temps-cristallisation du PP non chargé [50]

La forme α a été étudié par NATTA et COLL qui ont déterminé la structure ; ses paramètres de maille sont les suivants :

$$a = 6,65 \text{ \AA}$$

$$b = 20,96 \text{ \AA}$$

$$c = 6,50 \text{ \AA}$$

$$\beta = (a, c) = 99^\circ$$

La nucléation de la phase α peut se produire à plus haute température que celle de la phase β . Si l'on pratique des cristallisations à températures décroissantes, la phase α est généralement formée en dessous de 140°C. En revanche, la formation de phase β ne sera observée qu'en dessous d'une température critique voisine de 130°C.

Par conséquent, si l'on refroidit le PP depuis l'état fondu, la phase α est d'abord nucléée et le refroidissement est suffisamment lent il se peut que l'échantillon cristallise entièrement en α avant même que soit atteint le domaine de température où la phase β peut être nucléée. Donc la formation de la phase β nécessite de traverser le nez de cristallisation de α , ce qui implique de refroidir le plus rapidement possible depuis l'état fondu jusqu'aux températures de nucléation de β : entre 105 et 130°C [36].

En dessous d'une température critique, il se produit une *bifurcation de croissance*. Lors du refroidissement depuis l'état fondu, lorsque la température de l'échantillon passe en dessous de 105°C, des germes de phase α sont formés à la surface des sphérolites β d'un échantillon partiellement cristallisé ; ces germes croissent alors sous forme de segments de sphérolites α et empêchent donc la formation de phase β [51].

II-4-2 Croissance des phases α et β

Les germes sont activés à une fréquence qui ne dépend que de la température. Une fois les germes activés, le cristal croît : la vitesse de croissance des sphérolites est alors constante à surfusion donnée. Ainsi, il a été observé que les sphérolites β possèdent une vitesse de croissance supérieure de 20% à 70% à celle des sphérolites α , ce qui s'explique par la plus faible énergie libre de surface latérale de β [38].

Il a été suggéré que, dans le cas de la phase β , l'addition de segments de chaînes à la cristallite déjà existante se produit par accrochage de triples préformés, d'où une vitesse de croissance plus élevée [36]. Ainsi à faible surfusion (au dessus de 140°C), α possède une vitesse de croissance supérieure à β ; mais cette tendance s'inverse à plus basse température, en effet la vitesse de croissance de β augmente plus avec la surfusion que celle de α (figure II-8).

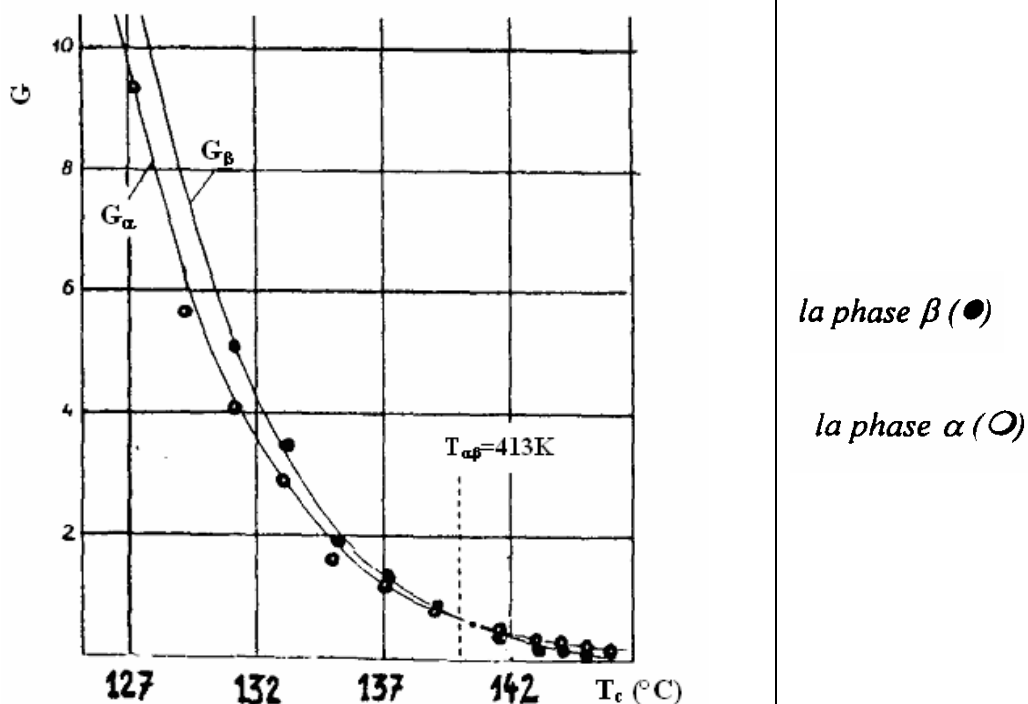


Figure II-7: Vitesse de croissance cristalline

II-5 : Cristallisation du PP en présence des charges minérales

La cristallisation d'un polymère depuis l'état fondu se produit en deux étapes : la germination et la croissance. Dans un PP pur, la germination homogène est sensée se produire. En réalité, en particulier dans la pratique de l'élaboration industrielle, des corps étrangers (acrylobutadiène styrène (ABS) éthylène propylène diène (EPDM), huiles, poussières charges minérales,...) sont toujours présents dans le PP lors de sa mise en œuvre, ils ont pour effet de modifier considérablement les conditions de cristallisation.

II-5-1 Influence des charges minérales sur la nucléation hétérogène

1- Energie d'interface

L'incorporation de charges minérales permet à la nucléation dite hétérogène de se produire toujours pour des surfusions plus faibles (donc, à des températures de cristallisation plus élevées) que la nucléation homogène.

Ces charges réduisent l'énergie d'interface et permettent d'adsorber le polymère à leur surface : l'énergie libre s'opposant à la formation d'un germe critique est ainsi abaissée.

L'effet de la nucléation hétérogène est d'autant plus notable que la cristallisation est pratiquée à faible surfusion : aux plus basses températures la nucléation homogène redevient en effet prépondérante.

Toutefois, dans le cas par exemple du carbonate de calcium (CaCO_3), ce dernier apparaît comme un nucléant faible : seul un faible pourcentage des particules introduites sont effectivement à l'origine d'un germe se développant en une structure sphérolitique : de l'ordre du pourcent [52].

De plus, la nucléation hétérogène assurée par des charges dépendra de l'interface totale qu'elle développe avec la matrice [53].

2- Modification des cinétiques de cristallisation

A une température de cristallisation isotherme donnée, l'introduction de charges permet d'augmenter la vitesse de nucléation, tout en conservant quasiment inchangée la vitesse de croissance sphérolitique. En d'autres termes, la courbe de la cinétique de nucléation est déplacée vers les plus hautes températures.

3- Mécanisme

Plusieurs mécanismes ont été proposés pour décrire la nucléation hétérogène du PP : l'épitaixie [54], l'immobilisation de segments de chaînes sur des irrégularités présentes à la surface de la charge (marches, entaille, dislocations, arêtes et coins) [55]. Ces mécanismes font intervenir la structure cristalline des charges, leur topologie de surface ainsi que leur dispersion.

II-5-2 Influence des charges minérales sur la cristallinité

De très faibles teneurs en agent nucléant fort entraîneront une chute du diamètre sphérolitique, accompagnée d'une nette augmentation du taux de cristallinité [56]. En revanche, dans le cas d'un nucléant faible (pare exemple, le CaCO_3), cette diminution de la taille de sphérolites sera faible et ne s'accompagnera que d'une très faible augmentation du niveau de cristallinité [57].

Cette augmentation du taux de cristallinité est d'autant plus forte que la nucléation hétérogène est prépondérante par rapport à la nucléation homogène, donc dans le cas du PP lorsque la cristallisation a eu lieu à faible surfusion [58].

II-6 : Comportement mécanique du PP en présence de charges minérales

Le premier effet des charges minérales est d'agir comme toute inclusion dure introduite dans une matrice souple : accroître la rigidité du matériau composite et créer des concentrations de contraintes dans le PP situées à leur périphérie. Mais le principal facteur de la plasticité semble être le phénomène de décohésion à l'interface matrice / renfort.

II-6-1 Elasticité

1- Module des constituants

A température ambiante, le talc comme les fibres de verre ($E_{\text{long}}(\text{verre}) = 73 \text{ GPa}$) possède un module élastique très supérieur à celui de la matrice de PP ($E \sim 0,65 \text{ GPa}$) pour $X_c = 65\%$). L'application d'une simple loi des mélanges montre qu'une augmentation du taux de charges dans le PP entraîne nécessairement une augmentation du module d'élasticité, quelle que soit la taille des charges [59]. Le module varie quasi-linéairement avec la fraction de charges.

Cependant, l'augmentation de module due aux charges est plus forte au-dessus de la transition vitreuse, qu'en dessous, car le rapport des modules $E(\text{cristal}) / E(\text{amorphe})$ est beaucoup plus élevé quand la phase amorphe est à l'état caoutchoutique.

Pour des systèmes simples, le module élastique peut être prédit à partir du module et de la fraction volumique de chaque constituant en supposant parfait le contact entre eux et en appliquant la continuité des propriétés mécaniques [60].

2 Adhésion entre matrice et renfort (interface)

* *Elasticité en dynamique*

Au –dessus de la relaxation associée à la transition vitreuse, l'introduction de charges rigides, à amortissement quasiment nul, tend à diminuer le niveau de $\tan\phi$ du composite. Par ailleurs, la présence de charges augmente le module conservatif G' apparaissant au dénominateur de l'amortissement $\tan\phi$ qui est donc abaissé, ce qui est d'autant plus net dans le domaine caoutchoutique.

Toutefois, pour un faible niveau d'adhésion polymère-renfort, un mécanisme amortissant qui tend au contraire à accroître le niveau de $\tan\phi$ est constitué par la friction se développant à l'interface : le frottement est occasionné, lors du refroidissement final à l'élaboration, par les coefficients de dilatation distincts des deux constituants [61].

* *Elasticité en statique*

Le premier effet d'une forte énergie de surface des charges est de favoriser l'agrégation des particules. L'agrégation diminue la fraction maximale d'empilement des charges, ce qui entraîne une augmentation du module élastique [62].

L'agrégation sera notamment favorisée non seulement par l'absence d'un traitement diminuant l'énergie de surface, mais également par une faible taille de charges [63].

3- Couches superficielles (interphase)

L'augmentation du module du composite avec la surface spécifique des charges est généralement expliquée par la formation d'une couche interfaciale de polymère (interphase) au refroidissement depuis l'état fondu, se forme, à l'interface avec la particule, une couche dont les propriétés diffèrent de celles de la matrice loin des charges, du fait de l'adsorption de chaînes sur la surface du substrat. Les propriétés de cette interphase sont toutefois controversées.

Certains auteurs, notamment sur la foi d'observations microstructurales, plaident pour la formation d'une interphase souple. L'adsorption des chaînes et la réduction de leur mobilité qui en découle modifient la cinétique de cristallisation et entraînent le développement de fines cristallites imparfaites : l'interphase serait alors moins rigide que la matrice pure [64]. En revanche, nombreux sont les auteurs attestant la formation d'une interphase rigide. L'adsorption des chaînes à la surface d'une charge entraînerait leur orientation parallèlement les unes aux autres, créant une zone de densité élevée, donc de module élevé [65]. La modélisation a tenté de rendre compte de cette interphase en évaluant son épaisseur et sa dépendance vis-à-vis de l'adhésion [66].

II-6-2 Plasticité

Les propriétés mécaniques d'un polymère semi-cristallin sont couramment déterminées par un essai uniaxial, dont la courbe schématique est représentée ci-dessous. Ce type de comportement ne peut être décrit par la viscoélasticité linéaire, car les déformations peuvent être très importantes et inhomogènes. Cette courbe comporte 4 zones (Figure II-9) :

Zone I : déformation viscoélastique homogène

Cette déformation ne dépasse pas quelques pourcents et est réversible dans un temps court à la température d'essai.

Zone II : seuil de plasticité

Le passage par un maximum sur la courbe s'accompagne d'une déformation plastique qui n'est pas réversible à la température d'essai et se manifeste par l'apparition d'une striction.

Zone III : adoucissement

La zone strictionnée cesse de diminuer de section, mais s'étend longitudinalement.

Zone IV : consolidation

La force augmente en fonction de l'allongement jusqu'à rupture de l'éprouvette.

Les mécanismes élémentaires de la déformation du polymère pur sont le cisaillement et le craquelage. Ces mécanismes sont compétitifs, le processus dominant dépend des propriétés du polymère et des conditions de chargement [67].

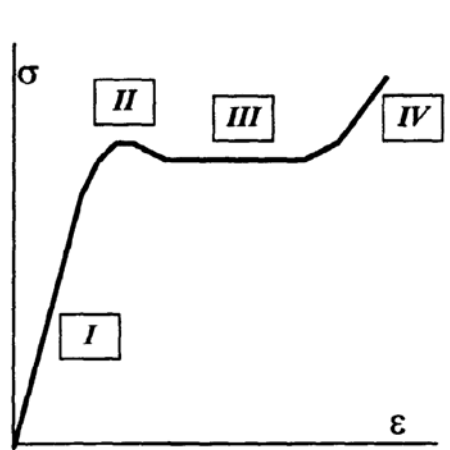


Figure II-9: Courbe $\sigma_{vraie} - \varepsilon_{vraie}$ d'un semi-cristallin

II-6-2-1 Compétition cisaillement / craquelage.

La contrainte de traction peut être vue comme la superposition de deux composantes : une contrainte déviatrice du tenseur σ_d (tendant à changer la forme de l'échantillon, donc à déclencher la déformation plastique par cisaillement si $\sigma_d > \sigma_d^{crit}$) et une contrainte triaxiale du tenseur (tendant à dilater le volume de l'échantillon, donc à déclencher la déformation plastique par microcraquelage si $\sigma_t > \sigma_t^{crit}$).

1 Cisaillement.

A condition que la phase amorphe soit caoutchoutique, la déformation plastique se déclenche dans la phase amorphe séparant deux cristallites et peut suivre deux mécanismes :

Le glissement interlamellaire et la séparation interlamellaire.

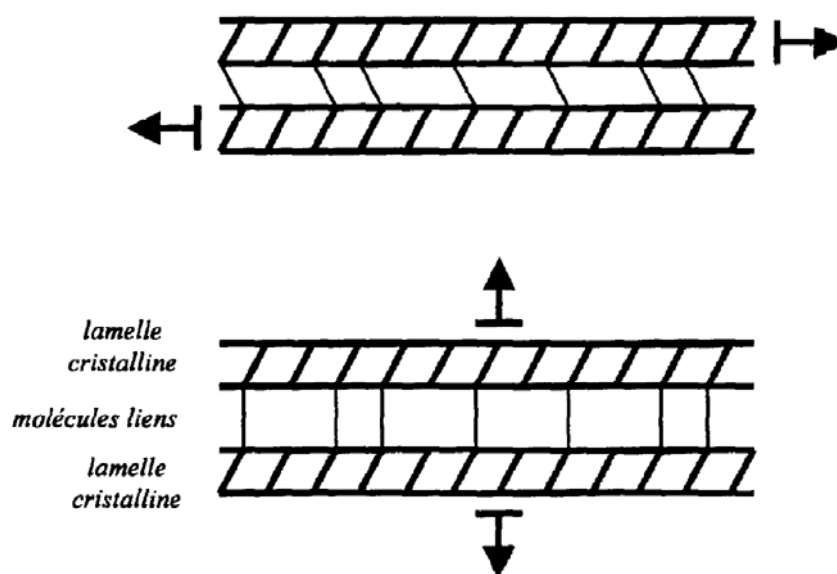


Figure II-10: Cisaillement et séparation interlamellaires

*** Déformation plastique initiale d'un sphérolite (glissement et séparation interlamellaire)**

Dans une région donnée du sphérolite le déclenchement d'un mécanisme dépend de l'orientation des cristallites par rapport à la direction d'étirage.

La déformation commence au centre du sphérolite, par séparation interlamellaire, et se propage dans les régions équatoriales. Puis, dans les zones diagonales, les lamelles sont d'abord soumises à la fois au glissement interlamellaire et à la séparation interlamellaire, enfin se déclenche le glissement interlamellaire.

*** Déformation plastique ultérieure (glissement cristallographique)**

Au début de la déformation plastique, se produisent des mécanismes de type cristallographique : glissements par mouvement de dislocations se produisent au début de la déformation et ont pour principal effet un basculement des chaînes à l'intérieur de la lamelle et leur orientation est de plus en plus prononcée dans la direction d'étirage. Aux fortes déformations, cette orientation facilite la rupture de la lamelle par fragmentation en blocs cristallins plus petits connectés dans la phase amorphe par des parties de macromolécules étirées. Au-delà, deux mécanismes de déformation ultime ont été proposés impliquant la formation d'une structure fibrillaire [68], soit la recristallisation en cristaux (orientés suivant la direction de traction) des chaînes qui préalablement sont complètement non repliées [66] (Figure II-11).

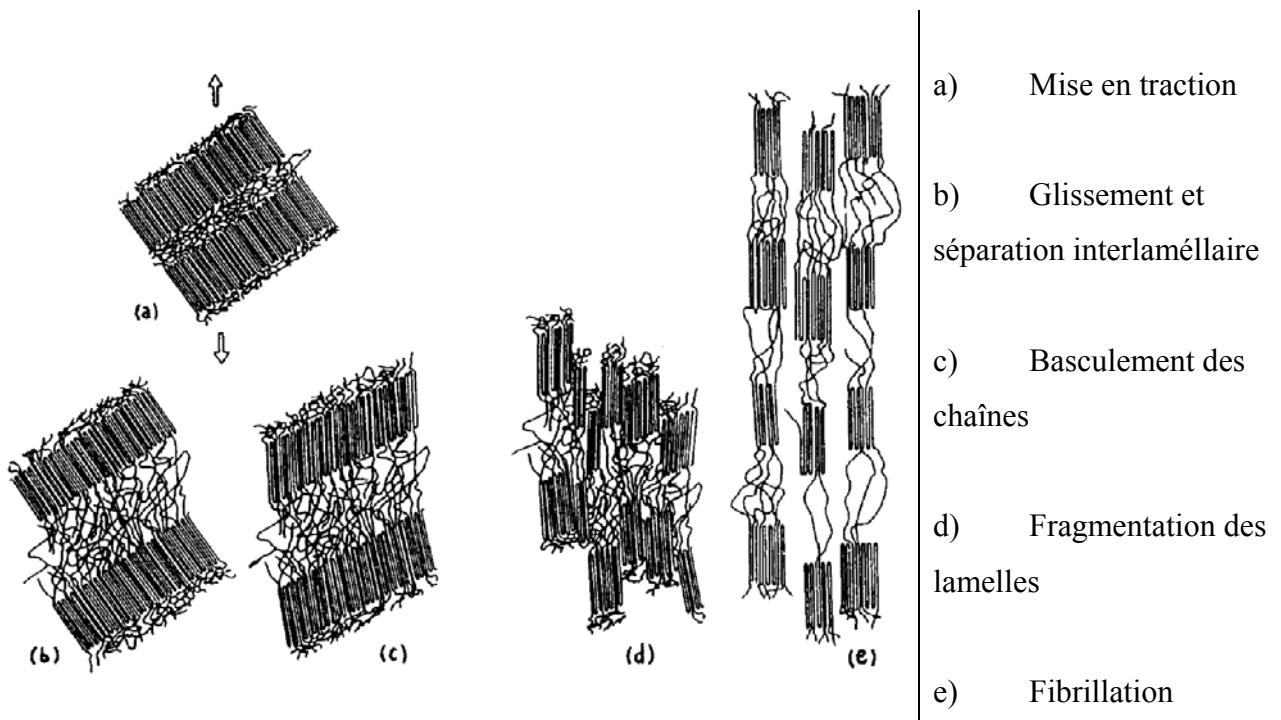


Figure II-11: Mécanisme de PETERLIN

2 Craquelage.

* *Initiation.*

Les polymères semi-cristallins présentent localement de forts gradients d'énergie de cohésion, qui facilitent la nucléation de porosité et donc de micro-craquelure pour des niveaux de contrainte appliquée beaucoup plus faibles que pour les amorphes : la frontière intersphérolitique (la porosité apparaissant en fin de cristallisation) et la zone amorphe entre deux cristallites (la porosité apparaissant lors de la séparation interlamellaire). C'est essentiellement en ces sites que le craquelage sera initié [69].

* *Propagation.*

Dans le PP, les craquelures se propagent généralement dans le plan perpendiculaire à la direction d'étréage [70, 71], toutefois, des déviations locales pouvant atteindre 15° ont été observées.

Les craquelures se propagent selon un cheminement trans-sphérolitique, indépendamment de la morphologie rencontrée, en particulier sans privilégier nécessairement un chemin radial [72]. La propagation le long des frontières sphérolitiques n'est pas observée qu'en présence de très gros sphérolites, de taille supérieure à 200µm [73].

La propagation instable d'une craquelure conduit à l'endommagement brutal du matériau. Le critère de stabilité de la propagation d'une craquelure est rempli quand la nucléation du craquelage en aval survient à un niveau de contrainte plus bas que la rupture des fibrilles en amont [73].

Dans ce cas, le microcraquelage multiple peut se développer, entraînant la relaxation des concentrations de contrainte donc particulièrement favorable pour la ténacité jusqu'à ce que les microcraquelures forment par concentration de déformation une macrocraquelure conduisant à l'endommagement.

3 Influence de la température et de la vitesse d'essai.

Généralement, le craquelage est favorisé à froid (ou à vitesse de déformation élevée), alors que le cisaillement est favorisé à chaud (ou à vitesse de déformation faible) : les deux processus sont thermiquement activés, mais le craquelage possède une énergie d'activation plus élevée que le cisaillement (337 KJ/mol contre 193 KJ/mol pour le PP), il semble que le critère déterminant le mécanisme de déformation prépondérant (cisaillement ou craquelage) dans les conditions de l'essai soit la capacité du matériau à nucléer des porosités, qui sont à l'origine du microcraquelage [74].

Dans le cas du PP, la limite entre les deux domaines où chacun des mécanismes est prépondérant peut être tracée dans un diagramme normalisé σ_y/T en fonction de $\ln(\epsilon)$ [70] (Figure II-12).

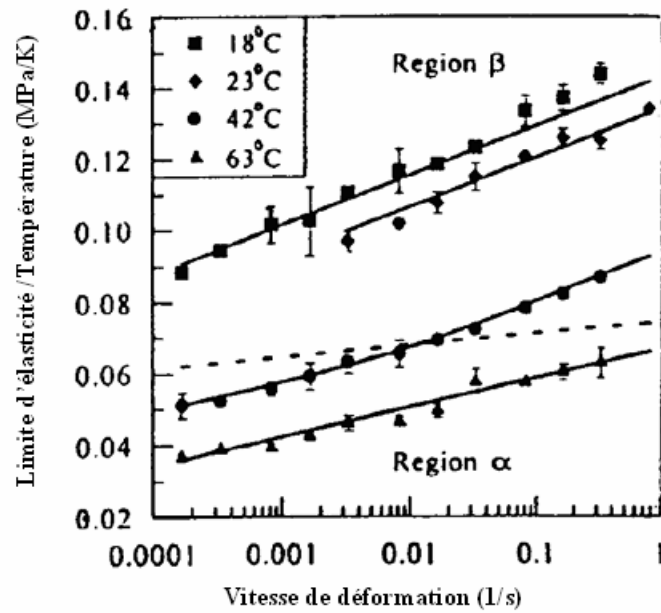


Figure II-12: Diagramme $\sigma_y/T(\ln \epsilon)$ d'un PP

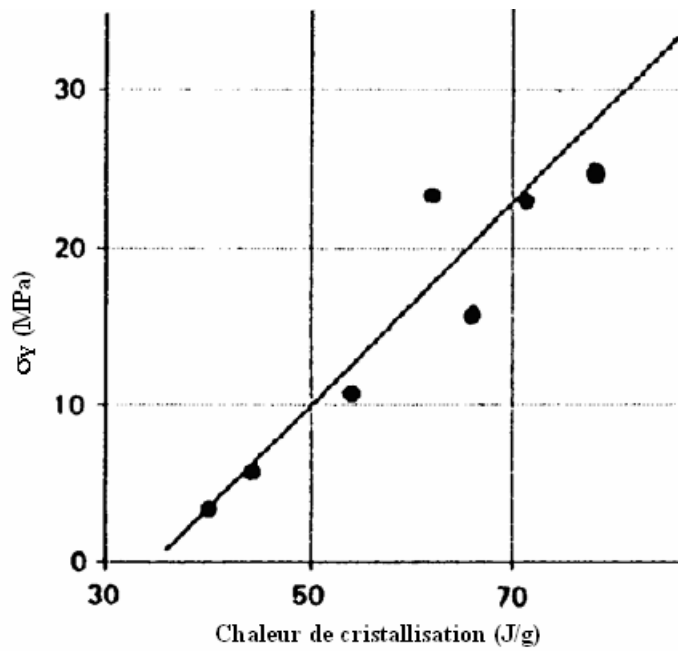


Figure II-13: Influence de la chaleur de fusion sur le seuil de plasticité

II-6-3 Influence des paramètres cristallins

II-6-3-1 Influence du niveau de cristallinité

Une augmentation du taux de cristallinité entraîne une augmentation du seuil de plasticité, la dépendance ayant été décrite comme linéaire [39] (figure II-13).

Cette tendance, observée dans un PP chargé par CaCO₃ ou talc, est la résultante de deux effets opposés du niveau de cristallinité.

D'une part, le glissement d'une chaîne parallèlement à ses voisines requiert de rompre plus de liaison de Van der Waals dans le cas d'une cristallite épaisse: une augmentation de L_c entraîne donc une augmentation de la contrainte seuil [75].

D'autre part une augmentation de l'épaisseur des lamelles cristallines s'accompagne souvent d'une diminution de la densité de molécules reliant l'amorphe aux cristallites (donc assurant la transmission de la contrainte).

II-6-3-2. Influence de la fraction de charges

L'introduction des charges de renfort dans la matrice crée un système hétérogène. Sous l'effet d'un chargement extérieur, ces hétérogénéités entraînent des concentrations de contraintes, dont l'intensité dépend : de la géométrie des inclusions, des propriétés relatives (notamment thermiques) des deux composants, de l'adhésion interfaciale.

La contrainte seuil décroît généralement lorsque l'on augmente la fraction de charges. Deux mécanismes expliquent cette tendance : d'une part les concentrations de contraintes se produisant à la périphérie d'une charge isolée ou entre charges voisines, d'autre part la réduction de section efficace en raison du déchaussement des charges.

Par ailleurs, une diminution de la taille des charges, qui a été interprétée par l'agrégation des particules ou par l'existence d'une interphase plus rigide que la matrice pure (notamment lorsque l'adhésion polymère –charge est forte) et dont les propriétés ont été évaluées par modélisation [76].

De même, si on diminue la distance moyenne entre particules, les champs de contraintes atteint dans le polymère situé entre deux particules proches s'accroît (en revanche, la concentration de contrainte enregistrée à l'interface charge / polymère est diminuée) [77].

II-6-4 Influence des paramètres particuliers

Dans le cas d'une adhésion de la matrice à des charges rigides, une part significative du chargement est supportée par ces dernières et la contrainte seuil peut augmenter lorsque l'on augmente la fraction de charges [78] (figure II-14).

En réalité, le niveau d'adhésion évolue avec la taille des charges et avec un traitement de surface.

D'une part, la diminution de l'énergie de surface des charges améliore la dispersion : ainsi le traitement de surface fait baisser la contrainte seuil [79] (figure II-15).

D'autre part, une diminution de l'adhésion facilite la décohésion, qui a également pour effet d'abaisser la contrainte seuil [76].

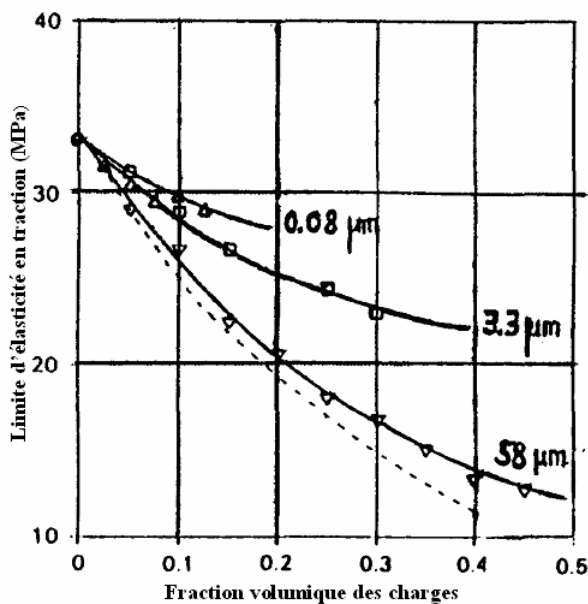


Figure II-14: Influence du diamètre de CaCO_3 sur le seuil de plasticité d'un PP chargé

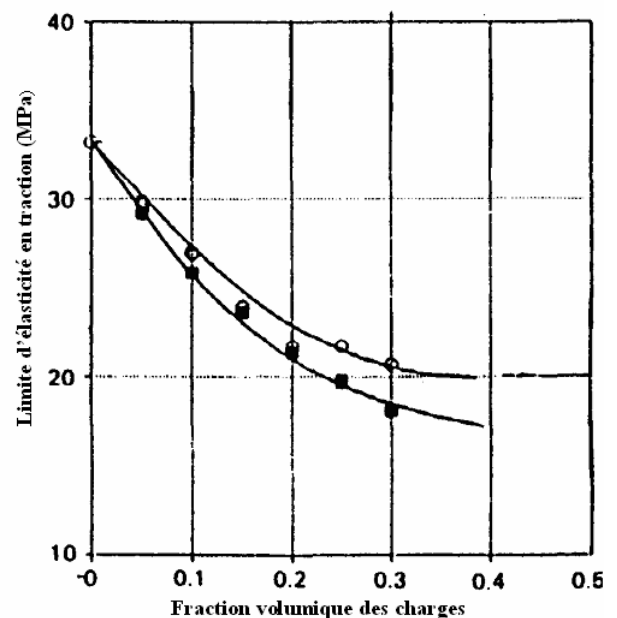


Figure II-15: Influence du traitement de surface sur le seuil de plasticité d'un PP chargé

Chapitre III
Matériaux,
Méthodes et techniques de caractérisation

Chapitre III

Matériaux,

Méthodes et techniques de caractérisation

Nous présentons dans ce chapitre les différents types des matériaux qui ont été étudié ainsi que l'ensemble des techniques et méthodes de caractérisation structurale et macroscopique à savoir, la DSC, MEB, WAXS, Vidéotraction..., et la méthode de Wilchinsky qui a été utilisé pour quantifier l'orientation des charges et des lamelles cristallines dans le cas des composites polypropylène/micro talc.

III-1 Matériaux

III-1-1 Polyamide 66 (PA66)

III-1-1-1 : Matrice

La première partie d'étude porte sur le polyamide 66 qui est issu de la polycondensation (élimination d'eau) de l'acide adiabatique.

La formule chimique générale des polyamides (PA) est la suivante:



Pour le polyamide 66:

$$(\text{PA66}): p=4 \text{ et } q=6$$

III-1-1-2 Charges:

Ce sont des poudres ultra fines d'origine naturelle (carbonates, talc, mica, bentonites) dont la forme est moins sphérique.

D'autres sont synthétiques (poudre de silice, fibres courtes de verre et de carbone). La taille et la régularité de forme des charges sont assurées par la préparation industrielle.

Les charges reçoivent des traitements de surface qui ont deux objectifs:

1- la facilité de la mise en œuvre, c'est-à-dire la possibilité de les disperser et de les manipuler.

2- La modification physico-chimique de la surface pour assurer une cohésion de l'interface entre la charge et le polymère, cela pour que les efforts se transmettent bien entre la matrice polymère et la charge.

Le rôle des charges est multiples, il peut s'agir de remplir à moindre frais un volume, si les charges sont beaucoup moins chères que le polymère, mais aussi de modifier le module, la

dureté, la résistance à l'usure; tous ces objets seront visés par l'addition des charges de carbonate de calcium, à des différents taux au polyamide 66 (PA66).

Les charges utilisées comme renfort sont des particules de carbonate de calcium traitées de deux manières; à l'acide stéarique et à l'acide aminé.

III-1-2 : Polypropylène isotactique (iPP)

III-1-2-1 : Matrice

La deuxième partie d'étude s'intéresse au polypropylène isotactique (iPP) fourni par Multibase (Dow corning company) ; de masse molaire en poids $M_w=380\ 000$ et d'indice de polymolécularité $IP\approx 12$.

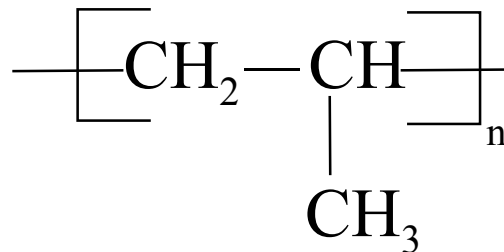


Figure III-1: Formule chimique du polypropylène

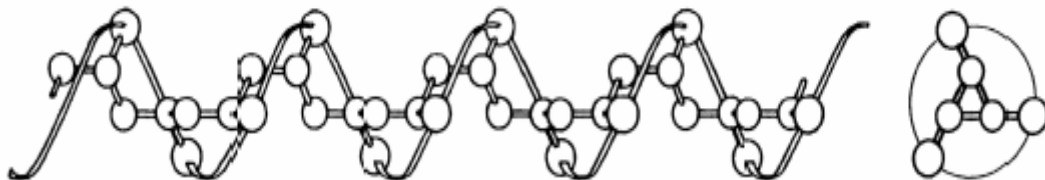


Figure III-2: Conformation hélicoïdale de la chaîne isotactique.

III-1-2-2 : Charges

Les charges étudiées (paramètres géométriques : Tableau III-1) sont des plaquettes de *Talc* ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) de taille micronique. Le taux de charge varie de 03% à 30% de μ -talc en masse. A des fins comparatives le polypropylène pur, 03% talc et 20% talc industriel (de taille plus importante) ont été également étudiés.

	μ -Talc	Talc industriel
Facteur de forme	5.5	1.3
Surface spécifique (m ² /g)	17	6.2

Tableau III-1 : caractéristiques géométriques des charges

III-2: Techniques expérimentales

III-2-1: Analyse microstructurale

III-2-1-1: Analyse thermogravimétrique (ATG)

Principe

La plupart des phénomènes physiques, chimique ou physico-chimique se caractérisent par des variations de masse des échantillons réactifs lorsque ces échantillons sont soumis à des conditions d'environnement diverses, tel que, par exemple, un changement de la température.

La thermogravimétrie est donc basée sur une pesée de la masse de l'échantillon. La thermobalance permet de porter un solide à des températures déterminées, en enregistrant les variations de masse en fonction du temps. On dispose de trois variables, la masse m , le temps t et la température T . Habituellement, on trace des courbes soit à température constante, soit en faisant varier la température linéairement en fonction du temps (ce qui est le cas ici).

Intérêt de la technique

Elle doit permettre de déterminer avec précision les taux de charge contenus dans les échantillons, ces derniers étant nécessaires pour calculer les taux de cristallinité en DSC. En effet, ce sont les seuls composants qui restent après passage à haute température.

Les essais de dégradation thermique sont effectués sur un appareil **NETZSCH TG 209 F3** (Figure III-3) dans la gamme de température 25°C – 600°C à une vitesse de 10°C/min sous atmosphère d'azote (débit du gaz de purge : 20 ml/min) sur les différents échantillons. La température de dégradation thermique (T_D) est déterminée à partir du minimum de la dérivée première de la courbe $m = f(T)$

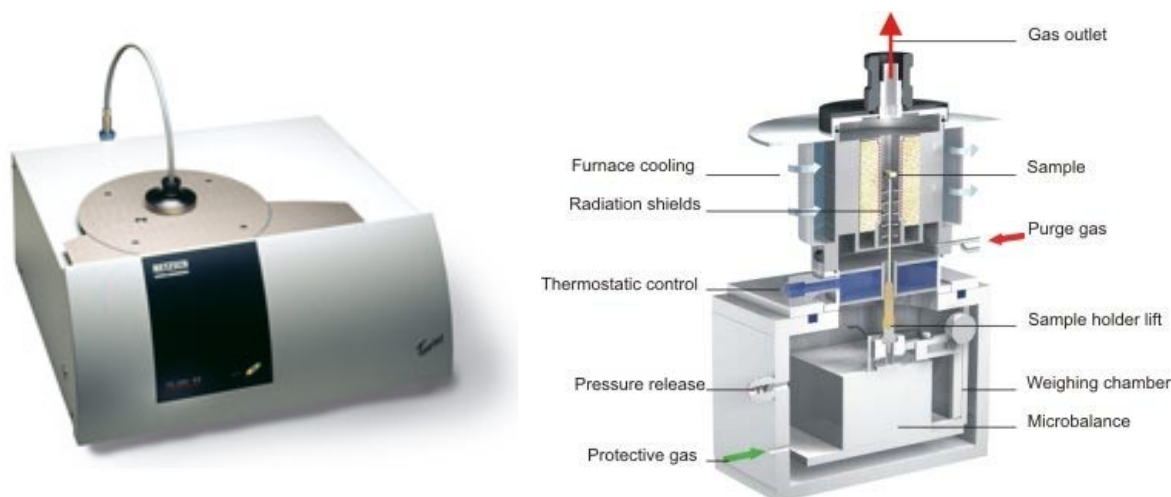


Figure III-3: Appareil NETZSCH TG 209 F3

III-2-1-2: Calorimétrie différentielle a balayage (DSC)

La DSC est une technique utilisée pour étudier les transitions des polymères (transition vitreuse, cristallisation et fusion) lorsque ces derniers sont chauffés ou refroidis depuis l'état fondu.

La mesure de la capacité calorifique massique à pression constante C_p en fonction de la température caractérise les transformations de phase affectant l'échantillon, en particulier la fusion des parties cristallines d'un polymère semi-cristallin [80] (ou leur cristallisation au refroidissement depuis l'état fondu) ; la fonction $C_p(T)$ présente alors un pic lié à l'enthalpie échangée au cours de la transformation et permettant de déterminer des grandeurs caractéristiques de la microstructure : le taux de cristallinité et l'épaisseur des lamelles cristallines.

Le taux de cristallinité (X_c) est calculé en faisant le rapport de l'enthalpie de fusion du matériau étudié sur l'enthalpie de fusion ΔH_f^0 d'un échantillon purement cristallin.

Le taux de cristallinité est calculé par la formule suivante :

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \quad \text{III-1}$$

Où ΔH_f est l'enthalpie de fusion spécifique du polymère considéré, ΔH_f^0 enthalpie de fusion du polymère 100% cristallin à la température d'équilibre thermodynamique.

Pour le PA66, cette valeur est prise égale à 197 J/g [81] et pour le PP 207 J/g [82]. Lorsque le polymère est chargé, son enthalpie de fusion doit être corrigée par un facteur $\frac{1}{1-\phi}$, où ϕ est le taux massique de la charge.

1. Principe de la mesure de DSC :

Les changements de l'état physique d'un matériau telle qu'une fusion ou une transformation structurale s'accompagnent de variations d'enthalpie, induisant soit un dégagement soit une absorption de chaleur. La calorimétrie différentielle à balayage est conçue pour déterminer ces variations en mesurant le flux de chaleur différentiel nécessaire pour maintenir l'échantillon et une référence inerte à la même température. Dans les systèmes d'analyseur enthalpique différentiel dit DSC (Differential Scanning Calorimetry), l'échantillon (E) et la référence (R) (Figure III-4), sont pourvus d'éléments chauffants spécifiques. Il est alors possible d'utiliser le principe de « compensation de puissance ».

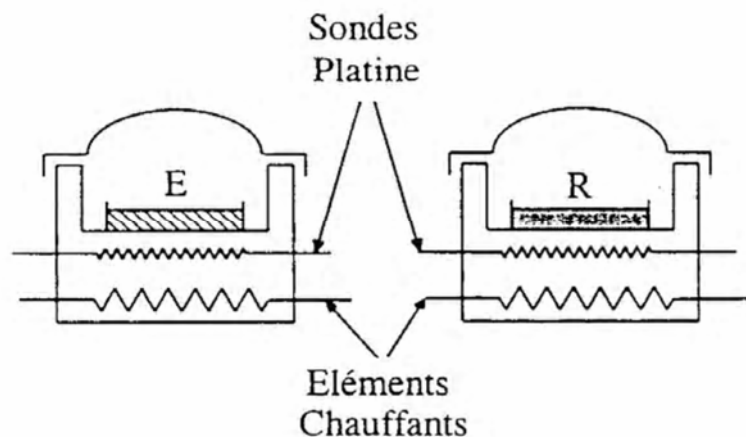


Figure III-4: Tête de mesure d'un appareil de DSC

Le système est divisé en deux boucles de contrôle (figure II-5). La première sert au contrôle de la température. De ce fait, la température de l'échantillon et de la référence peut augmenter à une vitesse prédéterminée et enregistrée. La deuxième boucle permet, lorsqu'une différence de température se produit entre l'échantillon et la référence, d'ajuster la puissance d'entrée de manière à réduire cette différence. Un signal proportionnel à la différence de chaleur fournie à l'échantillon et à la référence, dH/dT (C_p), est enregistré en fonction de la température moyenne de l'ensemble.

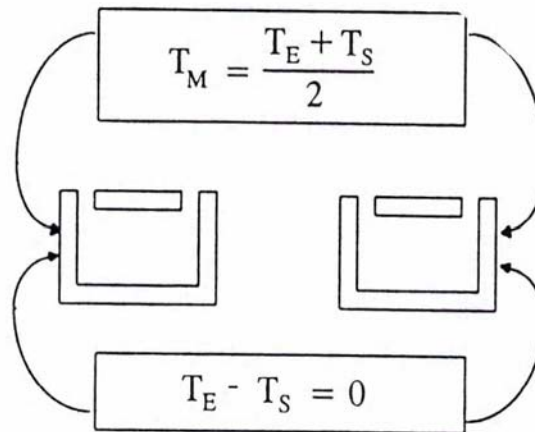


Figure III-5: Représentation schématique des boucles de contrôle du DSC

Dans cet appareil, les têtes de mesure (référence et échantillon) sont en platine et présentent une très faible masse thermique, par ailleurs, les coupelles utilisées sont soit en aluminium ($T < 600^{\circ}\text{C}$), soit en cuivre ($T > 600^{\circ}\text{C}$), permettent de réduire au minimum les résistances thermiques, ce qui permet au système d'avoir une réponse très rapide. Par conséquent, l'hypothèse selon laquelle l'échantillon et la référence sont à la même température est valable. La plage d'utilisation en température s'étend de -175°C à 725°C .

Les mesures sont faites à pression constante et les variations de la capacité calorifique sont enregistrées en fonction de la température. Les schémas présents expliquent le principe de fonctionnement de cet appareil. Dans les deux fours, présentés sur la figure III-4, sont mises deux capsules : une capsule vide prise comme référence et une contenant l'échantillon. Ces capsules sont chauffées à la même vitesse et sont maintenues, à la même température.

2. Echantillons :

Tous les essais, concernant le polypropylène, ont été réalisés avec une DSC7 de Perkin-Elmer sur des échantillons de masse moyenne de 10 mg et pour une vitesse de balayage comprise entre $0.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de 25°C à 200°C (voir protocole de mesure sur la figure III-7). En ce qui concerne le polyamide (PA66) Tous les essais ont été réalisés sur la même machine sur des échantillons de masse comprise entre 10 et 20 mg et pour une vitesse de balayage égale à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Un premier passage de chauffe suivi d'un refroidissement ont été effectués entre 30 et 280°C .

Le calorimètre a été calibré en se basant sur les températures et chaleur de fusion de l'indium ultra pur.



Figure III-6: DSC7 de Perkin-Elmer

3. Protocole de mesure pour le PP:

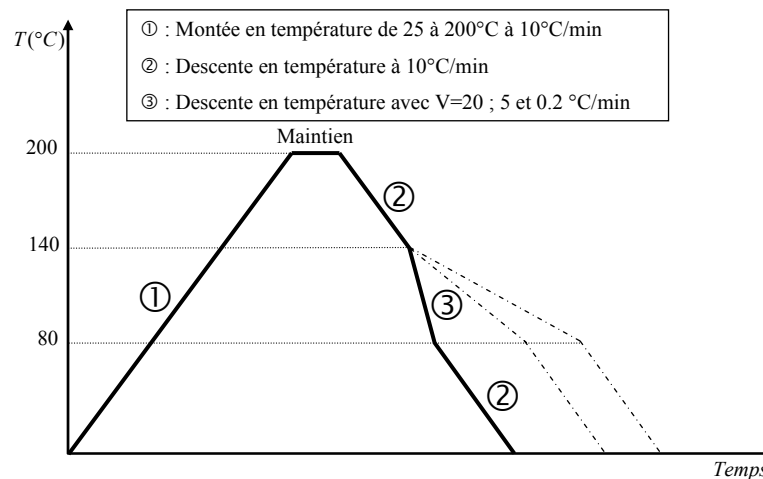


Figure III-7: Schémas des différents protocoles de mesure

Exemple de protocole de mesure (cas des composites iPP+talc) :

- une stabilisation de la température pendant 1 minute à 25°C,
- une montée en température, jusqu'à 200°C à 10°C/min, donne accès au comportement thermique des échantillons après leur mise en forme (T_f : température de fusion, ΔH_f : enthalpie de fusion)
- une stabilisation, à 200°C pendant une minute, efface l'histoire thermique du matériau,
- une descente en température, de 200°C à 25°C à 10°C/min, permet la cristallisation des différents échantillons dans les mêmes conditions (T_c : température de cristallisation),
- une stabilisation de la température pendant 1 minute à 25°C,

- une remontée en température de 25°C à 200°C à 10°C/min, donne le comportement thermique des échantillons ayant subi les mêmes conditions de refroidissement.
- une stabilisation, à 200°C pendant une minute.

L'épaisseur moyenne des cristallites (L_c) est déterminée d'après la position en température du pic de fusion (théorie de GIBBS-THOMSON) :

$$T_f = T_f^0 \cdot \left[1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H_f \cdot L_c} \right] \quad \text{III-2}$$

Avec :

T_f : Température de fusion des lamelles d'épaisseur L_c

T_f^0 : Température de fusion d'un cristal infini

σ_e : Énergie libre de surface par unité de surface d'un plan de base

ΔH_f : Enthalpie de fusion par unité de volume.

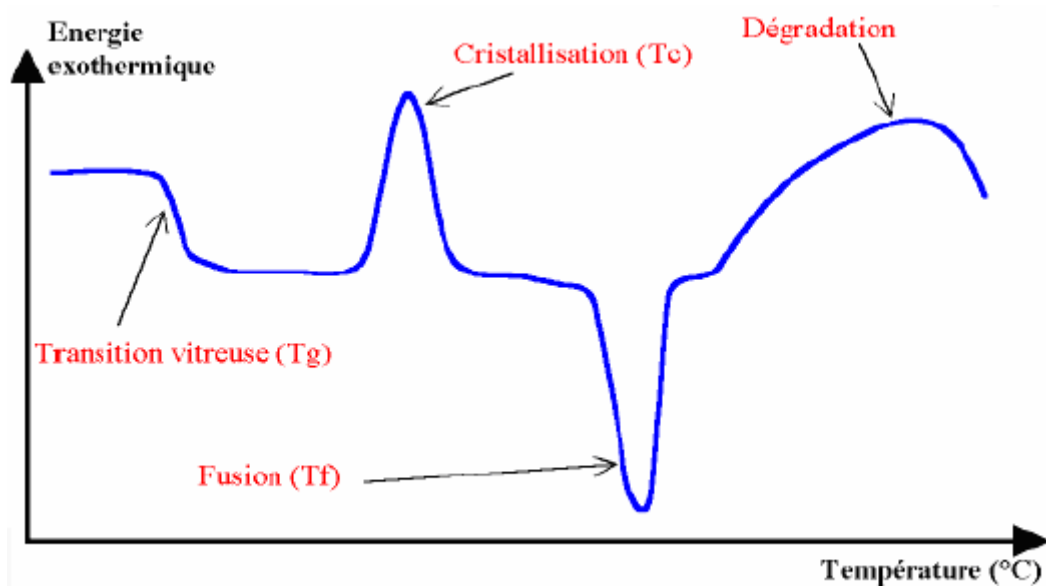


Figure III-8: Thermogramme typique d'un polymère semi-cristallin

La figure III-8 présente un thermogramme typique de polymère faisant apparaître le point de transition vitreuse, un pic exothermique correspondant à la recristallisation, un pic endothermique pour la fusion, et un dernier pic exothermique pour la dégradation du polymère.

