

N° : _____



THESE DE DOCTORAT

Relations entre élaboration, structure et propriétés de mélanges de polypropylènes isotactique et syndiotactique

Application aux procédés d'élaboration de fils élastiques

Présentée et soutenue à :
UNIVERSITE LILLE 1 : SCIENCES ET TECHNOLOGIES

pour obtenir le grade de
DOCTEUR
Spécialité : Molécules et Matière Condensée

par
Louis GARNIER
Ingénieur ENSCL

Thèse dirigée par
Prof. Sophie Duquesne et Prof. Serge Bourbigot

Soutenue le 8 décembre 2009 devant la Commission d'Examen composée de :

Professeur Eric Devaux	Président du jury
Professeur Jean-François Feller	Rapporteur
Professeur Jean-Marc Pelletier	Rapporteur
Dr. Gaëtan Henry	Examineur
Professeur S. Duquesne	Directeur de thèse
Professeur S. Bourbigot	Co-directeur de thèse

REMERCIEMENTS

La majorité des travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide (LSPES) dirigé par le Professeur Jean-Marc Lefebvre (UMR CNRS 8008) au sein de l'équipe Procédé d'Elaboration de Revêtements Fonctionnels (PERF) menée par le Professeur René Delobel. Je tiens à leur adresser mes remerciements pour m'avoir accueilli au sein de leur Laboratoire et m'avoir permis de travailler sur ce sujet.

Je tiens à remercier tout particulièrement les Professeurs Sophie Duquesne et Serge Bourbigot de m'avoir encadré pendant ces trois années et pour le temps qu'ils ont consacré à la relecture de ce mémoire. Leurs excellents conseils, leurs compétences ainsi que leur disponibilité m'ont permis de surmonter les nombreuses difficultés auxquelles j'ai dû faire face au cours de ce projet. Par ailleurs, leur sympathie et leur ouverture d'esprit ont contribué à rendre cette expérience extrêmement enrichissante du point de vue humain et professionnel.

Je tiens également à remercier le Professeur Jean Grimblot, directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille qui abrite le Laboratoire, pour la confiance qu'il m'a accordé ainsi que le personnel administratif de l'ENSCL pour leur aide durant ces trois années et en particulier Mr Lambourg pour avoir imprimé et relié ce manuscrit.

Je remercie le Professeur Eric Devaux pour avoir accepté de diriger ce jury. Je tiens également à remercier les Professeurs Jean-François Feller et Jean-Marc Pelletier d'avoir accepté de consacrer leur temps et d'apporter leurs compétences en tant que rapporteur de ce jury. J'adresse également mes remerciements au Docteur Gaëtan Henry qui me fait l'honneur de participer à ce jury.

Je tiens également à exprimer ma gratitude aux partenaires universitaires et industriels du projet Memoti, dans lequel les travaux présentés dans ce mémoire s'inscrivent. Ces remerciements vont à l'ENSAIT, l'IFTH ainsi qu'aux sociétés Duflot, Intissel, Thuasne, Mecaplast, DGTech et Total et plus particulièrement aux coordinateurs successifs du projet : Carole Magnez, Moïse Voutier et Pierre Bouvier. Je tiens à remercier vivement le Laboratoire de GENie et Matériaux TEXTiles (GEMTEX) pour m'avoir permis de réaliser les essais de filage à l'échelle pilote ainsi que de nombreuses caractérisations des filaments obtenus. En particulier, je tiens à remercier le Docteur Maryline Lewandowski pour ses conseils concernant les essais mécaniques. J'adresse également mes remerciements aux thésards du GEMTEX (en particulier François et Aurélie) pour leur accueil et leur disponibilité ainsi qu'à Sabine Chlebicki pour son aide dans la réalisation des essais de filage. Enfin, je remercie une nouvelle fois le Docteur Gaëtan Henry et la société Total pour la réalisation des analyses TEM.

Je tiens également à remercier tous ceux qui ont contribué à un moment donné à la réussite de ce travail.

Tout d'abord, je souhaite exprimer toute ma reconnaissance à l'équipe du Centre Commun de mesures RMN et en particulier à Mr Bertrand Revel pour m'avoir permis de réaliser l'ensemble des acquisitions RMN présentées dans ce mémoire.

Merci à Séverine Bellayer pour sa gentillesse et sa disponibilité lors de la réalisation des analyses MEB.

J'exprime ma profonde gratitude au Professeur Jean-Michel Gloaguen pour m'avoir permis de réaliser les essais mécaniques au LML situé à Polytech'Lille.

