

CHAPITRE 4

ÉVOLUTION DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

Lorsque le polypropylène est laissé à température ambiante, plusieurs auteurs ont constaté une superposition des phénomènes associés au vieillissement physique et au vieillissement chimique pour le polypropylène [15, 31, 72, 81, 82]. Le vieillissement physique à température ambiante est le résultat d'un réarrangement des régions amorphes qui se trouvent piégées entre les lamelles cristallines [10, 31]. Quant au vieillissement chimique à température ambiante, il est principalement dû aux processus d'oxydation que subissent les chaînes amorphes [49]. Ces deux formes de vieillissement étant simultanés à température ambiante, il est donc nécessaire de les isoler pour mieux caractériser leurs effets sur les propriétés mécaniques du polypropylène.

Afin d'appliquer un traitement générant un processus de vieillissement physique, les échantillons de traction mis en œuvre par injection et refroidi à l'air (taux de refroidissement lent), sont placés dans une enceinte sous azote à température ambiante. Dans le cas du vieillissement en présence d'oxygène, les échantillons sont stockés dans une enceinte à l'abri de la lumière. Le vieillissement à température ambiante étant un processus lent, les échantillons de polypropylène ont été stockés dans ces conditions pour des durées allant jusqu'à 5 mois.

4.1 Effet sur la contrainte d'écoulement

4.1.1 Vieillissement physique à température ambiante

La contrainte d'écoulement est un paramètre mécanique important du matériau. En effet, lorsque le polypropylène est soumis à une contrainte supérieure ou égale à la contrainte

d'écoulement, il subit une dégradation plastique irréversible. Cette dégradation plastique est due à l'écoulement des chaînes moléculaires les unes sur les autres [60].

Plusieurs études, dont celle de Romano [77], montrent que durant le vieillissement physique et chimique des polymères, la structure formée est détruite durant le processus d'écoulement plastique. Par conséquent la variation de la contrainte d'écoulement durant les processus de vieillissement physique et chimique est synonyme d'une modification structurale. Ce qui a emmené plusieurs auteurs à étudier l'influence de l'évolution de la structure cristalline du polypropylène sur sa contrainte d'écoulement. C'est ainsi que les travaux de El Madjoubi [53] montrent que la valeur de la contrainte d'écoulement est dictée par la cristallinité du polypropylène. En effet, les contraintes élevées que subit le polypropylène ne sont supportées que par la phase cristalline. La déformation plastique entraîne des mouvements de segments moléculaires plus coopératifs lorsque la cristallinité est plus élevée, se traduisant par une augmentation de la contrainte d'écoulement. Une légère contribution de la phase amorphe piégée entre les lamelles cristallines est observée dans la valeur de la contrainte d'écoulement. Mais cette contribution reste négligeable à la température ambiante.

La figure 45 décrit l'évolution de la contrainte d'écoulement en fonction du mode de vieillissement subit par le polypropylène. En présence d'oxygène, la contrainte d'écoulement augmente avec la durée du vieillissement alors qu'elle reste constante dans le cas du vieillissement physique. Cette légère augmentation dans le cas du vieillissement chimique est associée à une évolution de la structure cristalline causée par l'oxydation des chaînes amorphes. Bien que l'oxydation se fasse principalement en surface du polypropylène, elle modifie légèrement sa structure cristalline et change ainsi la contrainte d'écoulement durant le vieillissement en présence d'oxygène

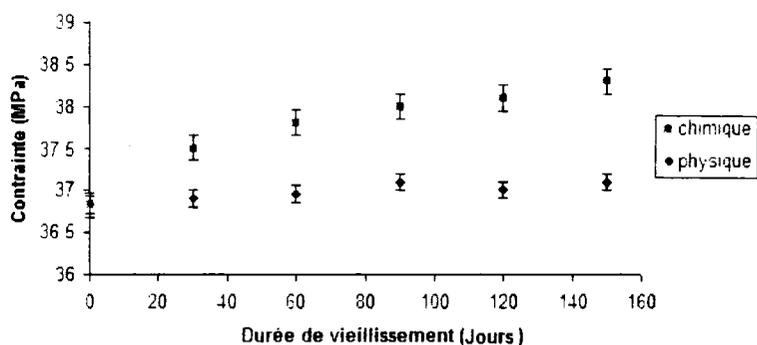


Figure 45 Évolution de la contrainte d'écoulement en fonction du mode de vieillissement à température ambiante

À température ambiante, les chaînes moléculaires de la phase amorphe étant dans un état caoutchouteux, elles peuvent subir uniquement des déformations élastiques [15, 29, 30, 72, 83-85]. Seuls les cristaux et les chaînes amorphes piégées entre les lamelles cristallines peuvent subir une déformation plastique. L'invariance de la contrainte d'écoulement au cours du temps confirme le fait que la structure cristalline reste inchangée lors du vieillissement physique. Ces résultats sont en accord avec les analyses par DSC présentées à la section 3.2.2.2, qui montrent uniquement une relaxation structurale des chaînes amorphes piégées entre les lamelles cristallines sans pour autant modifier la cristallinité du polypropylène.