III-2-1-3: Microscopie électronique à balayage « MEB »

III-2-1-3-1 Intérêt des observations :

Elles doivent permettre de connaître la répartition et la taille des charges introduites dans les échantillons.

La cryofracture consiste à rompre un échantillon rendu fragile par refroidissement (immersion dans l'azote liquide). Si on considère un système hétérophasé formé de deux éléments A et B, la ligne de rupture passe préférentiellement par les zones fragiles que constituent les interfaces entre ces deux éléments (figure III-9) on a alors un contraste entre les deux éléments A et B dû au relief de la surface.

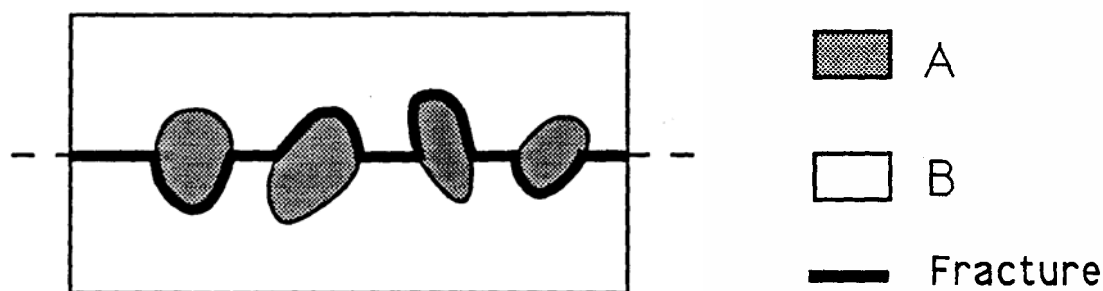


Figure III-9: Fracture d'un système hétérophasé

III-2-1-3-2 Principe de MEB

Chaque point sur la surface de l'objet est traduit par un point image de la façon suivante :

- * le canon produit des électrons primaires qui sont mis en forme pour constituer un faisceau aligné par les premières bobines a.
- * les électrons primaires passent à travers les lentilles «condenseurs » L1 et L2 qui vont permettre de régler l'illumination
- * ils passent ensuite dans un diaphragme qui limite l'ouverture angulaire du faisceau
- * ces électrons passent dans 2 bobines b1 et b2, qui assurent la double déflexion afin de permettre le balayage dans les directions X et Y.
- * avant de frapper l'objet étudié les électrons primaires doivent passer dans l'objectif qui est une pièce essentielle pour la qualité d'image
- * l'inclinaison du faisceau par rapport à l'objet et sa localisation sont rendues possible grâce à une porte objet mobile dans les trois directions

* les électrons, après leur interaction avec l'objet, sont détectés par deux types de détecteur : BEI (Backscattered Electron Imaging) pour les électrons rétrodiffusés et SEI (Secondary Electron Imaging) pour les électrons secondaires

* la vitesse de synchronisation du faisceau est déterminée à partir du temps de réponse du détecteur choisi. Notons que les échantillons des polymères sont souvent métallisés afin de les rendre conducteurs avant d'être mis dans le microscope sous vide. Un schéma de principe du MEB est présenté par la figure suivante :

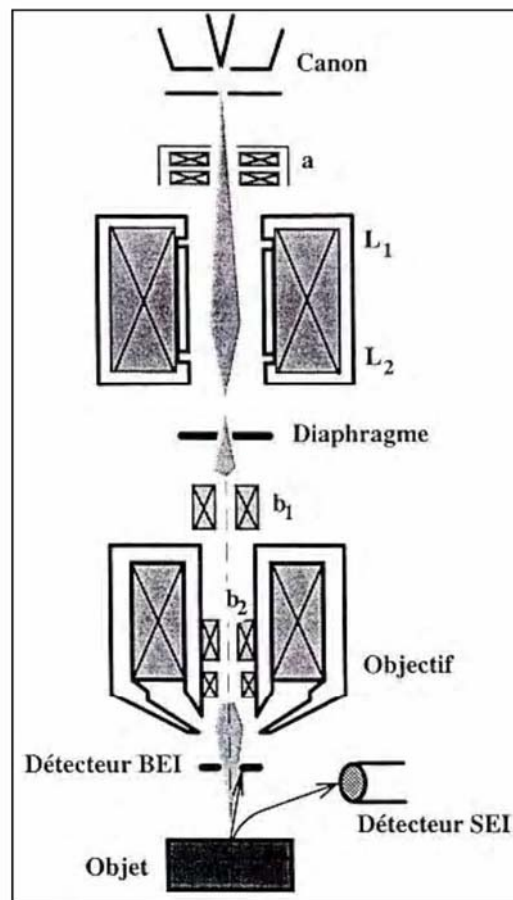


Figure III-10: Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage (JEOL JSM-840A)

III-2-1-3-3 Appareillage

Les observations ont été effectuées en utilisant un appareil **JEOL 840 A LGS** en mode topographique sur des surfaces métallisées. La tension d'accélération des électrons la plus adéquate s'est révélée être 20 kV.

III-2-1-4: Techniques utilisant les rayons X

III-2-1-4-1 Diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS)

La technique de diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) est utilisée afin de caractériser les différentes parties cristallines présentes dans les polymères étudiés. La diffraction se produit lorsque la condition de Bragg sur l'angle d'incidence θ du faisceau de rayons X est vérifiée :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad \text{III-3}$$

Avec λ la longueur d'onde du faisceau monochromatique (1.54 Å), n le nombre d'ordre et d_{hkl} l'espacement des plans réticulaires appartenant à une même famille.

Si on étudie la répartition angulaire du signal réfléchi, on obtient une série de maxima d'intensité correspondant aux différentes familles de plans cristallins des constituants du système. De la position des pics, peut être déduite la nature de la phase cristalline du polymère semi-cristallin étudié.

Un spectre de diffraction X consiste en la superposition d'un halo dû à la phase amorphe et de pics correspondants aux plans cristallins (hkl) (figure III-11)

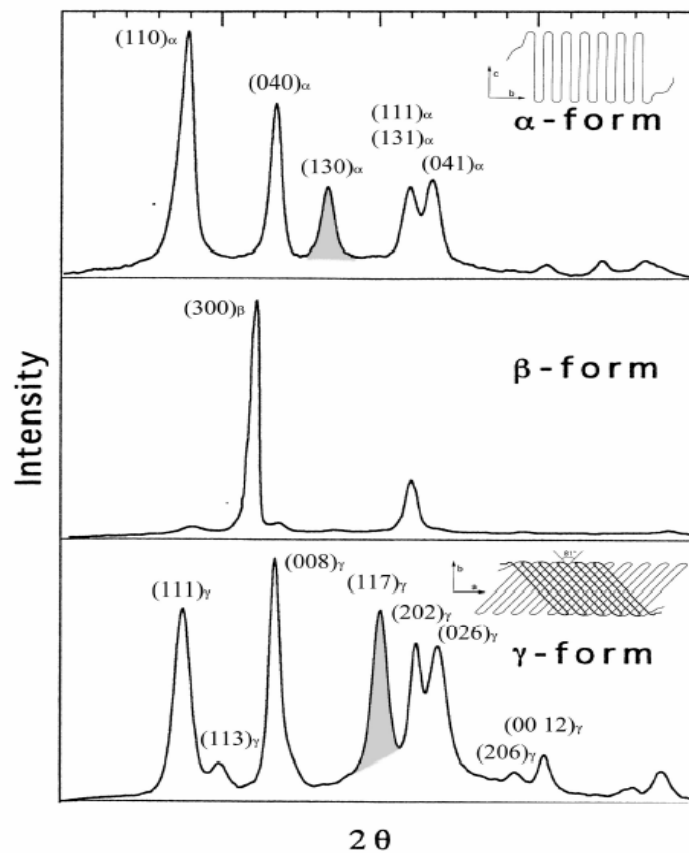


Figure III-11 : Diffractogrammes et schémas des différentes phases cristallines du PP isotactique [41]

III-2-1-4-2. Taux de cristallinité

L'aire du pic de diffraction est directement reliée à la quantité de la phase cristalline et la somme des aires des pics de diffraction donne la quantité de la phase cristalline. La cristallinité d'un matériau peut donc être calculée à partir de la courbe de la diffraction de rayons X par :

$$X_c = \frac{\int_0^{\infty} q^2 I_c(q) dq}{\int_0^{\infty} q^2 I(q) dq} \quad \text{III-4}$$

Avec : q est le vecteur d'onde

$I(q)$ (I est l'intensité totale diffusée et $I_c(q)$ est l'intensité diffusée par la phase cristalline

Expérimentalement, la cristallinité peut être calculée en utilisant l'équation suivante :

$$X_c = \frac{I_c}{I_a + I_c} \quad \text{III-5}$$

Avec :

I_c est la surface des pics cristallins (hachurée dans la figure III-12)

I_a est la surface des parties amorphes. La figure III-12 explique comment ces deux surfaces sont définies.

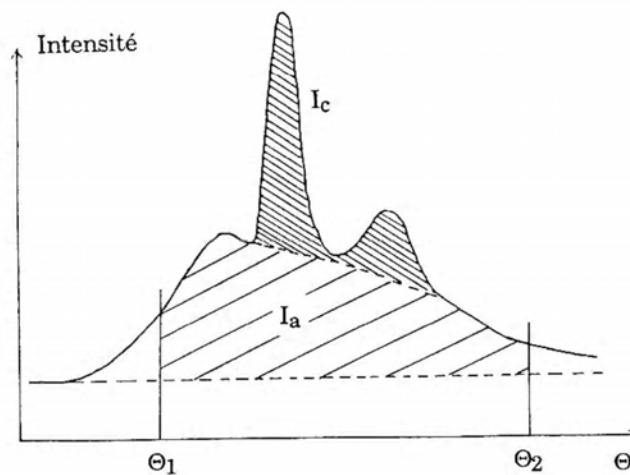


Figure III-12 : Définitions des aires I_c et I_a

Taille de cristal:

Nous pouvons estimer la taille d'un cristal à partir de la largeur à mi hauteur d'un pic cristallin :

$$L = \frac{0.9 \lambda}{2\Delta\theta \cos\theta} \quad \text{III-6}$$

Où :

λ : Longueur d'onde (0.1541nm pour la raie $K\alpha$ du Cuivre)

$\Delta\theta$: Largeur à mi-hauteur du pic de diffraction

θ : Angle du pic de diffraction.

En toute rigueur, il faut pour déterminer L, tenir compte de la position dans le cristal des plans cristallographiques donnant lieu au pic de diffraction.

Il faut également avoir conscience que l'élargissement d'un pic peut résulter de la présence de défauts à l'intérieur du cristal

Les mesures, pour les deux matériaux (polyamide et le polypropylène), de WAXS ont été effectuées en transmission sur un diffractomètre à anode de cuivre sous 40 kV et 28 mA.

III-2-2: Méthodes exploitants les rayons X

Les techniques de diffusion et de diffraction des rayons X (SAXS) et (WAXS) sont utilisées dans le but de caractériser la microstructure des polymères chargés. Elles donnent des informations sur :

- 1- les paramètres morphologiques de la matrice : nature des phases en présence, périodicité et taux de cristallinité,
- 2- la texture de la matrice : orientation relative des cristallites et des charges renforçantes.

- On définit le vecteur d'onde (q) par la relation suivante :

$$q = \frac{4.\pi}{\lambda} . \sin(\theta) \quad \text{III-9}$$

avec $\begin{cases} \theta : \text{angle de diffusion / diffraction} \\ \lambda : \text{longueur d'onde} \end{cases}$

- Dans la configuration diffraction des rayons X, les vecteurs d'ondes balayés varient de $[0 \text{ à } 6 \text{ nm}^{-1}]$, obtenus pour un domaine angulaire 2θ allant de $[0.8^\circ \text{ à } 30^\circ]$.

- Les spectres de diffusions aux petits angles on été acquis sur une fenêtre expérimentale de $[q = 0.1 \text{ à } 1.2 \text{ nm}^{-1}]$.

Pour pouvoir effectuer une exploitation quantitative, ces derniers sont corrigés de la réponse du détecteur sans faisceau (bruit de fond), ainsi que de la diffusion de l'air et des fenêtres (faisceau sans échantillon : fond continu). Le signal collecté par le détecteur donne une image 2D ($2\theta, \phi$) de l'intensité diffusée ou diffractée.

Deux exploitations classiques, réalisées avec le logiciel FIT2D, développé par l'ESRF [European Synchrotron Radiation Facility ou Installation Européenne de Rayonnement Synchrotron], sont faites à partir des clichés de diffusion/diffraction :

1- L'intégration radiale de l'intensité permet de remonter aux distances interfeuillet, et à la périodicité des empilements des lamelles cristallines et des lamelles amorphes (L_p). Ces

dernières sont calculées en utilisant la loi de **Bragg**, $q = \frac{2 \cdot \pi}{q^*}$ où q^* représente la valeur du

vecteur d'onde au maximum d'intensité diffractée dans une représentation de **Lorentz** :

$$I(q) \cdot q^2 = f(q).$$

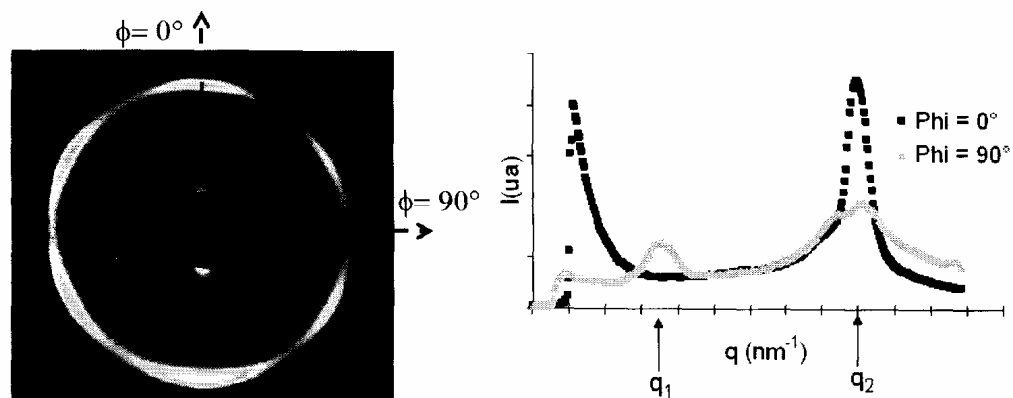


Figure III-14: Exemple d'exploitation radiale de l'intensité à $\phi=0^\circ$ et $\phi=90^\circ$ [34]

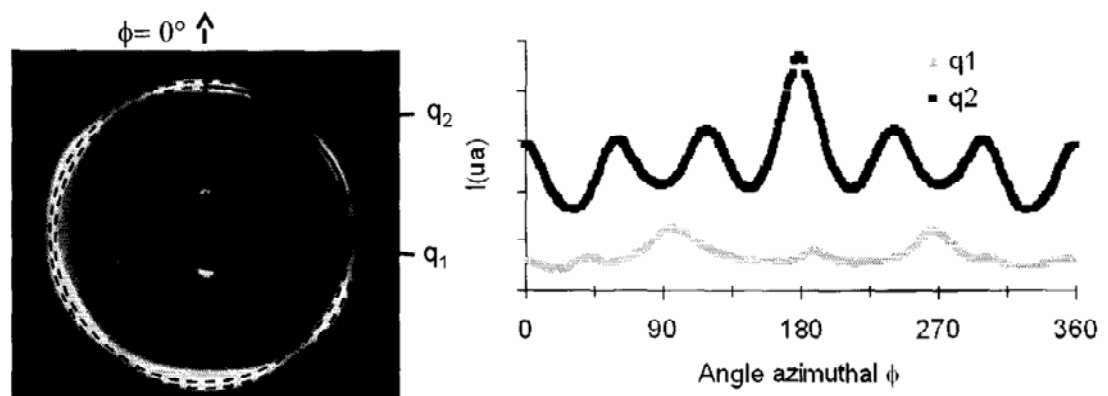
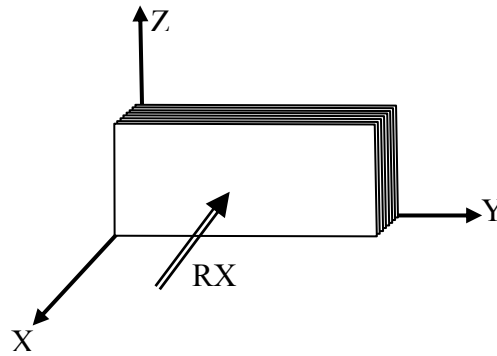
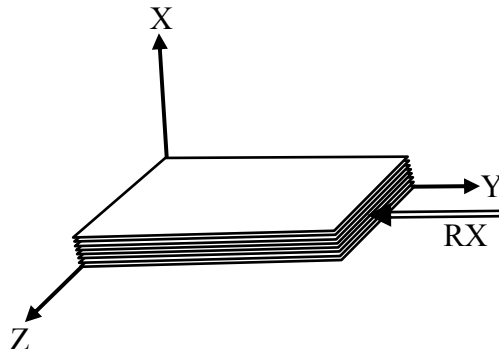


Figure III-15: Exemple d'exploitation azimuthale de l'intensité à q_1 et q_2 [34].

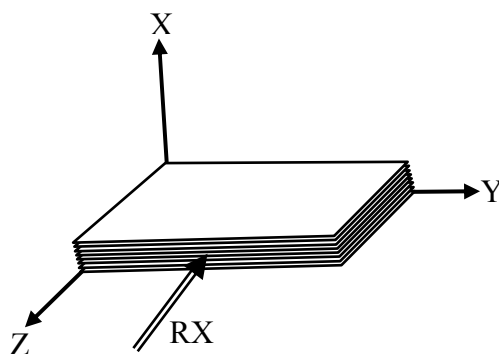
2- L'intégration azimutale de l'intensité permet d'étudier l'orientation des lamelles cristallines et des charges. Pour cela, trois orientations différentes source - échantillons ont été choisies.



(a) : Observation dans le plan YZ (suivant l'épaisseur)



(b) : Observation dans le plan XZ

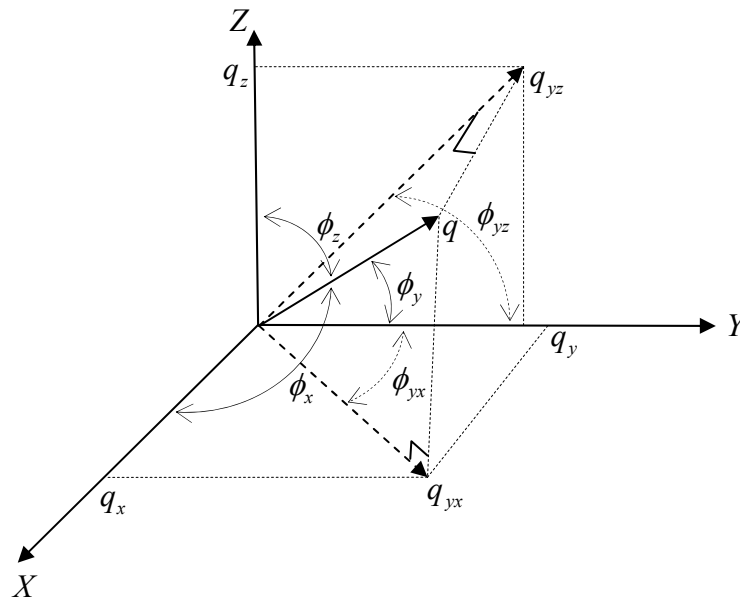


(c) : Observation dans le plan XY

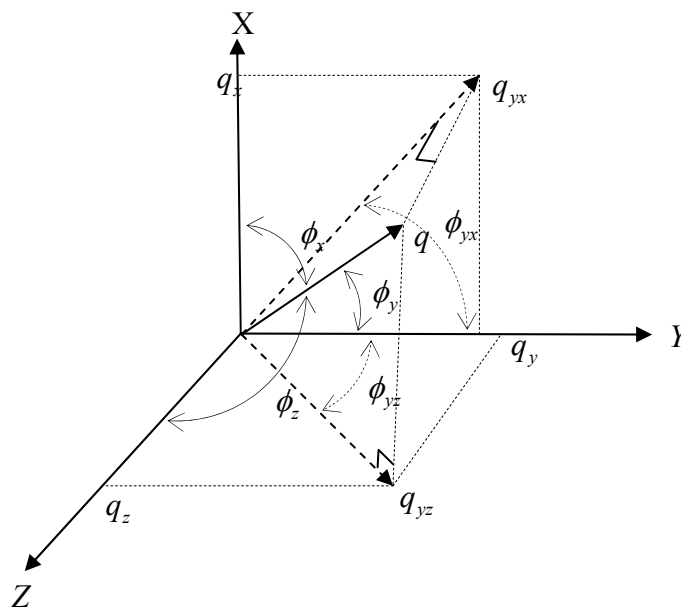
Figure III-16 : Illustrations des différentes configurations orientations relative source échantillon utilisées pour les essais de WAXS.

Une manière de quantifier l'orientation des lamelles cristallines et des particules de charges, est de tracer un diagramme ternaire appelé diagramme de **WILCHINSKY** [83].

En résumé, il s'agit de représenter dans le diagramme ternaire, les cosinus carré de l'angle entre la normale du plan de l'élément diffusant et une direction (X, Y, ou Z). Ces cosinus carrés, $\cos^2(\phi_x)$, $\cos^2(\phi_z)$ et $\cos^2(\phi_y)$, sont obtenus à l'aide de deux spectres de diffusion, projection selon YZ et YX. Une troisième projection, selon le plan XZ, permet de valider les résultats.



(a) : Projection dans le plan YZ



(b) : Projection dans le plan YX

Figure III-17: Orientation du vecteur d'onde

- L'intégration azimutale de l'intensité ; à q^* , permet de calculer les cosinus carrés directeurs des angles $\cos^2(\phi_{yz})$, et $\cos^2(\phi_{yx})$.

$$\langle \cos^2(\phi_{ij}) \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} I(\phi_{ij}) \cos^2(\phi_{ij}) d\phi_{ij}}{\int_0^{2\pi} I(\phi_{ij}) d\phi_{ij}} \quad \text{III-9}$$

$$* q_x = q_{yz} \cdot \cos(\phi_{yz}) \quad \text{III-10}$$

$$* q_z = q_{yz} \cdot \sin(\phi_{yz}) \quad \text{III-11}$$

$$* q_y = q_{yx} \cdot \cos(\phi_{yx}) \quad \text{III-12}$$

$$* q_x = q_{yx} \cdot \sin(\phi_{yx}) \quad \text{III-13}$$

$$* \cos^2(\phi_y) = \frac{q_y^2}{q^2} = \frac{q_y^2}{q_y^2 + q_x^2 + q_z^2} \quad \text{III-14}$$

$$* \cos^2(\phi_x) = \frac{q_x^2}{q^2} = \frac{q_x^2}{q_y^2 + q_x^2 + q_z^2} \quad \text{III-15}$$

$$* \cos^2(\phi_z) = \frac{q_z^2}{q^2} = \frac{q_z^2}{q_y^2 + q_x^2 + q_z^2} \quad \text{II-16}$$

En suite, les équations suivantes sont utilisées pour calculer ϕ_x , ϕ_y et ϕ_z à partir des angles ϕ_{yz} et ϕ_{yx} .

$$\langle \cos^2(\phi_x) \rangle = \frac{[tg(\phi_{yx})]^2}{1 + [tg(\phi_{yx})]^2 + [tg(\phi_{yz})]^2} \quad \text{III-17}$$

$$\langle \cos^2(\phi_y) \rangle = \frac{1}{1 + [tg(\phi_{yx})]^2 + [tg(\phi_{yz})]^2} \quad \text{III-18}$$

$$\langle \cos^2(\phi_z) \rangle = \frac{[tg(\phi_{yz})]^2}{1 + [tg(\phi_{yx})]^2 + [tg(\phi_{yz})]^2} \quad \text{III-19}$$

Les valeurs des $\cos^2(\phi_i)$ obtenues par les équations (III-17), (III-18) et (III-19) sont ensuite reportées dans le diagramme ternaire d'orientation.

D'une façon très simple, les formulations qui auront la normale aux entités diffusantes orientée aléatoirement dans la matrice (cas isotrope) seront localisées à l'intersection des trois bissectrices.

De même, dans un autre cas extrême, où la normale des entités diffusantes est orientée parallèlement à une direction, on se localisera proche du sommet correspondant (cas orienté).

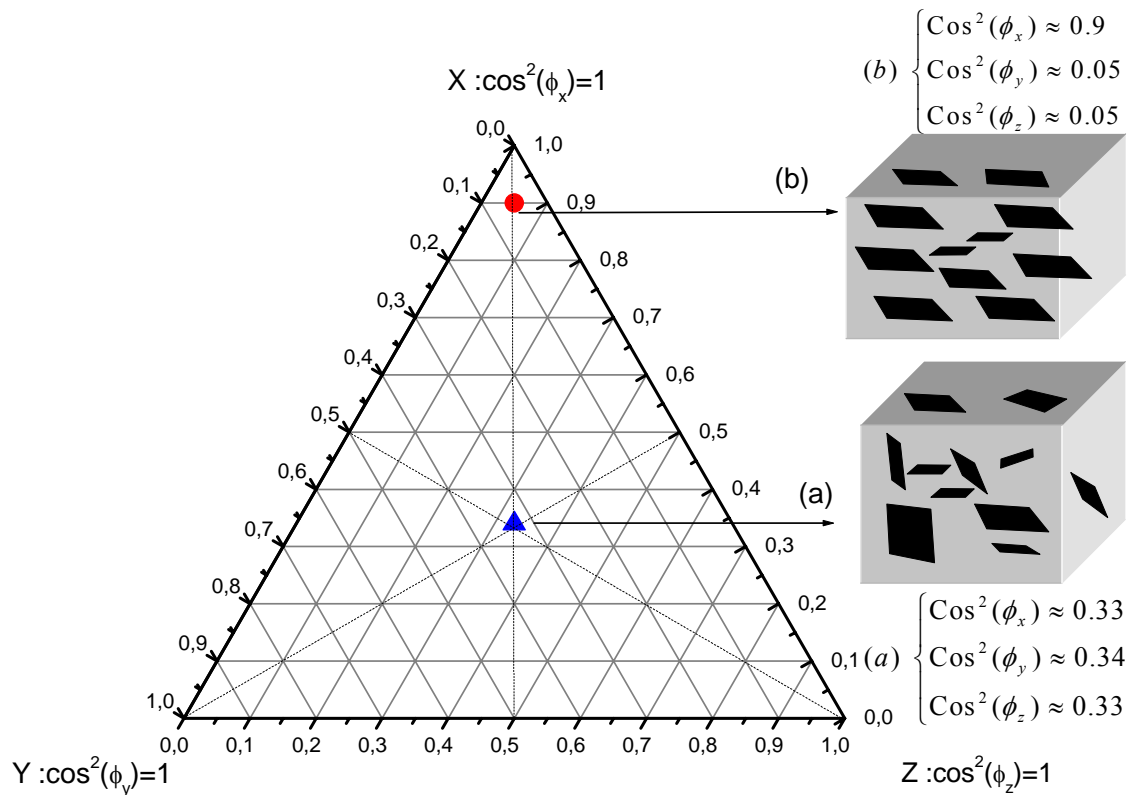


Figure III-18: Exemple de construction de diagramme de Wilchinsky :
 (a) Cas isotrope, (b) Cas orienté

METHODE DE TRAVAIL :

I : Pour les trois directions on trace.

$$I = f(\phi_{ij})$$

1- RX suivant la direction X.

$$I_1 = f(\phi_{yz})$$

2- RX suivant la direction Y.

$$I_2 = f(\phi_{xz})$$

3- RX suivant la direction Z.

$$I_3 = f(\phi_{xy})$$

II : On calcule.

$$1- \langle \cos^2(\phi_{yz}) \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} I_1 \cos^2(\phi_{yz}) d\phi_{yz}}{\int_0^{2\pi} I_1 d\phi_{yz}}$$

$$2- \langle \cos^2(\phi_{xz}) \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} I_2 \cos^2(\phi_{xz}) d\phi_{xz}}{\int_0^{2\pi} I_2 d\phi_{xz}}$$

$$3- \langle \cos^2(\phi_{xy}) \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} I_3 \cos^2(\phi_{xy}) d\phi_{xy}}{\int_0^{2\pi} I_3 d\phi_{xy}}$$

III : une fois les $\langle \cos^2(\phi_{ij}) \rangle$ connues, on calcule:

$$\langle \cos^2(\phi_x) \rangle = \frac{[\text{tg}(\phi_{yx})]^2}{1 + [\text{tg}(\phi_{yx})]^2 + [\text{tg}(\phi_{yz})]^2}$$

$$\langle \cos^2(\phi_y) \rangle = \frac{1}{1 + [\text{tg}(\phi_{yx})]^2 + [\text{tg}(\phi_{yz})]^2}$$

$$\langle \cos^2(\phi_z) \rangle = \frac{[\text{tg}(\phi_{yz})]^2}{1 + [\text{tg}(\phi_{yx})]^2 + [\text{tg}(\phi_{yz})]^2}$$

IV : Sur le triangle de **Wilchinsky**, on place les points correspondants

III-2-3: Caractérisation mécanique

III-2-3-1: Videotraction (traction)

1 Intérêt

L'essai de traction vise à connaître la contrainte dans un matériau en fonction de la déformation qu'il subit. On accède également par conséquent à la limite élastique, au module d'Young et à la résistance mécanique du matériau.

Un désavantage de la plupart des essais de traction réside dans le fait que l'extensomètre mesure les contraintes et les déformations globales et non locales. On ne peut pas obtenir ainsi les contraintes et déformations vraies caractéristiques du matériau. La videotraction nous permis de mesurer les contraintes et les déformations vraies à vitesse de déformation constante. La vitesse de déformation constante est indispensable pour déterminer une loi de comportement du matériau, car dans un essai classique la vitesse change lors de la striction puis lors de la propagation. Pour imposer cette vitesse de déformation vraie constante, il faut avoir une boucle de régulation qui modifier en temps réel la vitesse de traverse.

2- Présentation du système

Le système vidéotraction que nous avons utilisé a été inventé à l'école des mines de Nancy au laboratoire de physique de solide par l'équipe du Professeur G'SELL. Le système repose sur la mesure précise de la déformation et de la contrainte vraies d'une éprouvette au cours de la déformation et cette mesure de déformation ne se fait que dans un volume élémentaire représentatif.

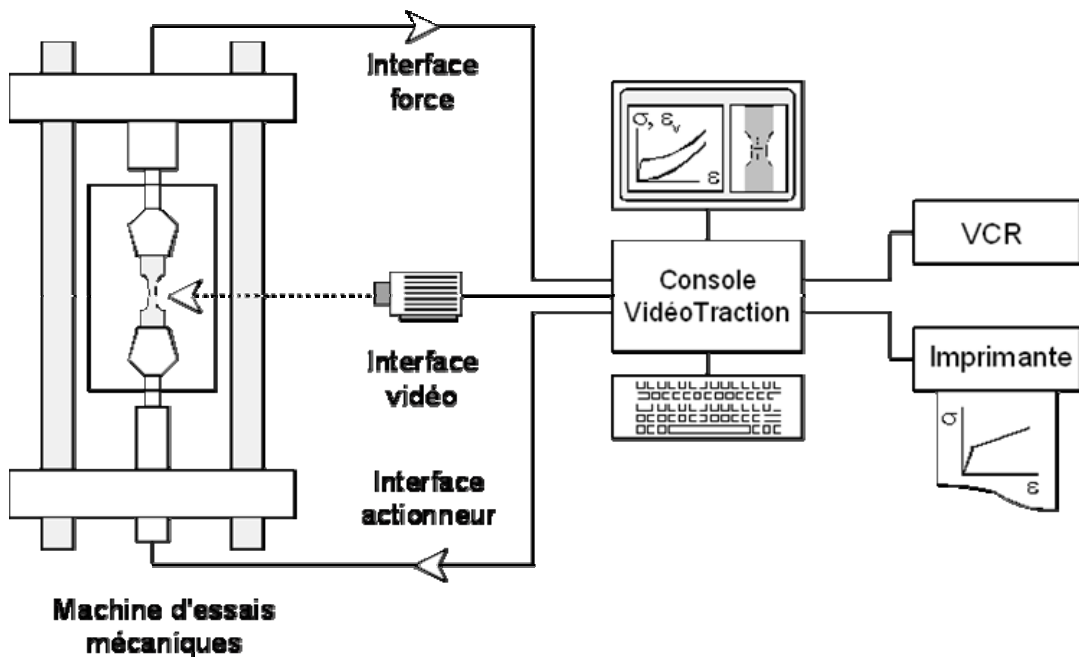


Figure III-19 : Schéma du dispositif « Vidéo-traction »

Ce type de mesure est rendu possible, par exemple, par un système de vidéotraction permettant, par un dispositif vidéo relié à un micro-ordinateur doté d'un système d'analyse d'image, de piloter un essai de traction (ou de compression) à vitesse de déformation locale constante. Ce pilotage est réalisé grâce à un ordinateur interfacé à la machine d'essai qui peut commander le vérin avec une vitesse de déformation constante. Pour cela, il détermine la déformation du matériau en temps réel à l'aide de l'image fournie par la caméra vidéo.

On enregistre au cours de l'essai les allongements locaux à partir des marques imprimées sur la surface de l'éprouvette avant l'essai. Comme l'indique G'SELL et ses collaborateurs [84].

3- Notion de volume élémentaire

Pour chaque matériau et chaque type d'essai, il faut définir l'échelle à laquelle la loi de comportement est pertinente pour décrire les propriétés recherchées.

On détermine ainsi un Volume Élémentaire Représentatif (V.E.R.) dans lequel on suppose que les champs des contraintes et des déformations peuvent être assimilés à des champs moyens homogènes.

Si l'on considère les hétérogénéités d'ordre microstructurale (lamelles, sphérolite, charges...), on comprend bien que le V.E.R. doit être assez grand pour inclure un grand nombre de ces entités. Si ce n'était pas le cas, la loi de comportement trouvée serait caractéristique de la lamelle, ou du sphérolite individuel et non pas du matériau considéré dans son ensemble. D'un autre côté, si l'on considère les hétérogénéités d'ordre comportemental (notamment la striction), il faut que le V.E.R. soit petit par rapport à sa dimension caractéristique afin que la loi de comportement représente bien le comportement intrinsèque du matériau et non pas une moyenne des contraintes et des déformations dans la striction et en dehors de la striction.

4- Mesure de la déformation et de la contrainte

L'objectif étant de connaître le comportement réel du matériau et non de la structure d'essai qu'est l'éprouvette. Il faut procéder à un traitement des données expérimentales pour aboutir à des courbes « contraintes-déformations » appelées courbes rationnelles ou vraies. Les courbes vraies sont obtenues à partir des deux grandeurs suivantes :

- la contrainte rationnelle ou vraie définie au sens de Cauchy comme étant la force rapportée à la section réelle de l'éprouvette en cours d'essai.

$$\sigma_v = \frac{F}{S(t)} \quad \text{III-20}$$

* la section au temps t est reliée à sa valeur à l'instant initial :

$$S(t) = \frac{S_0 \ell_0}{\ell(t)} = \frac{S_0}{(1 + \varepsilon_n(t))} \quad \text{III-21}$$

* la contrainte vraie prend en compte la diminution de la section des éprouvettes qui est importante dans le cas des polymères, compte tenu des grandes déformations observées.

- la déformation rationnelle ou vraie est définie à partir de l'allongement de l'élément de matière de longueur initiale ℓ_0 par la relation :

$$\varepsilon = \int_{\ell_0}^{\ell} \frac{d\ell}{\ell} = \ln\left(\frac{\ell}{\ell_0}\right) = \ln(1 + e) \quad \text{III-22}$$

Les contraintes vraie et nominale d'une part, ou les déformations vraie et nominale d'autre part, sont très voisines aux faibles déformations notamment en élasticité. Par contre elles diffèrent largement en grandes déformations.

De plus, il est possible, à partir des grandeurs mesurées de calculer la déformation volumique du matériau dans la zone étudiée, ce qui renseigne sur son endommagement au cours de l'essai (formation de craquelures). Cette déformation est donnée par l'équation suivante :

$\varepsilon_v = \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$ avec V_0 et V les volumes initiaux et en cours d'essai de la zone

étudiée.

Le tableau suivant résume les principales grandeurs caractéristiques d'un essai de traction

Grandeurs	Symbole utilisé
<p>Contraintes :</p> <ul style="list-style-type: none"> ◆ Contrainte nominale (force rapportée à la section initiale S_0). ◆ Contrainte vraie ($\sigma_v > \sigma_n$ rapportée à la section instantanée $S(t)$). ◆ Relations entre σ_v et σ_n 	$\sigma_n = \frac{F}{S_0}$ $\sigma_v = \frac{F}{S(t)}$ $\sigma_n = \frac{\sigma_v}{(1+e)} = \frac{\sigma_v}{\lambda}$
<p>Résistance :</p> <p>Contrainte :</p> <ul style="list-style-type: none"> ◆ Seuil d'écoulement plastique ; seuil de plasticité. (Yield) ◆ Résistance mécanique maximale. ◆ Contrainte à la rupture ou résistance à la rupture 	σ_Y σ_M σ_R
<p>Déformation :</p> <ul style="list-style-type: none"> ◆ Déformation nominale ou allongement relatif (exprimé généralement en %). ◆ Taux d'allongement ou rapport d'extension (ou coefficient d'étirage). 	$e = \left(\frac{\ell - \ell_0}{\ell_0}\right) = \left(\frac{\Delta\ell}{\ell_0}\right)$ $\lambda = \frac{\ell}{\ell_0}$

<p>◆ Déformation vraie ε : est telle que $\varepsilon = \int_{\ell_0}^{\ell} \frac{d\ell}{\ell} = \ln\left(\frac{\ell}{\ell_0}\right) = \ln(1 + e)$</p>	$\varepsilon = \ln\left(\frac{\ell}{\ell_0}\right) = \ln(1 + e)$
<p>Etirabilité :</p> <p>◆ Allongement au seuil découlement plastique</p> <p>◆ Allongement à la rupture</p>	<p>e_Y</p> <p>e_R</p>

Tableau III-2: Grandeurs caractéristiques d'un essai de traction

5- Courbes conventionnelles (ou nominales) et rationnelles (ou vraies)

* Courbes conventionnelles ou nominales

Lors d'un essai de traction ou de compression classique le comportement de l'éprouvette testée se traduit par une courbe reliant la contrainte nominale (force F rapportée à la section initiale A_0 de l'éprouvette de longueur ℓ_0) à la déformation nominale ou

l'allongement relatif $e = \left(\frac{\ell - \ell_0}{\ell_0}\right) = \left(\frac{\Delta\ell}{\ell_0}\right)$. Ces courbes sont les courbes conventionnelles ou

nominales dont l'allure généralement observée pour un thermoplastique à 25°C est représentée sur la figure III-20.

a) Limite d'élasticité :

La limite d'élasticité correspond à la fin de la linéarité de la courbe de traction au voisinage de l'origine. On la détermine souvent par le point où la courbe s'écarte de la droite élastique initiale d'un pourcentage spécifié.

b) Seuil de plasticité σ_Y (Yield) :

Sur les courbes nominales il est possible de définir d'une manière pratique et non rigoureuse le seuil de plasticité qui apparaît :

- soit sous la forme d'un maximum, suivi d'un amincissement local de l'éprouvette : la striction (cas (a)) de la figure III-20).

- soit sous la forme d'un changement de pente lorsqu'il n'y a pas de maximum ; le seuil de plasticité correspond au point d'intersection entre la droite élastique initiale (tangente à l'origine) et le prolongement de la zone plastique de la courbe de traction (cas (c) de la figure III-20)

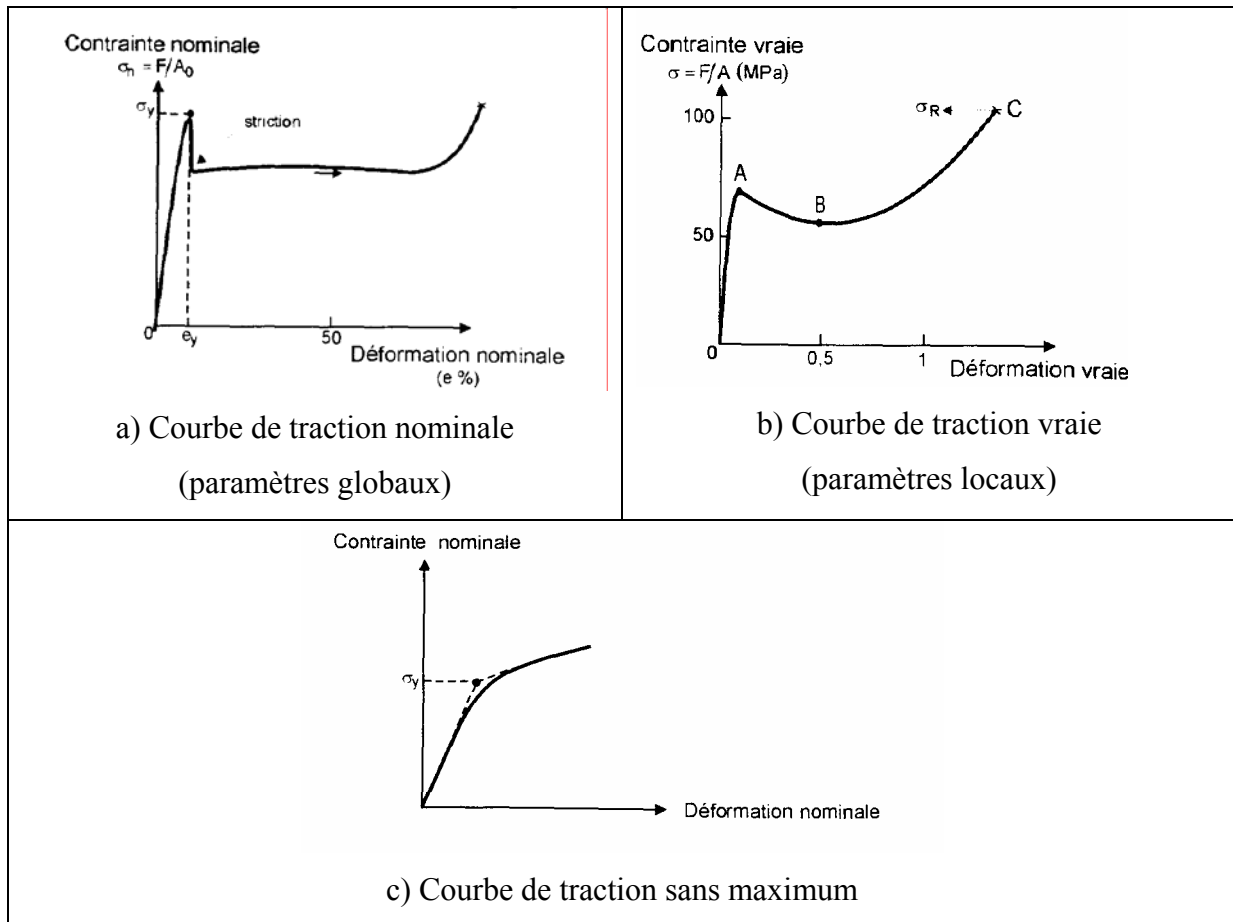
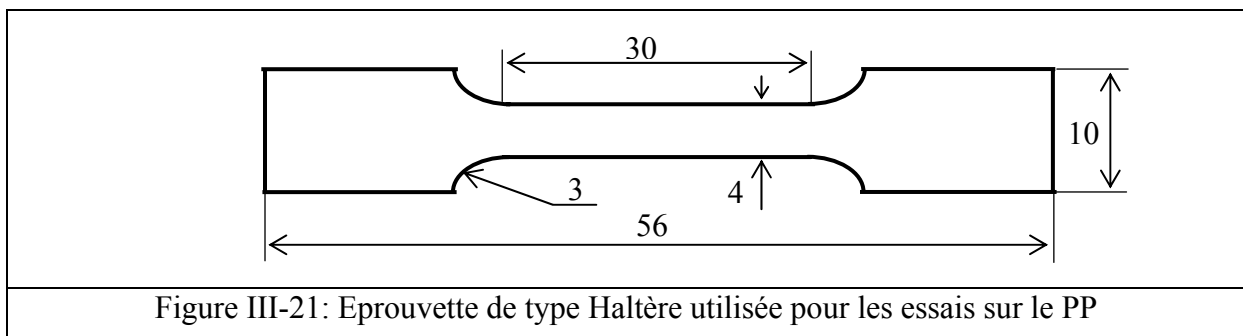


Figure III-20: Courbes de traction

a) et b) courbes obtenues sur le même thermoplastique à 25°C . on remarque que sur la courbe nominale, le durcissement du polymère est peu visible, alors qu'il est bien mis en évidence sur la courbe vraie par la partie BC. D'autre part, les lettres A0 et A représentent la section de l'éprouvette respectivement à l'instant initial ou lors de l'essai.

6- Dimensions des éprouvettes et conditions d'essais

L'essai de traction a une grande importance dans les essais mécaniques.



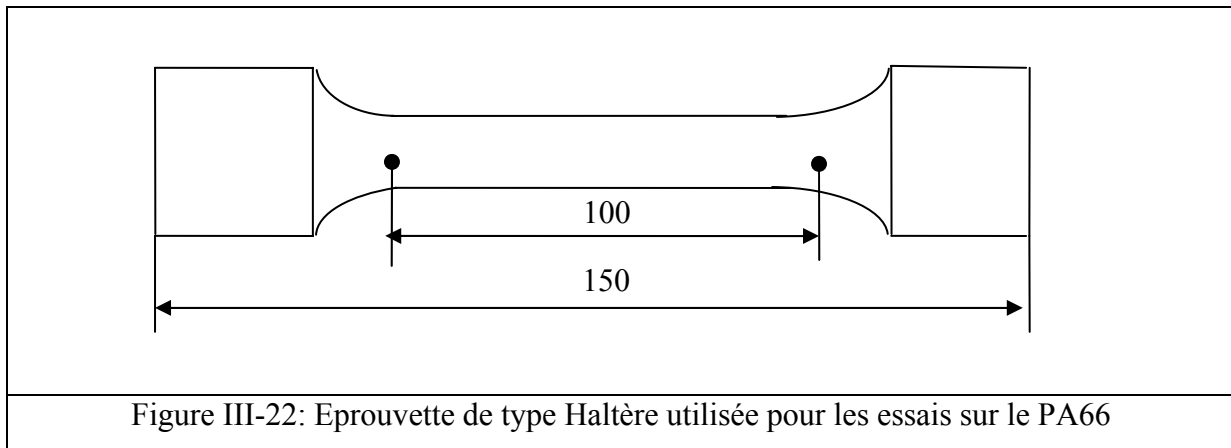


Figure III-22: Epreuve de type Haltère utilisée pour les essais sur le PA66

L'essai de traction est destiné surtout pour l'examen de la tenue des matériaux soumis à l'action de contraintes de traction axiales réparties uniformément sur toute la section de l'éprouvette.