Je tiens à adresser mes remerciements au Professeur Mathias Brieu et le Laboratoire de Mécanique de Lille pour m'avoir permis de réaliser les essais de traction cycliques. J'adresse tout particulièrement mes remerciements à Jean Guillibert pour ses conseils et sa disponibilité.

J'aimerais remercier Maxence Vandewalle et Christophe Penverne pour la réalisation des analyses DRX.

Enfin, merci au Docteur Valérie Miri pour ses précieux conseils sur la mécanique des polymères semi-cristallins.

Je tiens bien entendu à remercier de tout cœur les membres du PERF pour tous les bons moments partagés au cours de ces trois ans. Tout d'abord, j'aimerais remercier mes voisins de bureau : Christelle, Jeremy, Fatima et Thomas pour m'avoir supporté pendant trois ans... Je tiens à remercier les deux ex-techniciens du PERF, Pierre et Michaël, pour leur soutien technique et surtout pour leur bonne humeur communicative. J'adresse toute ma gratitude à Nadine et Brigitte pour leur disponibilité et leur efficacité. Je tiens également à remercier Jérémie pour les nombreuses discussions métaphysico-philosophiques durant la pause midi (et les sorties en ambulance le vendredi après-midi !). Un grand merci à tous les autres membres et ex-membre du Laboratoire dans le désordre : Oriane, Aurore, Yannick, Antoine, Caroline, Hélène, Florent, Mounim, Maude, Séverine, Michel, Damien, Nicolas, Fabienne, Virginie, Maryska, Mathilde F., Thyphaine, Mathilde C., Yohann, Charaf et Gaëlle. Un grand merci aux stagiaires que j'ai eu l'occasion d'encadrer au cours de ces trois ans et qui m'ont été d'une grande aide : Benoît et Jiayan.

Je tiens à remercier mes amis pour leur soutien et tous les bons moments passés ensemble (en particulier David pour les pauses coca quotidiennes !).

Enfin, je terminerai par remercier de tout cœur ma famille pour leur soutien depuis 26 ans et tout particulièrement mes parents, ma sœur et mes grands-parents.

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS	1
TABLE DES MATIERES	3
GLOSSAIRE	7
INTRODUCTION GENERALE	9
CHAPITRE I: ETAT DE L'ART	15
I. Présentation des différentes classes de matériaux élastiques	17
I.1. Les élastomères	17
I.2. Elastomères thermoplastiques (TPE).....	17
I.2.1. Les TPE copolymères-blocs	18
I.2.2. Les TPE constitués de mélanges de polymères.....	19
II. Le polypropylène et ses propriétés	20
II.1. Généralités sur le polypropylène	20
II.1.1. Structure moléculaire et stéréorégularité du polypropylène.....	20
II.1.2. La cristallisation du polypropylène.....	21
II.2. Le polypropylène isotactique (iPP)	23
II.2.1. Synthèse du polypropylène isotactique	23
II.2.2. Structure cristalline du polypropylène isotactique.....	24
II.2.3. Propriétés du polypropylène isotactique	25
II.3. Le polypropylène syndiotactique (sPP)	26
II.3.1. Synthèse du polypropylène syndiotactique	26
II.3.2. Structure cristalline du polypropylène syndiotactique.....	28
II.3.3. Propriétés du polypropylène syndiotactique	32
III. Les mélanges iPP/sPP	34
III.1. Les mélanges de polymères : Généralités	35
III.1.1. Historique.....	35
III.1.2. Distinction entre mélanges et alliages de polymères.....	35
III.1.3. Mélanges de polymères non-miscibles	35
III.2. La morphologie des mélanges iPP/sPP	36
III.3. Cristallisation et structure cristalline des mélanges iPP/sPP	37
III.3.1. Structure cristalline	37
III.3.2. Vitesse de cristallisation	38
III.4. Propriétés mécaniques des mélanges iPP/sPP	39
III.5. Le filage des mélanges iPP/sPP	39
III.5.1. Généralité sur le filage du polypropylène.....	40
III.5.2. Etudes de la filabilité des mélanges iPP/sPP	42
III.5.3. Propriétés mécaniques des filaments d'iPP/sPP	43
IV. Conclusion	44
CHAPITRE II: TECHNIQUES EXPERIMENTALES	47
I. Présentation des matériaux	48
I.1. Le polypropylène isotactique.....	48
I.2. Le polypropylène syndiotactique.....	48