4.1.2 Traitement thermique en présence d'oxygène (-10°C, 40°C et 80°C)

Afin d'étudier l'effet de la thermo oxydation sur les propriétés du polypropylène, des échantillons mis en forme avec un faible taux de refroidissement ont subi un traitement thermique aux températures de -10°C, 40°C et 80°C dans un four en présence d'oxygène. Dans ces conditions, une superposition des phénomènes de vieillissement physique et chimique est attendue.

La figure 46 présente l'évolution de la contrainte d'écoulement en fonction de la durée du traitement thermique pour les 3 vieillissements thermo oxydatif.

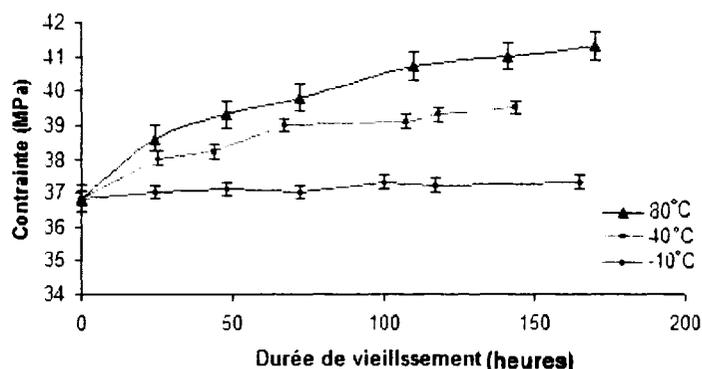


Figure 46 Évolution de la contrainte d'écoulement en fonction de la température et de la durée du vieillissement thermo oxydatif

La figure 46 nous montre qu'à basses températures, la contrainte d'écoulement reste invariante avec la durée du traitement thermique alors qu'à plus fortes températures, la contrainte d'écoulement augmente. Cette évolution de la contrainte d'écoulement est cohérente avec les analyses de l'évolution de la structure réalisée dans la première partie de l'étude. En effet les analyses par DSC ont pu montrer que pour des échantillons mis en forme avec un taux de refroidissement lent, la cristallinité évolue d'une manière croissante et monotone avec la durée et la température du traitement thermique.

Ce résultat vient confirmer le fait que le traitement thermo oxydatif à haute température (ici 80°C) influence la stabilité de la phase smectique du polypropylène. En effet, les analyses par DSC ont montré qu'à une température supérieure à la seconde température de transition vitreuse, la phase smectique qui se trouve entre les lamelles cristallines se transforme en une phase monoclinique en augmentant la cristallinité de l'échantillon. En outre, la présence d'oxygène entraîne une coupure et un réarrangement des chaînes amorphes sous forme de cristaux. Ce large effet du vieillissement thermo oxydatif à

80°C sur la structure du polymère est donc mis en évidence par la forte influence de la durée et de la température de traitement sur la contrainte d'écoulement, laquelle, étant une propriété ultime du polypropylène, est intimement liée à sa structure cristalline.

À 40°C, l'évolution de la contrainte d'écoulement est moins importante. Selon les analyses par DSC, la modification de la structure du polypropylène à cette température est uniquement le fait de l'oxydation des chaînes moléculaires de la zone amorphe. Dans l'intervalle de temps étudié, les chaînes amorphes piégées entre les lamelles cristallines se trouvent relativement bien protégées de l'oxydation.

La contrainte d'écoulement reste constante lorsque le polypropylène subit un traitement thermique à -10°C. Cette invariance provient du fait que, malgré la présence d'oxygène, la cristallinité de l'échantillon reste invariant durant le traitement thermique à cette température. En effet, les chaînes moléculaires n'ont pas assez d'énergie pour se réarranger en cristaux.

4.2 Effet sur le module de Young

4.2.1 Vieillissement physique à température ambiante (20°C)

Le module de Young décrit la rigidité du polymère. Elle caractérise ainsi la facilité de déformer l'échantillon d'une manière élastique. La figure 47 présente l'évolution du module de Young en fonction du mode de vieillissement à température ambiante.