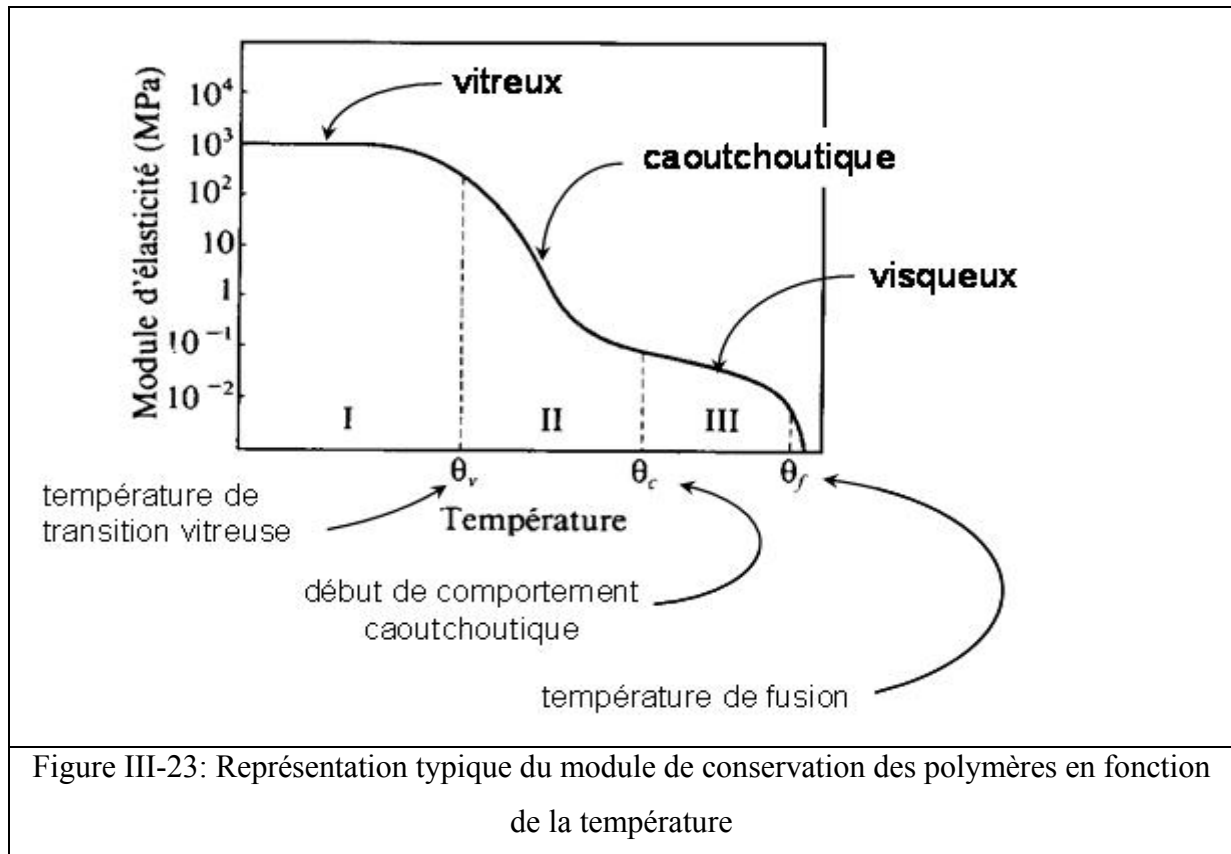
III-2-3-2: Spectrométrie mécanique (DMA)

1- Rappels théoriques

Lorsqu'un solide élastique, au sens Hookéen du terme, est déformé par une contrainte extérieure σ , la déformation ε correspondante est directement liée à la contrainte appliquée par le module d'élasticité. Quand la contrainte est stoppée; la déformation devient nulle et le matériau retrouve sa forme initial: toute l'énergie fournie lors de la déformation est restituée.

Lorsqu'un liquide Newtonien est déformé; ce n'est plus la déformation mais la vitesse de déformation qui est directement proportionnelle à la contrainte. Le coefficient de proportionnalité est la viscosité. Quand la contrainte est stoppée, toute l'énergie fournie pour déformer le matériau est dissipée sous forme de chaleur et irrécupérable.

Les polymères sont des matériaux viscoélastiques. Pour de tels matériaux, les deux comportements précédents coexistent. Lorsque cesse l'application de la contrainte extérieur, une partie de l'énergie fournie au matériau est restituée (composante élastique) alors qu'une autre partie est dissipée sous forme de chaleur (composante visqueuse). L'échantillon ne retrouve pas entièrement sa forme initiale, il a flué.



2- Principe de la technique:

Les échantillons sont soumis à une contrainte (ou déformation) sinusoïdale de très faible amplitude de forme:

$$\sigma^* = \sigma_0 \cdot e^{i\omega t} \quad \text{III-23}$$

Avec:

ω : pulsation liée à la fréquence de sollicitation.

t : temps.

σ_0 : contrainte maximale.

La déformation (ou contrainte) résultante est également sinusoïdale mais présente un déphasage ϕ avec la contrainte. Ainsi,

$$\varepsilon^* = \varepsilon_0 e^{i(\omega t - \phi)} \quad \text{III-24}$$

Avec:

ε_0 : déformation maximale.

L'enregistrement de la déformation sinusoïdale permet de déduire:

- Un module de conservation G' , obtenu à partir du vecteur de déformation en phase avec la contrainte imposée; qui caractérise la fraction d'énergie accumulée sous forme élastique et restituable,
- Un module de perte G'' , obtenu à partir du vecteur de déformation en quadrature de phase avec la contrainte composée qui caractérise l'énergie dissipée par frottements internes dus à la composante visqueuse du matériau.
- Le déphasage (ϕ) entre contrainte et déformation caractérise précisément l'importance du caractère visqueux du matériau, sa valeur est comprise entre 0 et $\pi/2$ pour un matériau purement élastique $\phi=0$ et, $\phi= \pi/2$ lorsque le matériau est purement visqueux.

En admettant que la loi de Hooke s'applique aux matériaux viscoélastiques, nous pouvons écrire:

$$\sigma^* = G\varepsilon^* \quad \text{III-25}$$

En combinant les équations (III-24) à (III-25), il vient:

$$G = \frac{\sigma^*}{\varepsilon^*} = \frac{\sigma_0 e^{i\omega t}}{\varepsilon_0 e^{i(\omega t - \phi)}} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} e^{i\phi} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} (\cos \phi + i \sin \phi) \quad \text{III-26}$$

3- Appareillage:

Le spectromètre mécanique utilisé est un pendule de torsion inversé à très basses fréquences. Le dispositif expérimental, permettant l'acquisition des thermogrammes viscoélastiques sur un domaine de température s'étant de 100°K à 400°K pour une sollicitation mécanique effectuée à une fréquence comprise entre 10^{-5} Hz et 5 Hz, est présenté sur la figure (III-24).

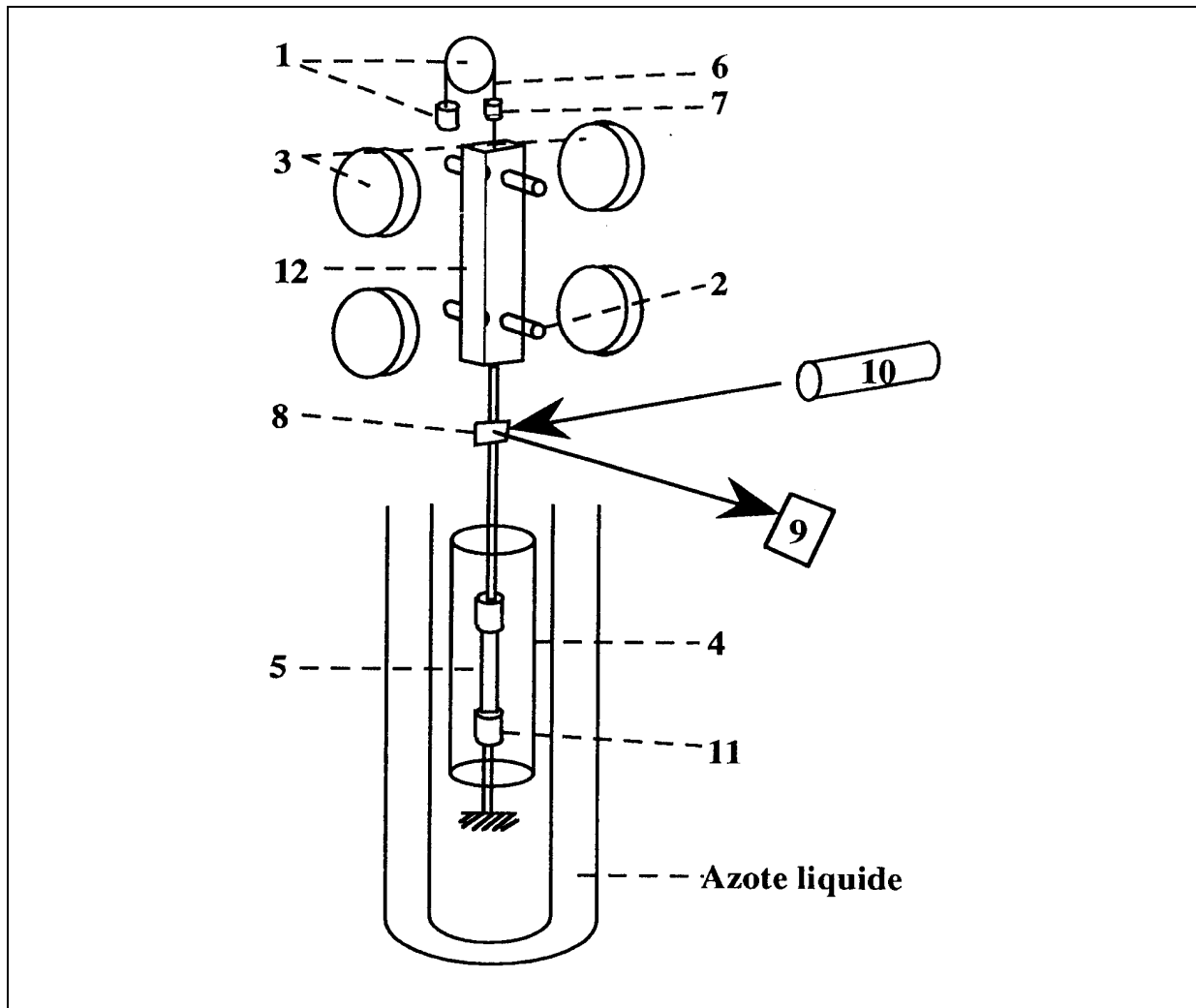


Figure III-24 : Schémas du pendule de torsion.

Le principe de la manipulation est le suivant:

L'échantillon (5) est placé entre un mors fixe (par son extrémité inférieure) et une tige rigide (12) sur laquelle s'applique un couple de torsion créé par l'interaction aimant (2), bobines d'Helmholtz (3) parcourues par un courant (i). La mesure de l'angle de déformation de l'échantillon est réalisée par l'intermédiaire d'un miroir (8) fixé sur la tige et rend ainsi compte la rotation de l'échantillon. Un faisceau lumineux, émis par une source régulée (10) est réfléchi par ce miroir vers une cellule voltaïque différentielle (9). L'élimination de tout effort axial est assurée à l'aide d'un fil de suspension (1) compensant le poids de l'échantillon et du mors supérieur. La précision de mesure est de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} .

Les échantillons de forme parallélépipédiques (dimensions : voir tableau III-2 pour les composites du PP et tableau III-3 pour les composites du PA66) ont été sollicités en mode de torsion dont les conditions sont représentées dans le tableau.

4- Dimensions des éprouvettes:

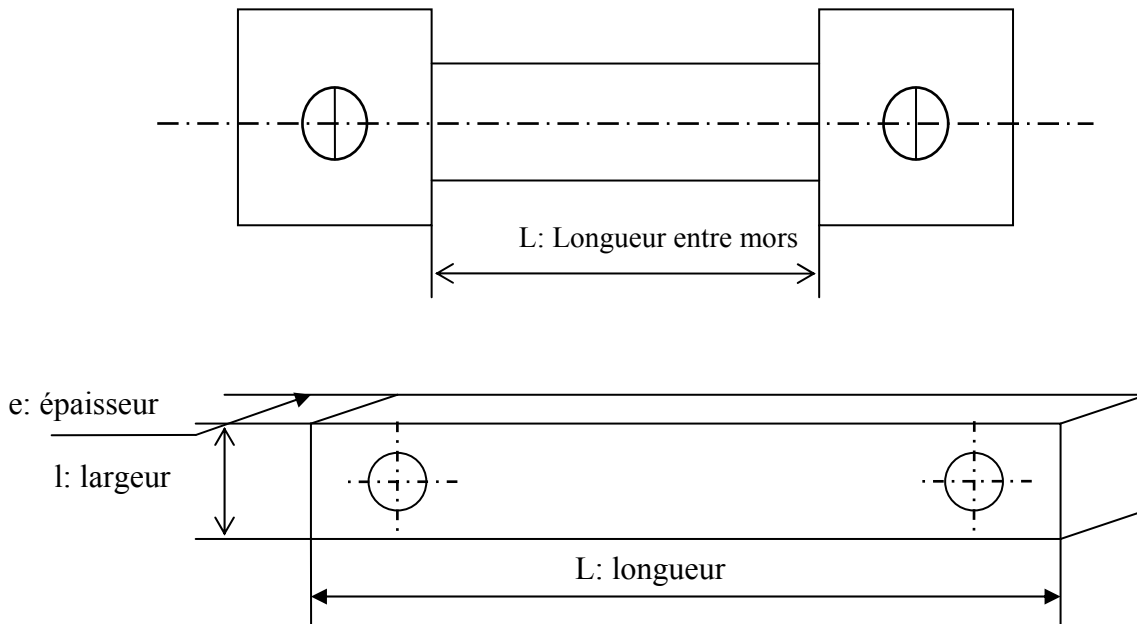


Figure III-25 : Représentation des dimensions des éprouvettes

Polymères	Longueur entre mors (mm)	Largeur (mm)	Epaisseur (mm)	Facteur de forme
PP_pur	2,97	1,12	25,67	5,418E-10
PP_3% μ talc	2,96	1,13	23	6,168E-10
PP_3% Talc_Industriel	2,9	1,11	24,1	5,339E-10
PP_5% μ talc	2,31	1,09	23,58	4,229 E-10
PP_7% μ talc	2,69	0,95	23,62	3,000E-10
PP_10% μ talc	2,51	1,17	21,80	6,147E-10
PP_20% μ talc	2,97	1,16	23,13	12,131E-10
PP_20% Talc_Industriel	2,87	1,43	23,06	6,681E-10
PP_30% μ _talc	2,95	1,16	23,29	6,590E-10

Tableau III-3: dimensions des différents composites de PP

Polymères	Longueur entre mors (mm)	Largeur (mm)	Epaisseur (mm)	Facteur de forme
PA66 pur	9.8	3.93	1.96	7.1636 E-10
PA66 +5% de CaCO ₃ en masse traitée avec l'acide stéarique	8.45	3.97	2.060	9.5849 E-10
PA66 +5% de CaCO ₃ en masse traitée avec l'acide stéarique	9.93	3.96	2.040	7.9254 E-10
PA66 +5% de CaCO ₃ en masse traitée avec l'acide stéarique	10.02	4.01	2.070	8.1557 E-10
PA66 +5% de CaCO ₃ en masse traité avec l'acide aminé	13.43	4.00	2.020	5.7946 E-10
PA66 +5% de CaCO ₃ en masse traitée avec l'acide aminé	12.40	4.08	2.120	7.3121 E-10
PA66 +5% de CaCO ₃ en masse traité avec l'acide aminé	11.48	4.04	2.140	7.9772 E-10

Tableau III-4: dimensions des différents composites de PA66

5- Conditions d'essai :

Conditions d'essai	Matériaux	
	PA66 + CaCO ₃	iPP + Talc
Fréquence de l'essai (Hz)	0.1	1
Plage de température (°K)	220 ÷ 500	100 ÷ 400
Température initiale (°K)	220	100
Température finale (°K)	500	400
Vitesse de balayage (°K/min)	1	1

Tableau III-5 : Conditions d'essai pour les essais de torsion

6- Dépouillement des essais:

Le module dynamique de cisaillement s'exprime par:

$$G^*(i\omega) = \frac{\Gamma^*}{f\theta^*}$$

III-27

Γ^* : le couple de torsion;

θ^* : la déformation angulaire;

f : le facteur de forme qui s'écrit pour des échantillons de forme parallélépipédique.

$$f = \frac{\beta e^3 l}{L} \quad \text{III-28}$$

Le coefficient β est fonction de $\frac{e}{l}$:

L : la longueur; l : la largeur; e : épaisseur de l'échantillon.

III-2-3-3 Essai de compression

L'essai de compression consiste à soumettre une éprouvette de forme cylindrique ou parallélépipédique à deux forces axiales opposées, en la plaçant entre les plateaux d'une presse (Figure III-26).

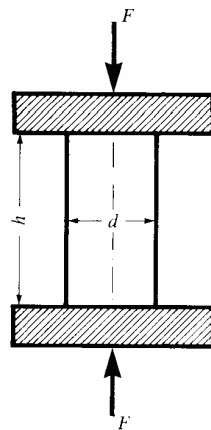


Figure III-26: Essai de compression.

III-2-3-4. Résistance au choc Charpy

La détermination de la ténacité d'éprouvettes soumises à des contraintes de choc a été réalisée sur des éprouvettes non entaillées avec un pendule de choc Charpy d'énergie maximale quatre joules, à une vitesse de 2.9 m/s lors du choc. La résistance au choc Charpy, (a), d'éprouvettes lisses s'obtient par :

$$a = \frac{A}{S} \quad \text{III-29}$$

Avec A l'énergie de choc absorbée par l'éprouvette et S la section droite de l'éprouvette.

Chapitre IV

Etude structurale et comportement mécanique du polyamide (PA66) Résultats et discussions

Chapitre IV

Etude structurale et comportement mécanique du polyamide (PA66)

Résultats et discussions

IV-1: Introduction

Le polyamide 66 est l'un des thermoplastiques les plus courants utilisés de nos jours, du fait de son faible prix de revient et sa facilité de mise en œuvre. Ses utilisations dans la vie quotidienne sont nombreuses. La tendance actuelle est à l'ajout de renforts minéraux qui permettent d'améliorer ses propriétés mécaniques et d'élargir son champ d'application.

L'introduction des charges minérales vise principalement à accroître la rigidité du matériau, tout en réduisant le prix de revient final, compte tenu du faible coût du renfort. Les plus courants étant la fibre de verre, le talc et le carbonate de calcium.

Ce chapitre présente les effets de l'incorporation de charges de CaCO₃ sur la microstructure et le comportement du polyamide 66 et se focalise en particulier sur le rôle de l'adhésion interfaciale. Une brève présentation est faite des caractéristiques des polyamides 66 et des études concernant les composites de CaCO₃. Un intérêt particulier est porté aux principaux traitements de surface utilisés. Ensuite, l'élaboration des composites avec divers traitements de la surface des charges est présentée. Des caractérisations structurales et mécaniques poussées ont été réalisées afin de souligner les éventuelles modifications engendrées par l'incorporation de CaCO₃ dans le polyamide 66 en fonction de la fraction massique de charges, de la nature du traitement de surface et de sa concentration.

IV-2 Caractérisation structurale

Les techniques utilisées pour caractériser structurellement les échantillons sont la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et la diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS).

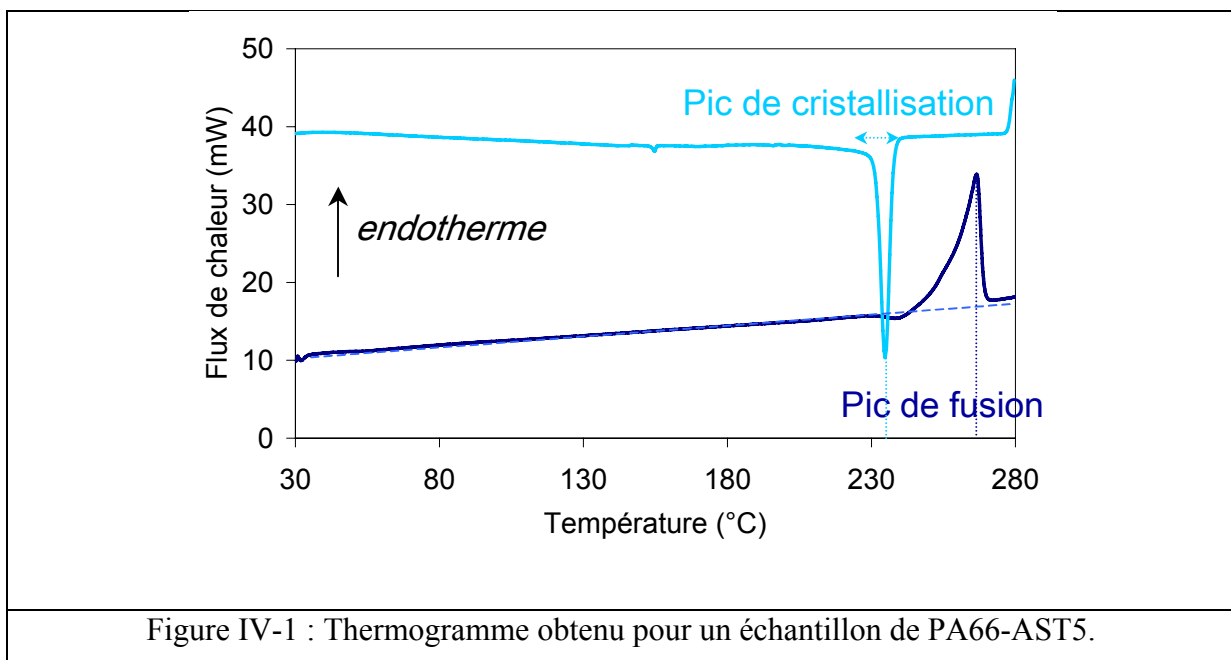
IV-2-1 Calorimétrie différentielle à balayage

Tous les essais ont été réalisés avec une DSC7 de Perkin-Elmer sur des échantillons de masse comprise entre 10 et 20 mg et pour une vitesse de balayage égale à 10°C/min. Un premier passage de chauffe suivi d'un refroidissement ont été effectués entre 30 et 280°C. La calibration a été réalisée à partir de la fusion d'indium de haute pureté à la même vitesse de chauffage. Les valeurs des maxima et des onsets des pics de fusion et de cristallisation ont été

déterminées sur chaque thermogramme. Un exemple de thermogramme est présenté à la figure IV-1. L'enthalpie de fusion (ΔH_f) correspond à l'aire du pic endothermique des différents thermogrammes. Cette valeur est ramenée à la masse effective du polymère testé (c'est-à-dire corrigée de la présence éventuelle des particules de CaCO₃). Le taux de cristallinité, χ_c , a été calculé suivant la relation :

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \quad \text{IV-1}$$

avec ΔH_f^0 l'enthalpie spécifique de fusion d'un cristal parfait infiniment épais. Pour le PA66, cette valeur est prise égale à 197 J/g [81].



Dans ces conditions, les résultats moyens (obtenus pour deux échantillons), concernant les températures de fusion et de cristallisation ainsi que le taux de cristallinité, sont présentés à la figure IV-2. Aucune modification significative de la température de fusion n'est observée par ajout de charges (figure IV-2a) puisque les valeurs maximales (respectivement d'onset) fluctuent autour de la valeur obtenue pour le PA66 pur, soit 267°C environ (respectivement 257°C). La figure IV-2b montre que les particules de CaCO₃ ont un faible effet nucléant sur la cristallisation du polyamide, indépendamment du traitement de surface et de sa concentration : la valeur d'onset du pic de cristallisation augmente de 237°C pour le PA66 pur à 241°C pour un ajout de 20% de CaCO₃ traité AA6 par exemple. L'addition de CaCO₃ augmente légèrement le taux de cristallinité (figure IV-2c). Cette analyse thermique révèle

que la cristallisation du PA66 demeure pratiquement inchangée avec une fraction massique croissante de charges, indépendamment du traitement de surface et de sa concentration.

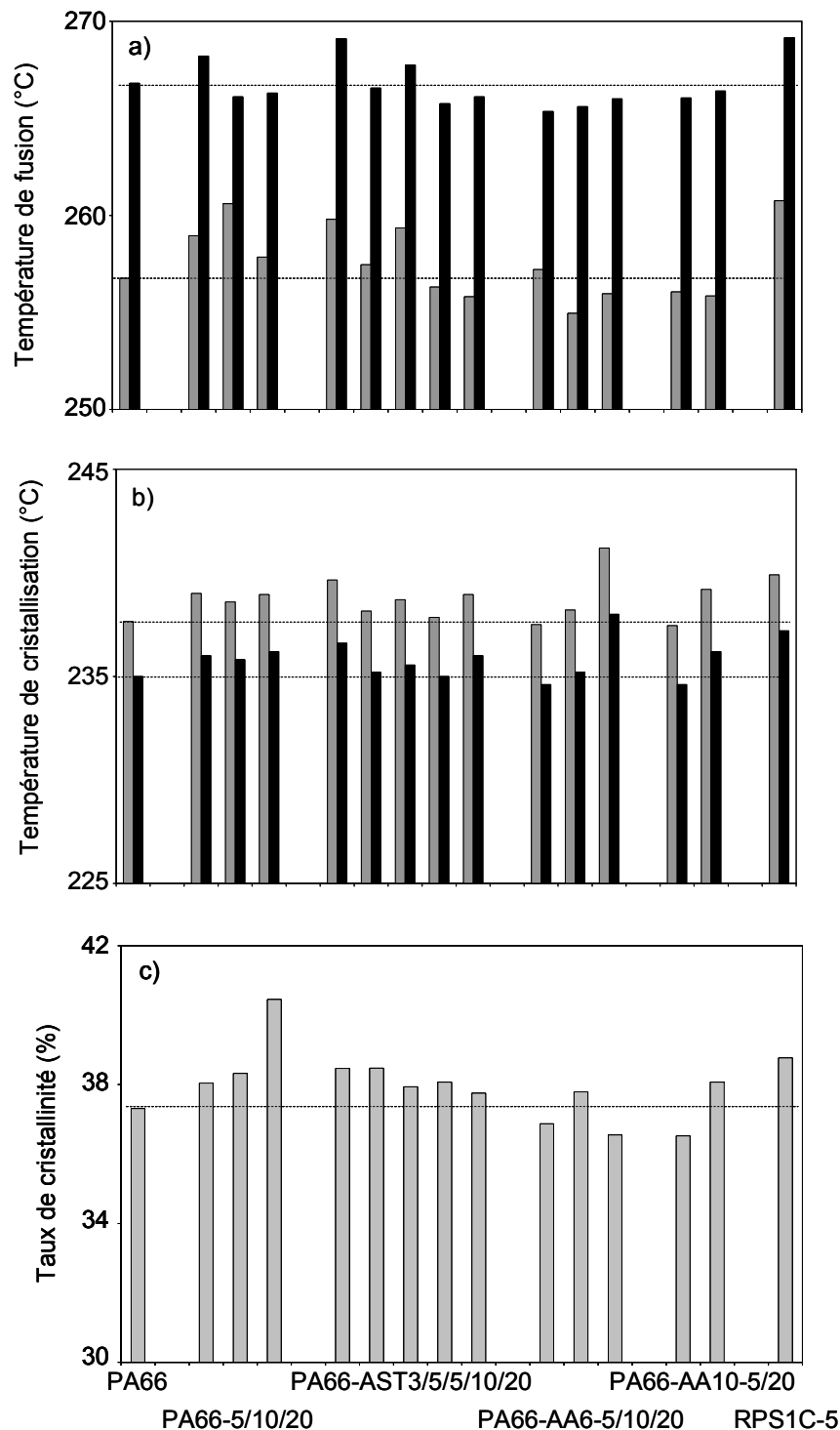


Figure IV-2 : températures a) de fusion, b) de cristallisation et taux de cristallinité c) déterminés à partir des thermogrammes de chaque échantillon. Les barres claires représentent les valeurs d'onset alors que les barres foncées montrent les valeurs maximales. Les noms des échantillons sont référencés au tableau IV-1.

IV-2-2 Structure cristalline des mélanges

La technique de diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) est utilisée afin de caractériser les différentes parties cristallines présentes dans les polymères étudiés. La diffraction se produit lorsque la condition de Bragg sur l'angle d'incidence θ du faisceau de rayons X est vérifiée :

$$2D \sin\theta = n\lambda$$

IV-2

avec λ la longueur d'onde du faisceau monochromatique (1.54 Å), n le nombre d'ordre et D l'espacement des plans réticulaires appartenant à une même famille. On obtient une série de maxima d'intensité correspondant aux différentes familles de plans cristallins des constituants du système. De la position des pics peut être déduite la nature de la phase cristalline du polymère semi-cristallin étudié [80, 50].

Les mesures de WAXS ont été effectuées en transmission sur un diffractomètre à anode de cuivre sous 40 kV et 28 mA. Les échantillons ont été au préalable usinés dans le but d'obtenir des échantillons suffisamment fins (environ 1 mm d'épaisseur) pour les mesures en transmission. Ceci a également permis d'exposer séparément le cœur de la peau des échantillons injectés.

On observe sur les figures de diffraction du PA66 pur (figure IV-3a), du PA66-5 (figure IV-3b), du PA66-AST5 (figure IV-3c), du PA66-AST20 (figure IV-3d) et du RPS1C-5 (figure IV-3e), que les deux caractéristiques de réflexion (100) et (010,110) de la phase cristalline α du PA66 [11] apparaissent sous la forme d'anneaux uniformes. De plus, la position des pics de diffraction et en particulier leur intensité relative, reste insensible à la présence de CaCO₃ (figure IV-4). Ceci démontre l'absence d'orientation ou de texturation induite par l'injection. La largeur des pics cristallins reste identique pour tous les échantillons. On en déduit que la taille des cristallites est similaire, indépendamment du traitement de surface ou de sa concentration. L'augmentation de la fraction massique de renfort ne conduit qu'à une diminution de l'intensité diffractée, liée à l'absorption des rayons X par les particules inorganiques [80] (figure IV-3c et IV-3d).

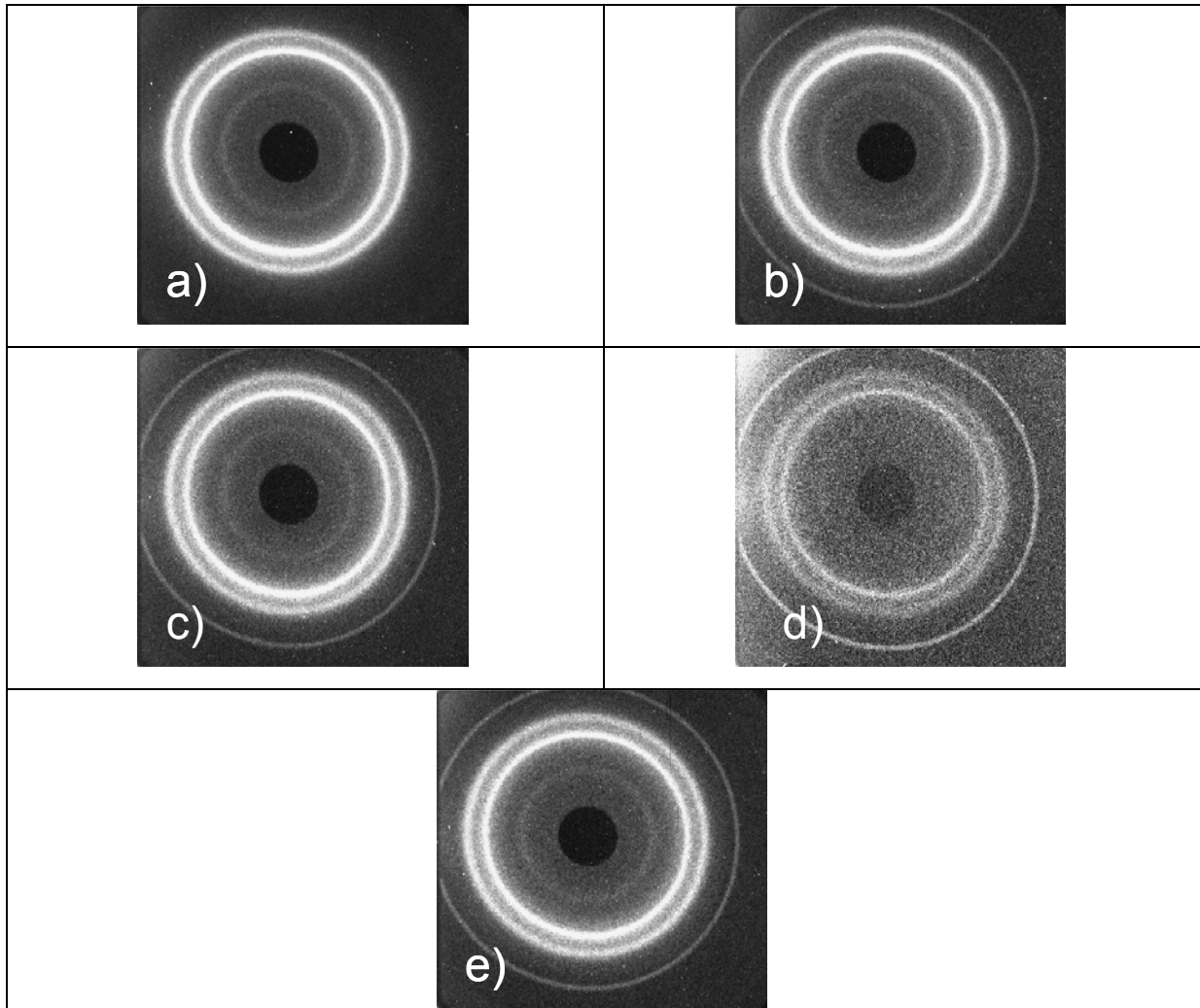


Figure IV-3 : Figures de diffraction du a) PA66 pur, b) PA66-5, c) PA66-AST5, d) PA66-AST20, e) RPS1C-5.

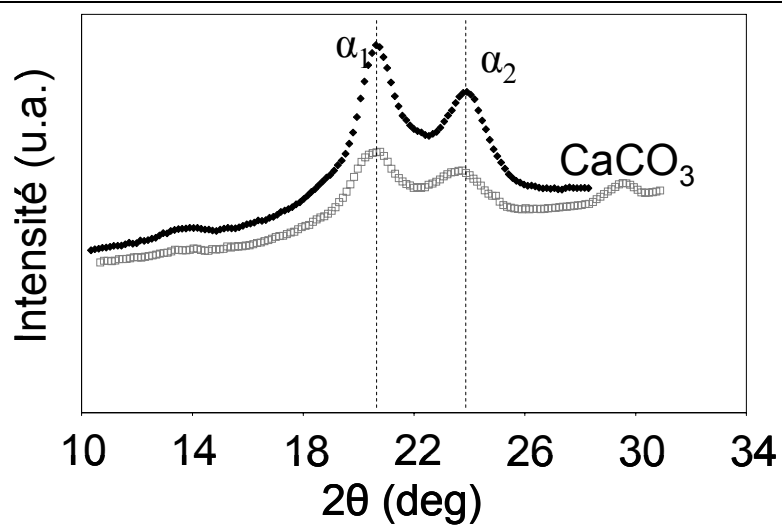
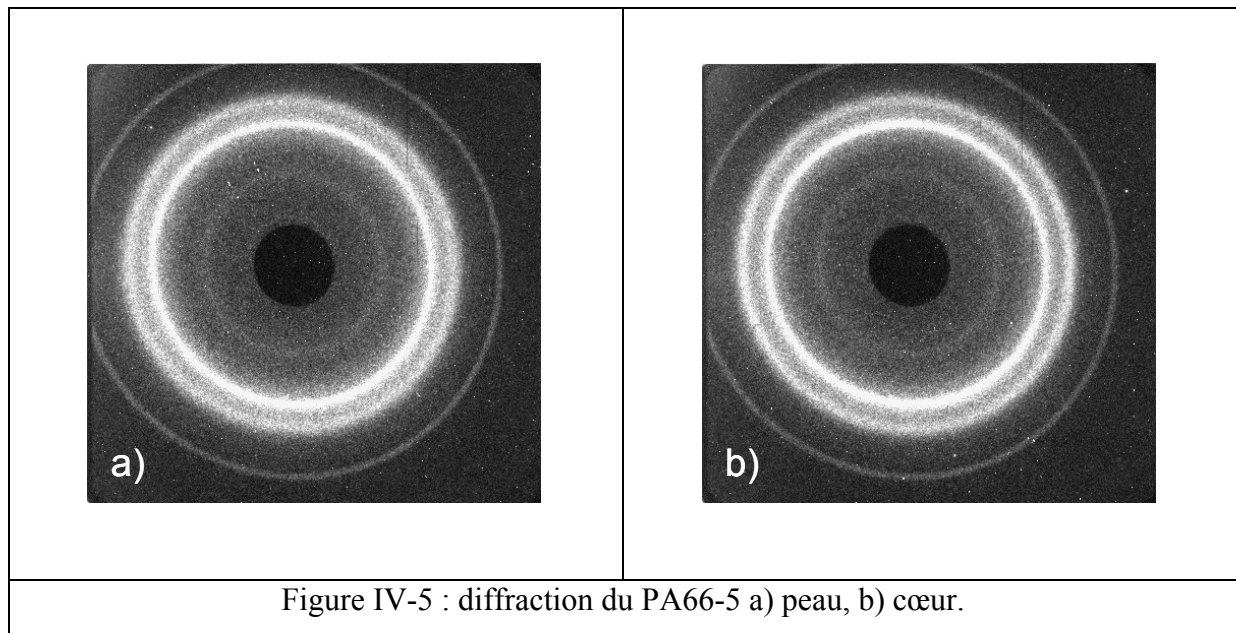


Figure IV-4 : Profils d'intensité du PA66 pur (♦) et du PA66-AST5 (□) obtenus à partir des figures de diffraction.

Les mêmes observations ont été réalisées sur le cœur ou la peau des échantillons injectés (figure IV-5a et b), ce qui révèle que les problèmes de gradient thermique liés au procédé d'injection et à la présence de la phase inorganique n'ont pas de conséquence notable sur la morphologie cristalline des échantillons.



Des échantillons contenant une fraction massique de charges variant de 0 à 20% ont été élaborés par injection-moulage. Les charges sont traitées en surface avec des agents de couplage réactif ou non réactif. Des précautions particulières ont été prises concernant le stockage des échantillons afin d'éviter toute reprise d'humidité.

Les analyses thermique et structurale ne révèlent aucune modification notable de la cristallinité ou de la taille des cristallites et aucune texturation induite par le procédé d'injection, en fonction de la fraction massique de charges, du traitement de surface ou de sa concentration.

IV-3 Caractérisation mécanique

Les techniques utilisées pour caractériser le comportement mécanique des échantillons sont la traction à température ambiante et à 80°C, la spectrométrie mécanique (DMA) et le choc Charpy.

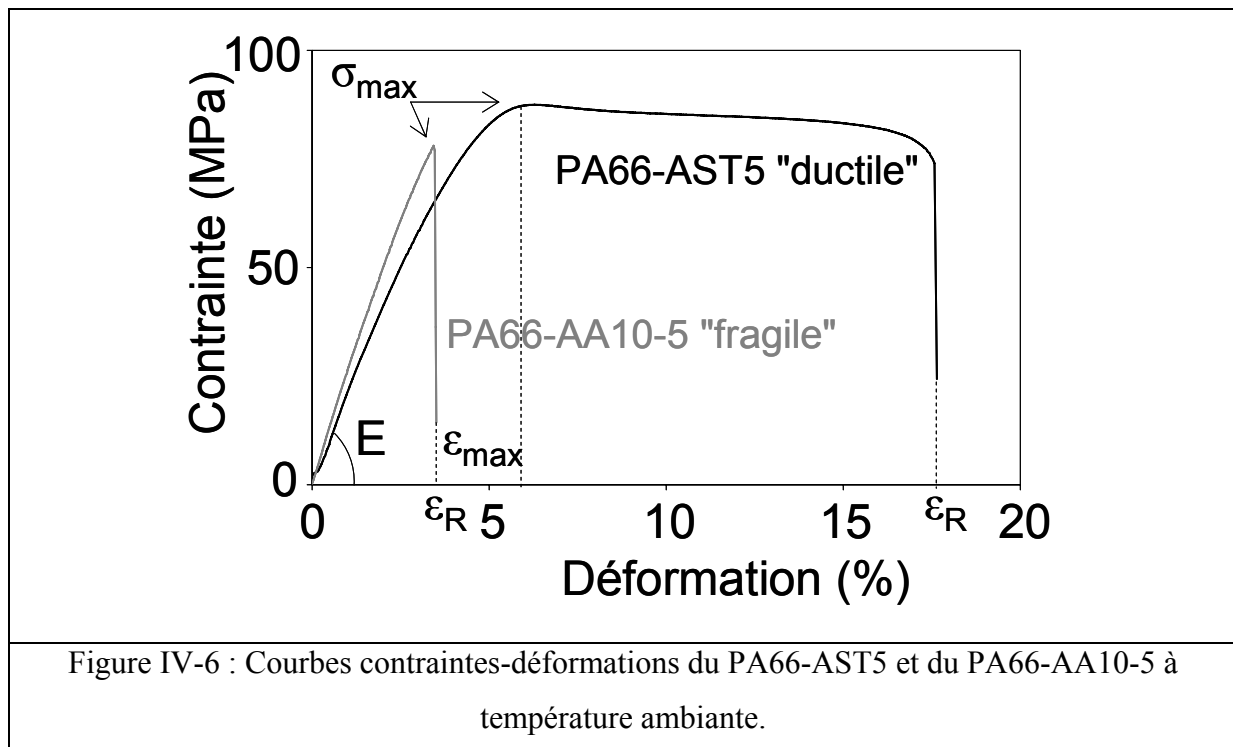
IV-3-1. Essais de traction

La détermination de la réponse en traction des échantillons a été conduite sur une machine de traction MTS 1-ME équipée d'une cellule de force de 5kN à température ambiante et pour une vitesse de 100 mm/min ce qui correspond à une vitesse de déformation initiale de $1.52 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Le comportement à 80°C a également été étudié pour les mêmes conditions expérimentales. Les échantillons sont des éprouvettes haltères type ISO de longueur totale 150 mm. Les mesures présentées sont la moyenne de cinq (respectivement trois) éprouvettes pour les essais à température ambiante (respectivement à 80°C).

IV-3-1-1. Traction à température ambiante

La figure IV-6 présente les courbes contraintes-déformations des échantillons PA66-AST5 et PA66-AA10-5 à température ambiante. Différents comportements mécaniques (fragile ou ductile) ont été observés comme le montre la figure IV-6. Pour tous les échantillons, le module d'Young, E , la contrainte maximale, σ_{\max} , et la déformation correspondante, ϵ_{\max} , la déformation ou allongement à la rupture, ϵ_R , sont reportés dans le tableau IV-1. Deux séries de PA66-AST5, réalisées à quelques mois d'intervalle ont été testées. A des fins comparatives, un échantillon de PA66 renforcé avec 15%_{volume} de fibres de verre a également été caractérisé.



Echantillon	Réponse mécanique	E (MPa)	σ_{\max} (MPa)	ϵ_{\max} (%)	ϵ_R (%)
PA66	mixte	2305 ± 32	85.3 ± 2.8	5.7 ± 0.7	6.0 ± 1.0
PA66-5	fragile	2000 ± 56	64.1 ± 4.9	3.6 ± 0.4	3.6 ± 0.4
PA66-10	fragile	2248 ± 81	57.5 ± 8.4	3.0 ± 0.5	3.0 ± 0.5
PA66-20	fragile	2105 ± 45	60.6 ± 4.7	3.1 ± 0.3	3.1 ± 0.3
PA66-AST3	ductile	2164 ± 80	83.9 ± 8.4	6.2 ± 1.2	18.7 ± 8.3
PA66-AST5	ductile	2354 ± 85	89.4 ± 0.4	5.2 ± 0.4	12.0 ± 8.0
PA66-AST5	ductile	2500 ± 125	86.1 ± 2.0	6.5 ± 0.5	13.0 ± 9.4
PA66-AST10	fragile	3076 ± 48	65.0 ± 6.4	2.7 ± 0.3	2.7 ± 0.3
PA66-AST20	fragile	3115 ± 83	56.5 ± 5.7	2.2 ± 0.3	2.2 ± 0.2
PA66-AA6-5	fragile	2751 ± 78	69.8 ± 6.6	3.2 ± 0.4	3.2 ± 0.4
PA66-AA6-10	fragile	2769 ± 48	64.7 ± 5.4	3.1 ± 0.5	3.1 ± 0.5
PA66-AA6-20	fragile	3125 ± 113	58.2 ± 4.4	2.4 ± 0.3	2.4 ± 0.3
PA66-AA10-5	fragile	2631 ± 58	73.3 ± 9.6	3.9 ± 0.9	3.9 ± 0.9
PA66-AA10-20	fragile	3225 ± 25	65.5 ± 6.2	2.7 ± 0.3	2.7 ± 0.3
RPS1C-5	ductile	2600 ± 19	84.5 ± 4.5	5.3 ± 0.4	12.0 ± 8.0
PA66-fibres	fragile	3448 ± 111	84.9 ± 7.9	3.2 ± 0.4	3.2 ± 0.4

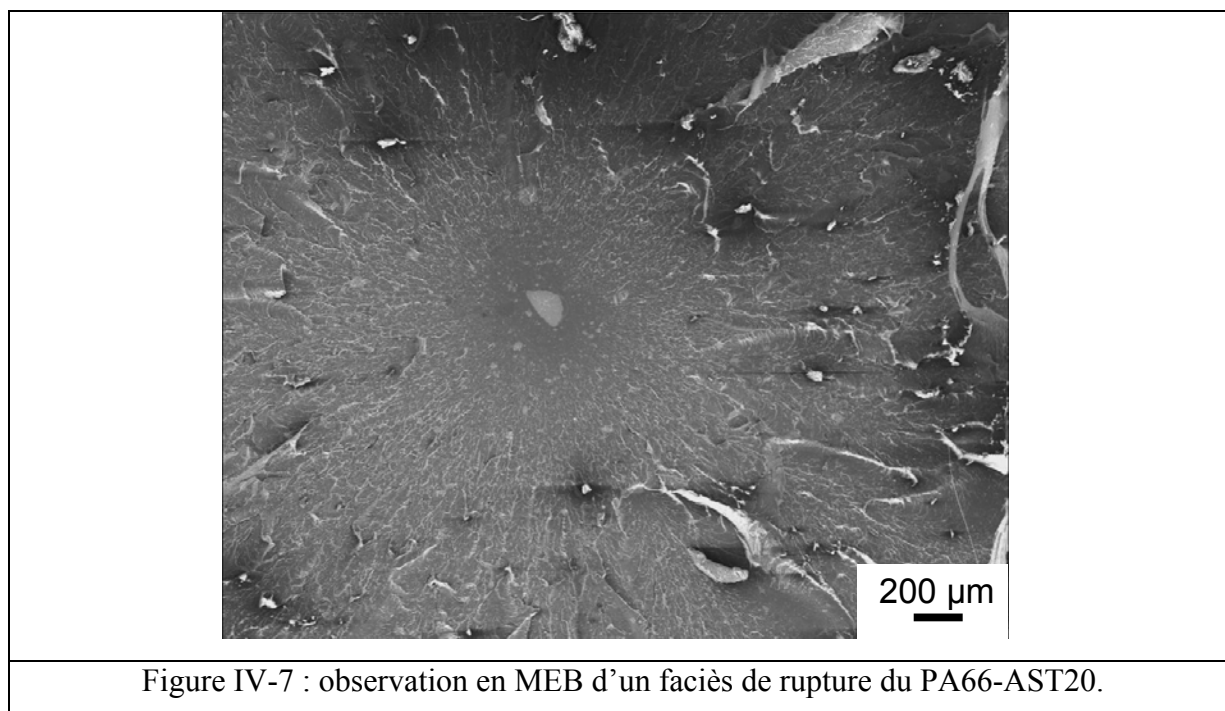
Tableau IV-1 : Comportement et propriétés mécaniques des échantillons testés à 23°C et pour une vitesse de déformation initiale de $1.52 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

L'addition de CaCO₃ en quantité croissante induit clairement une augmentation du module d'Young ainsi qu'une diminution de la contrainte maximale, de la déformation associée et de l'allongement à la rupture. Les valeurs obtenues pour des charges de CaCO₃ restent cependant inférieures à celles du composite à fibres de verre. La nature du traitement de surface semble influencer légèrement sur les valeurs des propriétés mécaniques puisque pour une même fraction massique de CaCO₃ (5%), on observe :

$$E(\text{PA66-AA6-5}) > E(\text{PA66-AA10-5}) > E(\text{PA66-AST5}) > E(\text{PA66-5}) \quad \text{IV-3}$$

La concentration en agent de couplage ne semble pas induire de modification des propriétés mécaniques.

Enfin, des observations en microscopie électronique à balayage (MEB), réalisées avec un appareil JEOL 840ALGS sous 10 kV sur des faciès de rupture préalablement dorés, montrent que le caractère fragile des composites est associé à la présence systématique de larges agglomérats de CaCO₃ visibles à la surface de rupture des échantillons (figure IV-7). Des observations similaires ont été effectuées par Bartczak et co auteurs [30] pour du polyéthylène à haute densité et par Wilbrink et co auteurs [25] pour du polyamide 6.



IV-3-1-2 Traction à 80°C

Des essais de traction ont également été réalisés à 80°C sur du PA66 pur et les échantillons contenant 5%_{masse} de CaCO₃. Le tableau IV-2 présente les résultats obtenus. A des fins comparatives, l'échantillon de PA66 renforcé avec 15%_{volume} de fibres de verre a également été testé.

A 80°C, tous les échantillons renforcés CaCO₃ présentent un comportement ductile. Une forte augmentation du module des composites est observée par rapport à celui du PA66 pur. L'ajout de charges induit une diminution des déformations à 80°C. L'augmentation de la température se traduit par une diminution de tous les modules d'Young, ce qui s'explique par la présence de la transition vitreuse de la phase amorphe aux alentours de 65°C [85]. L'allongement à rupture augmente considérablement par rapport à celui à température ambiante. Aucune influence du traitement de surface ou de sa concentration n'est détectée.

Les valeurs de module et de contrainte maximale obtenues pour des charges de CaCO₃ restent inférieures à celles du composite à fibres de verre. Les allongements suivent une tendance opposée en raison du caractère fragile de la rupture de l'échantillon à fibres de verre.

Echantillon	Réponse mécanique	E (MPa)	σ_{\max} (MPa)	ϵ_{\max} (%)	ϵ_R (%)
PA66	ductile	442 ± 13	55.4 ± 2.1	20.5 ± 2.8	105.5 ± 54.4
PA66-5	ductile	1639 ± 136	63.0 ± 5.2	11.7 ± 4.2	14.4 ± 5.8
PA66-AST5	ductile	1645 ± 166	67.7 ± 4.6	15.8 ± 1.1	27.8 ± .7
PA66-AST5	ductile	2000 ± 76	63.6 ± 2.1	12.8 ± 1.2	19.9 ± 3.6
PA66-AA6-5	ductile	1538 ± 26	60.4 ± 0.4	13.8 ± 0.4	18.8 ± 0.6
PA66-AA10-5	ductile	1466 ± 164	62.5 ± 6.1	16.3 ± 0.7	25.8 ± 1.1
RPS1C	ductile	1818 ± 132	58.6 ± 4.7	9.8 ± 4.3	12.8 ± 9.0
PA66-fibres	fragile	2817 ± 106	84.1 ± 1.2	6.2 ± 0.7	6.3 ± 0.9

Tableau IV-2 : récapitulatif des résultats obtenus par traction à 80°C sur le PA66 pur et les échantillons à 5%_{masse} de CaCO₃

IV-3-2. Spectrométrie mécanique

Aspect mécanique et dynamique

L'évolution du comportement viscoélastique des différentes familles de polymères chargés a été déterminée par analyse mécanique dynamique. Les essais ont été réalisés sur un pendule de torsion en oscillations forcées. Les résultats ont été obtenus pour une fréquence de sollicitations de 0.1Hz sur une gamme de température allant de -53°C à 227°C, à une vitesse de chauffage de 1°C/min. Etant données les incertitudes liées aux valeurs absolues des modules déterminés par spectrométrie mécanique, il a été décidé de recalibrer les spectres obtenus avec 23°C sur les valeurs de module de référence déterminés par la méthode de "Kerner" [1], de façon à obtenir des variations de modules absolus.

Pour le PA66, on a enregistré les variations du module de cisaillement en fonction de la température, on a vu apparaître une zone de transition qui marque le passage de l'état solide à l'état visqueux ; ces deux états correspondent respectivement au domaine vitreux et au domaine caoutchoutique.

Le domaine vitreux est caractérisé par un plateau qui correspond à une valeur du module de cisaillement proche de 1 GPa. Cette valeur est d'ailleurs peu sensible à la nature chimique du matériau ainsi qu'à la topologie du réseau polymérique.

Dans cette zone de température les taux de déformation à la rupture sont relativement faibles parce que les mouvements moléculaires sont de faible amplitude. Le plateau correspondant au domaine caoutchoutique est caractérisé par un module de l'ordre de 0.1 GPa.

Dans cette zone de température les taux de déformation à la rupture sont considérablement plus grands. Cette haute extensibilité est liée à des mouvements moléculaires de grande amplitude permettant l'extension complète des chaînes macromoléculaires.

La transition vitreuse correspond à une absorption d'énergie qui permet de passer d'une agitation moléculaire locale de faible amplitude à une agitation importante s'étendant sur l'ensemble des chaînes macromoléculaires. Cette absorption d'énergie est mise en évidence lors de mesures dynamiques de spectrométrie mécanique par un pendule de torsion.

Dans l'ensemble des figures qui représentent l'essai de spectrométrie mécanique, on remarque un seul pic sur l'enregistrement de tangente (ϕ) et de G'' (module de perte) en fonction de la température (mesure isochrone : à fréquence fixe).

L'apparition des pics est reliée à la transition (Relaxation). Ces transitions sont associées à des possibilités de mouvements moléculaires plus au moins importants.

Pour nos échantillons de PA66 pur et chargés, on observe un seul pic qui correspond à la transition α , il s'agit de la première transition lorsqu'on abaisse la température. Cette transition est la plus importante relaxation, elle correspond au passage de l'état caoutchoutique à l'état vitreux, donc au passage d'une agitation moléculaire importante à une agitation de faible amplitude. Le maximum du pic de la transition α indique la température de transition vitreuse.

Les variations du module conservatif G' , module de perte G'' et de tangente(ϕ), en fonction de température et pour une fréquence de 0.1 Hz, pour les échantillons renforcés et traités à l'acide stéarique, pour différentes fractions massiques de CaCO₃, sont représentées respectivement par les figures IV-8, IV-9 et IV-10.

Le module de conservation G' , en fonction de la température est particulièrement sensible à l'addition de charges, comme le montre la figure IV-8. A 23°C, pour une fraction

massique de 10% de CaCO₃, on observe un accroissement de module par rapport au PA66 pur. Cet accroissement des propriétés élastiques est encore observé à plus haute température (à 180°C), ce qui confirme le renforcement thermomécanique du PA66 avec le CaCO₃.

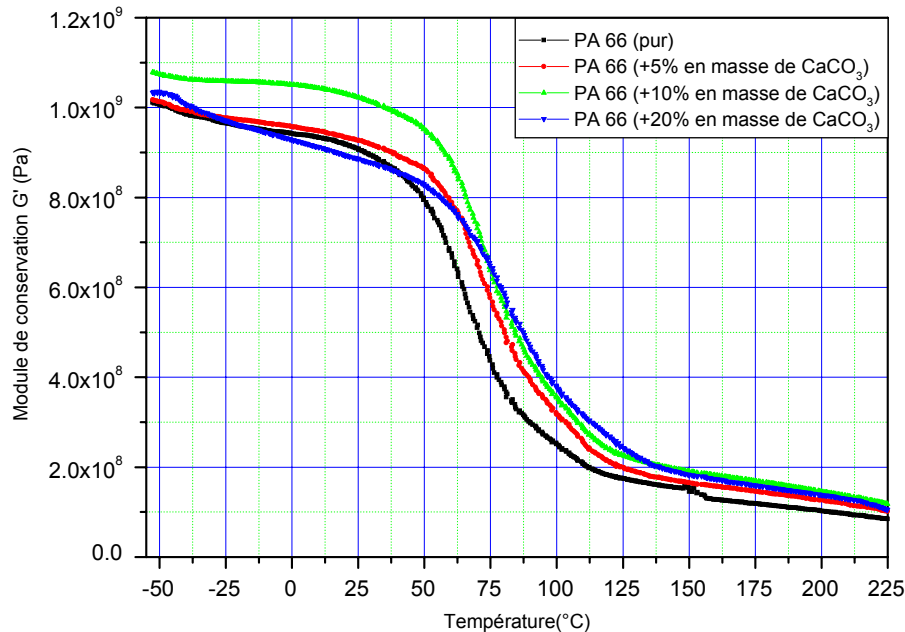


Figure IV-8: Module de conservation G' en fonction de la température pour les PA66 renforcés par des charges de CaCO₃ et traitées à l'acide stéarique.

Le module de perte représente le comportement mécanique de la phase amorphe. On remarque principalement une translation de la position du pic de G'' vers les hautes températures avec l'ajout de CaCO₃. Ces modifications de G' et G'' se retrouvent sur l'évolution du facteur de perte, $\tan(\phi)$ définie par: $\tan(\phi) = G''/G'$. Une augmentation de la fraction massique de CaCO₃, entraîne une diminution de l'intensité et un décalage de la position du pic associé à la transition vitreuse.

Pour les polyamides 66 (PA66) renforcés respectivement par 5%, 10% et 20% en masse de CaCO₃ et traités à l'acide stéarique, on a constaté que les différents échantillons n'ont pas la même température de transition vitreuse. On a enregistré un décalage en aval du pic de la transition par rapport à celui du polyamide pur, dont la T_g est environ 75°C (figures IV-9 et IV-10).

La température de transition vitreuse a passé de 75°C pour le PA66 pur à 88°C pour le PA66 renforcé par 20% de CaCO₃ en masse, en passant par, 80°C et 77°C pour les PA66 chargés par 5% et 10% de CaCO₃.

C'est le polyamide PA66 pur qui a plus de mouvement moléculaires dans la zone de transition vitreuse puisqu'il a le maximum du pic de la transition, contrairement au polyamide PA66 renforcé par 5% de CaCO₃ en masse et traité à l'acide stéarique, possède le minimum du pic de la transition, correspondant ainsi, à un minimum de dissipation d'énergie dans cette zone.

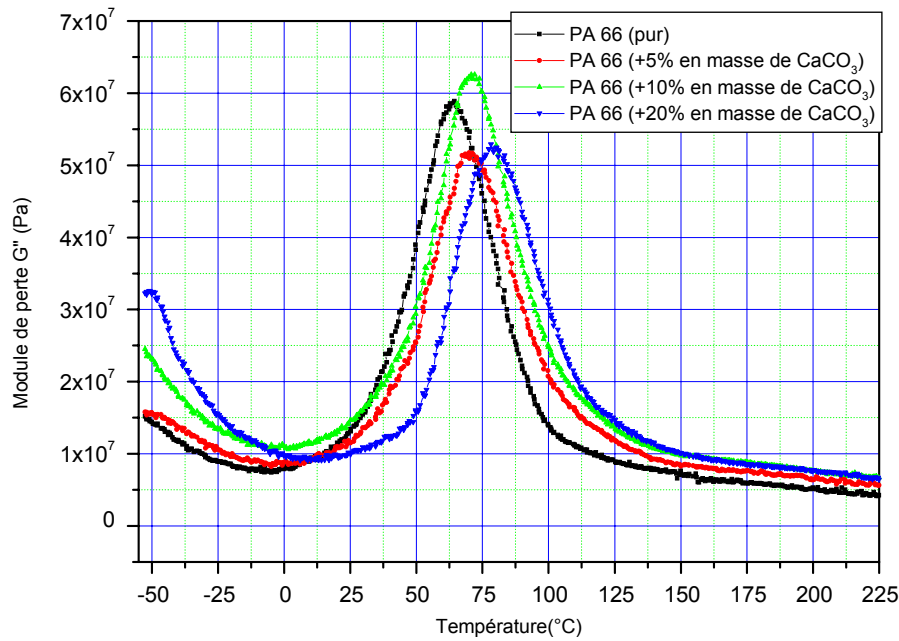


Figure IV-9: Module de perte G'' en fonction de la température pour les PA66 renforcés par les charges de CaCO₃ et traités à l'acide stéarique.

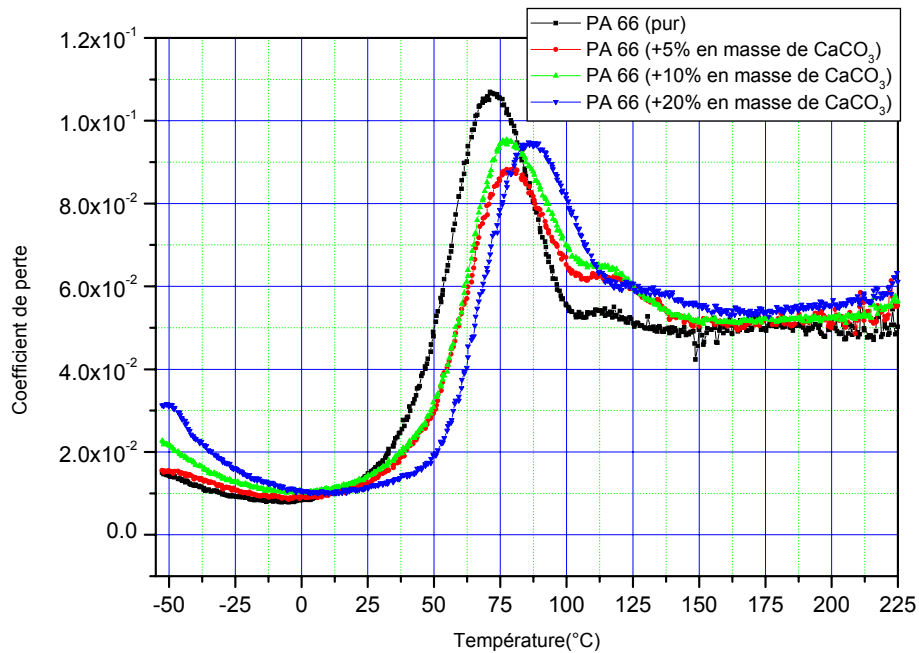


Figure IV-10: Coefficient de perte $\tan(\phi)$ en fonction de la température pour les PA 66 renforcés par les charges de CaCO₃ et traités à l'acide stéarique.

Les variations du module conservatif G' , module de perte G'' et le coefficient d'amortissement tangente (ϕ), en fonction de température et pour une fréquence de 0.1 Hz, pour les échantillons renforcés et traités à l'acide aminé, sont représentées respectivement par les figures IV-11, IV-12 et IV-13. Contrairement au traitement à l'acide stéarique, le traitement des charges de renfort à l'acide aminé a pour effet de conserver la température de transition vitreuse tout en augmentant le pic de la relaxation (figures IV-12 et IV-13), dont le maximum de dissipation d'énergie correspond au polyamide ayant 5% de CaCO₃ comme charge de renfort traité à l'acide aminé. Pour les deux autres polyamides chargés avec 10% et 20% leurs pics sont situés entre les pics du polyamide pur et celui renforcé par 5% de carbonate de calcium.

Concernant le module de conservation G' (figure IV-11), on a enregistré un décalage, dans le sens de la diminution, de l'ensemble des courbes des polyamides chargés et traités à l'acide aminé. Donc le traitement des charges avec l'acide aminé et contrairement à l'acide stéarique a pour effet de réduire la partie réelle du module dynamique de cisaillement dans les trois domaines vitreux, caoutchoutique et visqueux.

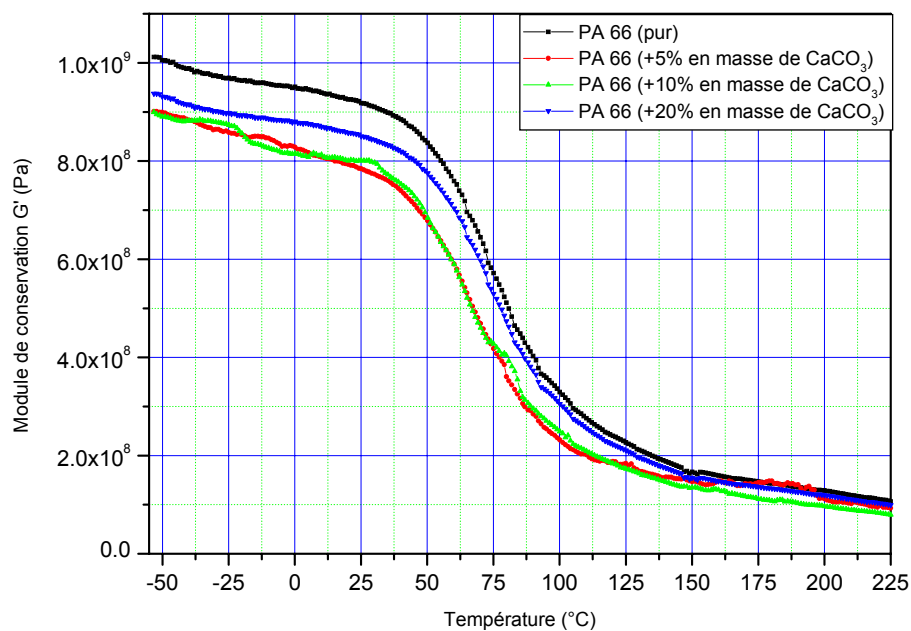


Figure IV-11: Module de conservation G' en fonction de la température pour les PA66 renforcés par des charges de CaCO₃ et traités à l'acide aminé.

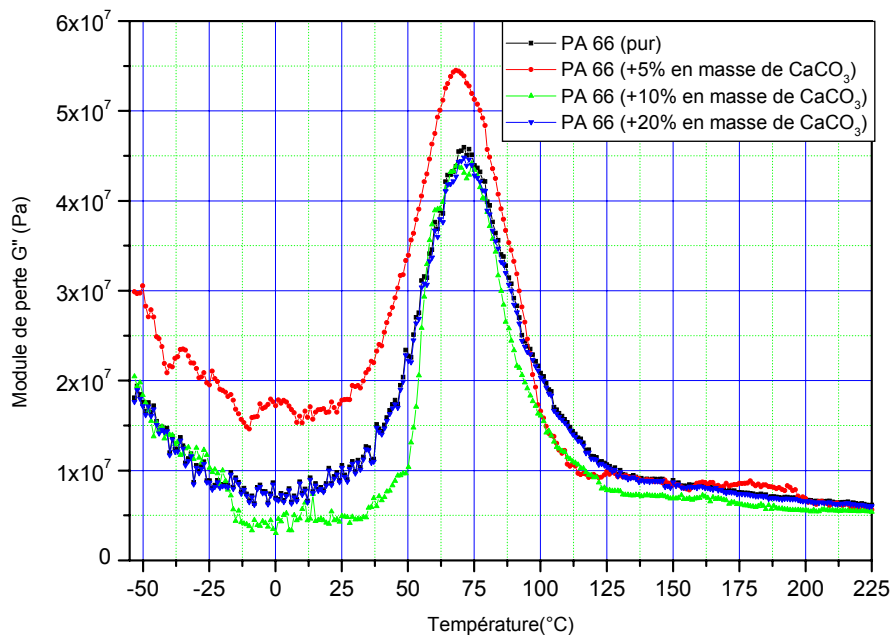


Figure IV-12: Module de perte G'' en fonction de la température pour les PA 66 renforcés par les charges de CaCO₃ et traitées à l'acide aminé.

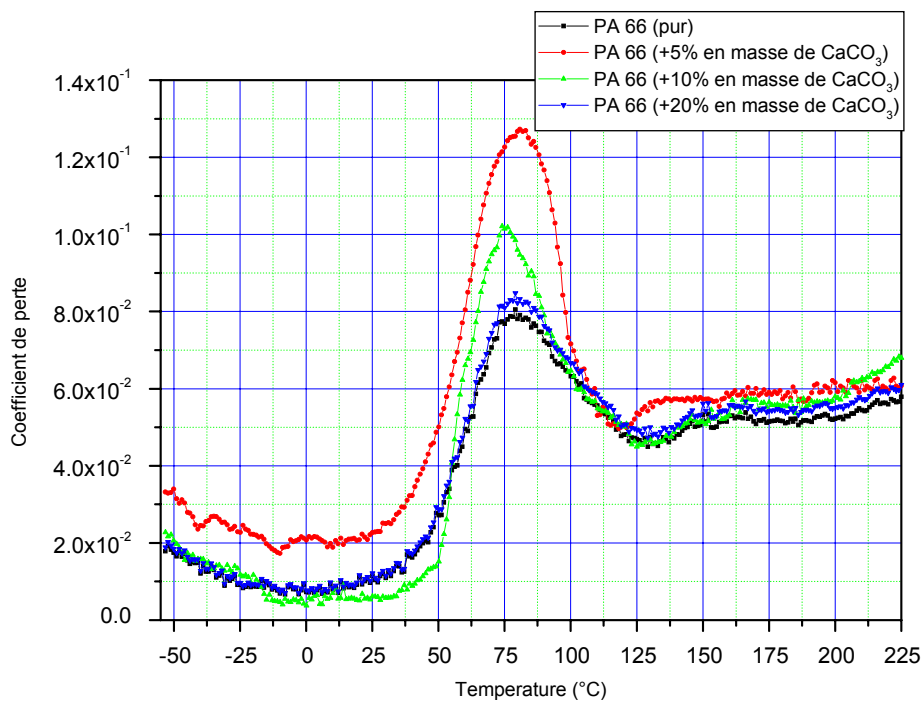
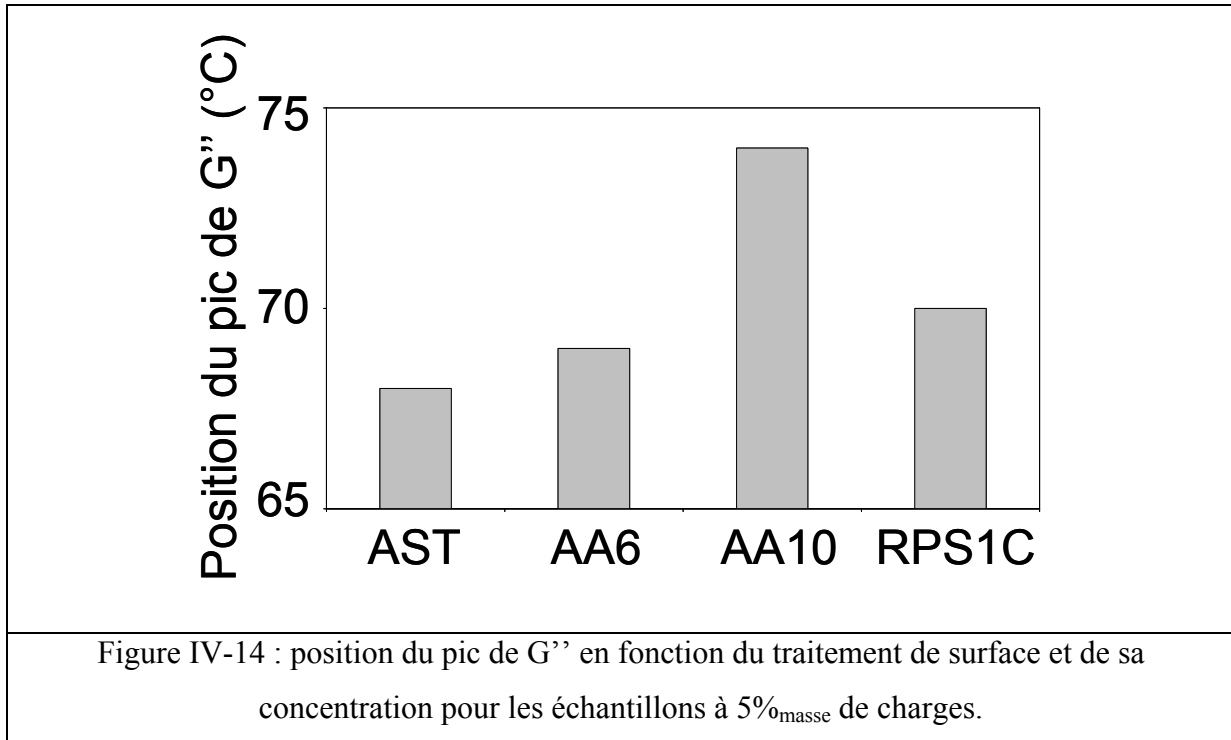


Figure IV-13: Coefficient de perte $\tan(\phi)$ en fonction de la température pour les PA 66 renforcés par les charges de CaCO₃ et traitées à l'acide aminé.

L'influence du traitement de surface sur le comportement mécanique des composites se traduit à la figure IV-14 par un plus grand décalage du pic de G'' pour les traitements acide aminé (13°C pour AA10) que pour l'acide stéarique (6°C seulement) par rapport au PA66 pur. Une plus forte concentration d'AST semble réduire le décalage du pic.



IV-3-3. Résistance au choc Charpy

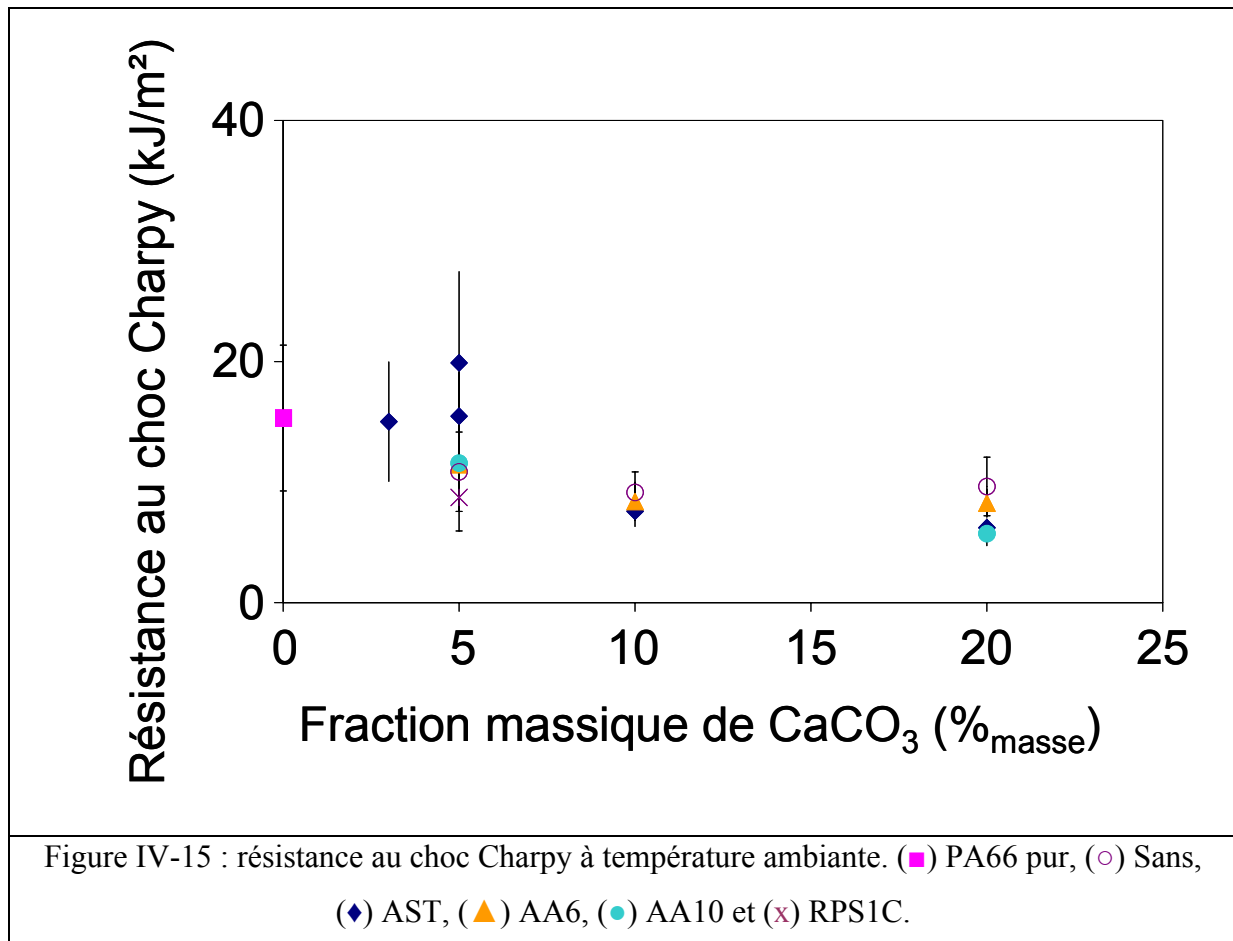
La détermination de la ténacité d'éprouvettes soumises à des contraintes de choc a été réalisée sur des éprouvettes non entaillées avec un pendule de choc Charpy instrumenté [86] d'énergie maximale quatre joules, à une vitesse de 2.9 m/s lors du choc. La résistance au choc Charpy, a , d'éprouvettes lisses s'obtient par :

$$a = \frac{A}{S} \quad \text{IV-4}$$

avec A l'énergie de choc absorbée par l'éprouvette et S la section droite de l'éprouvette.

La figure IV-15 présente la résistance au choc Charpy de tous les échantillons en fonction de la fraction massique de CaCO₃ à température ambiante. La valeur de la résistance au choc du composite PA66 à 15%_{volume} de fibres de verre, à titre comparatif, est égale à 6 kJ/m², ce qui reste inférieur aux valeurs obtenues pour les composites PA66-CaCO₃.

Tous les échantillons présentent un comportement fragile à cette vitesse de sollicitation. D'après la figure IV-15, la résistance au choc Charpy décroît fortement par ajout de charges, à l'exception des composites PA66-AST3 et PA66-AST5. Des observations au MEB montrent que des inclusions de taille 150 μm sont systématiquement visibles sur les faciès de rupture. Le comportement fragile des composites s'explique donc par une mauvaise dispersion des charges. Pour le traitement de surface supposé réactif, la résistance au choc reste inférieure à celle des charges traitées AST pour la même concentration pour les échantillons à 5%_{masse} de CaCO₃. Cette tendance n'est pas observée pour des fractions massiques plus élevées en raison de l'incertitude sur les mesures. Il semble que diminuer la concentration d'acide stéarique accentue la mauvaise dispersion des charges : l'échantillon RPS1C à 5%_{masse} de CaCO₃ présente la plus mauvaise résistance au choc de tous les composites à 5%.



L'ajout de charges de CaCO₃ en fraction massique croissante induit une augmentation du module élastique et une diminution de la contrainte maximale et de la déformation à rupture, indépendamment de la température. Un décalage du pic de relaxation principale est observé vers les hautes températures.

Une forte diminution de la résistance au choc Charpy est constatée, ce qui s'explique par la mauvaise dispersion des charges à fraction massique plus élevée.

Pour les échantillons à 5%_{masse} de CaCO₃, l'augmentation du module élastique est plus importante et la résistance au choc semble moindre pour le traitement de surface réactif. Pour ce traitement, le décalage du pic de relaxation principale est également plus grand.

Enfin, la concentration du traitement de surface semble influencer sur la résistance au choc et le décalage du pic de relaxation principale. Aucun effet significatif n'est observé sur les propriétés élastiques.

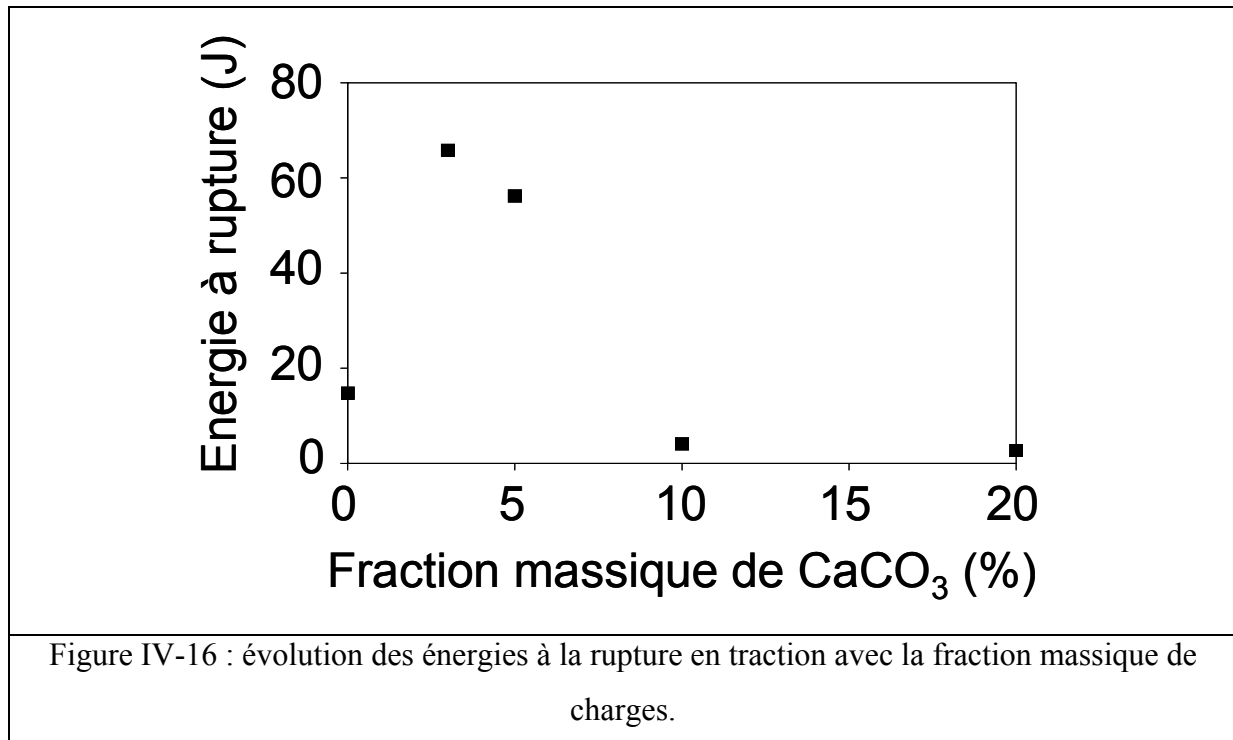
IV-4 Mécanismes de déformation

Cette partie s'appuie sur les résultats précédents et sur des observations en microscopie pour identifier les mécanismes de déformation des composites. Dans un premier temps, l'influence de la fraction massique de CaCO₃ est discutée à partir des résultats des composites à charges traitées AST. Dans un deuxième temps, le rôle de l'adhésion interfaciale (c'est-à-dire de la nature des interactions entre charge/traitement de surface/matrice) est mis en évidence à partir de l'étude des composites à 5%_{masse} de CaCO₃.

IV-4-1. Influence de la fraction massique de charges

La caractérisation mécanique montre l'augmentation des propriétés élastiques avec une fraction massique de charges croissante, indépendamment de la température. En parallèle, l'analyse structurale ne révèle aucune texturation ou modification de la cristallinité. Par conséquent, l'amélioration des propriétés mécaniques peut être discutée en termes de renforcement mécanique.

A partir des essais de traction, les énergies à la rupture peuvent être calculées comme le produit de l'aire sous la courbe contrainte-déformation et du volume de l'échantillon. Ces énergies sont tracées en fonction de la fraction massique de charges à la figure IV-16. Cette figure présente un maximum d'énergie aux alentours de 60 J (pour un taux de charges de 3%_{masse}) avant de décroître pour atteindre 3 J pour un taux de 20%_{masse}.



Les hautes énergies à rupture (supérieures à 40 J) correspondent à une réponse mécanique ductile alors que les basses énergies à rupture représentent un comportement fragile. Le PA66 présente quant à lui une réponse “mixte”, ce qui signifie que la température de transition fragile – ductile du PA66 pur est située autour de la température ambiante pour ces conditions de sollicitations. Ces résultats sont confirmés par des observations MEB des faciès de rupture des échantillons (figure IV-17).

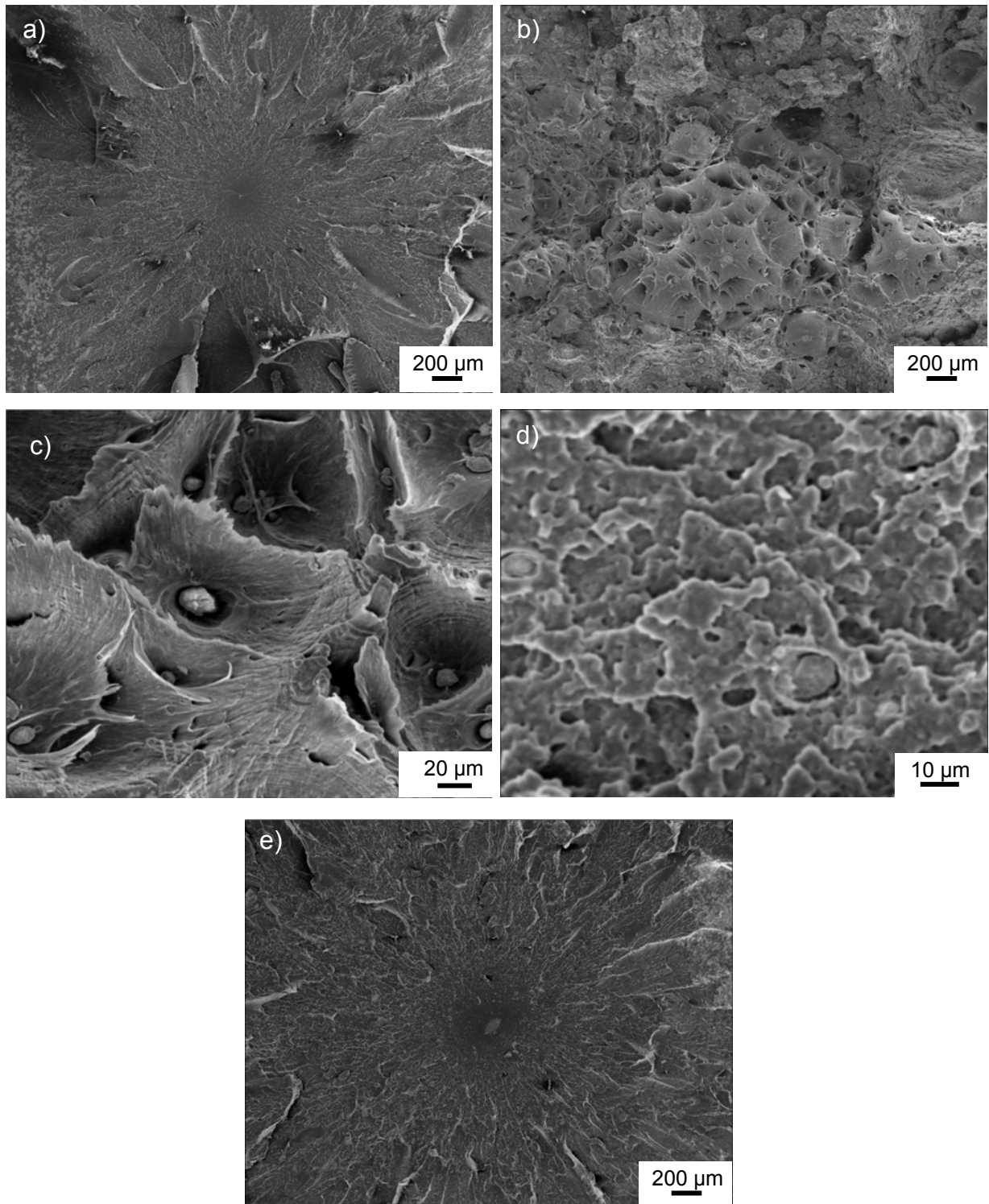


Figure IV-17 : observations des faciès de rupture a) PA66, b, c et d) PA66-AST3, e) PA66-AST10.

La figure IV-17a présente le faciès de rupture d'un échantillon de PA66 sollicité en traction à 23°C. La présence d'un défaut est à l'origine de la rupture. Un faciès de rupture ductile est présenté à la figure IV-17b, correspondant au PA66-AST3.

Le point origine de la rupture est entouré d'une zone elliptique dans laquelle sont visibles des ligaments très étirés. La présence de ces ligaments atteste de la déformation plastique (figure IV-17c). L'étirement des ligaments suggère un échauffement important dans les stades ultimes de la séparation des surfaces. En dehors de la zone en cratère (figure IV-17d), le faciès de rupture fragile présente une forme d'éponge. Même dans ces zones périphériques, la cavitation du composite est visible. Au contraire, la figure IV-17e montre un faciès de rupture du PA66-AST10 où un agglomérat de CaCO₃ semble être à l'origine de la rupture fragile. Aucune cavitation n'est visible à l'interface charge/matrice. Ces observations soulignent l'existence de gros amas de CaCO₃ pour des fractions massiques supérieures à 5%_{masse}. Ces amas jouent le rôle de défauts critiques et initient la rupture fragile des échantillons. Ceci met en évidence le rôle fondamental de la dispersion des particules.

Les figures IV-16, IV-17b, IV-17c et IV-17d démontrent que la transition fragile – ductile est déplacée vers les basses températures avec l'ajout de CaCO₃ : le PA66 présente un comportement mixte à 23°C alors que les PA66-AST3 et PA66-AST5 sont clairement ductiles à cette température. Ce résultat est mentionné dans la littérature pour des charges traitées acide stéarique [24,26]. La transition fragile – ductile résulte d'une compétition entre le comportement fragile, principalement gouverné par les défauts microstructuraux, et la réponse plastique consommatrice d'énergie [87]. L'incorporation de particules promotrices de décohésion à l'interface charge/matrice au détriment de l'écoulement plastique permet au polymère de supporter localement de grands écoulements plastiques (par étirement de ligaments entre les particules) et de mieux résister à la propagation de fissures fragiles [26]. La décohésion entraîne une diminution du transfert de contrainte à l'interface et on peut alors s'attendre à un écart à la linéarité dans les courbes contrainte-déformation. En effet, l'examen des portions initiales des courbes contrainte-déformation à température ambiante (figure IV-18) met en évidence un écart à la linéarité bien avant la limite élastique [25] pour les deux plus faibles fractions massiques (3 et 5%). Ceci confirme l'existence de décohésion entre les particules et la matrice pour ces deux échantillons. Au delà de 10%_{masse} de CaCO₃, la mauvaise dispersion des charges conduit à une rupture fragile.

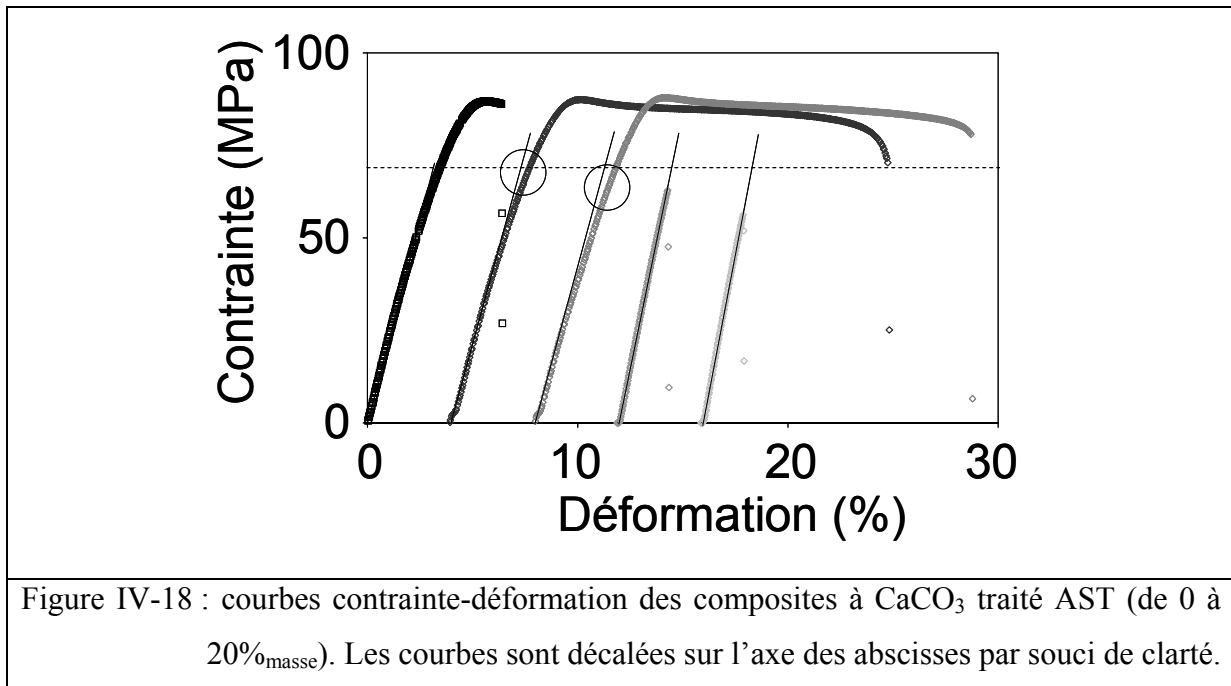


Figure IV-18 : courbes contrainte-déformation des composites à CaCO₃ traité AST (de 0 à 20%_{masse}). Les courbes sont décalées sur l'axe des abscisses par souci de clarté.

En résumé, l'incorporation de CaCO₃ influence la position de la transition fragile - ductile, et par conséquent les mécanismes de déformation, de deux façons contradictoires :

- elle promeut la décohésion à l'interface charge/matrice, ce qui diminue la température de transition fragile - ductile (par exemple pour les échantillons à 3 et 5%_{masse}),
- une mauvaise dispersion des charges déplace au contraire la transition vers les hautes températures (au delà de 10%_{masse} de particules).

IV-4-2 Rôle de l'adhésion interfaciale

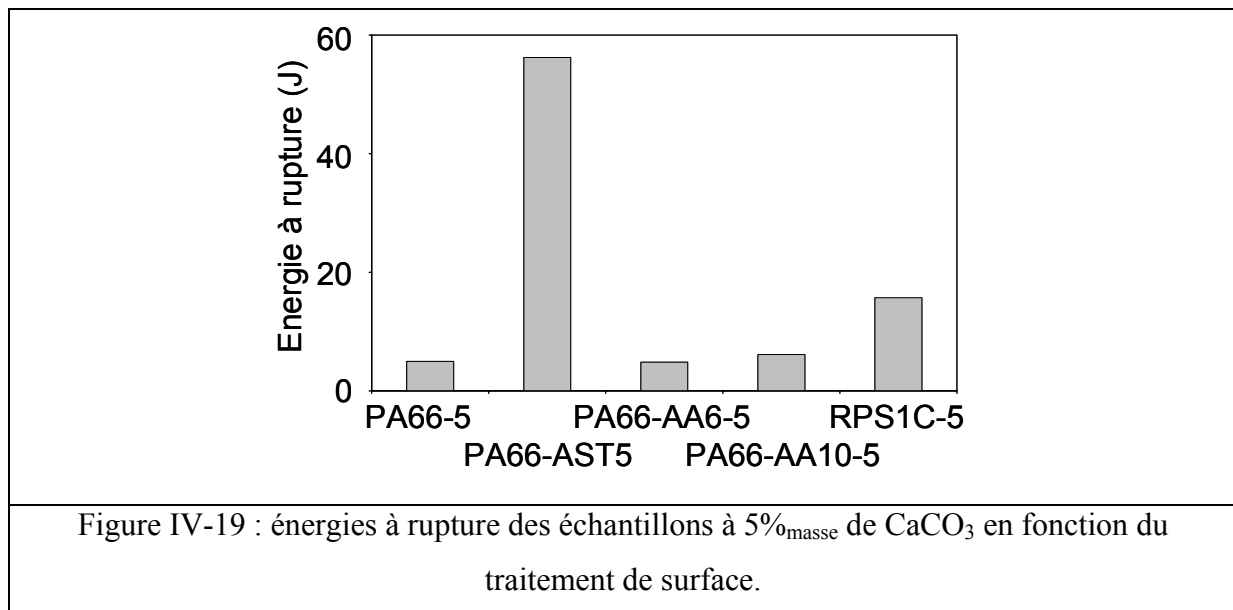
L'analyse mécanique dynamique souligne le décalage du pic de relaxation principale suivant la nature du traitement de surface (figure IV-14). A priori, trois hypothèses peuvent expliquer une telle variation :

- une différence d'humidité relative des échantillons. Tous les matériaux sont conservés avant essai dans les mêmes conditions et sont testés pour des conditions expérimentales identiques, ce qui rend cette hypothèse caduque.
- une modification de la mobilité moléculaire. Néanmoins, l'analyse thermique réalisée par DSC ne révèle aucun changement notable des taux de cristallinité ou de la taille des cristallites avec le traitement de surface.

De plus, l'analyse structurale souligne l'absence d'orientation ou de texturation. On peut donc supposer que les caractéristiques de la phase amorphe sont identiques.

- un effet purement mécanique, lié au transfert de contrainte entre matrice et charges en fonction de la nature de l'interface. Cette dernière hypothèse semble la plus probable et est discutée par la suite.

Les énergies à rupture calculées à partir de l'aire sous la courbe contrainte-déformation des échantillons contenant 5%_{masse} de CaCO₃ sont tracées à la figure IV-19. L'énergie à rupture maximale (aux alentours de 60 J) est obtenue pour le PA66-AST5 qui présente un comportement ductile. L'énergie à rupture de RPS1C-5 est également plus élevée que celle des autres traitements de surface. Les trois échantillons dont l'énergie à rupture est inférieure à 10 J présentent un comportement fragile.



La fragilité du composite à charge non traitée (PA66-5) peut s'expliquer par la très mauvaise dispersion des particules : des agrégats de taille 300 µm sont visibles à la figure IV-20.