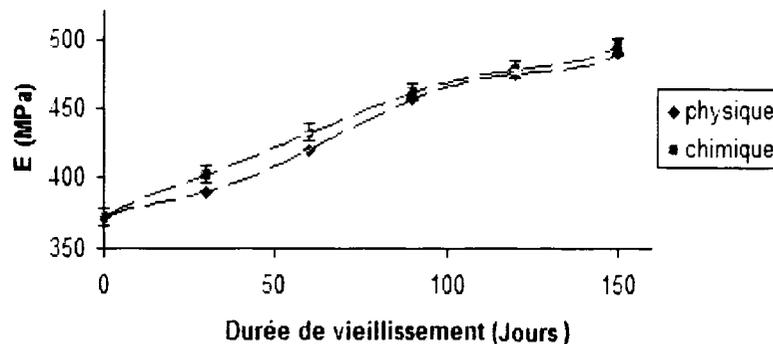


Figure 47 Évolution du module de Young en fonction du mode de vieillissement à température ambiante

L'évolution de la rigidité du polypropylène est dépendante du mode de vieillissement. Dans le cas du vieillissement physique du polypropylène à température ambiante, une relaxation des chaînes amorphes piégées entre les lamelles cristallines se produit. La relaxation de ces chaînes amorphes entraîne un phénomène de durcissement structural qui augmente la rigidité du polymère [11]. Cela se traduit par une augmentation du module de Young avec la durée de vieillissement physique.

Deux mécanismes peuvent être invoqués pour expliquer l'évolution de la cristallinité en présence d'oxygène à température ambiante. Tout d'abord, la présence d'oxygène entraîne des coupures de chaînes amorphes ce qui modifie la structure du polypropylène [46, 53]. Ainsi, les segments moléculaires créés, entraînent un excès d'enthalpie due à leur mobilité plus élevée que celle des chaînes moléculaires, entraînant une augmentation de la cinétique de relaxation des chaînes moléculaires et donc une augmentation plus rapide du module de Young par rapport au vieillissement physique. Par ailleurs, la plus grande rigidité du module peut également être due à la plus grande densification causée par l'augmentation de l'ordre, entraînant une augmentation des interactions moléculaires de type Van der Waals. Dans notre cas, la figure 47 semble montrer une légère accélération de l'augmentation de la rigidité en présence d'oxygène, mais qui reste négligeable.

L'augmentation de la cristallinité et ces phénomènes de relaxation causés par la présence d'oxygène demeurent lents à température ambiante.

4.2.2 Traitement thermique en présence d'oxygène (-10°C, 40°C et 80°C)

L'évolution du module de Young de l'échantillon dépend de la cohésion et de la relaxation de ses chaînes moléculaires. En effet, l'analyse par DSC a montré que le vieillissement physique entraîne des processus de relaxation moléculaire qui augmentent le module de Young. Ensuite, la densification des chaînes moléculaires accélère l'évolution du module de Young.

L'évolution du module de Young en fonction de la durée du traitement thermo oxydatif à -10°C, 40°C et 80°C est présenté à la figure 48.

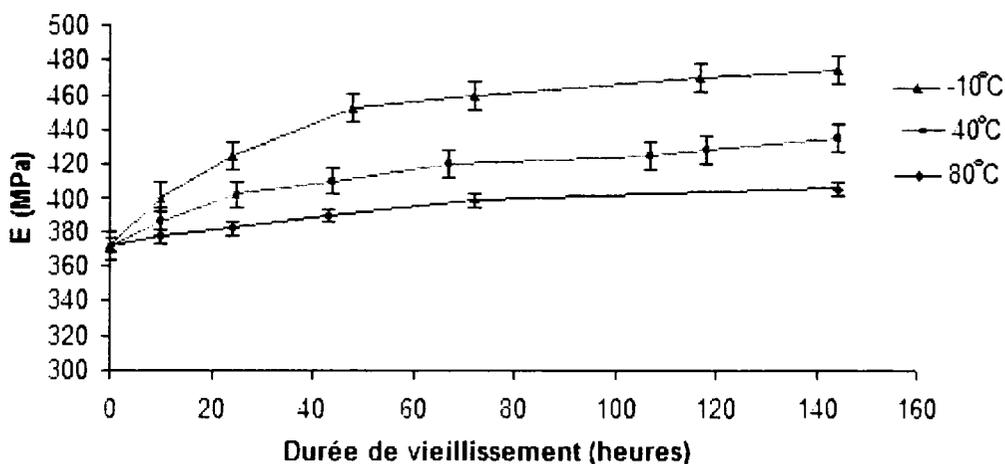


Figure 48 Évolution du module de Young en fonction de la durée du traitement thermique à -10°C, 40°C et 80°C

À -10°C , le polypropylène subit simultanément un vieillissement chimique et un vieillissement physique. En effet, à cette température, les chaînes amorphes subissent une relaxation structurale entraînant ainsi le vieillissement physique du polypropylène. En plus de cette relaxation causée par la température, la cinétique de relaxation moléculaire augmente à cause des coupures moléculaires dues à la présence d'oxygène. Ainsi, la forte augmentation du module de Young à -10°C est due à la superposition de ces deux phénomènes.