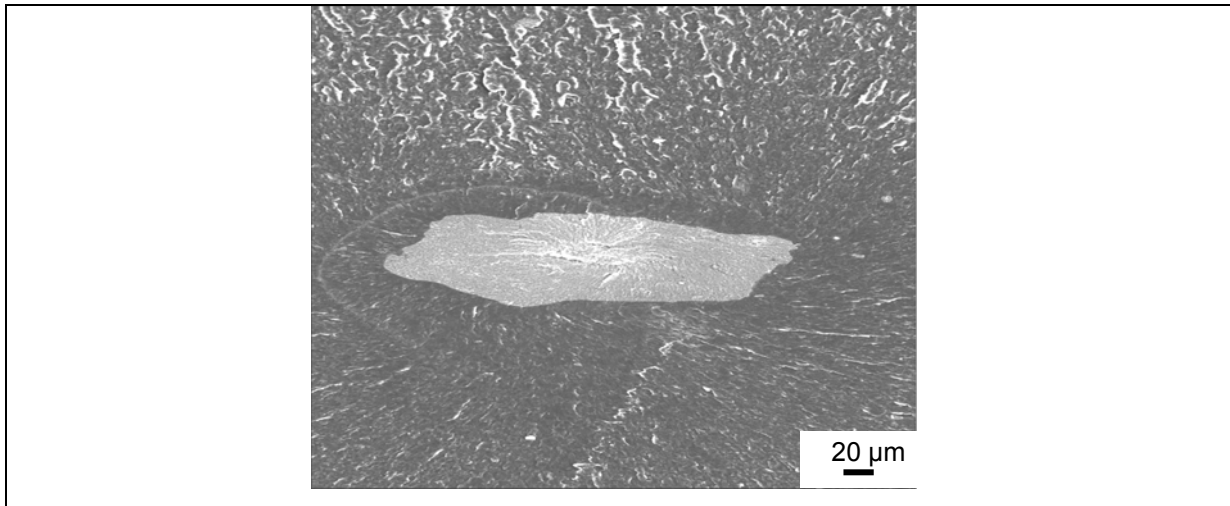


Figure IV-20 : observation au MEB d'un faciès de rupture de l'échantillon à charges non traitées.

En ce qui concerne les autres échantillons à 5%_{masse} de CaCO₃, on observe que la taille des agrégats reste inférieure à 150 µm. Par conséquent, les différences de comportement (et les variations d'énergie à rupture) sont bien attribuables à la nature du traitement de surface. Une approche pour caractériser l'adhésion entre la matrice et les charges inorganiques consiste à déterminer la contrainte de début de décohésion (qui correspond à l'écart à la linéarité observé sur les courbes contrainte-déformation) pendant la déformation : plus l'adhésion est forte, plus grande est la contrainte ou la déformation requise pour la décohésion [16]. La figure IV-21 présente les valeurs de contrainte de décohésion en fonction du traitement de surface.

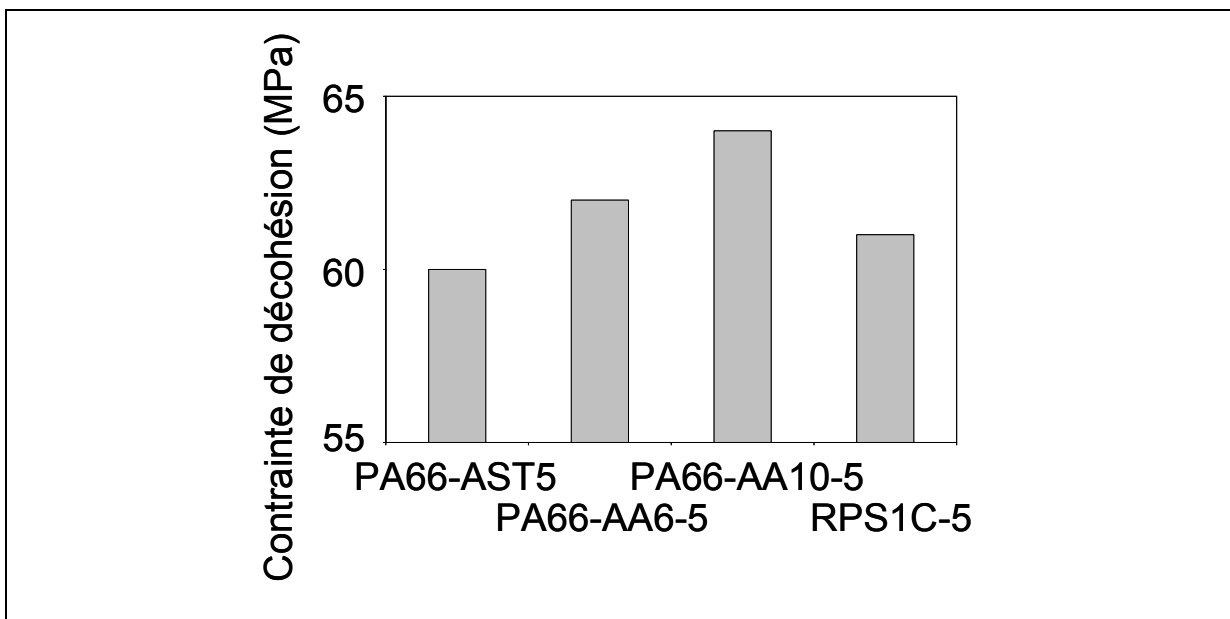
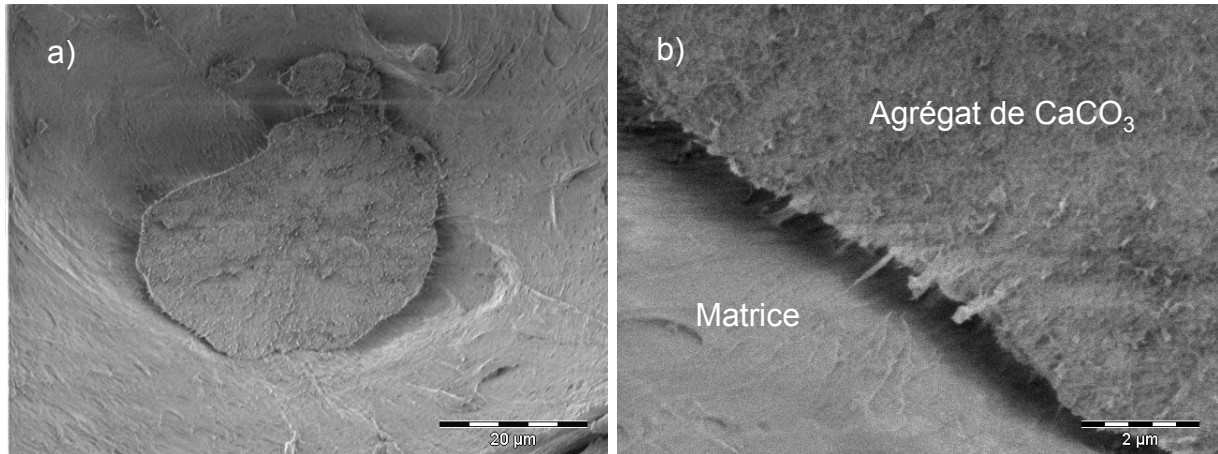


Figure IV-21 : Contraintes de décohésion en fonction du traitement de surface.

La contrainte de décohésion augmente de l'acide stéarique aux traitements acide aminé, ce qui signifie que l'adhésion entre la matrice et les charges traitées AA est plus importante que celle avec les charges traitées AST. La concentration en acide stéarique modifie légèrement l'adhésion à l'interface : une augmentation de la concentration induit une diminution de la contrainte de décohésion. L'adhésion interfaciale semble gouverner le comportement mécanique des composites puisque une faible adhésion entre matrice et charges rigides résulte en une amélioration de la tenue mécanique.

La nature de l'interface matrice-particule est confirmée par des observations en microscopie électronique à balayage environnemental (FEI XL30 ESEM FEG) sous 0.8 kV sur des faciès de rupture, non revêtus, d'échantillons testés à 80°C en traction. Une très faible interface est observée entre les particules non traitées et la matrice (figures IV-22a et b). Les figures IV-22c et d montrent l'interface entre la matrice et les particules traitées AST à 3%. Quelques fibrilles apparaissent entre les particules de CaCO₃ et la matrice. Les figures IV-22e et f illustrent une interaction forte entre les particules traitées AA10 et la matrice. De nombreux ponts de polymère sont clairement visibles entre la matrice et les charges.



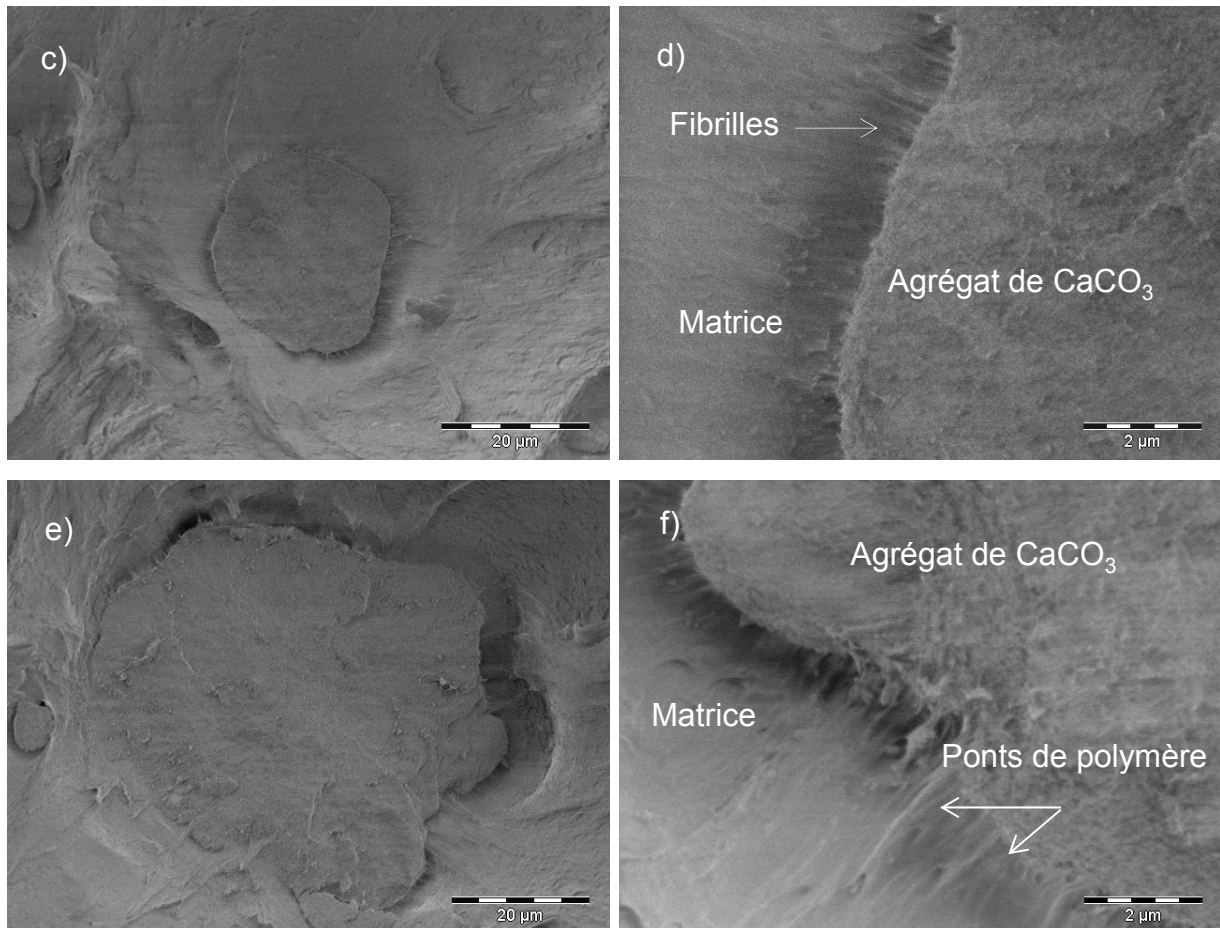


Figure IV-22 : Observations en ESEM de l'interface entre matrice et particules de CaCO₃ pour différents traitements de surfaces. a et b) CaCO₃ non traité, c et d) CaCO₃ traité AST à 3%, e et f) CaCO₃ traité AA10.

IV-5 : Conclusion

Le renforcement du PA66 par addition de charges de CaCO₃, de taille nanoscopique, est un sujet peu présent dans la littérature. Les échantillons ont été élaborés par injection - moulage pour des fractions massiques de charges allant de 0 à 20 % (les charges ont été traitées par l'acide stéarique et l'acide aminé). En raison de la sensibilité du polyamide 66 à l'environnement, les éprouvettes ont été stockées et caractérisées dans un état sec.

Tout d'abord, il est à noter que l'augmentation du taux de renfort a un effet très net sur l'amortissement, puisque le pic de la relaxation α est déplacé vers les plus hautes températures.

Tous les PA66 chargés et traités à l'acide stéarique présentent un amortissement plus intense que les PA66 chargés et traités à l'acide aminé.

Une seule relaxation a été mise en évidence par la spectrométrie mécanique dynamique, elle est associée à la relaxation principale de la matrice. Sa position en température ne varie pas alors que l'aire du pic diminue lorsque le taux de renfort change.

Il apparaît que l'influence du traitement de surface semble primaire, si l'on compare les courbes du module conservatif G' et le coefficient d'amortissement Tangente (ϕ). Toutes les courbes de G' des PA66 renforcés par le CaCO₃ et traité à l'acide stéarique sont au-dessus de la courbe de G' du PA66 pur. Par contre celles des PA66 renforcés et traités à l'acide aminé sont au-dessous de la courbe du PA66 pur. L'essai de traction a aboutit aux mêmes constatations enregistrées précédemment

Afin de voir l'influence des paramètres particuliers sur les phénomènes dissipatifs à l'interface polymère/particule et plus généralement sur les propriétés mécaniques des différents composites, gouvernée l'énergie d'interface, les courbes d'amortissement des PA66 chargés et traités à l'acide stéarique et des PA66 chargés et traités à 'acide aminé avec celle du PA66 pur ont été comparé.

Sur la base de ces résultats, le polyamide PA66 renforcé par 5% en masse de carbonate de calcium (CaCO₃) et traité par l'acide stéarique semble avoir les meilleurs performances mécaniques et pourra bien répondre aux exigences du compromis rigidité - coût.

Chapitre V

Etude structurale et comportement mécanique du polypropylène isotactique (iPP) : Résultats et discussions

Chapitre V

Etude structurale et comportement mécanique du polypropylène isotactique (iPP) : Résultats et discussions

V-1: Introduction

Le chapitre présent récapitule l'ensemble des résultats expérimentaux concernant la caractérisation structurale et le comportement mécanique des différents composites (iPP+talc). Comme toute inclusion des charges renforçantes dans une matrice de polymère vise principalement à améliorer les propriétés pour élargir le domaine d'utilisation, ce travail entre dans le cadre de l'étude des relations structure - propriétés mécaniques des composites (iPP+ μ talc).

Nous signalons que cette charge a été développée dans le but de régler les problèmes d'élaboration des nanocharges tout en gardant des propriétés d'utilisation nettement supérieures à celles des charges classiques.

Les principaux paramètres étudiés et qui ont une influence sur le renforcement sont :

- ✓ La taille et le facteur de forme des particules ;
- ✓ La répartition des charges dans la matrice ;
- ✓ Modification de la cristallinité de la matrice par l'introduction des charges (taux de cristallinité, taille des cristallites et nature des phases).

Notre étude consiste donc à une caractérisation microstructurale finie de nos matériaux et de la détermination des propriétés mécaniques avant de faire une liaison entre les deux.

A cet effet, une série d'expériences a été faite dans le but de mieux comprendre :

- 1- La répartition des charges ;
- 2- L'orientation des charges ;
- 3- Le comportement mécanique.

V-2: Analyse structurale

Les techniques utilisées pour caractériser structurellement les échantillons sont la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) et la microscopie électronique à balayage (MEB). Une analyse thermogravimétrique (ATG) a été également employée pour la détermination du taux réel des charges.

V-2-1. Analyse thermogravimétrique (ATG): Taux de charge réel

Cette technique a été utilisée pour déterminer avec précision les taux de charge en talc contenus dans les échantillons, ces derniers étant nécessaires pour calculer les taux de cristallinité en DSC. En effet, ce sont les seuls composants qui restent après passage à haute température.

Les essais de dégradation thermique sont effectués sur un appareil de type **NETZSCH 2009F3** dans la gamme de température 25°C÷600°C à une vitesse de 10°C/min sous atmosphère d'azote (dégradation lente par rapport à l'air). La température de dégradation thermique du PP isotactique (T_d) est déterminée à partir du minimum de la dérivée première de la courbe $m = f(t)$.

Les thermogrammes obtenus (figure V-1) en ATG présentent un seul et unique processus de dégradation se produisant à haute température et correspondant à la dégradation thermique du constituant organique, c'est-à-dire du PP isotactique. Cette dernière est complète pour des températures voisines de 500°C et le produit encore présent peut être attribué au constituant ajouté au PP isotactique comme renfort (talc). On peut donc en déduire les pourcentages réels massiques en renforts. Les valeurs moyennes sur x échantillons sont présentées dans le tableau V-1. Le taux réel de talc mesuré par ATG étant très proche de la valeur de consigne, seule cette dernière sera gardée par la suite.

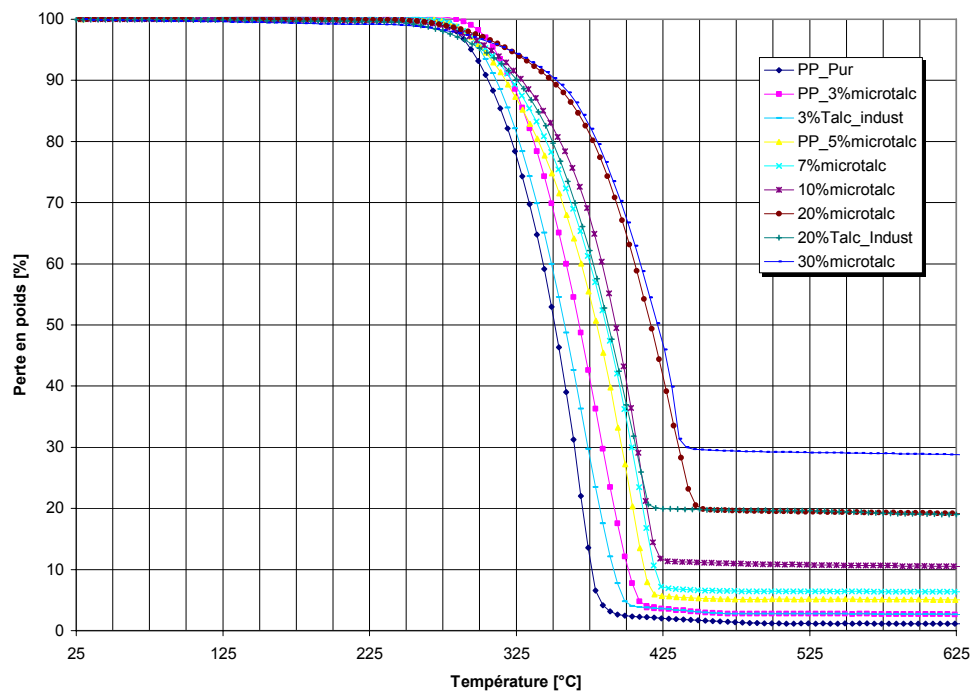


Figure V-1 : Différentes courbes de perte en poids en fonction de la température des différents composites.

En ce qui concerne la température de dégradation des composites, elle est proportionnelle à l'ajout des charges c'est-à-dire plus on incorpore du talc plus le pic de dégradation décale vers les hautes températures, donc le premier effet du renfort se manifeste par un décalage de cette température caractéristique (figure V-2).

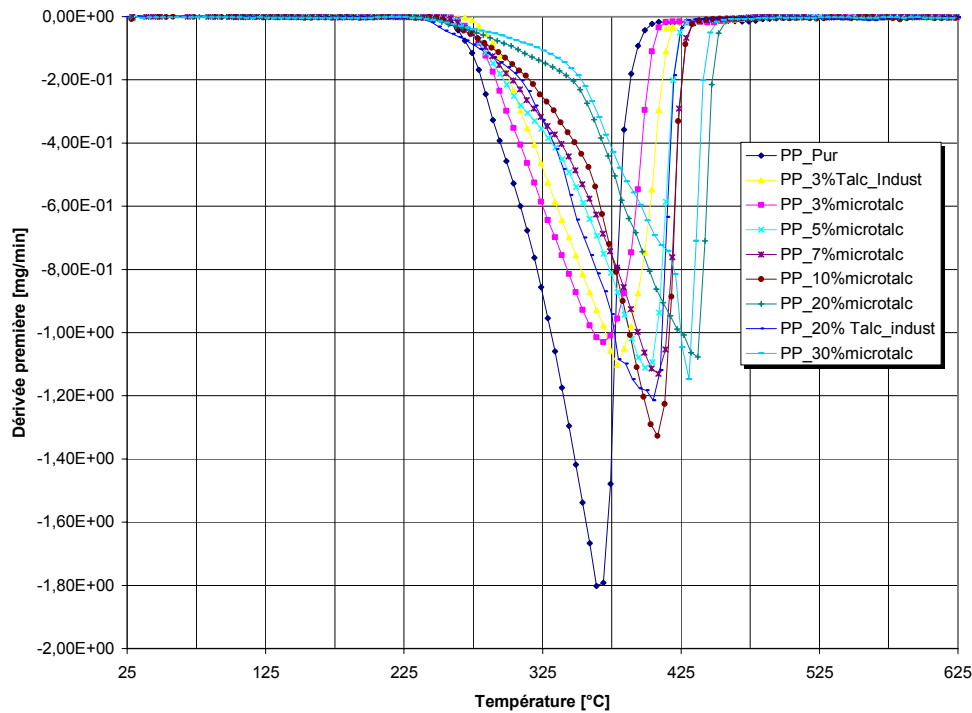


Figure V-2: Courbes de dégradation des différents composites en fonction de la température

A taux égale de charge, on a enregistré un décalage de la courbe du composite renforcé par du microtalc par rapport à celle du composite renforcé par le talc industriel (figure V-3). Cette différence est d'autant plus nette que le pourcentage de charge en masse est élevé.

Nous avons enregistré également une augmentation dans la température de dégradation de 10°C pour le 3% en masse et 30°C pour un pourcentage en masse de 20% (voir figure V-4 et tableau V-1).

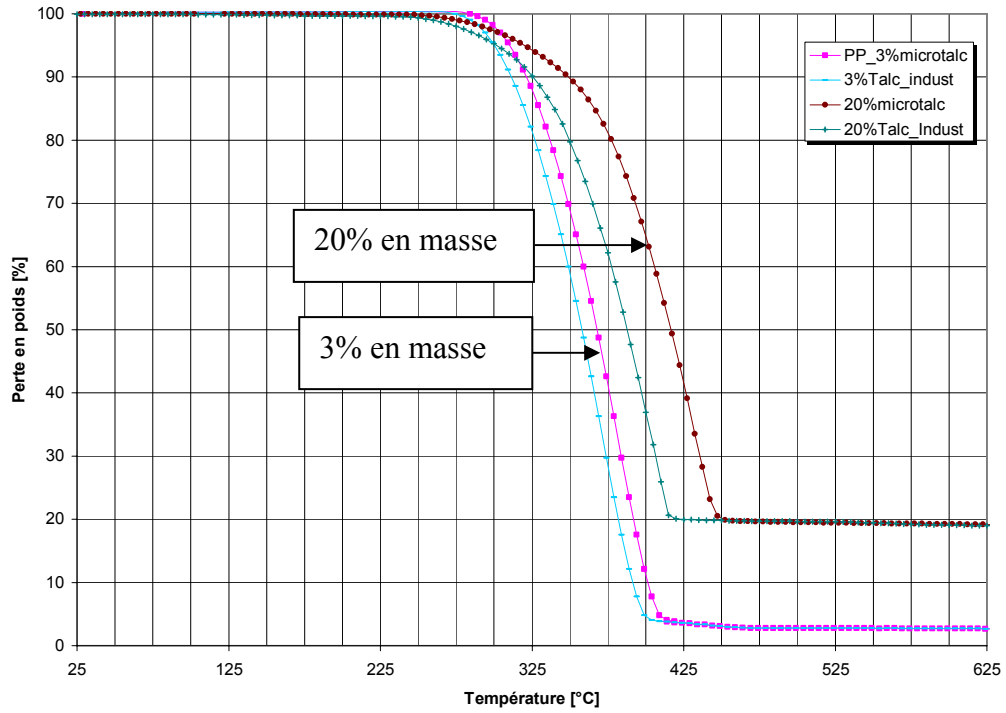


Figure V-3 : Comparaison des courbes de pertes en poids en fonction de la température pour les composites à taux de charges égales

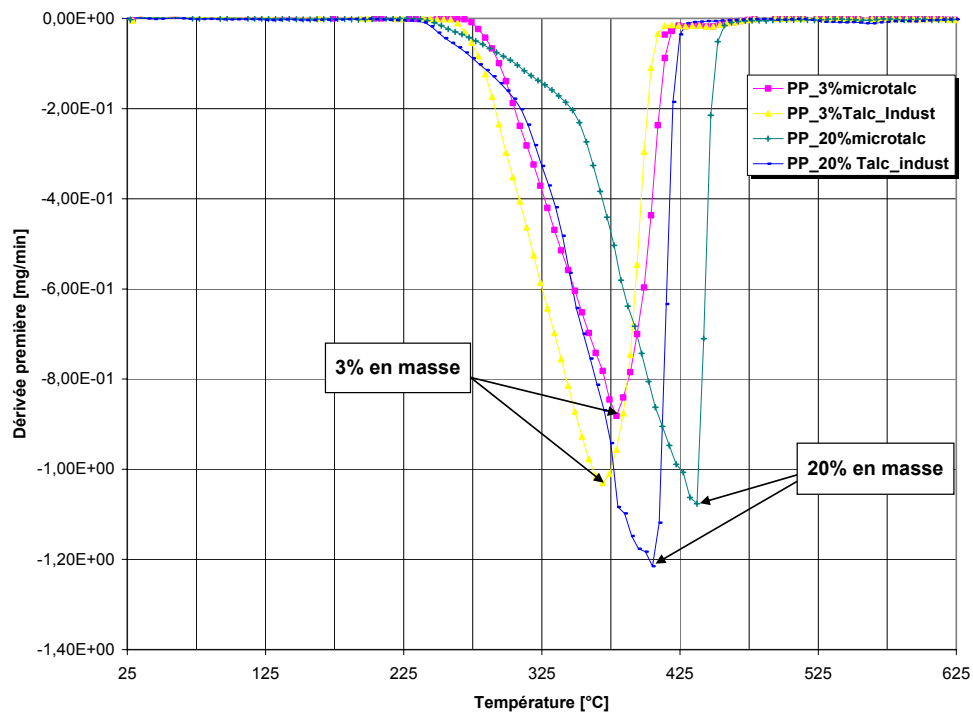


Figure V-4: Comparaison des courbes de dégradation les composites à taux de charges égales

Polymère	Taux de charge nominal (%)	Taux de charge réel (%)	Température de dégradation (°C)
PP_Pur	0	0	367.2
PP_03% microtalc	3	2.7	379.0
PP_03% talcIndustriel	3	2.6	369.0
PP_05% microtalc	5	5.2	400.9
PP_07% microtalc	7	6.4	407.9
PP_10% microtalc	10	10.6	407.6
PP_20% microtalc	20	19.2	435.0
PP_20% talcIndustriel	20	19.8	405.7
PP_30% microtalc	30	28.9	430.0

Tableau V-1 : Taux de charge réels et températures de dégradation des différents composites

V-2-2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Protocole et préparation des échantillons

Les observations ont été réalisées sur un appareil **JEOL 840 A LGS** en mode topographique (SEI : Electrons secondaires) sur des surfaces d'échantillons rendues conductrices par métallisations (dépôt de Au). Les échantillons sont au préalable cryofracturés après avoir été plongés dans de l'azote liquide pendant une à deux minute environ pour avoir des faciès de rupture fragile. La tension d'accélération des électrons retenue est 20kV de manière à éviter tout risque de dégradation des échantillons.

A titre d'exemple nous présentons ici des images de microscopie électronique qui ont été prises pour les PP_10% et 30% μ _talc et montrent bien que les plaquettes de talc ont une orientation bien déterminée.

Suite à ces images une microanalyse en EDS a été faite dans le but de vérifier l'endroit de présence de la charge introduite (talc).

Exemples de faciès de rupture observés au MEB

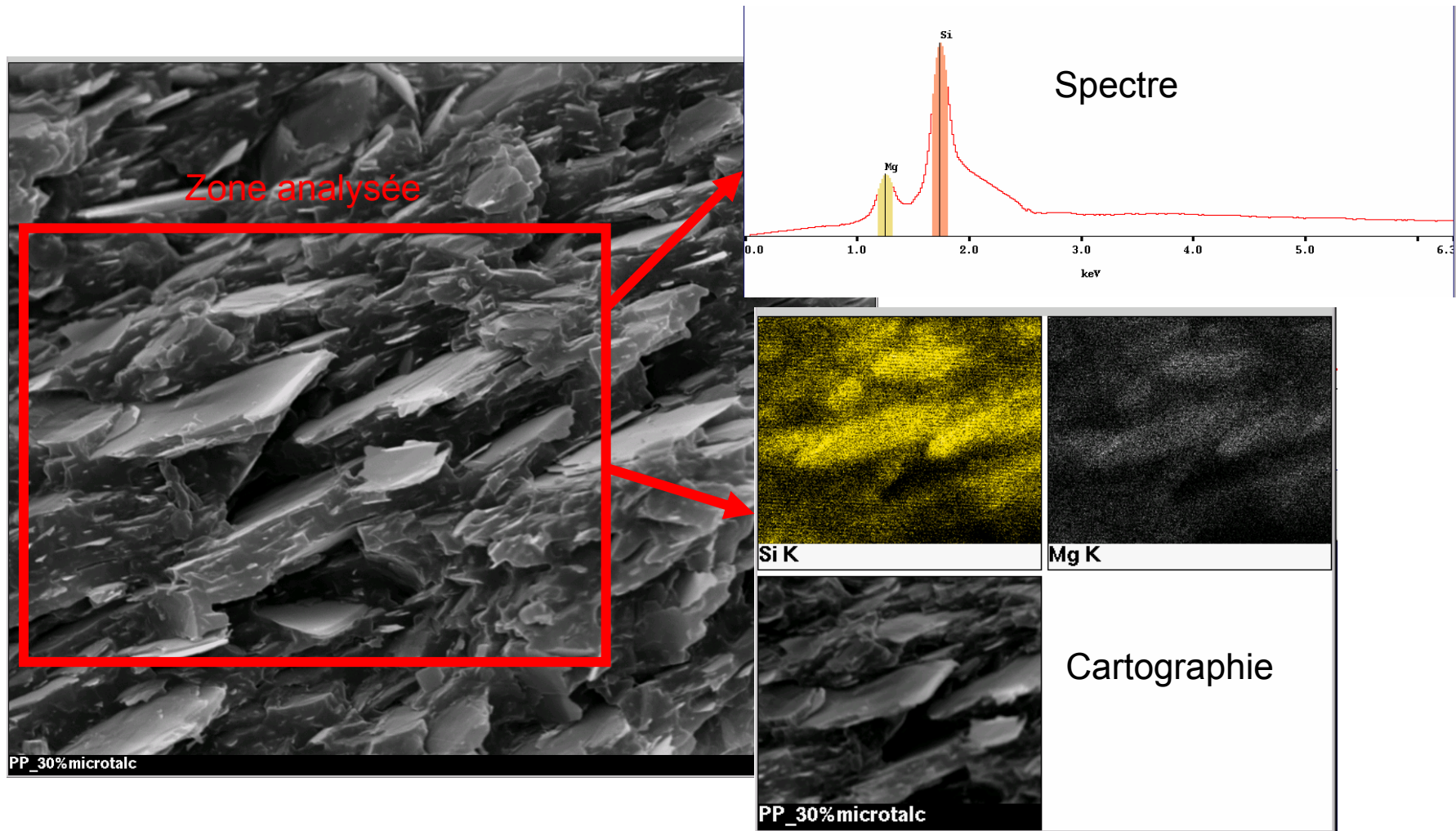


Figure V-5 : Exemple d'image et microanalyse faite par EDS d'un échantillon de PP_30% μ _talc

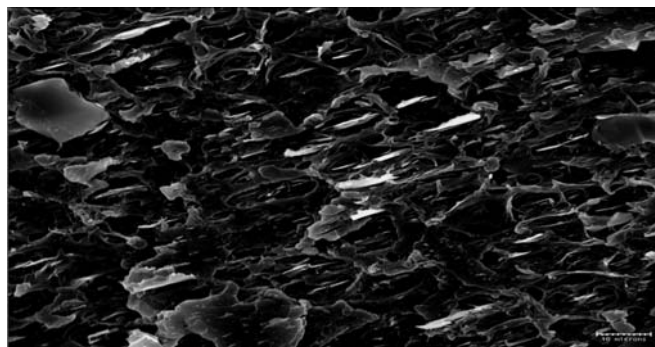
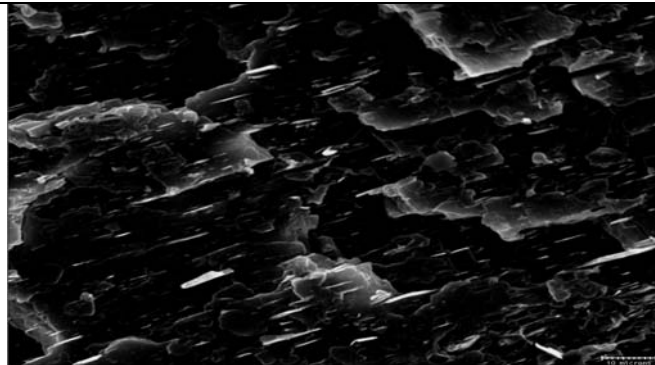
- La figure V-5 représente une microanalyse faite par EDS d'un échantillon de PP_30% μ _talc, en examinant les clichés du MEB, on remarque que le talc suit fortement une direction préférentielle (sans doute due principalement à l'injection). Cette orientation s'accroît lorsqu'on passe d'un faible taux en μ _talc à un taux plus élevé.
- Le spectre sur la figure V-5 confirme l'existence du talc par ses constituants essentiels : Mg et Si.

Pour mieux vérifier et quantifier l'orientation et la dispersion des charges (μ _talc) dans la matrice iPP, nous présentons ci-dessous des images de MEB (figures V-6 ÷ V-10 faites pour les composites suivants : PP_10% μ _talc et 30% μ _talc avec des échelles de grandissement allant de 1000 à 5000.

A travers ces images nous confirmons la bonne dispersion et l'orientation des charges citées au sein de la matrice iPP.

PP 10% microtalc

X 1000



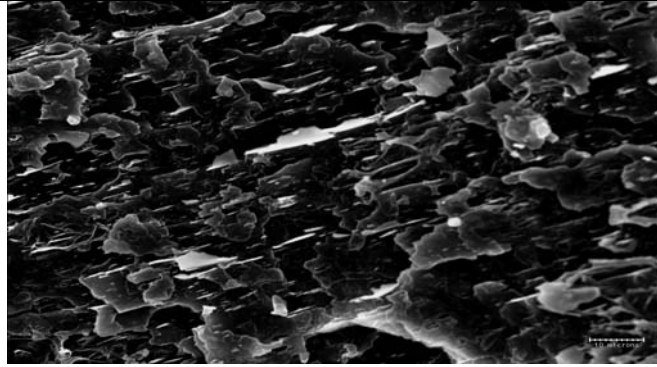
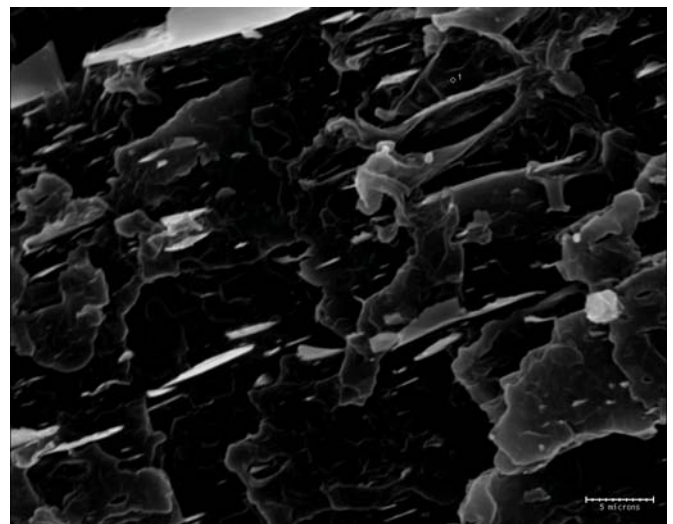
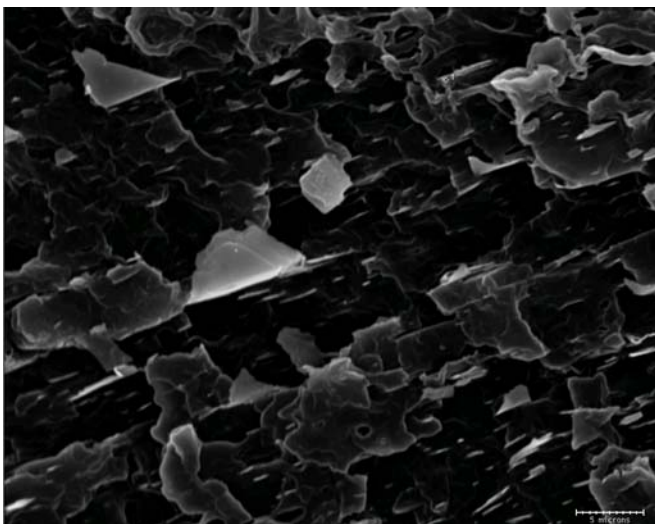
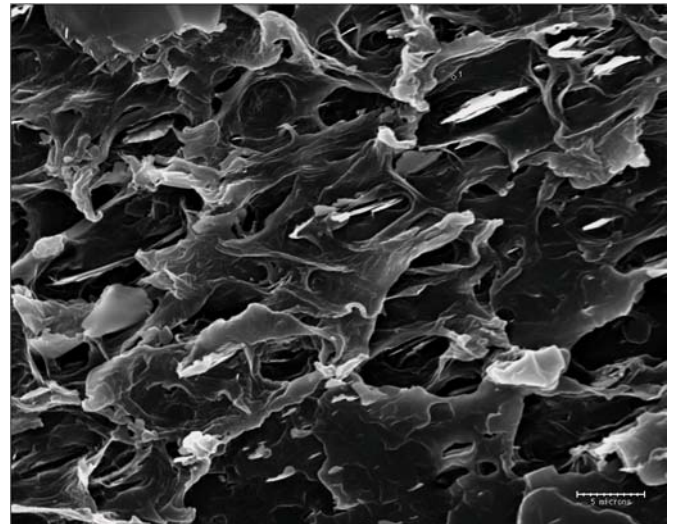
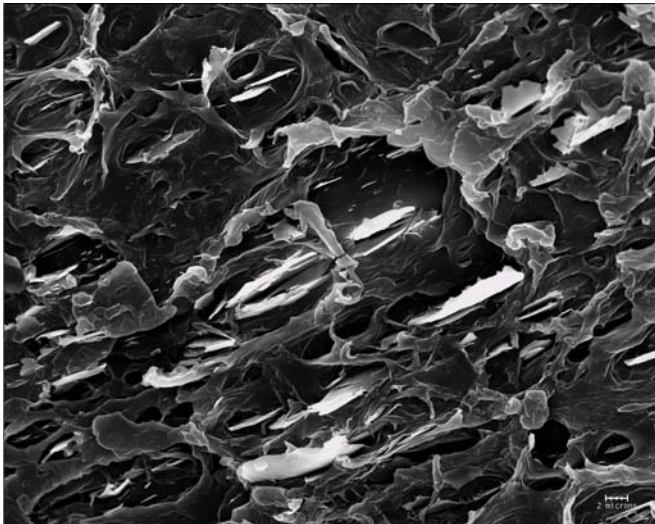


Figure V-6 : images de microscopie électronique pour le PP_10% μ _talc (\times 1000).

X 2500



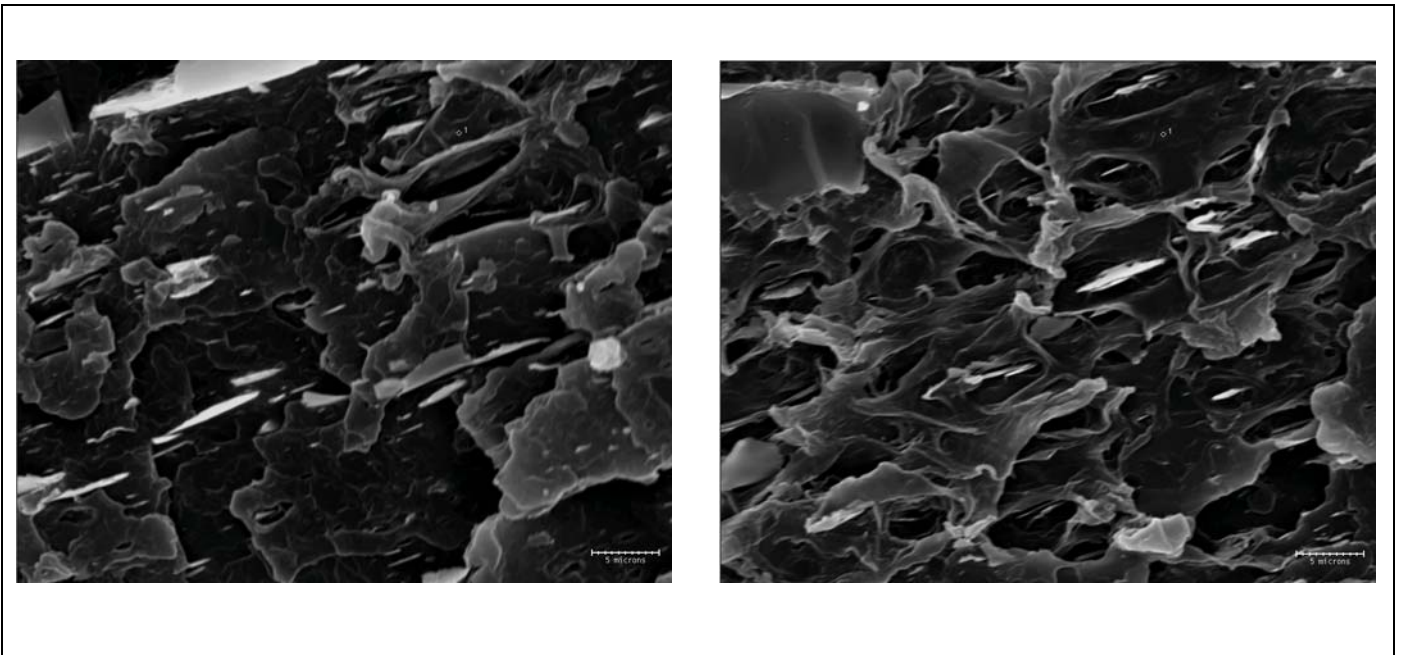


Figure V-7 : images de microscopie électronique pour le PP_10% μ _talc (\times 2500).

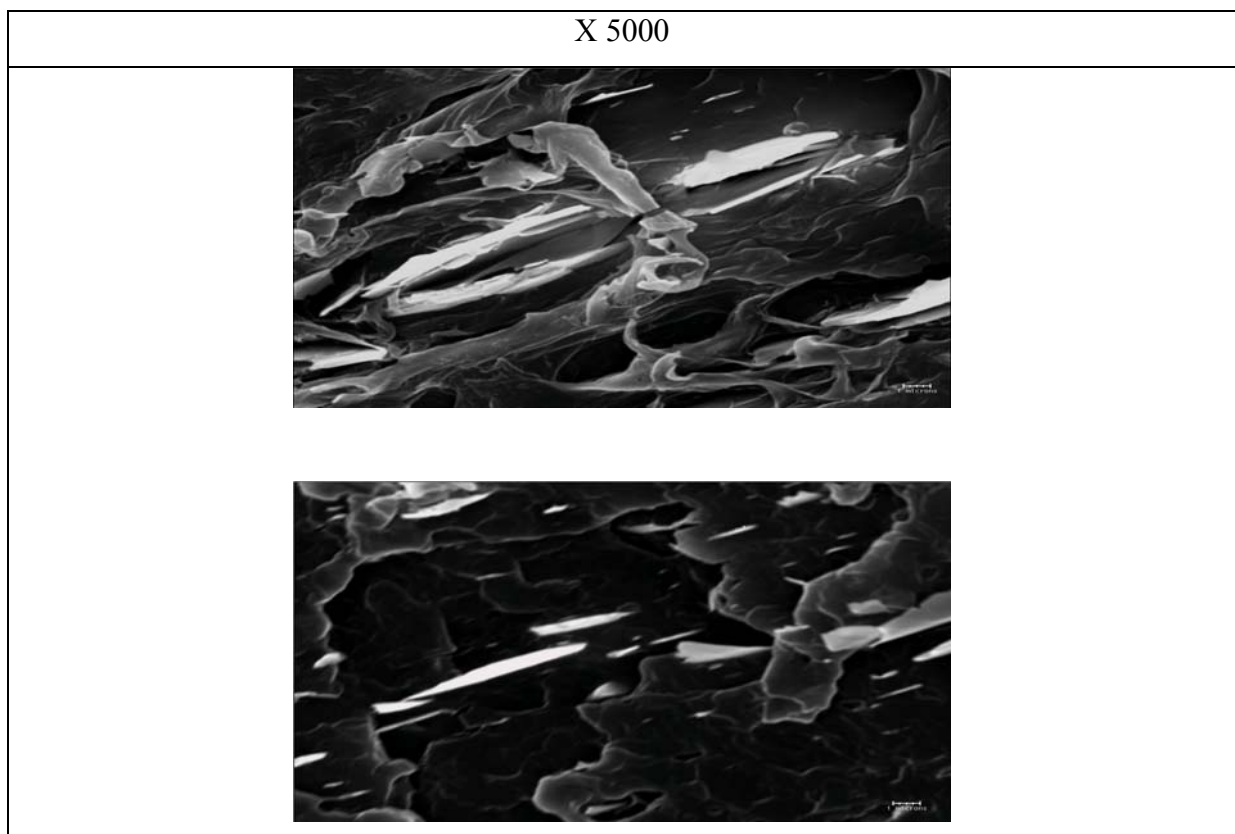
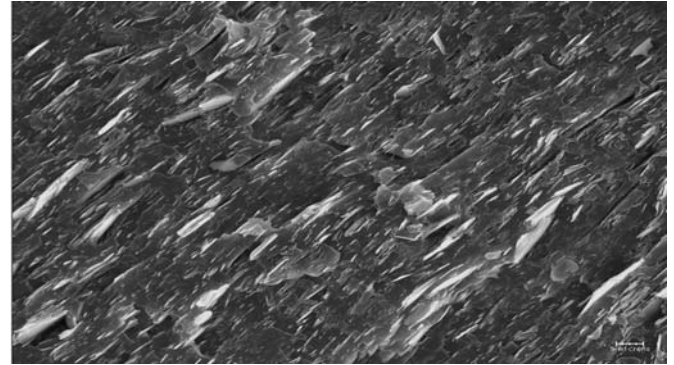
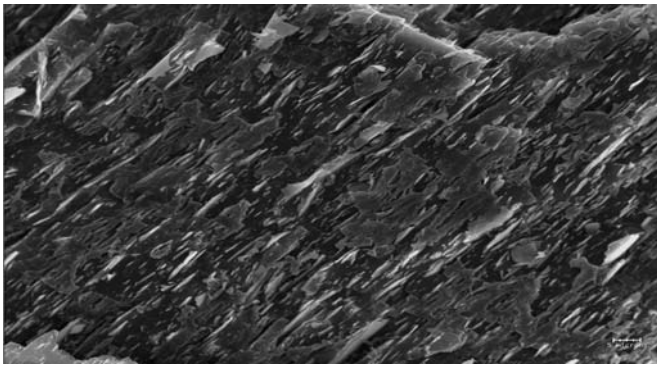
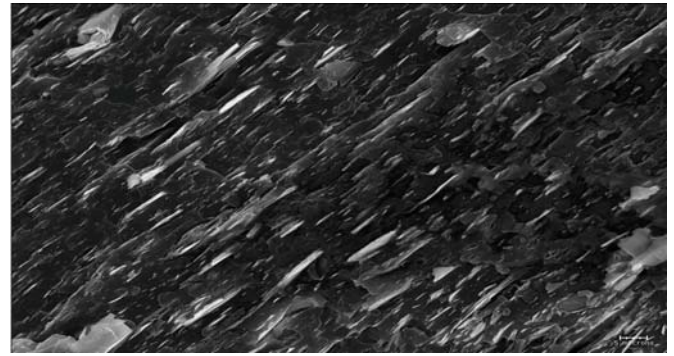
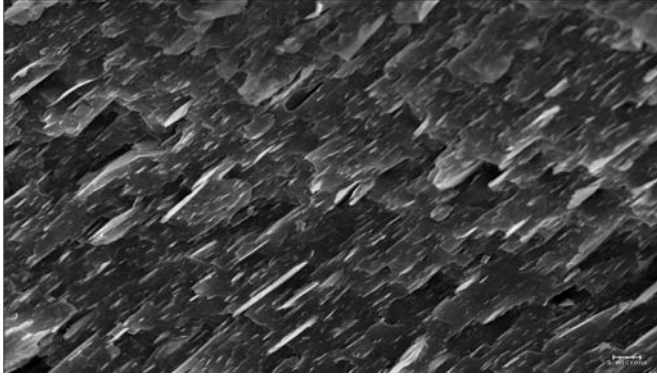


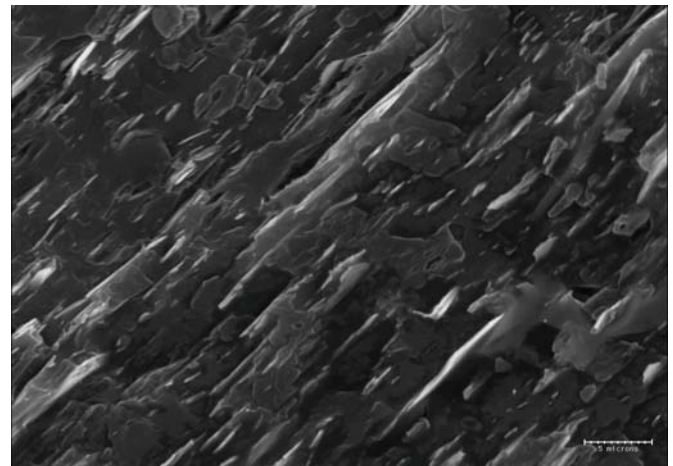
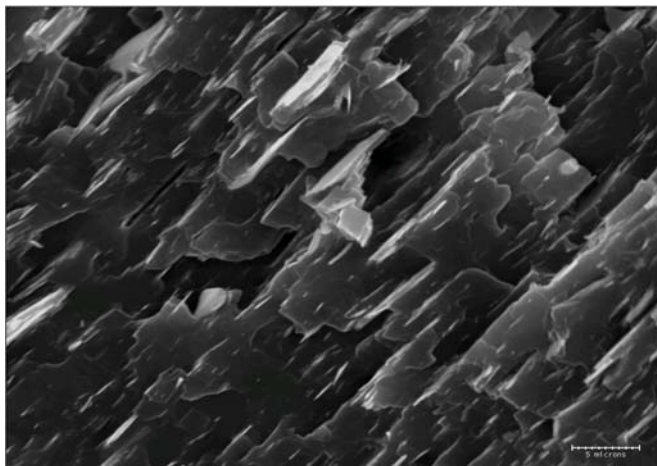
Figure V-8 : images de microscopie électronique pour le PP_10% μ _talc (\times 5000).

PP 30% microtalc

X 1000

Figure V-9 : images de microscopie électronique pour le PP_30% μ _talc (\times 1000).

X 2500



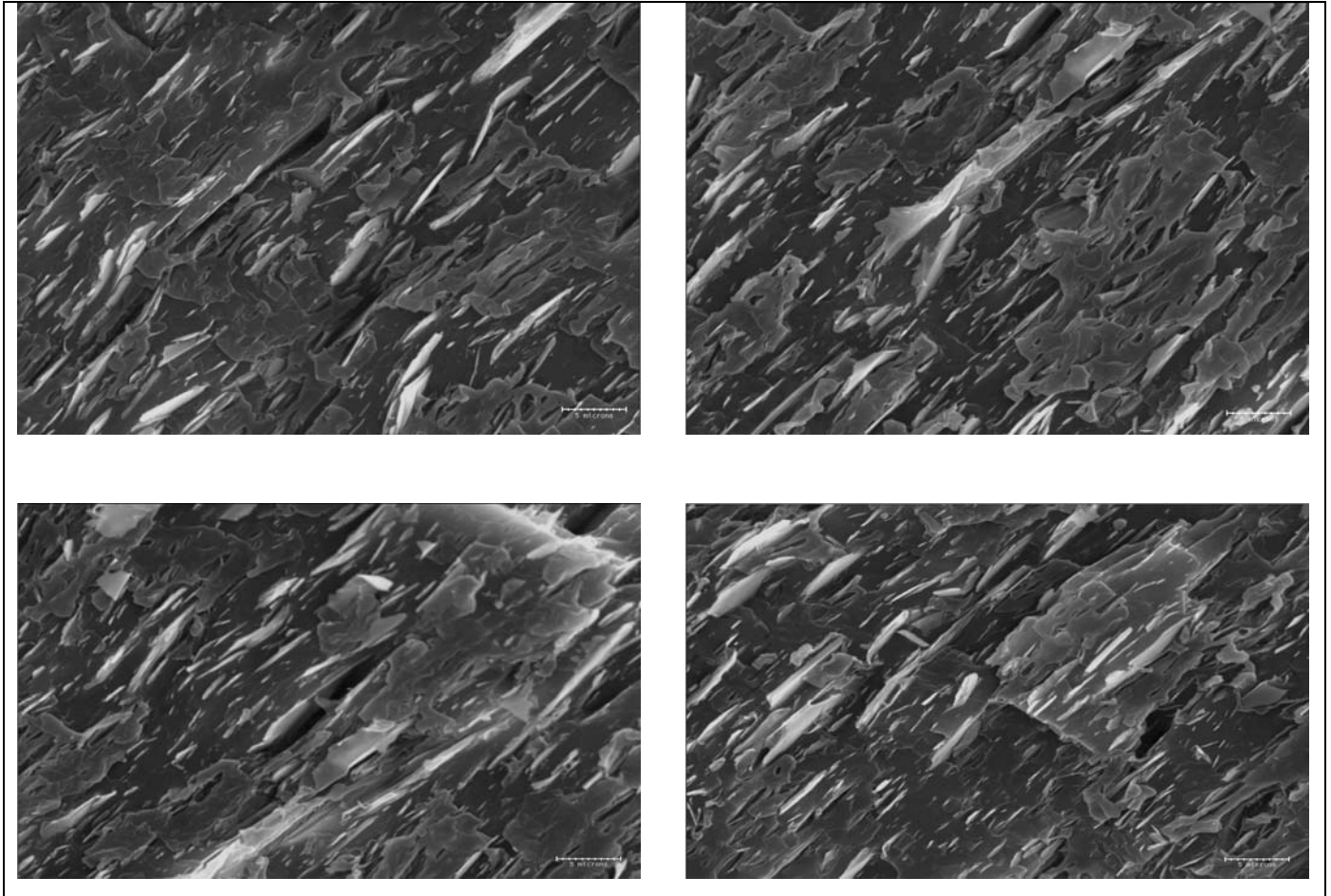


Figure V-10 : Images de microscopie électronique pour le PP_30% μ _talc ($\times 2500$).

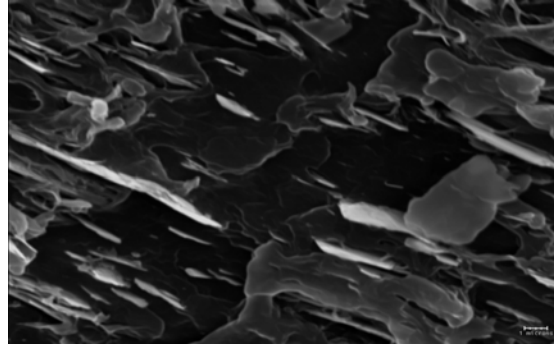
Des exemples de faciès de rupture pour le PP_20% μ -talc et le PP_20% talc industriel observés par le MEB sont représentés sur les figures V-11a et V-11b. Ces images mettent en évidence l'orientation éventuelle des plaquettes de talc (soit le μ -talc ou le talc industriel de taille plus grande).

La distribution des épaisseurs (figures V-12 a et V-12b) des plaquettes de talc et du μ -talc a été faite sur la base des images collectées par le MEB (les mesures ont été faites sur 98 particules pour le PP avec 20% μ _talc et 29 particules pour le PP avec 20% talc industriel).

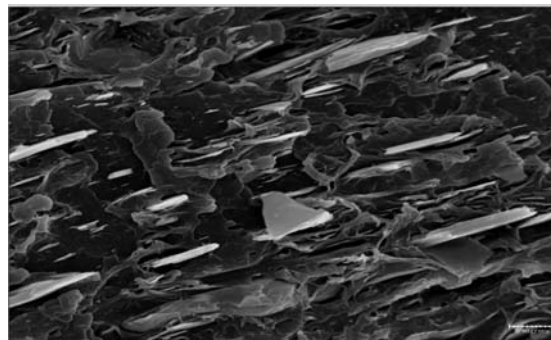
Ainsi, nous pouvons dire que la distribution des épaisseurs suit une distribution log-normale, avec une épaisseur moyenne de 0.39 μm et un écart type de 0.13 μm et que cette épaisseur peut être considérée comme une valeur submicronique (d'où l'appellation du micro_talc). En ce qui concerne le talc standard (industriel) le nombre de mesure réalisé a donné une valeur moyenne de l'épaisseur 1.3 μm avec un écart type de 0.4 μm ce qui a confirmé une autre fois que ces particules possèdent des tailles micrométriques

L'épaisseur moyenne des plaquettes de talc industriel est environ trois fois l'épaisseur des plaquettes dites μ -talc.

Cette bonne orientation des charges (μ _talc et talc standard) est due essentiellement aux conditions d'élaboration (extrusion)

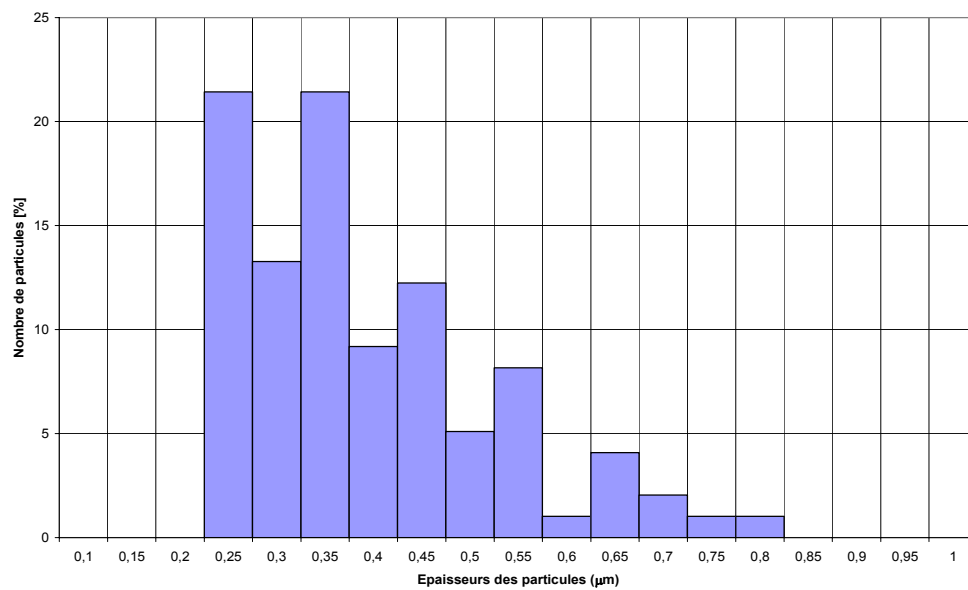


(a)

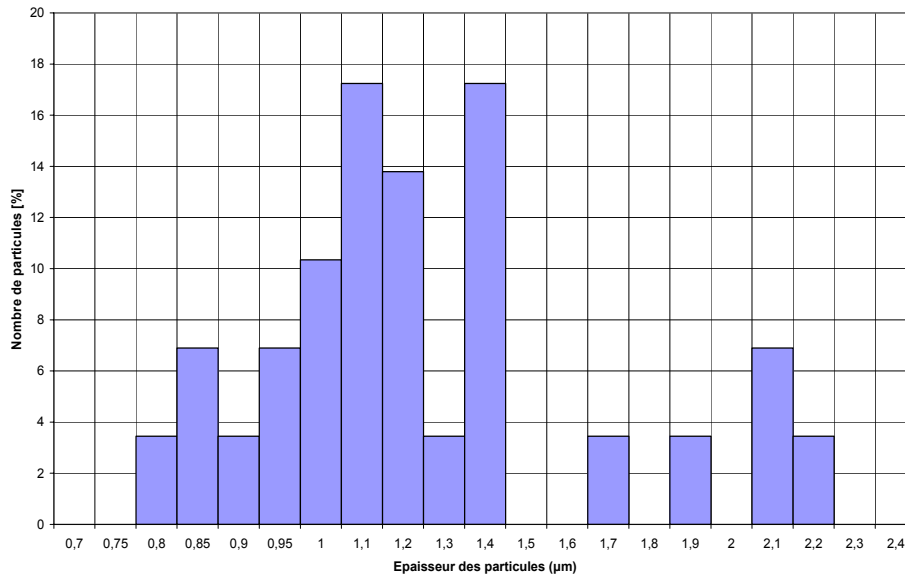


(b)

Figure V-11 : Exemple de faciès de rupture: (a) PP_20% μ -talc ; (b) PP_20%Talc industriel



(a)



(b)

Figure V-12 : Distribution des épaisseurs: (a) PP_20% μ -talc ; (b) PP_20% Talc industriel

V-2-3 : Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

1. Cristallinité de la matrice

La DSC est une technique utilisée pour étudier les transitions des polymères (transition vitreuse, cristallisation et fusion) lorsque ces derniers sont chauffés ou refroidis depuis l'état fondu.

Echantillons

Tous les essais ont été réalisés avec une **DSC7 de Perkin-Elmer** sur des échantillons de masse moyenne de 10 mg et pour une vitesse de balayage comprise entre 0,2 °C/min et 20°C/min, de 25°C à 200°C. Le calorimètre a été calibré en se basant sur les température et chaleur de fusion de l'indium ultra pur.

Les différents thermogrammes ont été réalisés selon les protocoles de mesures suivants:

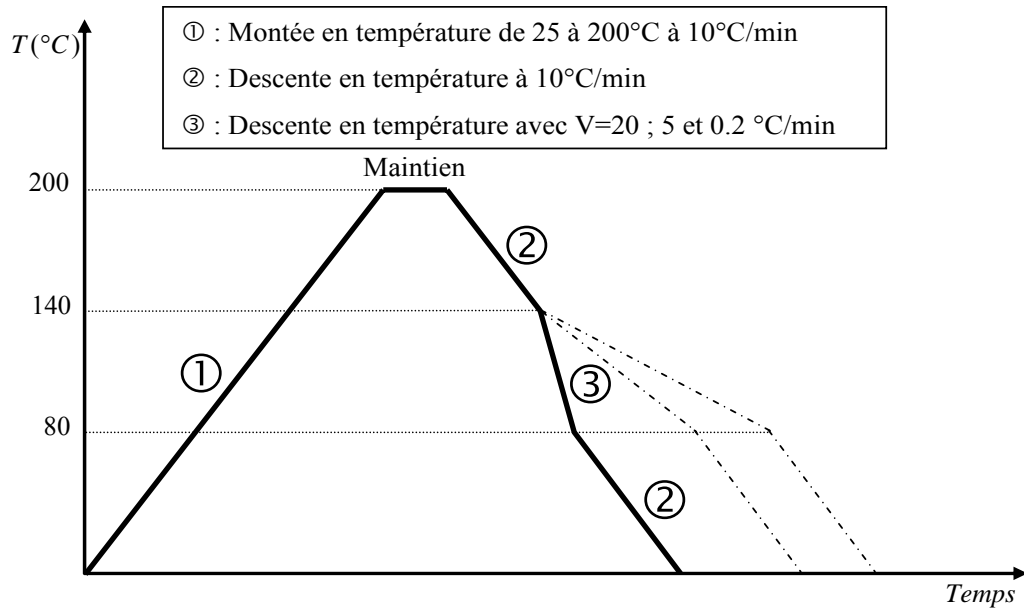


Figure V-13: Protocole de mesure utilisé en DSC mesure (variation de la température en fonction de la vitesse d'essai)

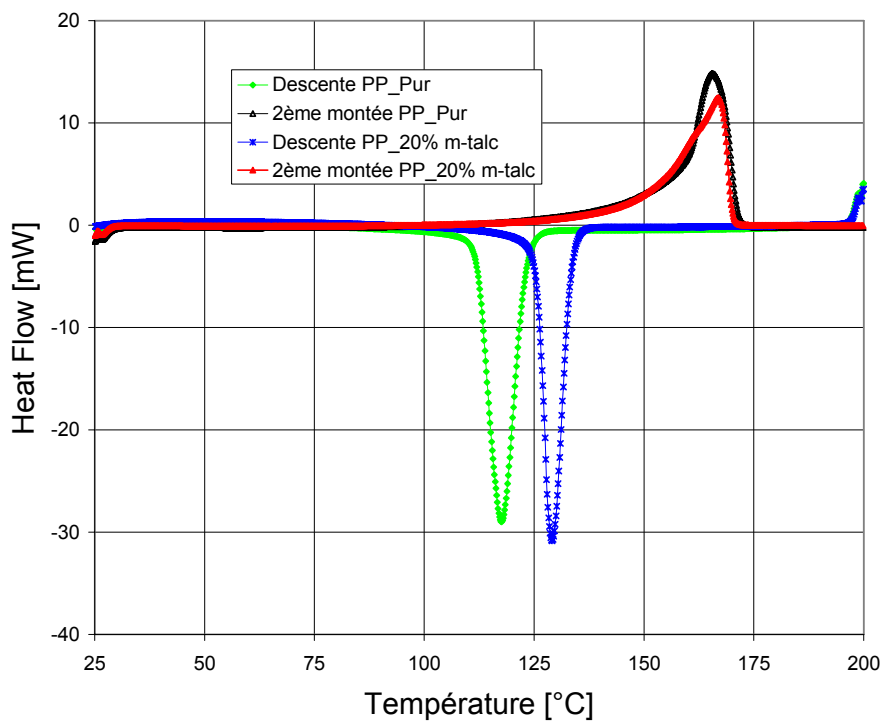


Figure V-14: Exemple de thermogramme en DSC anisotherme

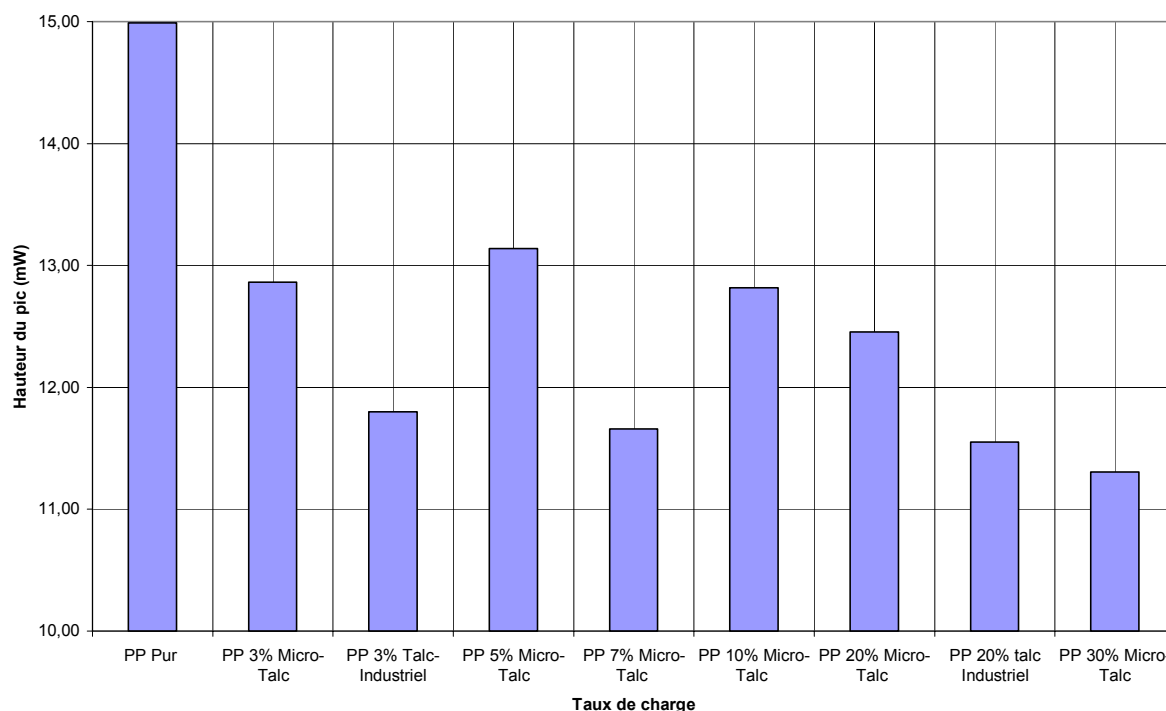


Figure V-15. : Evolution de l'hauteur du pic en fonction du taux de charge

Sur l'ensemble des thermogrammes obtenus (la figure V-14 illustre un exemple de thermogramme pour le PP_Pur et le PP_20% μ -talc), on observe un seul et unique pic dont le sommet se situe entre 165°C et 168°C et peut être attribué à la forme cristalline alpha (α) du polypropylène isotactique (PP). Aucun pic de fusion visible relatif à la forme cristalline bêta (β) n'apparaît. Ce résultat sera confirmé par la suite par les essais de diffraction des rayons X (WAXS).

La température et l'enthalpie de fusion ainsi que la température et l'enthalpie de cristallisation sont déterminées à partir des courbes capacité massique à pression constante en fonction de la température (DSC anisotherme) des composites étudiées et sont présentées dans le tableau V-2 (Voir également les figures en présence du talc, la cristallisation se produit à plus hautes températures, c'est-à-dire pour des surfusions plus faibles).

Le talc, par rapport à d'autre charge telle que les fibres de verre, augmente la vitesse de nucléation de la phase cristalline α du PP isotactique [88]. De plus, la cristallisation se produisant pour des surfusions plus faibles, l'effet de la nucléation hétérogène sera plus notable dans le cas des composites chargés par le talc. Il semblerait que les plaquettes de talc réduisent de manière plus significative l'énergie d'interface et permettraient donc d'adsorber plus facilement le PP à leur surface : L'énergie libre s'opposant à la formation d'un germe

critique est ainsi davantage abaissée. En résumé, nous pouvons dire que la cristallisation du PP est favorisée par la présence du talc et cette influence sera plus importante lorsque le talc devient plus fin.

Polymères	T _m (%)	T _c (°C)	T _f (°C)	X _c (%)	
PP_Pur	0	117,6	165,5	50,0	Avec : T _m : Taux de charge en masse T _c : Température de cristallisation T _f : Température de fusion X _c : Taux de cristallinité
PP_3% μ -Talc	3	125,6	166,5	52,5	
PP_3% talc Industriel	3	125,0	166,2	52,1	
PP_5% μ -Talc	5	126,0	167,5	52,5	
PP_7% μ -Talc	7	126,5	167	52,5	
PP_10% μ -Talc	10	127,0	167,5	52,5	
PP_20% μ -Talc	20	129,5	167	53	
PP_20% talc Industriel	20	127	166	52,0	
PP_30% μ -Talc	30	130,5	167	53,5	

Tableau V-2 : Résultats de la DSC avec une vitesse de balayage de 10°C/min

Une augmentation significative de la fraction massique des charges conduit à une augmentation négligeable [89], en regard de la précision des mesures, du taux de cristallinité. En effet, pour un pourcentage massique en μ -talc passant du simple au double, la variation du taux de cristallinité est très faible (tableau V-2).

On constate (tableau V-2) que, quel que soit le pourcentage massique du μ -talc considéré, la cristallisation se produit à une température comprise entre 125°C et 130°C. Donc on peut dire que la vitesse de nucléation de la phase α peut être considérée comme constante (elle varie peu avec l'augmentation du taux de charge en μ -talc).

La figure V-15 sur laquelle on a représenté la variation des hauteurs des pics relatifs à la fusion des cristallites de la phase α au cours de la montée en température, montre bien qu'il y a une modification au niveau de la morphologie qui s'est manifesté par une décroissance au niveau des hauteurs des pics lorsqu'on augmente le taux de charge de talc.

Effet de la vitesse sur la cristallisation

Cette partie d'étude a été faite juste pour mettre en évidence l'effet de la vitesse de balayage sur la cristallisation.

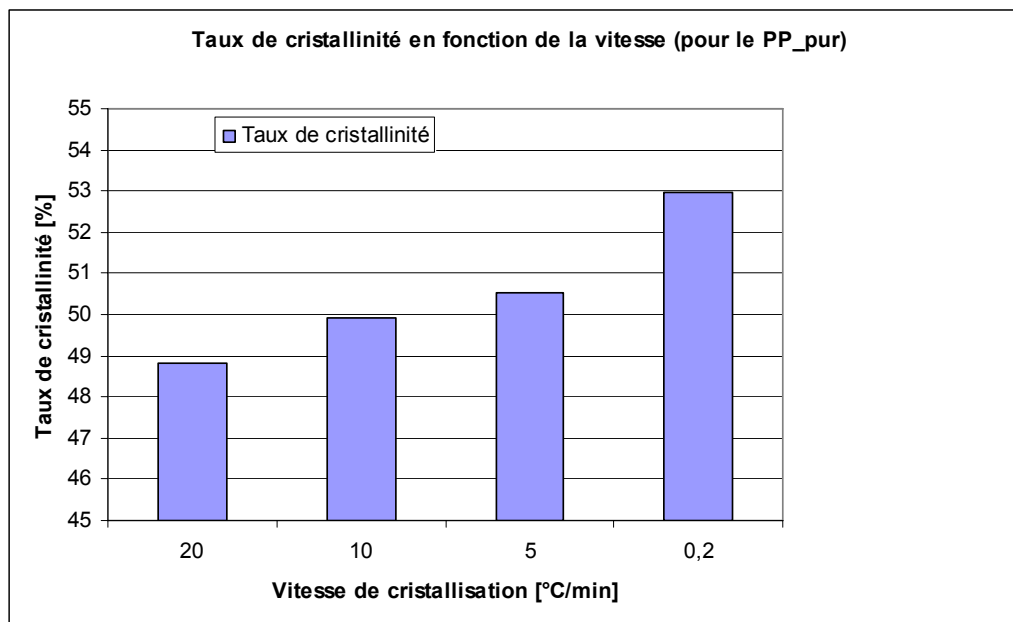


Figure V-16: variation du taux de cristallinité en fonction de la vitesse de cristallisation pour le PP_pur

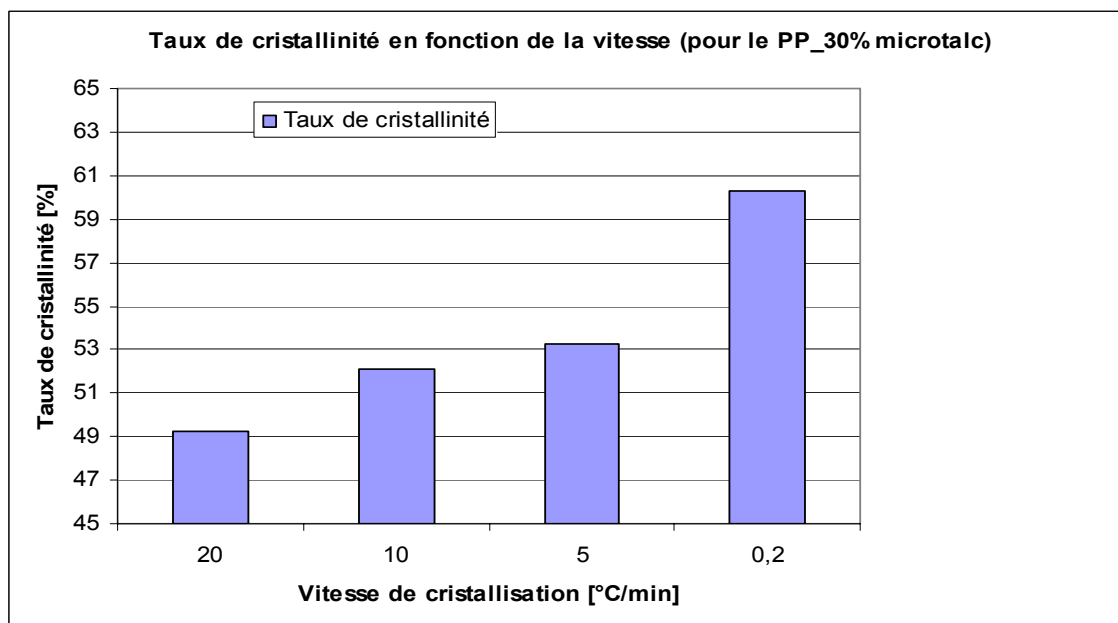


Figure V-17 : variation du taux de cristallinité en fonction de la vitesse de cristallisation pour le PP_30% microtalc

En faisant une comparaison sur les deux histogrammes ci-dessus, on voit clairement que le taux de charge incorporé à la matrice du iPP augmente le taux de cristallinité des différents composites pour toutes les vitesses d'essai.

Suite à ces résultats il paraît clairement (d'après les figures V-16 et V-17) que la vitesse de refroidissement a un effet plus important (nucléation hétérogène) en présence du talc (le cas du PP avec 30% en masse du microtalc) puisque le taux de cristallisation passe de 49% à 20 °C/min à un taux de 60% pour une vitesse de 0.2 °C/min (soit une augmentation de $\approx 23\%$). Contrairement à la matrice (iPP pur), l'augmentation du taux de cristallinité est de l'ordre de 5% en diminuant la vitesse 100 fois.

V-2-4: Texture

1. Diffraction des rayons X (WAXS)

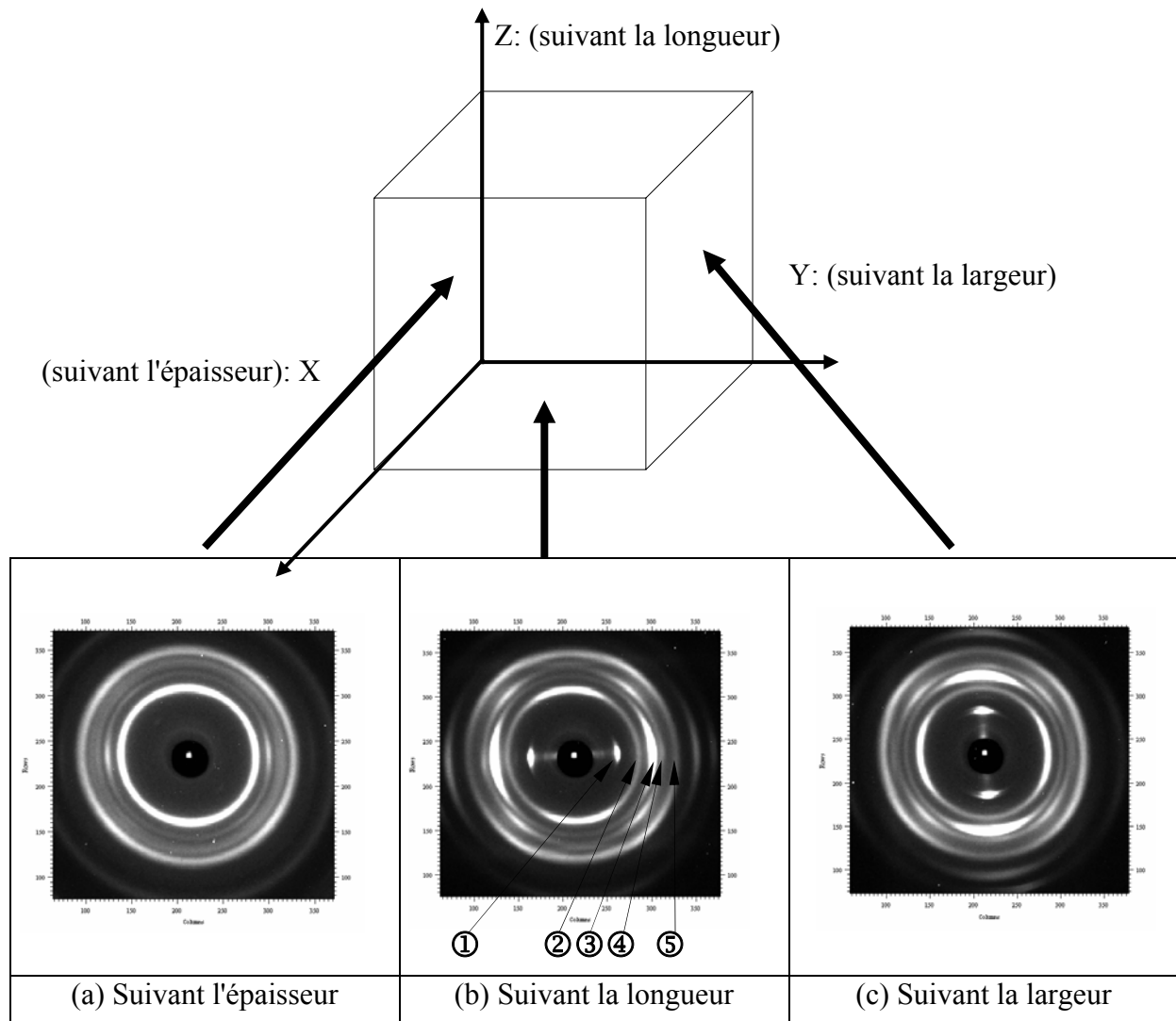


Figure V-18 : Exemples de clichés de diffraction du PP_7% μ talc

Les essais de diffraction ont été réalisés sur des éprouvettes de forme cubique ($\approx 2\text{mm}$ de côté) dans le but de voir les différentes phases cristallines existantes dans le matériau et éventuellement l'orientation des charges et des lamelles cristallines.

La figure V-18 représente les clichés de diffraction des rayons X dans les trois directions d'observation [90]. Dans la figure V-18b on observe l'ensemble des plans réticulaires de la phase cristalline α dont ② correspond au plan (110), ③ au plan (040), ④ au plan (130) ⑤ au plan (-131) ainsi que ① correspondant au plan du talc (002). Tous ces plans réticulaires apparaissent respectivement pour les angles en 2θ suivants : 14.1° , 16.9° , 18.6° , 21.9° et 9.5° .

Aucun pic (plan réticulaire) n'a été observé pour les angles en 2θ égaux à 16.1° et 21° correspondant respectivement au plan (300) et (301) de la forme cristalline β du PP isotactique [91]. Par conséquent, les composites étudiés sont à base de PP isotactique sous sa forme cristalline α et cette dernière est exclusive ce qui est en accord avec les résultats de la DSC (pourcentage en phase β nul ou trop faible pour être détecté à l'aide de cette technique).

Dans la figure V-18a, on remarque bien que les trois caractéristiques de réflexion (110), (130) et (-131) de la phase cristalline α apparaissent sous forme d'anneaux uniformes. Le seul plan dans cette direction (axe X : épaisseur) qui est orienté c'est le plan (040).

Par contre, dans la figure V-18b et V-18c on voit bien que l'ensemble de réflexions sont nettement orientés cela veut dire que l'injection a donné naissance à une forte texture dans le sens de l'injection et la largeur de la plaque injectée. Dans la direction de l'épaisseur, l'orientation n'est pas vraiment claire.

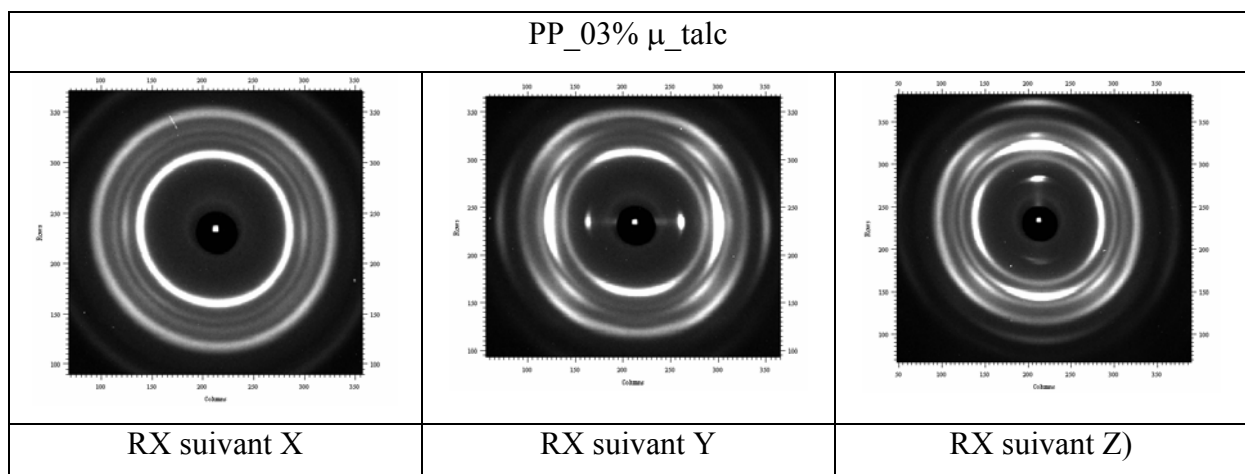
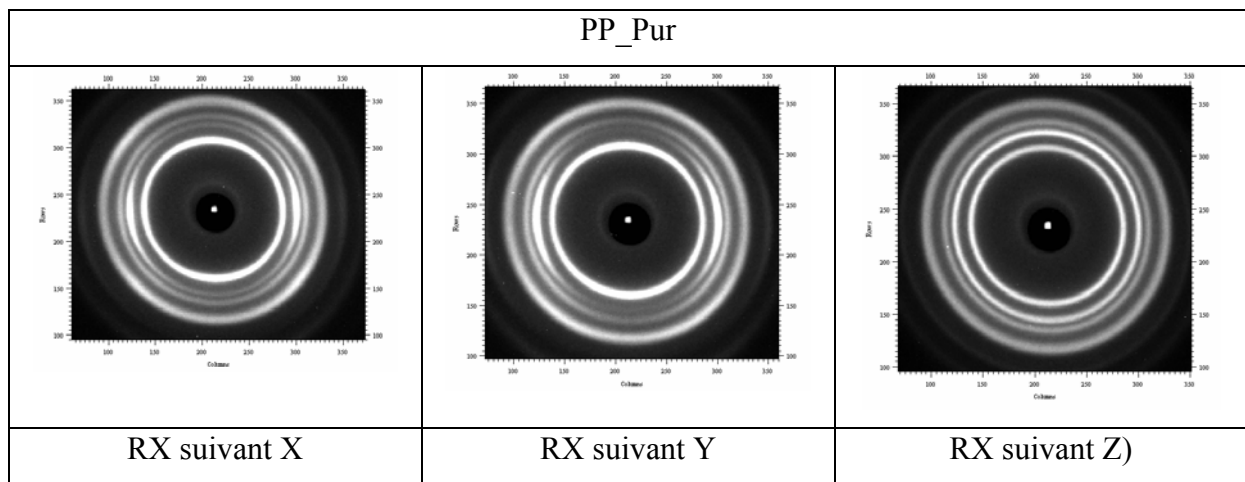
En plus, dans les deux clichés V-18b et V-18c, on voit bien la présence du plan réticulaire ① correspondant à la charge introduite du μ -talc dans la matrice PP. Ce plan n'est pas visible dans le sens de l'épaisseur, cela veut dire que les plaquettes de talc sont (couchées) dans le plan de la plaque et sont parallèles au sens de l'injection.

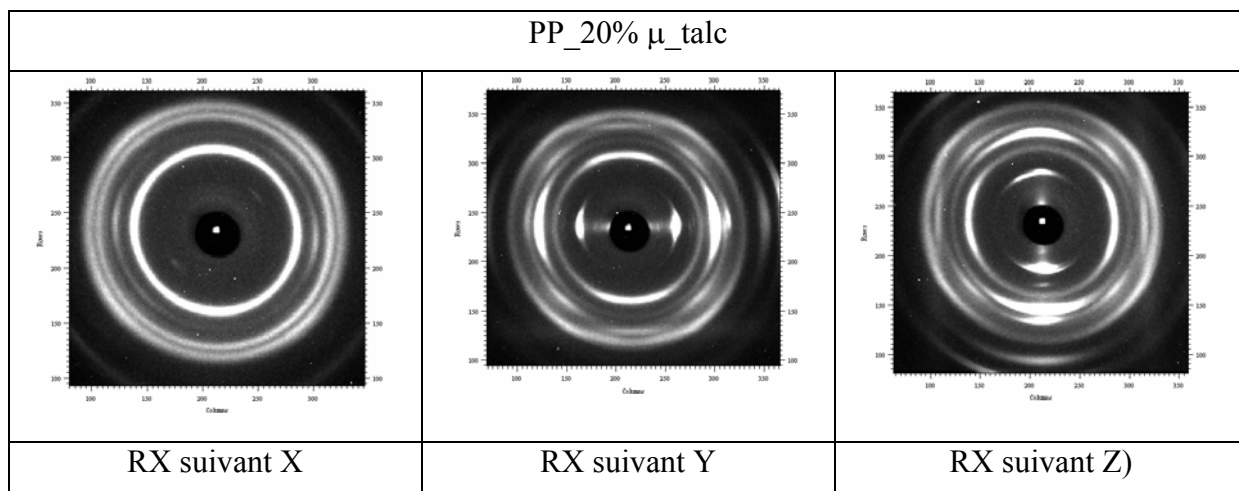
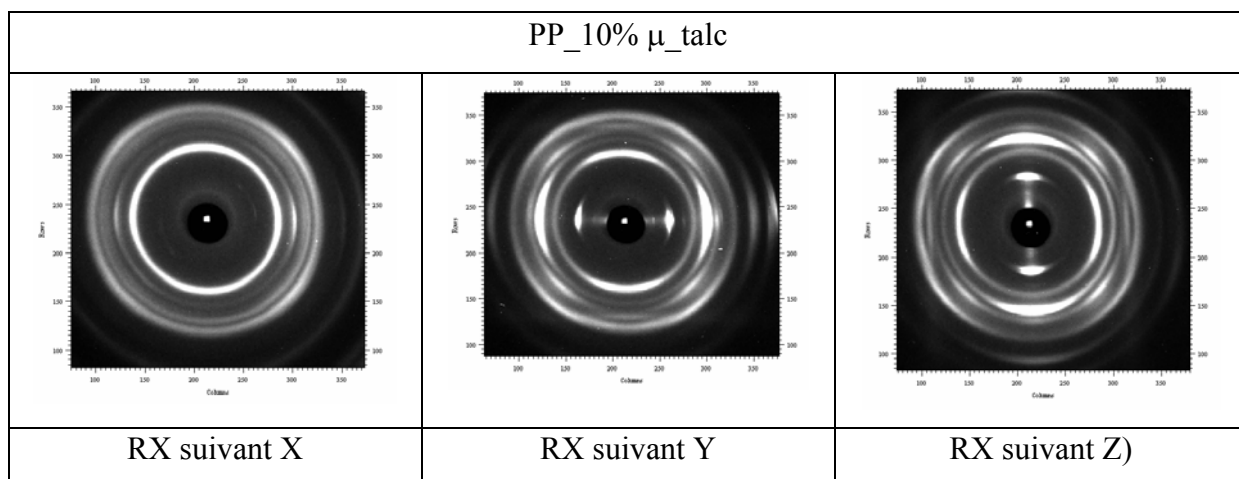
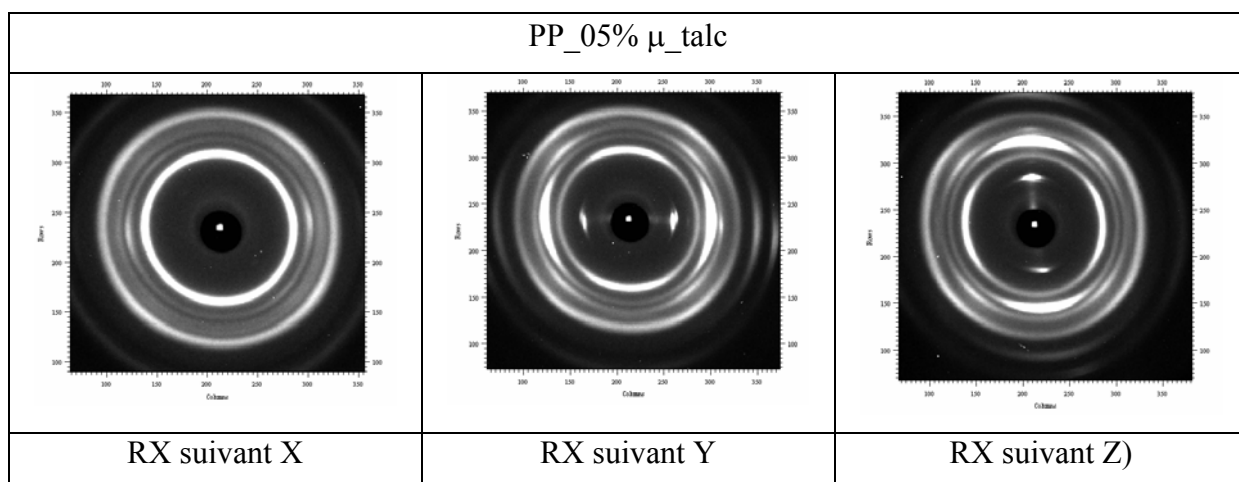
Qualitativement, la diffraction du talc (le plan [002]) selon la direction X (suivant l'épaisseur) montre bien cette orientation dans le plan (YZ).

L'augmentation de la fraction massique de renforts ne conduit qu'à une diminution de l'intensité diffractée, liée à l'absorption des rayons X par les particules de talcs.

Suite à ces essais, il a été confirmé (en plus des images de MEB) l'existence d'orientation préférentielle des plaquettes de talc qui sont à plat dans la plaque injectée. Donc les plaquettes sont disposées le long de l'épaisseur (\perp à l'axe X).