À 40°C , le polypropylène subit également à la fois un vieillissement chimique et un vieillissement physique. Mais cette fois-ci, le vieillissement physique est dû à la relaxation des seules chaînes amorphes piégées entre les lamelles cristallines. La relaxation des lamelles cristallines et la densification des chaînes moléculaires de la zone amorphe due à la présence d'oxygène vont entraîner une augmentation du module de Young. Mais cette augmentation du module de Young reste moins accentuée qu'à -10°C .

À 80°C , l'analyse par DSC a montré que les chaînes amorphes du polypropylène se trouvent dans un état thermodynamique stable. Le polypropylène ne peut donc pas subir de vieillissement physique à cette température. L'augmentation du module de Young est donc exclusivement due à la densification causée par l'augmentation de la cristallinité durant le traitement thermo oxydatif.

Ces résultats montrent que les conditions d'utilisation ou d'entreposage du polypropylène ont donc une influence importante sur la valeur de la rigidité. En effet, la relaxation structurale des chaînes et la densification causée par l'augmentation de la cristallinité modifient la rigidité du polypropylène. Les analyses élastiques ont montré qu'en fonction de la température, l'effet de la relaxation moléculaire et de la densification sur la rigidité du polypropylène varie. À basse température, l'évolution de la rigidité est principalement dictée par le phénomène de relaxation moléculaire. À moyennes températures (40°C), la relaxation et la cohésion moléculaire influencent

simultanément l'évolution de la rigidité dans le temps. À températures élevées (80°C), seule la cohésion moléculaire causée par l'augmentation de la cristallinité modifie la rigidité du polypropylène. La température a ainsi une grande influence sur la rigidité du polypropylène.

4.3 Effet sur la déformation à la rupture

Bien que le vieillissement chimique se fasse exclusivement à la surface du polypropylène, les effets sur ses propriétés mécaniques ne sont pas pour autant négligeables [45, 50, 78]. En effet, la déformation à la rupture subit une véritable influence du vieillissement thermo oxydatif et ceci, à n'importe quelle température. La figure 49 montre l'influence du vieillissement thermo oxydatif sur la déformation à la rupture du polypropylène.

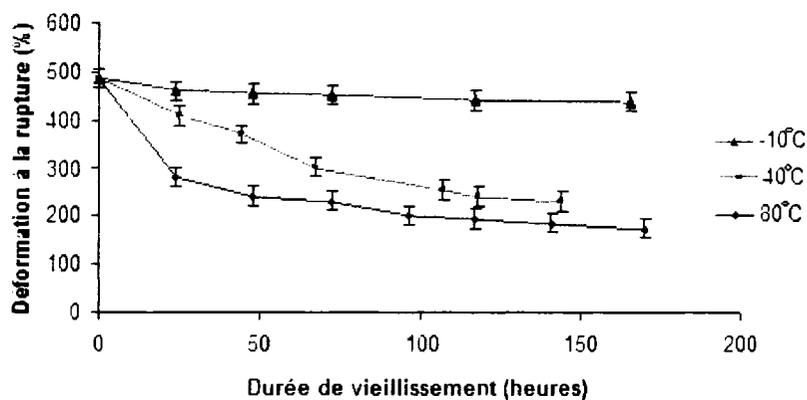


Figure 49 Évolution de la déformation à la rupture en fonction de la durée du vieillissement

La déformation à la rupture est donc dépendante de la durée et de la température du vieillissement thermo oxydatif. Plus le temps de vieillissement augmente, plus la déformation à la rupture diminue. Cette diminution est d'autant plus grande lorsque la

température du traitement augmente. Les extrémités de chaînes créées par les coupures de chaînes moléculaires constituent des défauts qui peuvent amorcer des fissures et donc favoriser la rupture du matériau. Plus la température augmente, plus le nombre de ces extrémités de chaînes augmente.

4.4 Conclusion

Il apparaît donc à la suite de cette étude que les propriétés mécaniques du polypropylène subissent un effet important du vieillissement à toutes les températures. L'effet sur la contrainte d'écoulement augmente avec la température de même que celui sur la déformation à la rupture. En ce qui concerne le module de Young, l'effet est au contraire plus important aux basses températures.

L'augmentation des propriétés mécaniques avec la durée du vieillissement physique est reliée à la réduction du volume libre et à l'évolution progressive de la phase smectique. En effet, l'augmentation de la température de transition vitreuse Tg_2 , mis en évidence par l'analyse thermique des échantillons, confirme bien la diminution du volume libre et la réduction de la mobilité des chaînes amorphes. De son côté, l'oxydation a pour effet d'accélérer la relaxation des chaînes moléculaires par le processus de scission. La densification causée par l'augmentation de la cristallinité en présence d'oxygène accélère également l'évolution des propriétés mécaniques du polypropylène durant le vieillissement physique et chimique.