CLICHES DE DIFFRACTION





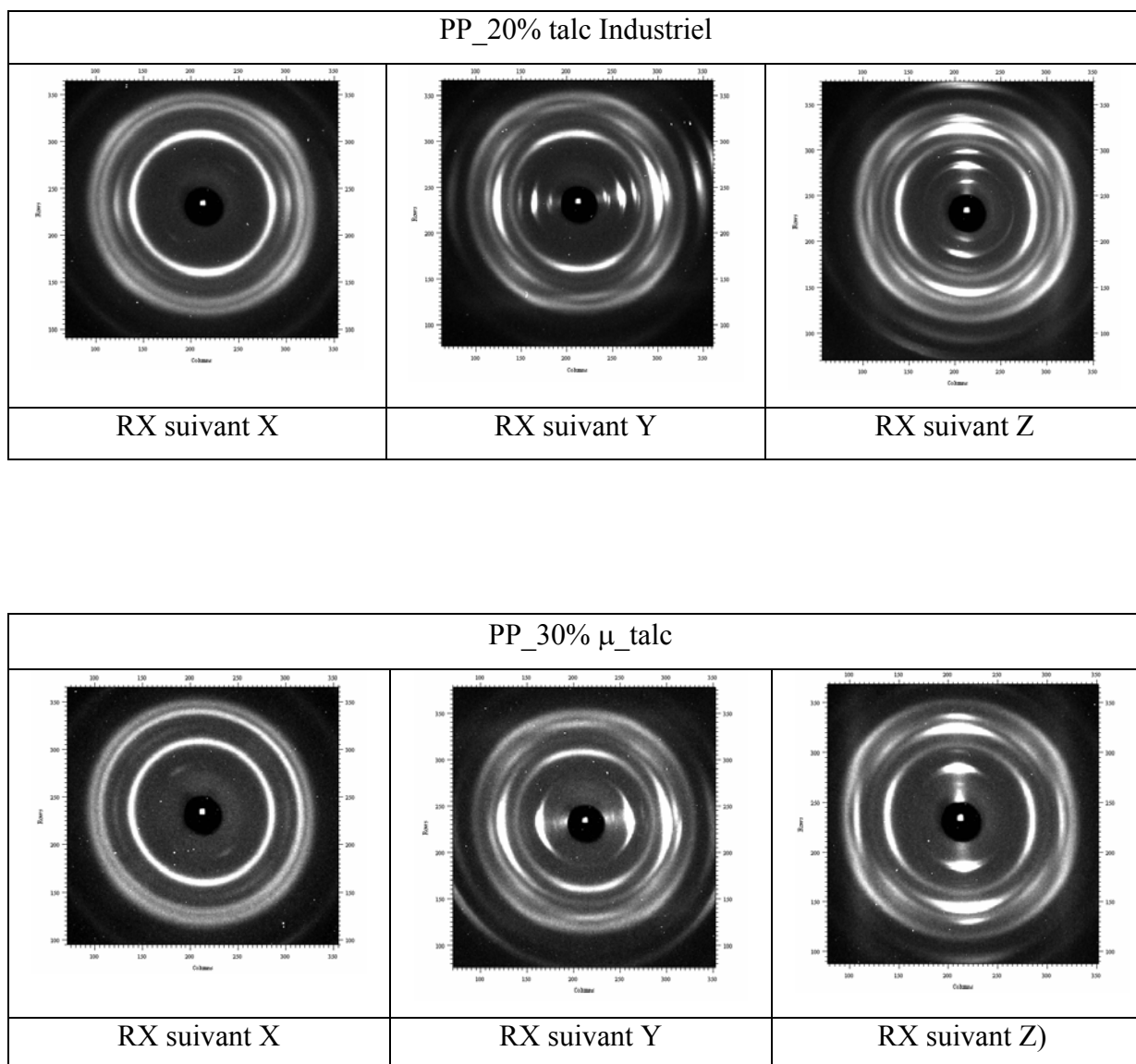


Figure V-19: Différents clichés de diffraction des les trois direction

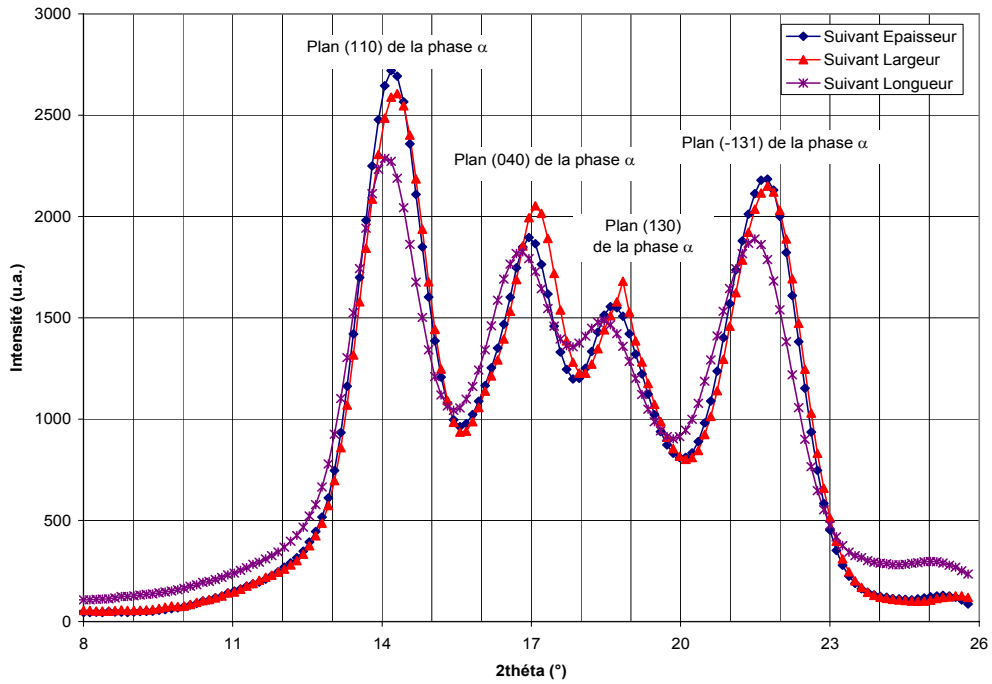


Figure V-20 : Diffractogrammes de diffraction déterminé dans les trois directions pour le PP_pur

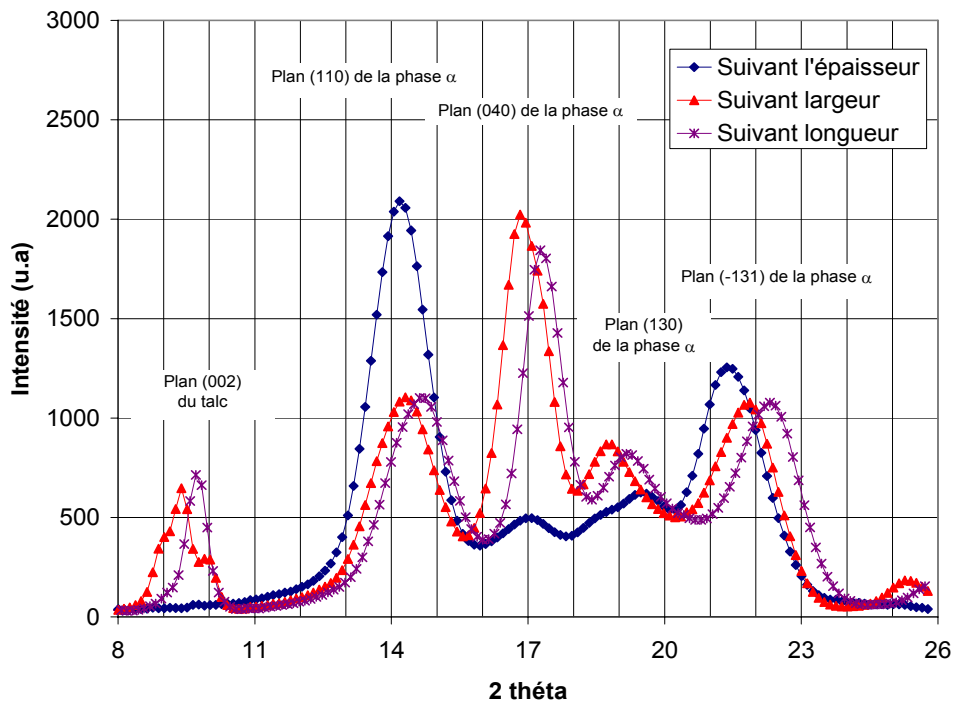


Figure V-21 : Diffractogrammes de diffraction déterminé dans les trois directions pour le PP_7% μ talc

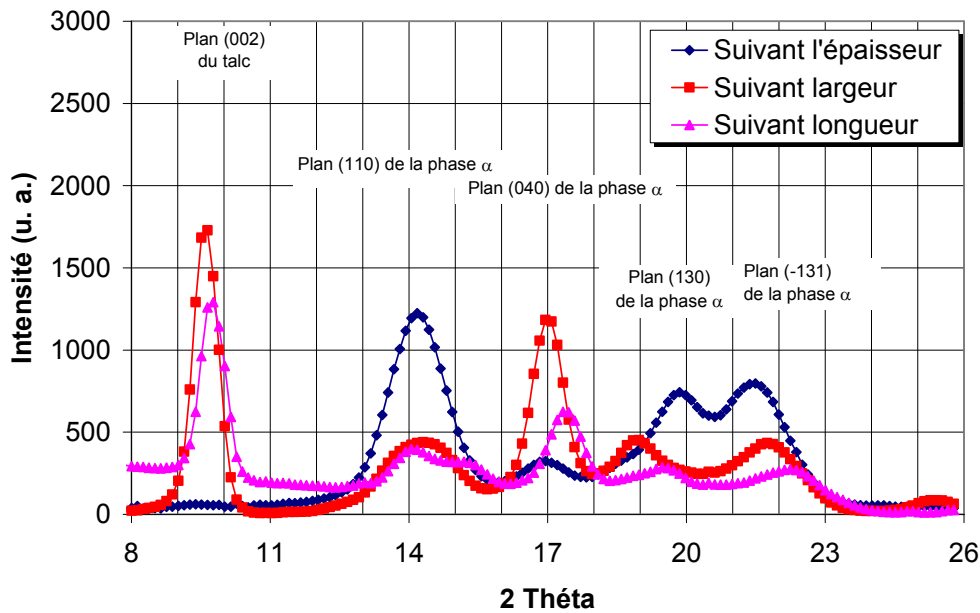


Figure V-22 : Diffractogrammes de diffraction déterminés dans les trois directions pour le PP_20% μ _talc

Les spectres sur les figures V-21 et V-22, déterminés à partir des clichés de diffraction, comparés avec celui de la figure V-20, témoignent l'existence du plan réticulaire correspondant au talc (002) à $2\theta=9.5^\circ$.

Afin de quantifier l'orientation préférentielle du talc et des lamelles cristallines de la phase α du PP, la méthode de **Wilchinsky** a été utilisée. La figure V-23 reporte dans un diagramme ternaire de **Wilchinsky** l'orientation des plaquettes de talc dans les composites PP_ μ -talc. Dans une telle représentation si les plaquettes de talc ne présentent pas d'orientation spécifique dans les composites, alors ceux-ci sont localisés à l'intersection des trois bissectrices. Or, sur cette figure, le point relatif au talc est toujours proche du sommet X du triangle, ce qui signifie que les plans (002) du talc sont parallèles au plan YZ. En d'autres termes, les plaquettes de talc sont couchées dans les plaques injectées. Le point étant de plus situé sur la bissectrice, les directions Y et Z jouent des rôles similaires (on parle alors d'orthotropie).

L'orientation des lamelles cristallines des différents composites est également reportée sur le diagramme de **Wilchinsky** (Figure V-23). On peut constater que celle-ci ressemble à l'orientation des plaquettes de talc. Tous les points du plan réticulaire (040) sont proches du

sommet X, ce qui signifie que les plans (040) de la phase α sont parallèles au plan YZ. Pour le PP Pur, l'orientation de l'axe \vec{b} (axe des chaînes) est orthotrope dans le plan XZ. On peut donc, s'attendre à une différence de comportement mécanique entre Y et Z. Contrairement à cette constatation les essais de traction ont montré qu'il n'y a pas de différence entre les deux axes Y et Z. Donc, on peut dire que le comportement du PP pur est celui d'un matériau isotrope. En ce qui concerne les composites leur axe \vec{b} (axe des chaînes) est bien orienté selon X, avec orthotropie dans le plan YZ. L'orientation du talc (due principalement à l'injection) a donc entraîné une orientation préférentielle des cristallites. Cette orientation préférentielle des cristallites ne dépend en revanche ni du type de talc (μ -talc ou talc « standard »), ni du taux de charge.

La normale aux plaquettes de talc des composites avec 10%, 20% et 30% μ -talc est fortement orientée selon la direction X. par contre pour les composites avec 03%, 05% et 07% μ -talc ainsi que 20% de talc industriel est moins orientée par rapport aux fortes charges en μ -talc. Ceci laisse à dire que l'orientation du talc est affectée par le taux de charge. Plus le pourcentage augmente plus le talc s'oriente de mieux en mieux dans la matrice, surtout une fois le réseau est formé. Ceci laisse penser que quelque soit la direction de sollicitation mécanique dans le plan de la plaque, les plaquettes de talc vont jouer le même rôle.

On peut remarquer en outre que l'orientation du μ -talc est d'autant meilleure que le taux de μ -talc est important. Dans le cas du talc « standard », à taux de charge égal, l'orientation est moins bonne qu'avec le μ -talc. En effet, du point de vue de l'orientation des plaquettes de talc, il semble que l'on obtienne la même orientation avec 7% de μ -talc qu'avec 20% de talc « standard ».

Les résultats de la diffraction des rayons X et de l'analyse quantitative par le diagramme de Wilchinsky, nous poussent à proposer une vision schématique de la texture des composites (voir schéma de la figure V-24). Suite à cette analyse nous pouvons dire que nous sommes en présence d'un réseau formé par des plaquettes de talc qui sont couchées dans le plan de la plaque injectée entre lesquelles se trouvent les lamelles cristallines orientées d'une façon plus au moins orthotrope. Ce qui revient à dire que l'orientation du talc (due principalement à l'injection) a entraîné une orientation des cristallites [92].

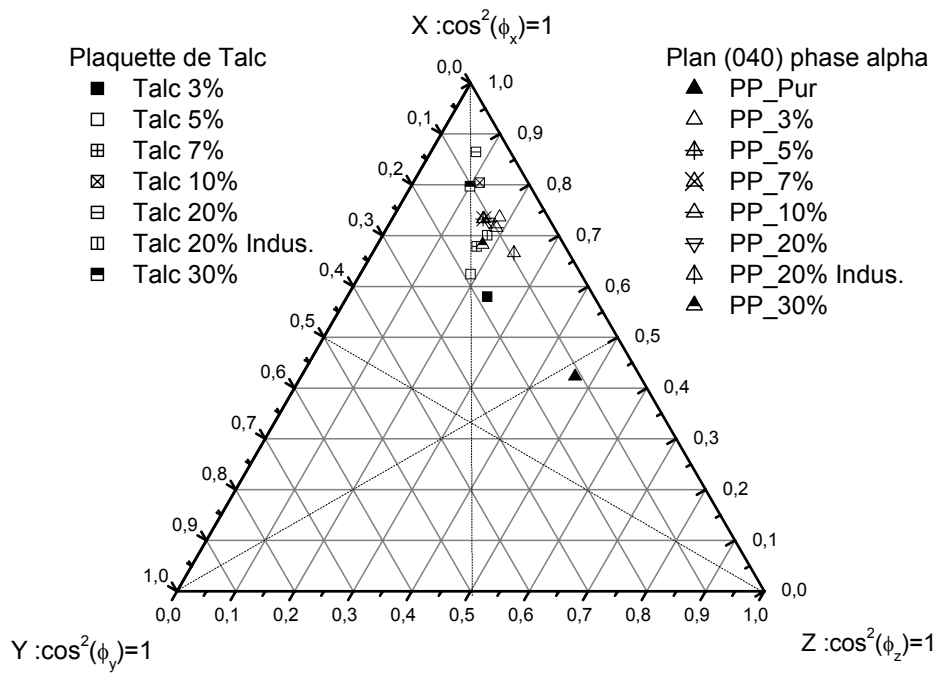


Figure V-23 : Diagramme de Wilchinsky, représentant l'orientation de la normale aux plans (002) du talc et de la normale aux plans (040) de la phase α du PP.

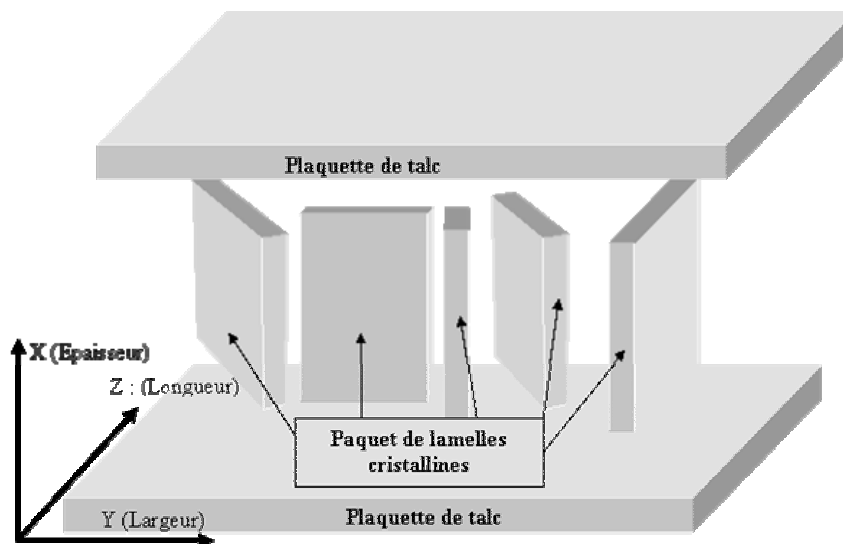


Figure V-24 : Schéma du réseau formé par les plaquettes de talc et les lamelles cristallines du PP

V-3: Propriétés mécaniques

V-3-1: Spectrométrie mécanique (DMA)

Cette technique consiste en la mesure des propriétés viscoélastiques (le cas des polymères semi-cristallins) d'un matériau, plus précisément de son module dynamique dans une gamme de température ou une gamme de fréquence donnée :

Dans ce cas la sollicitation est une fonction sinusoïdale du temps ; le module dynamique qui exprime le rapport $\frac{\sigma(t)}{\varepsilon(t)}$ entre la contrainte appliquée et la déformation de l'échantillon mesurée est un nombre complexe $G^* = G' + i G''$.

Le déphasage $\tan\phi = G''/G'$ entre contrainte et déformation et aussi appelé coefficient de frottement intérieur ; il présente la proportion d'énergie dissipée dans l'échantillon par rapport à l'énergie élastique mise en jeu au cours d'un cycle de déformation.

Dans notre étude, l'intérêt de ces mesures apparaît sur deux plans :

1- les variations du module dynamique en fonction de la température ou de la fréquence correspondent à des phénomènes de relaxation caractéristiques du polypropylène.

2- le module dynamique d'un système composite est fonction non seulement du module de ses constituants, mais également de leur arrangement géométrique.

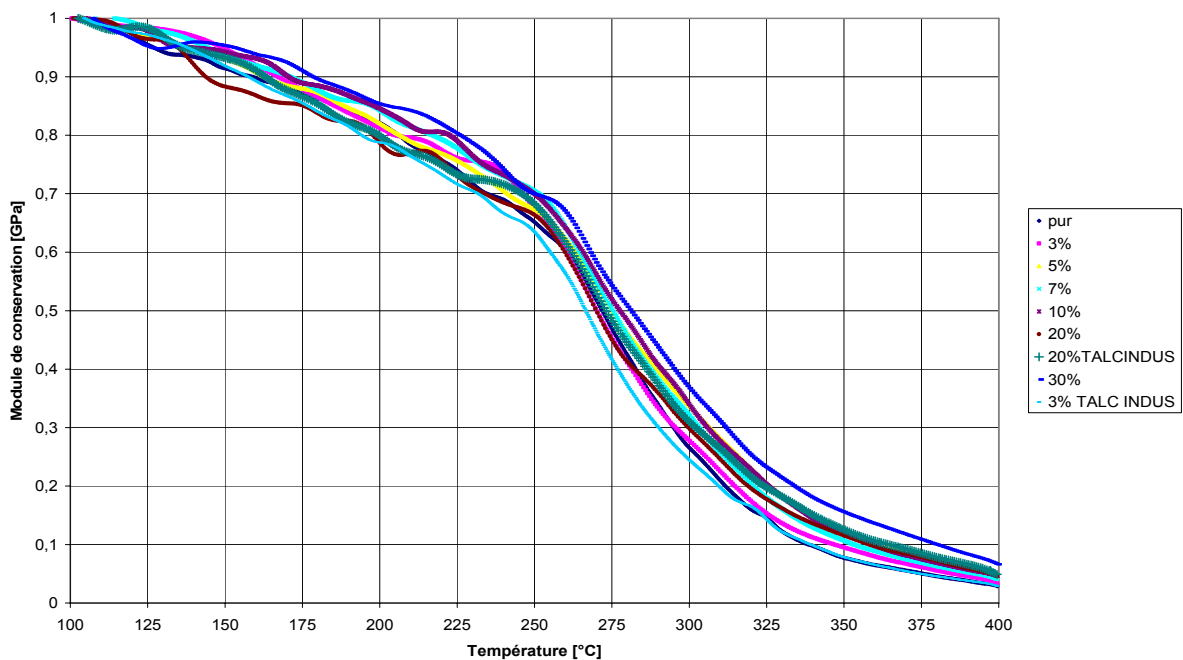


Figure V-25 : Evolution du module de conservation en fonction de la température pour les différents composites de PP

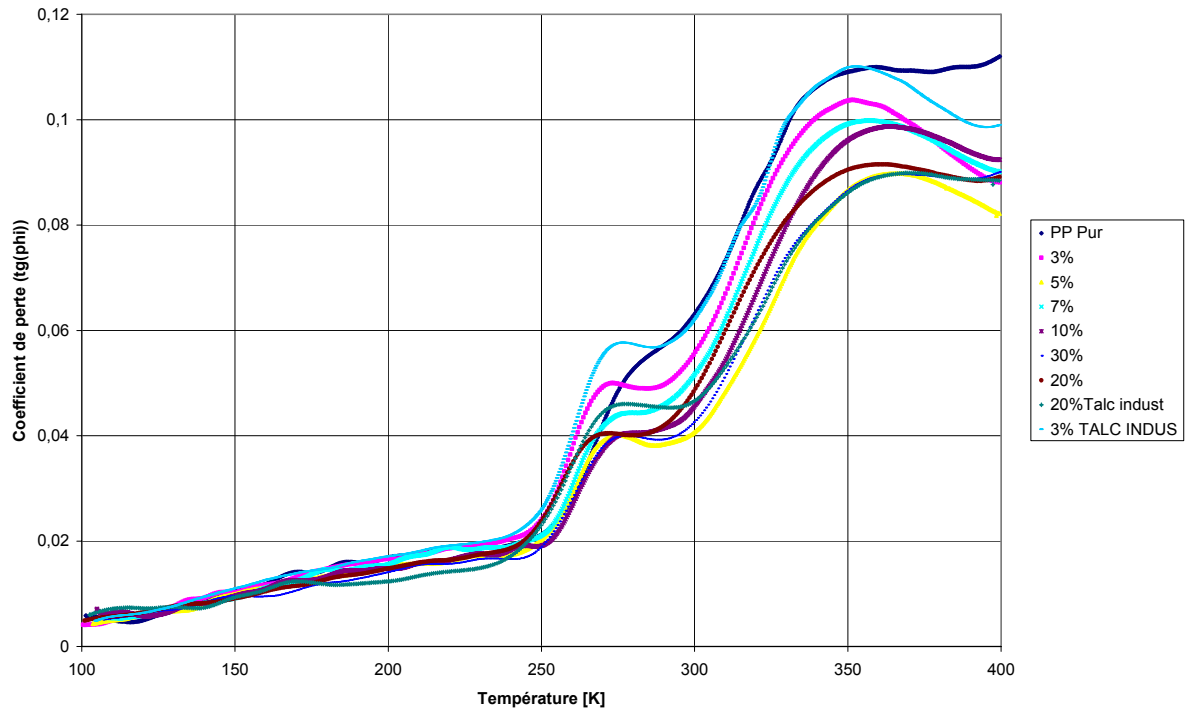


Figure: V-26 : Evolution du coefficient de perte en fonction de la température pour les différents composites de PP

Comparaison de $\text{Tag}(\phi)$ dans le Talc standard 3% et le Microtalc 3%

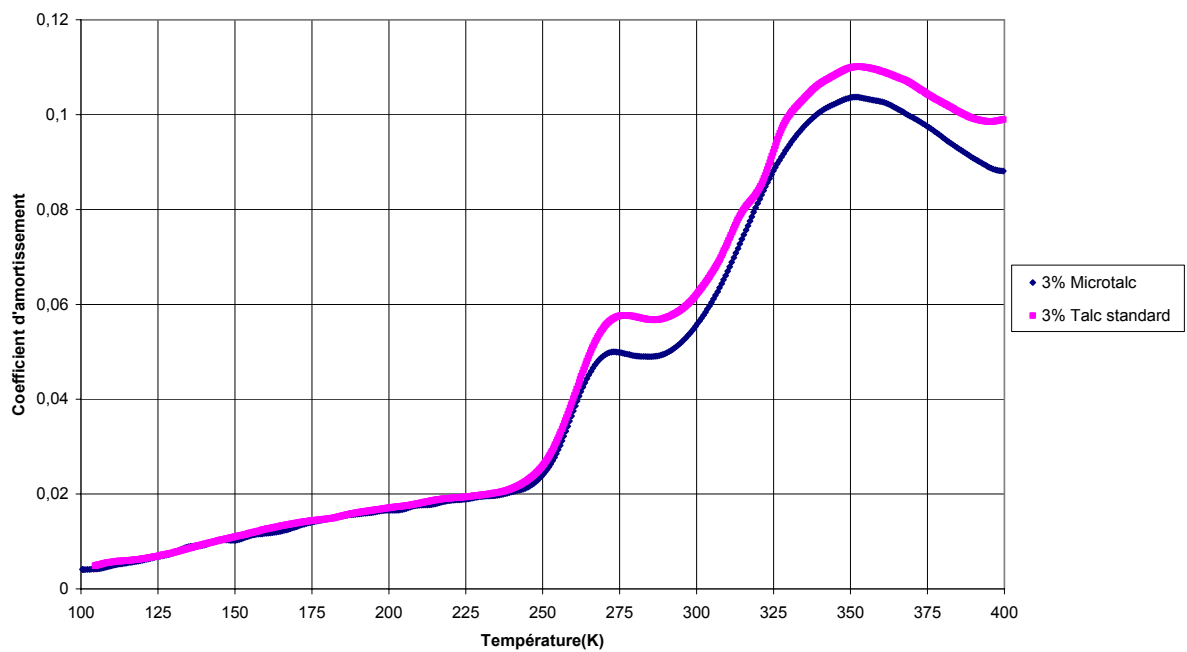


Figure V-27: Comparaison de $\text{tan}\phi$ dans le talc standard 3% et le μ _talc 3%

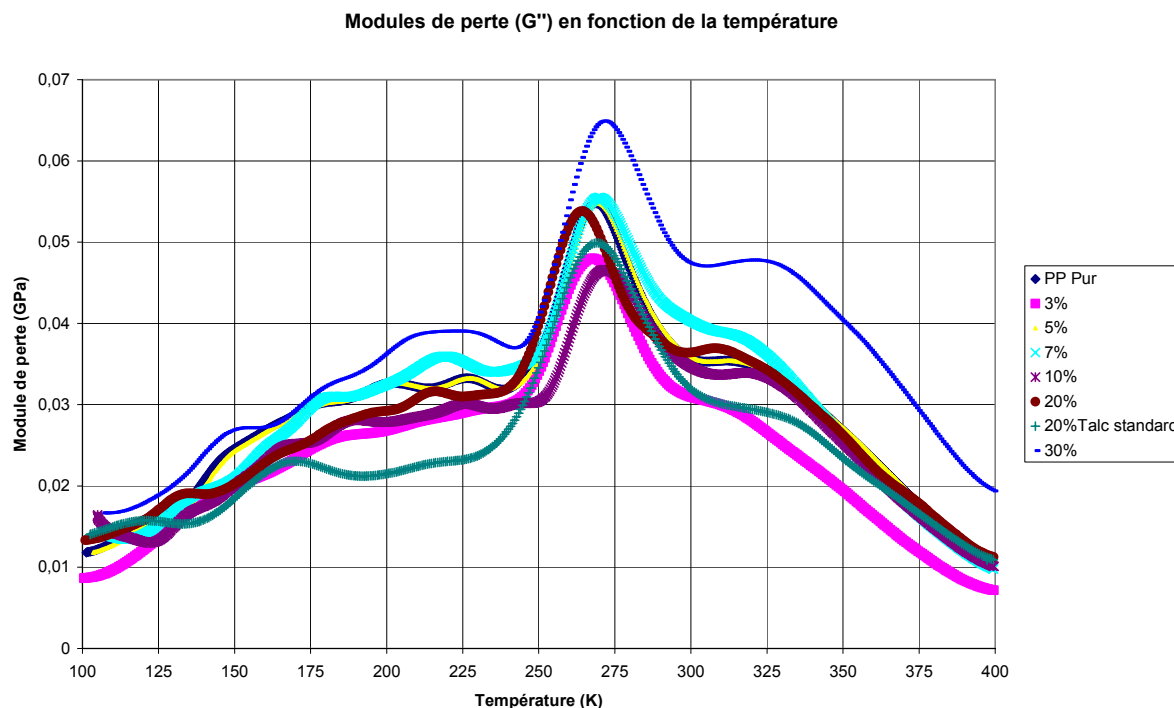


Figure V-28 : Evolution du module de perte en fonction de la température pour les différents composites de PP

Dans le but de mettre en évidence l'effet du taux de charges de talc sur la mobilité moléculaire et donc sur l'organisation structurale, des expériences de spectrométrie ont été menées. Les modules de conservation (G') et de perte (G''), ainsi que le coefficient d'amortissement ($\tan\phi$) ont été mesurés en fonction de la température à une fréquence de 1 Hz.

Les résultats relatifs à l'influence ou non du paramètre étudié ci-dessus sur les courbes de G' , G'' et $\tan\phi$ en fonction de la température sont représentés sur les figures V-25÷28.

On retrouve bien, sur l'ensemble des spectres de l'amortissement $\tan\phi$ en fonction de la température, les relaxations α et α' identifiées dans le PP isotactique pour des températures voisines respectivement de 275 K et 350 K. Par contre, la relaxation β est difficile à visualiser sur ces courbes et donc à indexer en température.

Par ailleurs, sur l'ensemble des courbes de G' en fonction de la température on observe vers 260 K une chute de module de l'ordre d'une décade correspondant à la relaxation principale α , phénomène se traduisant par un maximum sur les courbes de G'' vers 270.K

Sur la figure V-25, on peut constater que les courbes de G' en fonction de la température, sont légèrement décalées sur tout l'intervalle étudié. Cela laisserait à penser que le pourcentage massique de charge a une influence sur la valeur du module d'élasticité.

Les courbes sur la figure V-26 de $\tan\phi$ en fonction de la température montrent une différence très marquée de la hauteur de la relaxation α' en fonction de la fraction de charges. Par ailleurs, on n'observe pas de décalage en température des courbes.

Les courbes présentent les mêmes tendances que celles observées pour le module dissipatif.

Les courbes sur la figure V-27 montre l'influence de la granulométrie des charges sur l'amplitude des relaxations α et α' , pour le même taux de charge (3% μ _talc et 3% talc industriel), on constate que l'amplitude des relaxations a augmenté en gardant la même allure.

La présence de charges a déplacé le pic de relaxation α vers les hautes températures.

V-3-2: Comportement en traction (Vidéotraction)

L'objectif de la vidéotraction est de connaître le comportement réel (vrai) du matériau et non de la structure d'essai qu'est l'éprouvette. Pour cela, nous avons utilisé un système de vidéotraction qui a été mis au point à l'école des mines de Nancy au laboratoire de physique du solide par l'équipe du professeur G'SELL [93].

Les essais ont été réalisées sur une machine de traction MTS 1-ME équipée d'une cellule de force de 5 kN à température ambiante et pour une vitesse de 2 mm/min, ce qui correspond à une vitesse de déformation initiale de 10^{-3} s^{-1} . Les échantillons sont des éprouvettes de type haltère (Figure V-29)

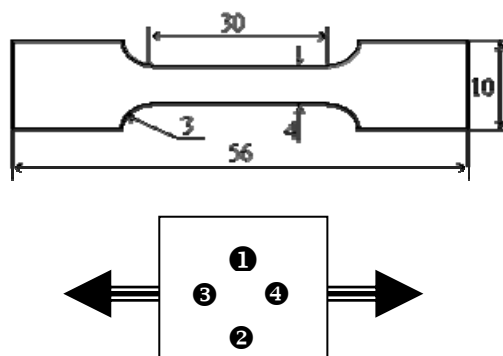


Figure V-29 : Caractéristiques dimensionnelles (en mm) et dispositions des taches sur l'éprouvette de traction

Ainsi, le système vidéotraction, en mode 4 taches disposées à proximité du plan médian, est utilisé pour le calcul de la déformation sur un domaine restreint de la zone utile (figure V-29). Deux taches, figurées ① et ②, disposées parallèlement au sens de sollicitation permettent le calcul de la composante longitudinale (ε_{vL}) de la déformation. Deux autres ③ et ④, disposées perpendiculairement à la sollicitation conduisent à l'expression de la composante transverse (ε_{vT}). En supposant que la déformation dans l'épaisseur est égale à sa valeur mesurée dans le sens de la largeur, la dimension de la section locale peut être évalué à chaque instant selon la relation :

$$S(t) = S_0(1 + \varepsilon_{vT})^2 \quad (V-1)$$

Compte tenu du fait que les plaquettes utilisées sont texturées, nous avons mesuré les propriétés dans la direction de l'injection (Z) et dans la direction perpendiculaire (Y) pour détecter d'éventuels effets d'anisotropie. Les directions choisies sont illustrées sur la figure V-30. Les mesures ont été réalisées sur quatre éprouvettes (pour chaque formulation).

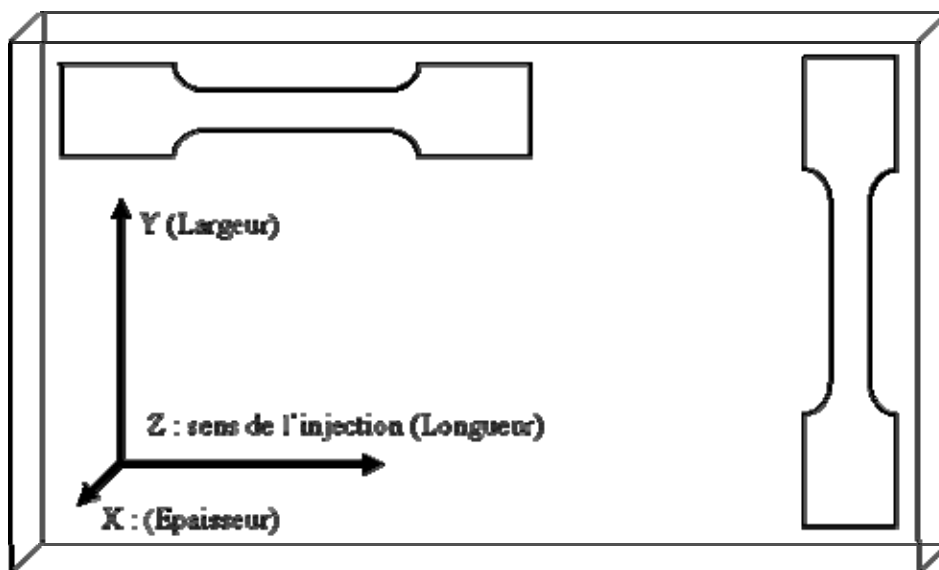


Figure V-30 : Orientation des éprouvettes de traction dans une plaquette injectée

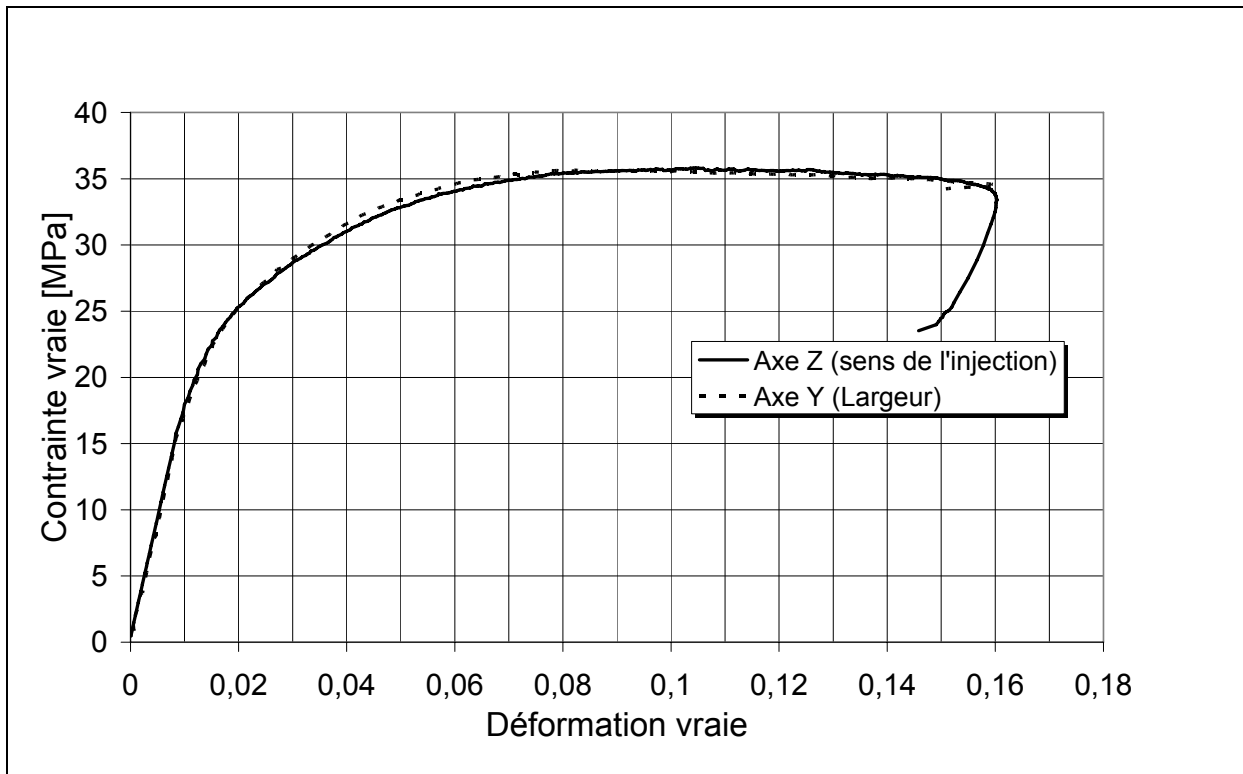


Figure V-31 : Evolution de la contrainte vraie en fonction de déformation vraie pour le PP_pur

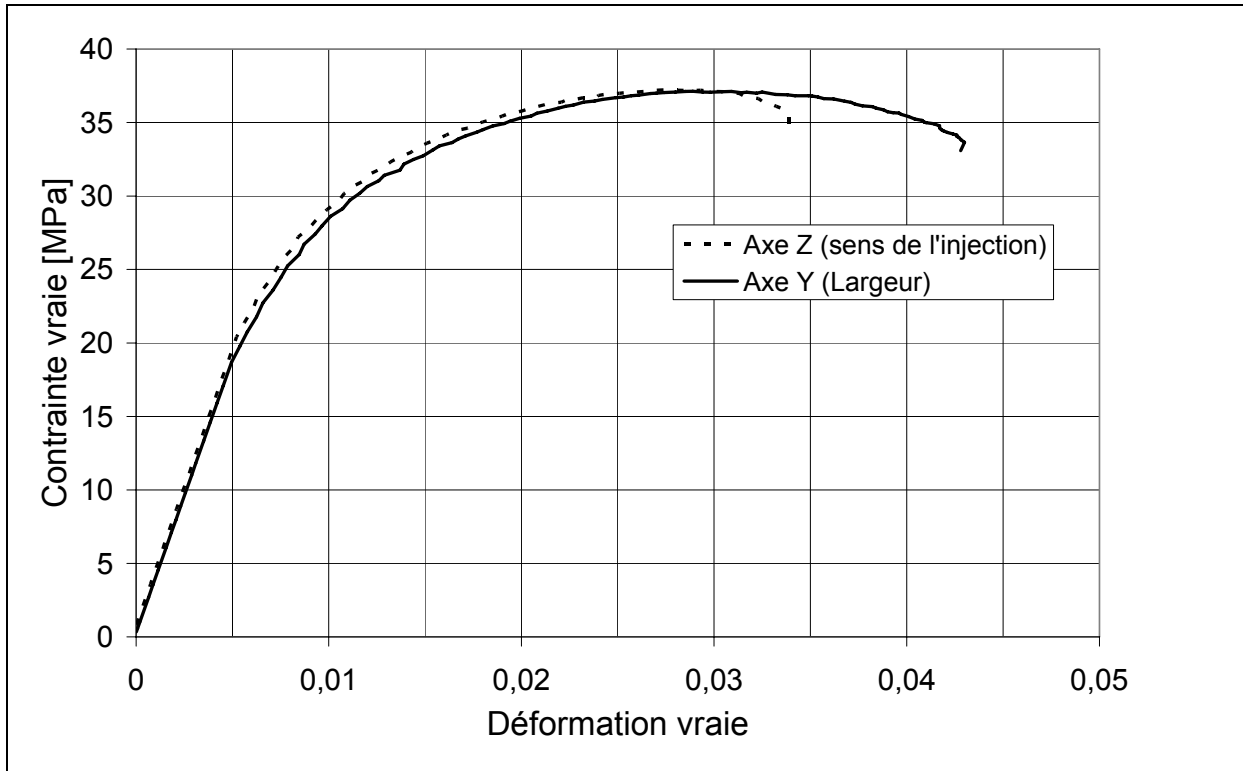


Figure V-32: Evolution de la contrainte vraie en fonction de déformation vraie pour le PP_20% μ talc

Les figures V-31 et V-32 représentent respectivement l'évolution de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie pour le PP_pur et le PP_20% μ -talc. Nous pouvons dire que dans les deux directions (Y et Z) la matrice PP et les composites possèdent le même comportement, cela confirme l'orthotropie déjà signalée. La différence dans les taux de déformation à rupture vient toujours du fait que les éprouvettes ne sont pas découpées dans le même endroit.

Les propriétés mécaniques des composites iPP ont été caractérisées à température ambiante. Les principales propriétés déterminées par traction sont généralement le module de Young, la contrainte d'écoulement et la déformation à rupture.

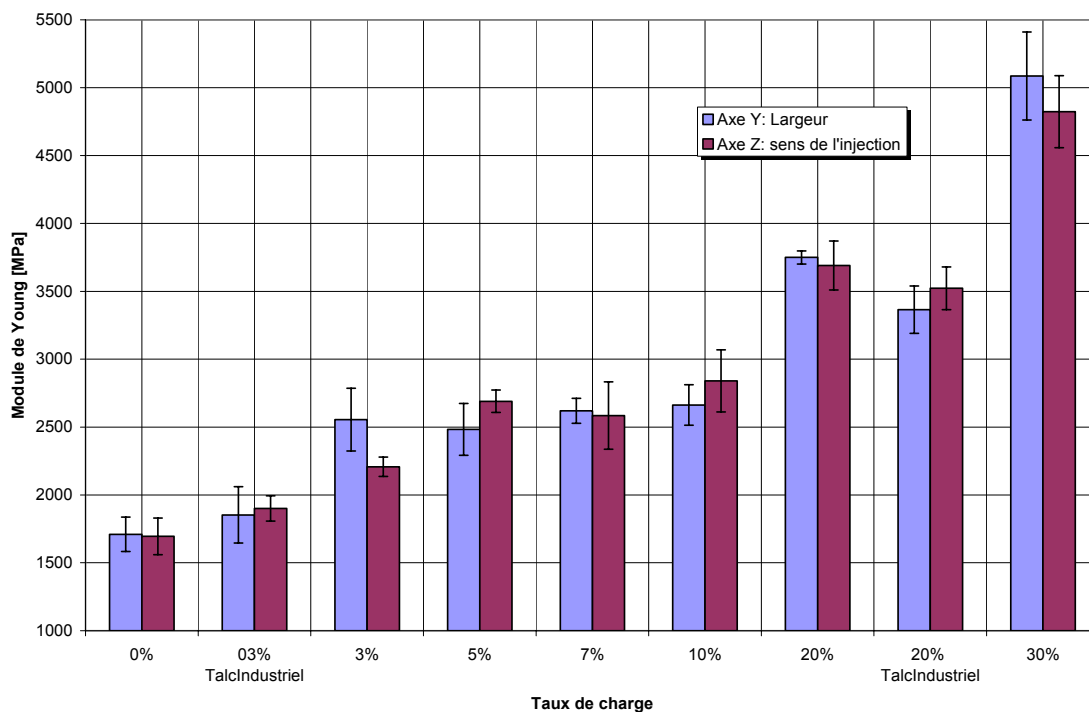


Figure V-33 : Effet de la taille de charge sur le module d'Young (E) lors d'un essai de traction

La figure V-33 représente l'évolution du module de Young (E) dans les deux directions (vu les dimensions des plaques injectées, dont l'épaisseur est ≈ 3 mm, on a pas pu réaliser des éprouvettes pour les essais dans la troisième direction).

Tout d'abord, on constate pour les composites que le module élastique est peu sensible à la direction de sollicitation, comme attendu car la texture cristalline semblait conduire à des propriétés orthotropes. De plus, le renforcement élastique augmente avec le taux de renfort [94] c'est le principal effet de toute introduction de renfort dans une matrice. Dans nos composite renforcés par du μ -talc, avec seulement 03% on a un gain en module élastique

d'environ 30%. A partir de ce taux de charge et jusqu'à 10% de μ -talc, on peut dire qu'il y a constance dans l'évolution du module, ce n'est qu'à partir de 10% que l'augmentation du module devient claire et atteint les 200% environ, pour les deux directions, avec un taux de charge de 30% μ -talc.

De ce fait, on peut dire, vu l'évolution du module longitudinal (E), que le réseau percolant formé par le talc et les lamelles cristallines commence à prendre naissance à partir de 03% de μ -talc et se sature au dessus de 10% de μ -talc.

Le module de Young peut être représenté en fonction du taux de charge en μ -talc (figure V-34). Ainsi, pour l'ensemble des composites, aucune différence significatives, comme prévue, n'a été observée entre les deux directions (suivant la longueur et suivant la largeur).

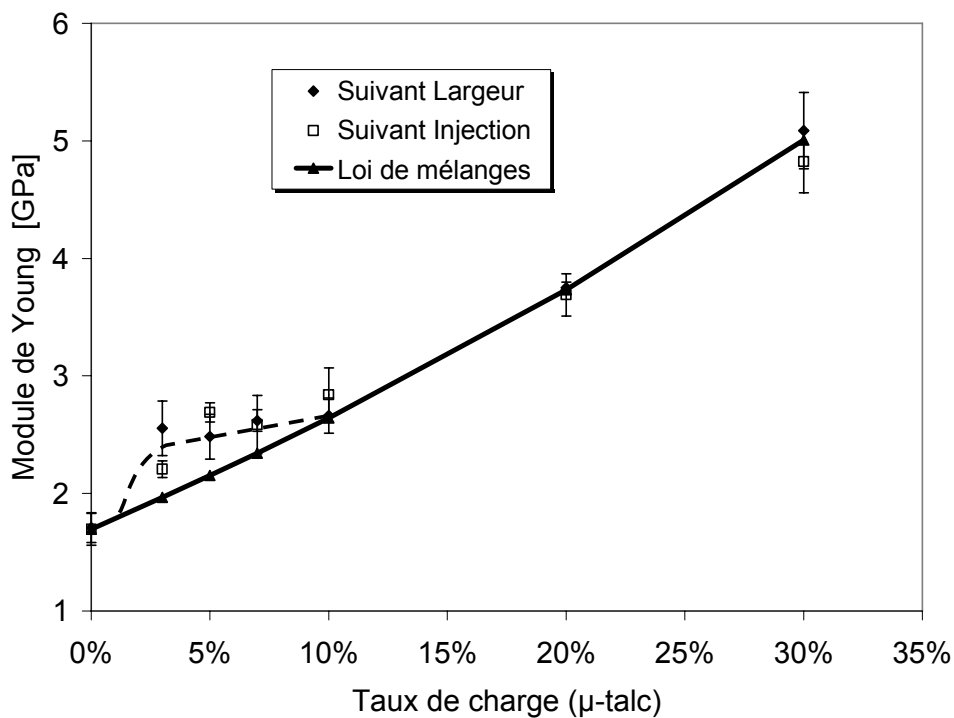


Figure V-34 publication: Evolution du module de Young en fonction du taux de charge

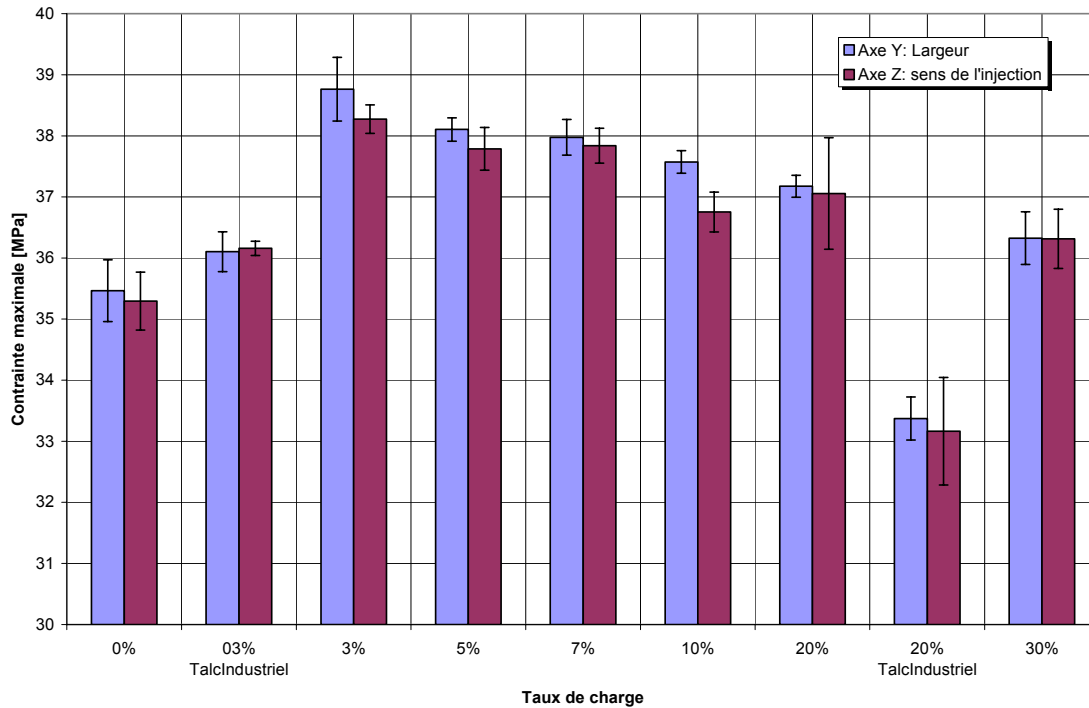


Figure V-35 : Evolution de la contrainte maximale en fonction du type de charge

Egalement, l'évolution de la contrainte d'écoulement et la déformation à la rupture conduisent à la même conclusion concernant la formation du réseau. On a une forte augmentation de la contrainte d'écoulement à 03% de μ -talc (figure V-35), elle se stabilise jusqu'à 10% de μ -talc, au-delà de ce pourcentage elle commence à diminuer.

Nous tenons à signaler que dans le cas du PP avec le μ -talc et contrairement au PP avec le talc industriel ou le PP avec carbonate de calcium [94], la contrainte maximale augmente (par rapport à celle du PP pur : figure V-35) en présence de cette nouvelle charge renforçante. Ce comportement est similaire à celui où le PP est renforcé par les fibres de verre.

La même chose pour la déformation à la rupture. A 03% de μ -talc, on a une diminution importante par rapport à la matrice puis une stabilisation et au-delà de 10% de μ -talc commence la diminution.

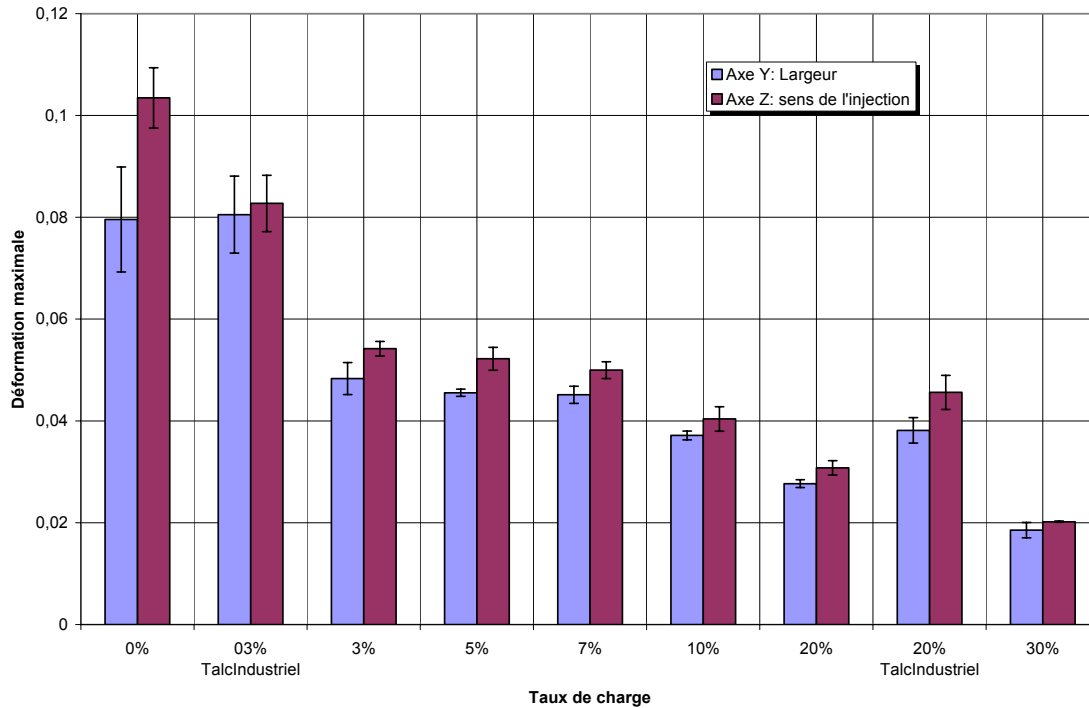


Figure V-36 : Evolution de la déformation maximale en fonction du type de charge

Afin de voir l'effet des paramètres géométriques du μ -talc (facteur de forme et surface spécifique), les mêmes essais mécaniques ont été réalisées, avec les mêmes conditions, sur le polypropylène chargé avec 03% et 20% en masse de talc industriel et dont le facteur de forme et surface spécifique sont respectivement 1,3 et 6,2.

Nous avons constaté que les propriétés mécaniques surtout le module longitudinal (figure V-33) et la contrainte maximale du polypropylène renforcé par 03% en masse de talc industriel (figure V-35) se rapprochent beaucoup aux propriétés de la matrice et sont nettement inférieurs à ceux obtenus pour un polypropylène chargé avec 03% en masse de μ -talc. Cette différence diminue au fur et à mesure que le réseau se forme. Donc, au delà de 10% en masse, l'effet des paramètres géométriques du talc commence à diminuer.

Pour un même taux de charge (03% en masse), on obtient des propriétés mécaniques plus importantes (E , σ) avec le μ -talc qu'avec le talc industriel (classique). Nous tenons à signaler que les deux talcs ont les mêmes propriétés, la seule différence réside dans la géométrie et en plus l'obtention du μ -talc est plus facile et moins coûteuse que les charges nanoscopiques.

Ainsi, il est possible d'obtenir un matériau avec de meilleures caractéristiques mécaniques tout en introduisant à la matrice (PP) un taux de charge en masse (μ -talc) minimale (03% à 07%) au lieu d'utiliser un taux supérieur ou égal à 20% de talc industriel. Ce qui offre une importante réduction du poids et par conséquent le prix du matériau.

V-3-3 Essai de compression

Pour vérifier les résultats de l'analyse microstructurale par rayons X et l'analyse quantitative par le diagramme ternaire de Wilchinsky, des essais de compression, sur des éprouvettes de forme cubique (coté ≈ 1.75 mm), ont été réalisées dans les trois directions. Les essais ont été réalisés sur une machine MTS1/ME avec une cellule de force égale à 5 kN. La vitesse adaptée pour l'ensemble des essais était de 0.1 mm/min.

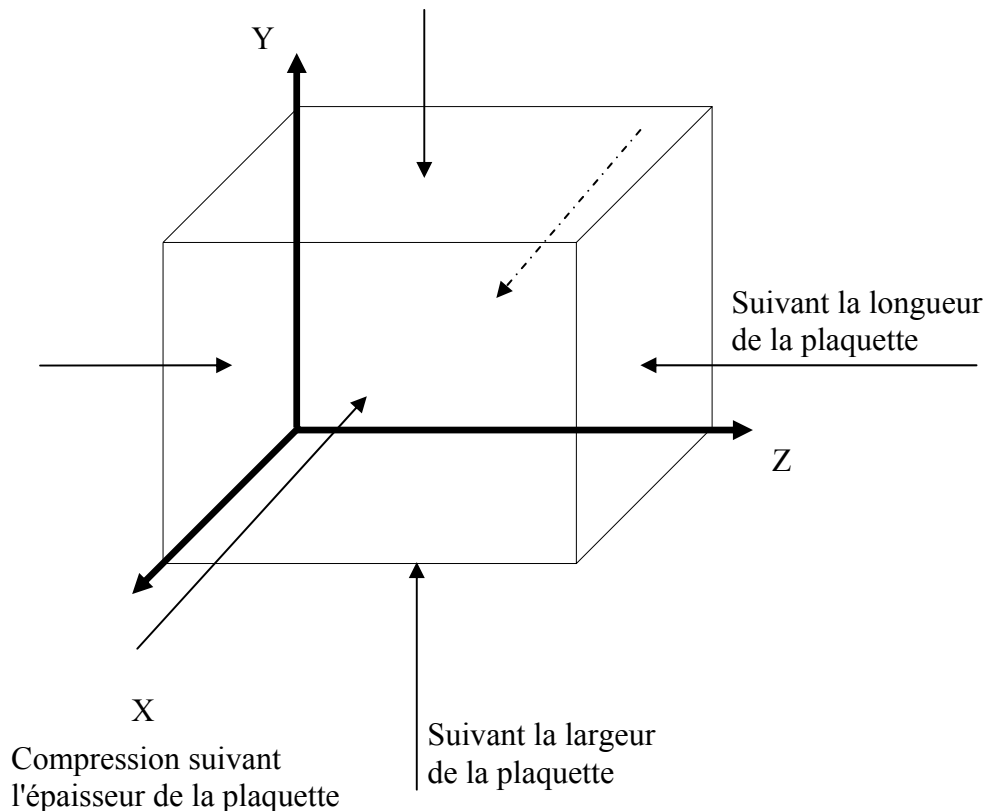


Figure V-37 : Eproutettes de forme parallélépipédique

La faible épaisseur ($\approx 2,5$ mm) des plaquettes injectées (qui a rendu impossible, la réalisation des éprouvettes de traction dans le sens X), nous a poussé à utiliser une autre technique pour la caractérisation macroscopique.

A cet effet, la compression a été utilisée pour l'étude du comportement mécanique dans les trois directions. Les essais de compression ont été réalisés sur des éprouvettes cubique de 2 mm de coté avec une vitesse de 0.1 mm/min

Suites aux différents essais, Il a été confirmé que les plaquettes de talc sont à plat et dans le sens de l'épaisseur. La figure V-38 représente la variation de la contrainte en fonction de la déformation pour le PP renforcé par 20% en masse de μ -talc.

Pour l'ensemble des directions, la contrainte seuil de plasticité est simple à déterminer. Cette dernière est pratiquement la même dans les deux directions Z et Y; par contre, elle est plus importante dans la direction de l'épaisseur. La même remarque peut être faite concernant la contrainte d'écoulement stationnaire qui est plus visible dans les deux directions Z et Y que dans le plan des charges (axe X).

En résumé, on peut dire que ces deux propriétés mécaniques dans les deux directions Z et Y sont sensiblement identiques (nous signalons un léger décalage de la contrainte d'écoulement stationnaire) et sont inférieures à ceux trouvées dans la direction de l'épaisseur (axe X). Ces essais nous confirment une autre fois la position des plaquettes de talc par rapport aux lamelles cristallines.

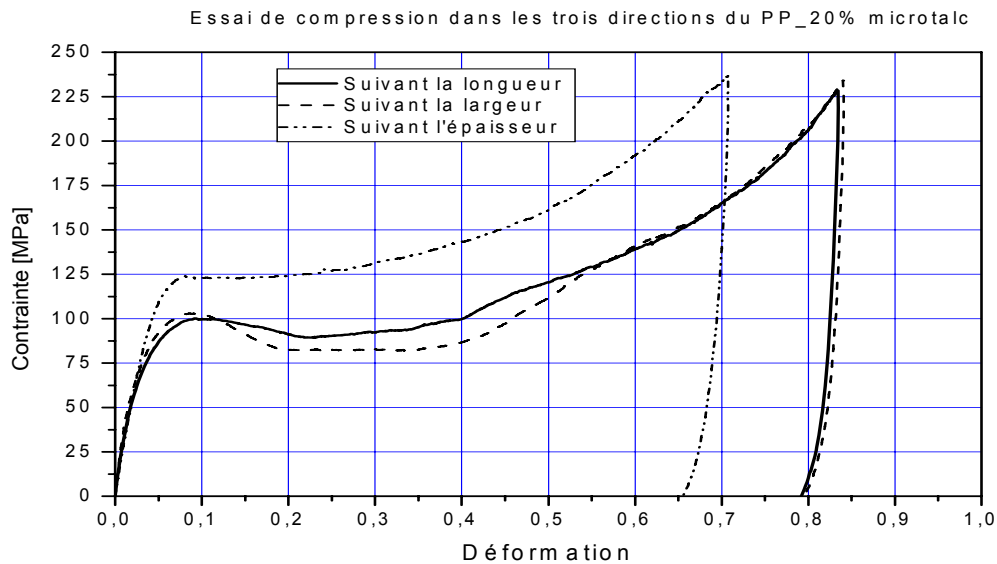


Figure V-38 : Essai de compression dans les trois directions du PP_20% microtalc

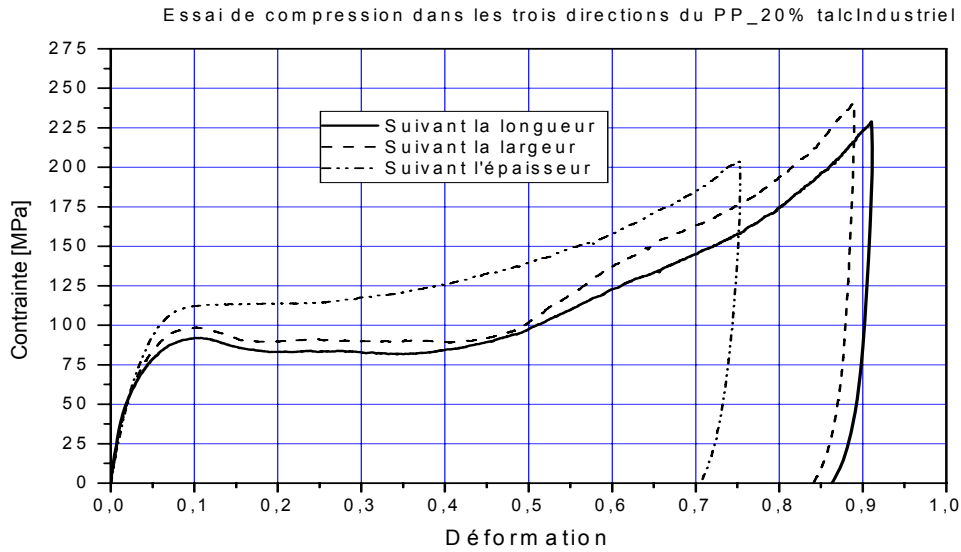


Figure V-39 : Essai de compression dans les trois directions du PP_20% talc industriel

Polymère	Direction suivant	E (MPa)	σ_y (MPa)	Déformation (%)	σ_p (MPa)
PP_20% μ talc	Longueur	2495	100	9	90
	Largeur	2687	102	8,5	82
	Epaisseur	2706	123,8	8	122
PP_20% TalcIndus.	Longueur	2236	100,2	9	90
	Largeur	2285	102	8,5	82
	Epaisseur	2507	123,8	8	122

Tableau V-3 : Caractéristiques déterminées après essais de compression

V-3-4 Essai de choc

Les essais de chocs ont été réalisés sur un mouton Charpy disponible au département de mécanique.

Les éprouvettes utilisées sont de forme parallélépipédique dont les dimensions sont : (90x20x2,5) mm

Polypropylène	Résilience	Ecartype
Pur	13,28	2,65
03% μ -Talc	17,05	2,12
05% μ -Talc	15,91	2,63
07% μ -Talc	16,84	1,88
10% μ -Talc	15,17	2,21
20% μ -Talc	14,82	1,96
30% μ -Talc	9,99	0,76
03%TalcIndus	12,39	0,77
20%TalcIndus	12,85	1,881

Tableau V-4 : Résultats de l'essai de choc

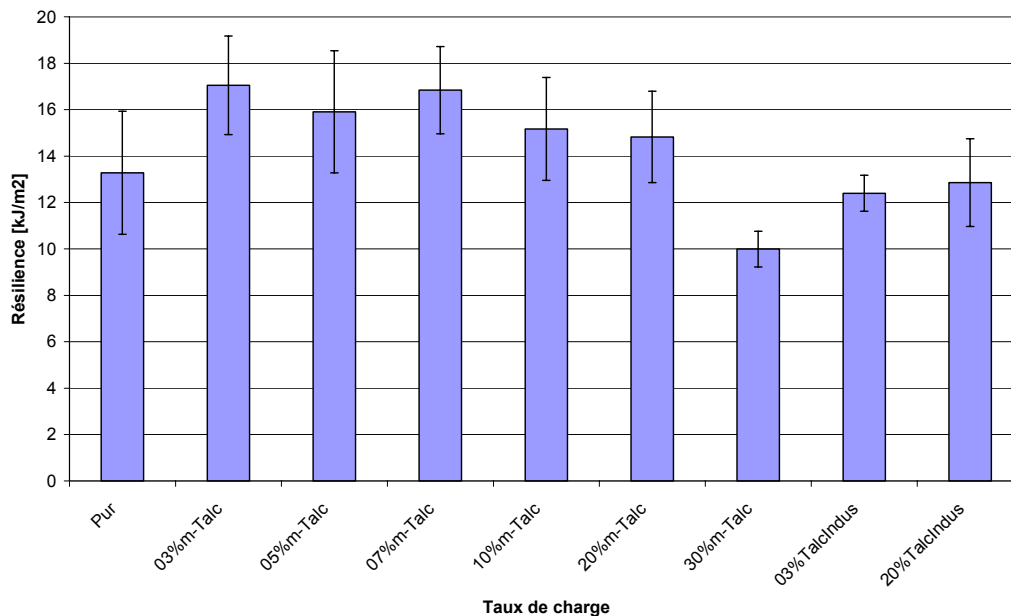


Figure V-40 : Evolution de la résilience en fonction du taux de charge pour les différents composites

La figure V-40 représente l'évolution de la résilience en fonction du taux de charge en talc des différents composites ; on voit bien que le comportement des composites de PP renforcés par le microtalc ne suit pas la loi des mélanges classique et contrairement à cette loi nous avons eu un gain en résilience pour les taux allons de 3% à 10% (hypothèse de la formation de réseau) et à partir de ce pourcentage on revient au comportement classique des composites. Cette différence dans les propriétés de choc est due principalement aux propriétés géométriques des charges renforçantes (facteur de forme). Ce qui revient à dire que ce type de

renfort est très adapté pour les composites destinés à la fabrication des éléments devant résister aux chocs tels que les pare chocs de voitures (pour information, la firme Renault utilise ce type de composite pour la fabrication des pare-chocs).

V-4 : Conclusion

Malgré des propriétés intéressantes, les renforts plaquettaires de type montmorillonite, ont montré leurs faiblesses. En effet, l'amélioration des propriétés macroscopiques dépend de l'état de dispersion de la montmorillonite. Alors qu'il est relativement bien maîtrisé dans le polyamide-6, aucune solution permettant d'exfolier correctement la montmorillonite n'a été trouvée pour élaborer des nanocomposites à matrice polyoléfine. Dans cette optique, il s'avère intéressant de développer des charges permettant de retrouver les avantages de la montmorillonite sans avoir l'inconvénient de l'exfoliation. Avec des charges, de taille sub-micronique, développée et fournie par MULTIBASE 'Dow Corning' et appelée par la suite μ -talc, il serait en effet possible de renforcer les polymères à prix réduit et des propriétés macroscopiques meilleures. Cette étude nous a permis d'analyser les performances du μ -talc utilisé comme renfort dans le polypropylène isotactique. L'analyse microstructurale a été faite essentiellement par DSC. Dans les composites étudiés, le iPP est sous sa forme cristalline α et cette dernière est exclusive. Ce résultat a été observé par DSC et confirmé par WAXS. La diffraction des rayons X a été utilisée pour étudier l'orientation préférentielle du talc et des lamelles cristallines. Cette orientation préférentielle a été quantifiée par construction du diagramme de Wilchinsky. Des observations de MEB ont été également réalisées et ont confirmé cette orientation. Suite aux résultats expérimentaux et suite à l'étude qualitative d'orientation, nous pouvons dire que la structure développée du iPP chargé est un réseau formé par des plaquettes de μ -talc entre lesquelles se trouvent des paquets de lamelles cristallines. Pour détecter d'éventuels effets d'anisotropie et en même temps pour vérifier l'orientation des charges et des lamelles, les propriétés ont été mesurées dans les trois directions. La caractérisation mécanique valide l'existence du réseau formé par les plaquettes de talc et les lamelles cristallines de PP. Pour le μ -talc, la formation du réseau débute à partir de l'introduction de 03% de charge en masse, comme en témoigne l'évolution des propriétés mécaniques avec le taux de charge. Pour le talc standard (industriel), il semble qu'une fraction supérieure à 03% massique soit nécessaire pour assurer la formation du réseau. Ceci montre l'intérêt d'optimiser l'épaisseur des particules de talc.

Conclusion générale
&
Perspectives

Conclusion générale et perspectives

La première partie d'étude a porté sur le renforcement du PA66 par addition de charges de CaCO₃, de taille 50 nm, sujet peu présent dans la littérature. Les échantillons ont été élaborés par injection – moulage (fourni par RHODIA) pour des fractions massiques de charges allant de 0 à 20%. En raison de la sensibilité du polyamide 66 à l'environnement, les éprouvettes ont été stockées et caractérisées dans un état sec de moulage.

Alors qu'aucune modification structurale significative n'est observée, le renforcement mécanique se traduit par une augmentation des propriétés élastiques, indépendamment de la température, au détriment de la contrainte maximale admissible ou de la déformation à la rupture avec une fraction massique croissante de charges. La résistance au choc Charpy diminue en raison d'une mauvaise dispersion des charges. Un décalage du pic de relaxation principale est observé vers les hautes températures. L'incorporation de CaCO₃ influence les mécanismes de déformation des composites par un décalage de la température de transition fragile – ductile :

- la décohésion à l'interface matrice/particule a tendance à diminuer la température de transition fragile – ductile.
- La dispersion des charges joue un rôle fondamental puisque la formation d'agrégats susceptibles d'initier une rupture fragile déplace la transition fragile – ductile vers les hautes températures.

Diminuer l'adhésion à l'interface charge/matrice grâce à un traitement de surface des charges non réactif permet de promouvoir la décohésion. En conséquence, pour un traitement non réactif, le module élastique est légèrement inférieur à celui obtenu pour un traitement réactif mais la résistance au choc peut être améliorée (à condition bien-sûr d'assurer une bonne dispersion des charges).

Pour aller plus loin dans la compréhension des mécanismes et du rôle de l'adhésion interfaciale, il est indispensable de travailler sur la dispersion des charges. Une étude à différents taux d'humidité permettrait également de compléter cette étude et de s'intéresser en particulier aux cinétiques d'absorption de l'eau en fonction du traitement de surface.

Dans la deuxième partie du travail nous avons analysé des composites à base du polypropylène (PP) isotactique renforcés par du talc de taille micronique avec des taux de charge en masse variants de 03% à 30% et sans aucun traitement de surface. A des fins comparatives le Polypropylène (PP) pur, PP avec 03% et PP avec 20% de talc industriel ont été également étudiés. Le renforcement du PP isotactique par du talc de taille micronique se traduit par une augmentation des propriétés élastiques au détriment de la contrainte maximale admissible ou de la déformation à la rupture avec une fraction massique croissante de charges. Ces modifications de propriétés sont les conséquences directes de l'augmentation du facteur de forme et de la surface spécifique des charges employées. Pour un même taux de charge, le PP avec le μ -talc présentent des propriétés beaucoup plus améliorées par rapport à un PP avec le talc industriel (classique).

L'utilisation du μ -talc dans les PP nous a permis d'avoir, avec un taux de charge minime de 03% à 07% en masse, des propriétés mécaniques équivalentes ou supérieures à celles obtenues en ajoutant 20% ou plus de talc classique et en plus la mise en œuvre de ces talcs est simple. La technique de mise en œuvre (injection) a pour effet de contrôler l'organisation spatiale des charges. Le réseau ainsi formé et dont les dimensions sont réglées et contrôlées par le taux et la taille de charge, est la conséquence de cette mise en œuvre.

Cette étude de caractérisation du polypropylène renforcé, par une nouvelle charge de talc de taille intermédiaire entre les charges classiques et les nanocharges, nous a permis de confirmer l'intérêt capitale de l'exploitation de ces nouveaux composites qui possèdent des caractéristiques nettement supérieures à ceux des composites classiques et sans avoir l'inconvénient de l'exfoliation qui se pose lorsqu'il s'agit d'une matrice polyoléfine (PE et PP) qui sont largement utilisés dans la vie quotidienne. Avec ce type de charge, de taille submicronique (c'est-à-dire supérieure au nanomètre et inférieure au micron), il serait en effet possible de renforcer les polymères à prix réduit et mise en œuvre facile tout en garantissant des propriétés macroscopiques meilleures. Cette partie d'étude confirme l'intérêt des charges d'épaisseur réduite, même si elle n'est pas classée comme nanoscopique (nanocomposite).

L'analyse microscopique et l'étude du comportement mécanique, nous ont permis de collecter une grande base de données expérimentales qui sera exploitée pour modéliser la structure développée afin de prédire les propriétés surtout mécaniques et d'optimiser le meilleur renforcement afin d'élargir le domaine d'utilisation de ce nouveau composite.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Ehrenstein G. W. and F. Montagne, Matériaux Polymères. Structure, Propriétés et Applications, Hermès Sciences Publications, 2000.
- [2] Vovelle L., Frottement du Polyamide 66/métal : Aspects Chimiques et Structuraux, Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Lyon, N° 87-05, 1987.
- [3] Fyfe C. A., Randall L. H. and Burlinson N. E., Water Penetration in Nylon 66 : Absorption, Desorption and Exchange Studied by NMR Microscopy, J. Polymer Sci.: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 31, pp. 159-168, 1993.
- [4] Stuart B. and Briscoe B., Surface Plasticisation of Nylon 66 by Water, Polymer Intern., Vol. 38, pp. 95-99, 1995.
- [5] Bergeret A., Pires I., Foulc M.P., Abadie B., Ferry L. and Crespy A., The hygrothermal behaviour of glass fibre reinforced thermoplastic composites: a prediction of the composite lifetime, Polymer testing, Vol. 20, pp. 753-763, 2001.
- [6] Chaupart N., Serpe G. and Verdu J., Molecular weight distribution and mass changes during polyamide hydrolysis, Polymer, Vol. 39, pp. 1375-1380, 1998.
- [7] Valentin D., Paray F. and Guetta B., The hygrothermal behaviour of glass fibre reinforced PA66 composites: a study of the effect of water absorption on their mechanical properties, J. Mater Sci, Vol. 22, pp. 46-56, 1987.
- [8] Han B., Ji G., Wu S. and Shen J., Preparation and characterization of nylon 66 / montmorillonite nanocomposites with co-treated montmorillonites, European Polymer Journal, Vol. 39, pp. 1641-1646, 2003.
- [9] Muratoglu O. K., Argon A. S., Cohen R. E. and Weinberg M., Toughening mechanism of rubber modified polyamides, Polymer, Vol. 36, N° 5, pp. 921-930, 1995.
- [10] Muratoglu O. K., Argon A. S., Cohen R. E. and Weinberg M., Microstructural processes of fracture rubber-modified polyamides, Polymer, Vol. 36, N° 25, pp. 4771-4786, 1995.
- [11] Shen L., Phang I. Y., Chen L., Liu T. and Zeng K., Nanoindentation and morphological studies on nylon 66 nanocomposites: I. Effect of clay loading, Polymer, Vol. 45, pp. 3341-3349, 2004.
- [12] Liu X., Wu Q. and Berglund L. A., Polymorphism in polyamide 66 / clay nanocomposites, Polymer, Vol. 43, pp. 4967-4972, 2002.
- [13] Yang R., Liu Y., Wang K. and Yu J., Characterization of surface interaction of inorganic fillers with silane coupling agents, J. Anal. Appl. Pyrolysis, Vol. 70, pp. 413-425, 2003.
- [14] Shui M., Polymer surface modification and characterization of particulate calcium carbonate fillers, Applied Surface Science, Vol. 220, pp. 359-366, 2003.

- [15] Demjén Z., Pukánszky B. and Nagy J., Evaluation of interfacial interaction in polypropylene / surface treated CaCO₃ composites, *Composites, Part A*, Vol. 29A, pp. 323-329, 1998.
- [16] Thio Y. S., Argon A. S. and Cohen R. E., Role of interfacial adhesion strength on toughening polypropylene with rigid particles, *Polymer*, Vol. 45, pp. 3139-3147, 2004.
- [17] Albano C., González J., Ichazo M., Rosales C., Urbina de Navarro C. and Parra C., Mechanical and morphological behavior of polyolefin blends in the presence of CaCO₃, *Composites Structures*, Vol. 48, pp. 49-58, 2000.
- [18] Liu Z. H., Kwok K. W., Li R. K. Y. and Choy C. L., Effects of coupling agent and morphology on the impact strength of high density polyethylene / CaCO₃ composites, *Polymer*, Vol. 43, pp. 2501-2506, 2002.
- [19] González J., Albano C., Ichazo M. and Díaz B., Effects of coupling agents on mechanical and morphological behaviour of the PP / HDPE blend with two different CaCO₃, *European Polymer Journal*, Vol. 38, pp. 2465-2475, 2002.
- [20] Fu Q., Wang G. and Liu C., Polyethylene toughened by CaCO₃ particles: the interface behaviour and fracture mechanism in high density polyethylene / CaCO₃ blends, *Polymer*, Vol. 36, N° 12, pp. 2397-2401, 1995.
- [21] Chan C-M., Wu J., Li J-X. and Cheung Y-K., Polypropylene / calcium carbonate nanocomposites, *Polymer*, Vol. 43, pp. 2981-2992, 2002.
- [22] Chen N., Wan C., Zhang Y. and Zhang Y., Effect of nano-CaCO₃ on mechanical properties of PVC and PVC / Blendex blend, *Polymer Testing*, Vol. 23, pp. 169-174, 2004.
- [23] Labour T., Gauthier C., Séguéla R., Vigier G., Bomal Y. and Orange G., Influence of the β crystalline phase on the mechanical properties of unfilled and CaCO₃-filled polypropylene. I. Structural and mechanical characterisation, *Polymer*, Vol. 42, pp. 7127-7135, 2001.
- [24] Thio Y. S., Argon A. S., Cohen R. E. and Weinberg M., Toughening of isotactic polypropylene with CaCO₃ particles, *Polymer*, Vol. 43, pp. 3661-3674, 2002.
- [25] Wilbrink M. W. L., Argon A. S., Cohen R. E. and Weinberg M., Toughenability of nylon 6 with CaCO₃ filler particles: new findings and general principles, *Polymer*, Vol. 42, pp. 10155-10180, 2001.
- [26] Argon A.S. and Cohen R. E., Toughenability of polymers, *Polymer*, Vol. 44, pp. 6013-6032, 2003.
- [27] Zuiderduin W. C. J., Westzaan C., Huétink J. and Gaymans R. J., Toughening of polypropylene with calcium carbonate particles, *Polymer*, Vol. 44, pp. 261-275, 2003.

- [28] Zhang M., Fang P. F., Zhang S. P., Wang B. and Wang S. J., Study of structural characteristics of HDPE / CaCO₃ nanocomposites by positrons, radiation Physics and Chemistry, Vol. 68, pp. 565-567, 2003.
- [29] Liu Z. H., Zhu X. G., Li Q. and Wang F. S., Effect of morphology on the brittle ductile transition of polymer blends: 5. The role of CaCO₃ particle size distribution in high density polyethylene / CaCO₃ composites, Polymer, Vol. 39, N° 10, pp. 1863-1868, 1998.
- [30] Bartczak Z., Argon A. S., Cohen R. E. and Weinberg M., Toughness mechanisms in semi-crystalline polymer blends: II. High density polyethylene toughened with calcium carbonate filler particles, Polymer, Vol. 40, pp. 2347-2365, 1999.
- [31] Da Silva A. L. N., Rocha M. C. G. Moraes M. A. R. Valente C. A. R. and Coutinho F. M. B., Mechanical and rheological properties of composites based on polyolefin and mineral additives, Polymer Testing, Vol. 21, pp. 57-60, 2002.
- [32] Marc. Carrega, matériaux industriels, matériaux polymères, pp 161-172, DUNOD, PARIS, 2000.
- [33] L.E. NIELSEN, R.T.LANDEL, Mechanical properties of polymer and composites. Cleveland: Marcel Dekker Inc (1994), 325 p.
- [34] A. VERMOGEN, Genèse des microstructures et conséquences sur les propriétés mécaniques dans les polymères semi-cristallins renforcés par des charges lamellaires. Thèse (2006) n° d'ordre : 2006-ISAL-0054.
- [35] J.KARGER-KOCSIS, Microstructural aspects of fracture in polypropylene and its filled, chopped fiber and fiber mat reinforced composites, polypropylene: structure, blends and composites. London: Chapman & Hall(1995), vol. 3, Composites, 10-41.
- [36], A.TURNER-JONES, J.M. AIZLEWOOD, D.R. BECKETT, Crystalline forms of isotactic polypropylene. Die Makromolekulare Chimie(1964) 75, 134-158.
- [37] B. WUNDERLICH, Macromolecular physics, vol. 1. Edited by Academic Press, New York (1973), 450 p.
- [38] F.J. PADDEN, H.D. KEITH, Spherulitic crystallization in polypropylene. Journal of Applied Physics (1959), 30, 1479-1484.
- [39] Y. LIU, C.H.L. KENNARD, R.W. TRUSS, N.J. CALOS, Characterization of stress-whitening of tensile yielded isotactic polypropylene. Polymer(1997), 38, 2797-2805.
- [40] H.J. LEUGERING, Einflub der Kristallstruktur und der Überstruktur auf einige Eigenschaften von polypropylene. Die Makromolekulare Chimie(1967), 109, 204-216.
- [41] Franc Van der Burgt, crystallization of isotactic polypropylene "the influence of stereo defects", Phd, Dutch Polymer Institute, Eindhoven University of technology 2002.

- [42] D.C. BASSETT, R.H. OLLEY, On the lamellar morphology of isotactic polypropylene spherulites. *Polymer* (1984), 25, 935-943.
- [43] A. KHARE, A. MITRA, S. RADHAKRISHNAN, Effect of CaCO₃ on the crystallization behaviour of polypropylene. *Journal of materials Science* (1996), 5691-5695.
- [44] F.J. PADDEN, H.D. KEITH, Mechanisme for lamellar branching in isotactic polypropylene. *Journal of Applied Physics*(1973), 44, 1217-1223.
- [45] J.VARGA, G.W. EHRENSTEIN, High temperature hedritic crystallization of the β -modification of isotactic polypropylene. *Colloïd and polymer science* (1997), 257, 511-519.
- [46] R. SCHALLER, G. FANTOZZI, G. GREMAUD, Mechanical spectroscopy Q-1 2001 with applications to materials science, trans tech Publications.
- [47] L. JINGJIANG, W. XIUFEN, G. QIPENG, The β -crystalline form of wollastonite- filled polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science* (1990), 41, 2829-2835.
- [48] R. POPLI, M. GLOTIN, L. MANDELKERN, Dynamic mechanical studies of α and β relaxations of polypropylenes. *Journal of Polymer science, Polymer Physics* (1984), 8, 1040-1042.
- [49] J.I. TURNBULL, J.C. FISCHER, Rate of nucleation in condensed systems. *Journal of Chemical Physics* (1949), 37, 71-95.
- [50] Labour T., Microstructure et comportement mécanique du polypropylène chargé, Thèse de l'INSA de Lyon, N° 99ISAL0012, 1999.
- [51] J. VARGA, Crystallization, melting and supermolecular structure of isotactic polypropylene. *Polypropylene: structure, blends and composites*. London: Chapman & Hall (1995), vol. 1, Structure and morphology, 212-230.
- [52] T. KAWALEWSKI, A. GALESKI, Influence of chalk and its surface treatment on crystallization of filled polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science* (1986), 32, 2919-2934.
- [53] K. MITSUISHI, S. UENO, S. KODAMA, H. KAWASAKI, Mechanical properties of polypropylene filled with surface-modified calcium carbonate. . *Journal of Applied Polymer Science* (1991), 43, 2043-2049.
- [54] F. RYBNIKAR, Interactions in the system isotactic polypropylene-calcite. *Journal of Applied Polymer Science* (1991), 42, 2727-2737.
- [55] M. MUCHOVA, F. LEDNICKY, investigation of heterogenous nucleation using the induction time of crystallization; 1. theory of induction time. *Polymer* (1996) , 37, 3031-3036.
- [56] H.N. BECK, Heterogeneous nucleating agents for polypropylene crystallization. *Journal of Applied Polymer Science* (1967), 11, 673-685.

- [57] M. OUEDERNI, P.J. PHILIPS. Influence of morphology on the fracture toughness of isotactic polypropylene. *Journal of Polymer science* (1995), 33, 1313-1322.
- [58] A.M. RILEY, C.D. PAYNTER, P.M. Mc GENTY, J.M. ADAMS. Factors affecting the impact properties of mineral filled polypropylene. *Plastics and Rubber Processing and Applications* (1990), 14, 85-93.
- [59] P.H.T. VOLLENBERG, D. HEIKENS, H.C.B. LADAN, Experimental determination of thermal and adhesion stress in particulate filled thermoplasts. *Polymer Composites* (1988), 9, 6, 382-387.
- [60] S. AHMED, F.R. JONES, A review of particulate reinforcement theories for polymer composites. *Journal of Material Science* (1990), 25, 4933-4942.
- [61] L.E. NIELSEN, Dynamic mechanical properties of polymers filled with agglomerates particles. *Journal of Polymer science, Polymer Physics* (1979), 17, 1897-1901.
- [62] G. MACHADO, E.L.G. DENAEDIN, E.J. KINAST, M.C. GONCALES, M.A. DE - LUCA, Crystalline properties and morphological changes in plastically deformed isotactic polypropylene evaluated by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. *European Polymer Journal* (2005), 41, 129-138.
- [63] P.H.T. VOLLENBERG, D. HEIKENS, Particle size dependence of the Young's modulus of filled polymers. 1. Preliminary experiments. *Polymer* (1989), 30, 1656-1662.
- [64] V.P. CHAKO, F.E. KARASZ, R.J. FARRIS, E.L. THOMAS, morphology of CaCO₃ – filled polyethylenes. *Journal of Polymer science, Polymer Physics* (1982), 20, 2177-2195.
- [65] S.N. MAITI, P.K. MAHAPATRO, Essential work of fracture and J-Integral measurements for ductile polymers. *Journal of Polymer science, Polymer Physics* (1991), 29, 785-793.
- [66] B. PUKANSZKY, F. TUDOS, J. JANCAR, J. KOLARIK, The possible mechanisms of polymer-filler interaction in polypropylene-CaCO₃composites. *Journal of Polymer science, Polymer Physics* (1989), 8, 1040-1042.
- [67] T. Labour, C. Gauthier, R. Séguéla, G. Vigier, Y. Bomal, G. Orange, influence of the β crystalline phase on the mechanical properties of unfilled and CaCO₃ filled polypropylene. I. Structural and mechanical characterisation ; *Polymer* 42 (2001) 7127-7135. ; *Polymer* 42 (2001) 7127-7135.
- [68] A. PETERLIN, Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene. *Journal of Materials Science* (1971), 6, 49-508.
- [69] H.H. KAUSCH, polymer fracture. Edited by Springer Verlag, Hamburg (1983), 325 p.
- [70], B.Z. JANG, D.R. UHLMANN, J.B. VAN DER SANDE, Crazing in polypropylene. *Polymer Engineering and Science* (1985), 25, 2, 98-104.

- [71] H.G. OLF, A. PETERLIN, Journal of Polymer science, Polymer Physics (1974), 12, 2209-2219.
- [72] M. SUGIMOTO, M. ISHIKAWA, K. HATADA, Toughness of polypropylene. Polymer (1995), 36, 3675-3682.
- [73] K. FRIEDRICH, A. KARSCH, Failure processes in particulate filled polypropylene. Journal of Material Science (1981), 16, 2167-2175.
- [74] Y. LIU, R.W. TRUSS, A study of tensile yielding of isotactic polypropylene. Journal of Polymer science, Polymer Physics (1994), 32, 2037-2047.
- [75] J.M SCHULTZ, Microstructural aspects of failure in semi-cristalline polymers. Polymer Engineering and Science (1984), 24, 10, 770-785.
- [76], B. PUKANSZKY, E.FEKETE, F.TUDOS, Surface tension and mechanical properties in polyolefin composites. Die Makromolekulare Chemie, Makromolekular Symposia (1989), 28, 165-186.
- [77] B. PUKANSZKY, M. VAN ES, F.H.J. MAURER, G. VOROS, Micromechanical deformations in particulate filled thermoplastics: volume strain measurements. Journal of Material Science (1994), 29, 2350-2358.
- [78] J. JANCAR, A.T. DIBENEDETTO, A. DIANSELMO, The yield strength reinforced thermoplastic composites. . Polymer Engineering and Science (1992), 32, 18, 1394-1399.
- [79] P. CHAKO, F.E. KARASZ, R.J. FARRIS, Tensile properties of CaCO₃ –filled polyethylenes. Journal of Applied Polymer Science (1983), 28, 2177-2195.
- [80] Reynaud E., Etude des relations structure-propriétés mécaniques des thermoplastiques renforcés par des particules inorganiques nanoscopiques, Thèse de l'INSA de Lyon, N° 2000ISAL0070, 2000.
- [81] Elzein T., Brogly M. and Schultz J., Crystallinity measurements of polyamides adsorbed as thin films, Polymer, Vol. 43, pp. 4811-4822, 2002.
- [82] Xing-Ping Zhou, Xiao-Lin Xie; Zhong-Zhen Yu, Yiu-Wing Mai; Polymer 48 (2007) 3555-3564
- [83] A. Bafna, G. Beaucage, F. Mirabella, S. Mehta; Polymer 44 (2003) 1103-1115
- [84] C. G'SELL, J. M. HIVER, A. DAHOUN, S. SOUAHI, "Video-controlled tensile testing of polymers and metals beyond the necking point", Journal of material science, 27, 5031-5039.
- [85] Kohan M. I., editor. Nylon Plastics Handbook, Munchen: Hanser, 1995.
- [86] Merle G., Sok Y., Pillot C. and Sautereau H., Instrumented and temperature controlled Charpy impact tester, Polymer Testing, Vol. 5, pp. 37-43, 1985.

- [87] Bartczak Z., Argon A. S., Cohen R. E. and Weinberg M., Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: I. High-density polyethylene with rubbers, *Polymer*, Vol. 40, pp. 2331-2346, 1999.
- [88] E. S. de Medeiros, R.S. Tocchetto, L.H. de Carvalho, I.M.G. Santos and A.G. Souza; nucleating effect and dynamic crystallization of a poly(propylene)/talc system; *journal of thermal analysis and Calorimetry*; Vol 66 (2001) 523-531.
- [89] H. Naguib, C. B. Park, P. C. Lee, effect of talc content on the volume expansion ratio of PP foams, *Journal of cellular Plastics* Volume 39 (2003).
- [90] M. Naiki, Y. Fukui, T. Matsumura, T. Nomura, M. Matsuda; the effect of talc on the crystallization of isotactic polypropylene; *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 79, 1693–1703 (2001).
- [91] A. R. Bhattacharyya, T.V. Sreekumar, Tao Liua, S. Kumar, L. M. Ericson, Robert; crystallization and orientation studies in polypropylene / single wall carbon nanotube composite; *Journal of Applied Polymer Science* (2003), 28, 2177-2195.
- [92] Woo Jin Choi, Sung Chul Kim; effects of talc orientation and non-isothermal crystallization rate on crystal orientation of polypropylene in injection-moulded polypropylene / ethylene-propylene rubber/talc blends; *Polymer* ,45 (2004) 2393–2401.
- [93] C. G'Sell, J.M. Hiver, A. Dahoun; *International Journal of Solids and Structures* 39 (2002) 3857–3872
- [94] Y. Zhou And P. K. Mallick, on the tensile behaviour of unfilled and talc-filled polypropylene. Part I: experiments; Dearborn, Michigan, *Polymer Engineering And Science*, December 2002, Vol. 42, No. 72 2449-2460.

Abstract:

In the first part of this work, the effects of interfacial adhesion strength on the mechanical behaviour of composites of poly(amide) 66 and calcium carbonate (CaCO_3) particles (developed and provided by RHODIA) has been investigated. The 50 nm average diameter particles have been surface-treated using two kinds of coupling agent having various affinities with respect to the matrix. Tensile and impact tests, associated with dynamical mechanical analysis, have been performed on injection-molded samples. The structural characterization of the specimens has been carried out using differential scanning calorimetry and wide-angle X-ray scattering. It is observed that the matrix structure remains roughly independent of the surface treatment despite a weak nucleating effect of the filler particles. The surface treatment of the particles strongly influences the dispersion of the particles. Even when dispersion is poor, the elastic properties of the reinforced polyamide increase with the weight fraction of CaCO_3 , below as well as above the glass transition temperature. Impact toughness decreases due to poor dispersion of the particles. SEM investigation reveals that the interfacial strength affects local deformation processes, such as debonding and fibrillation of the matrix around the particles, during the macroscopic deformation of the composites.

In the second part, injected polypropylene/talc composites (developed and provided by the company MULTIBASE 'Dow Corning' and later called μ -talc) were studied to evaluate the conditions leading to the formation of a mixed talc-polymer crystalline lamellae percolating network and the influence of such a network on the nanocomposite mechanical properties. The talc used was either conventional micron sized (conventional talc) or submicron sized particles (μ -talc). In the case of μ -talc, several talc fractions were studied, ranging between 3 and 30 wt.%. The nanocomposite crystallinity was characterised by differential scanning calorimetry (DSC) and wide-angle X-ray scattering (WAXS). It was found that talc acted as a nucleating agent, and that only the μ -phase was detected. Though the quantification on a Wilchinsky diagram, the talc particles were found to lie in the sample plane, the PP crystalline lamellae being orthotropically distributed perpendicularly to the talc particles. The mechanical properties of the composites were tested in different directions by tensile and compression tests. The mechanical behavior of the composites confirms the microstructural model. The large difference between the observed and predicted modulus was attributed to the formation of a mixed percolating network, including talc particles and PP crystalline lamellae. At high talc loadings, that is when the mixed percolating network is completely formed; the reinforcement can well be described by a parallel coupling, which indicates a classical reinforcement mechanism. Finally, the value of the critical talc fraction, at which the mixed percolating network is formed, is discussed in function of the talc.

Keywords: Polypropylene, Polyamide 66, Talc, CaCO_3 , Filler, Crystallinity

ملخص

ينقسم هذا العمل إلى جزأين هامين حيث قمنا في الجزء الأول منه بدراسة فعل نسبة شحنات كربونات الكالسيوم CaCO_3 وكذا مدى تأثير معالجة المساحات بواسطة كل من حمض الشمع وحمض الأموني على خصائص النايلون 66 المنتج من طرف RHODIA . هذا الأخير دعم بشحنات معدنية من كربونات الكالسيوم حسب النسب الكتلية المئوية التالية 5%، 10% و 20%. تم معالجة مساحات النايلونات بحمض الشمع والحمض الأميني. عندما دعمنا النايلونات بالجزئيات المعدنية، تحسنت المميزات الفيزيائية والكيميائية بصفة عامة مقارنة بالنايلونات غير المدعمة. كل من التحليل الحراري التفاضلي (DSC) والتحليل الحراري الوزني التي أنجزت على مختلف العينات بينت فعل كربونات الكالسيوم وكذا تأثير معالجة المساحات بالحمضيين على المميزات الحرارية وكذا النسبة البلورية. كما قمنا بعدة تجارب ميكانيكية منها الانتواء (نواس فتل: قيس معامل الاحتفاظ G' : مميز مطاطي للمركب، معامل الفقدان G'') التي أنجزت على مختلف العينات حيث وجدنا أن النايلون 66 المدعم ب 5% من CaCO_3 والمعالج بحمض الشمع له أحسن المميزات الميكانيكية. أما في الجزء الثاني من هذا العمل فقد انصب جهدنا على دراسة البنية المجهرية وكذلك التغيرات الميكانيكية للبوليبروبيلان المدعم بمادة التالك ذو الأبعاد المكرونية ($\mu\text{-Talc}$) المقدمة من طرف شركة MULTIBASE Dow corning والذي تم قياس سمك رقائقه وكان حوالي 4 مرات أقل من سمك التالك العادي. كما قمنا بالتحليل البنيوي للبوليبروبيلان المدعم بواسطة التحليل الحراري التفاضلي الذي من خلاله بينا أثر إضافة التالك على تبلور البوليبروبيلان عند درجة حرارة أعلى. في الخلاط المدروسة كان البوليبروبيلان ايزوتاكتيك على الحالة البلورية α بمفردها (الحالة البلورية β معدومة أو تكاد تكون كذلك). هذه النتيجة شوهدت من خلال (DSC) وتم تأكيدها عن طريق انعكاس الأشعة السينية التي سمحت كذلك بتبيان اتجاه دعامة التالك وحزم الأعمدة البلورية في جميع الخلاط. هذا الاتجاه المفضل تم تحديده بدراسة كمية بإنشاء مثلث ولشنسكي وتم التأكد منه كذلك عن طريق ال (MEB) ضمن هيكل البوليبروبيلان. بناء على النتائج العملية المتحصل عليها وكذا الدراسة الكمية بواسطة مثلث ولشنسكي نستطيع القول أن البنية المطورة للبوليبروبيلان المدعم بالميكروتلك هي عبارة عن شبكة تتكون من صفائح التالك التي تحتوي فيما بينها على حزم من الأعمدة البلورية. كما قمنا بقياس الخواص الميكانيكية في الاتجاهين العمودي والأفقي عن طريق تجارب الشد أما تجارب الضغط فخصصت للقياس في الاتجاهات الثلاثة فكانت النتائج مؤكدة لوجود الشبكة المشار إليها أعلاه. المسافة بين أقرب صفيحتين من التالك يتم تحديدها عن طريق نسبة و حجم الصفائح بالنسبة للميكروتلك وتكوين الشبكة يبدأ عند إضافة دعامة نسبتها 3% من الكتلة وبين ذلك تطور الخواص الميكانيكية عند إضافة هذه النسبة، أما التلك التقليدي فلا يبدأ بتكوين الشبكة إلا عند إضافة نسبة أكبر وهذا ما يبين أهمية تقدير سمك رقائق التالك.

الكلمات المفتاحية: كربونات الكالسيوم، تالك، بوليبروبيلان، نايلون، معالجة المساحات، شحنات، التبلور