II. Mise en œuvre des mélanges iPP/sPP	48
II.1. Préparation des mélanges iPP/sPP	48
II.2. Mise en forme des mélanges iPP/sPP	49
II.2.1. Mise en forme par thermoformage	49
II.2.2. Mise en forme par injection	50
II.2.3. Mise en forme de poudre	50
III. Analyses thermiques : Analyse Enthalpique Différentielle	50
III.1. Mesures des transitions thermiques et des taux de cristallinité	51
III.2. Etude de la cinétique de cristallisation non-isotherme des mélanges iPP/sPP	52
III.2.1. Procédure expérimentale	52
III.2.2. Méthodes d'analyse cinétique de cristallisation	52
IV. Détermination des propriétés mécaniques	56
IV.1. Analyses thermomécaniques dynamiques (DMA)	56
IV.2. Essais mécaniques	57
IV.2.1. Essais de traction à la rupture	58
IV.2.2. Essais de traction cycliques	58
V. Analyses morphologiques des mélanges iPP/sPP	59
V.1. Analyses par Microscope Electronique à Balayage	59
V.2. Analyses par Microscope Electronique à Transmission	59
V.3. Analyse par diffraction des rayons X	60
V.4. Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	60
V.4.1. Analyses par RMN du proton statique	60
V.4.2. Analyse par RMN du carbone ¹³ C	62
V.4.3. Conditions expérimentales	64
VI. Filage des mélanges iPP/sPP	65
VI.1. Filage des mélanges iPP/sPP à l'échelle du laboratoire	65
VI.2. Filage des mélanges iPP/sPP à l'échelle pilote	66
VI.3. Propriétés thermiques des fils iPP/sPP	67
VI.4. Analyse des fils d'iPP/sPP par Résonance Magnétique Nucléaire	68
VI.5. Propriétés mécaniques des fils d'iPP/sPP	68
VI.5.1. Essais de traction à rupture sur multifilaments d'iPP/sPP	68
VI.5.2. Essais de traction cycliques sur multifilaments et monofilaments d'iPP/sPP	68
CHAPITRE III: ETUDES DES RELATIONS STRUCTURE- PROPRIETES DES MELANGES IPP/SPP	71
I. Etude des propriétés mécaniques des mélanges iPP/sPP	73
I.1. Essais de traction à la rupture	73
I.2. Essais de traction cycliques	77
I.2.1. Essais de traction cycliques dans la zone de déformation élastique	77
I.2.2. Essais de traction cycliques à 300 % d'allongement	78
II. Etude de la morphologie des mélanges iPP/sPP	80
II.1. Analyses au microscope électronique à balayage (MEB)	80
II.2. Analyses au microscope électronique à transmission (MET)	82
III. Analyse structurale des mélanges iPP/sPP	84
III.1 Etude des propriétés thermiques des mélanges iPP/sPP par analyse enthalpique différentielle (DSC)	84
III.1.1. Analyse de la cristallisation des mélanges iPP/sPP	84
III.1.2. Analyse de la fusion des mélanges iPP/sPP	85
III.1.3. Détermination des transitions vitreuses des mélanges iPP/sPP	88
III.2. Analyse par RMN du ¹³ C	89
III.3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	92
III.4. Etude des propriétés thermomécaniques des mélanges iPP/sPP	94
III.5. Etude de la dynamique moléculaire des mélanges iPP/sPP par RMN du solide	98
III.5.1. Etude des temps de relaxation spin-réseau dans le repère du laboratoire T ₁ (¹ H)	98
III.5.2. Mesures du temps de relaxation dans le repère tournant T _{1ρ} (¹ H)	99

III.5.3. Etude de la relaxation spin-spin : mesures de T_2 (^1H)-----	101
III.5.4. RMN du carbone : Mesures de $T_{1\rho}$ (C) -----	105
III.5.5. Etude de la dynamique moléculaire par RMN du solide : conclusions-----	110
IV. Discussion -----	112
V. Conclusion -----	115
CHAPITRE IV: APPLICATION DES MELANGES IPP/SPP POUR LA REALISATION	
DE FILS ELASTIQUES -----	
I. Etude du filage des mélanges iPP/sPP à l'échelle du laboratoire -----	119
I.1. Etude du procédé de filage des mélanges iPP/sPP à l'échelle du laboratoire-----	119
I.2. Analyses DSC des monofilaments formés à l'échelle du laboratoire -----	120
I.2.1. Analyse des transitions thermiques-----	121
I.2.2. Détermination des taux de cristallinité-----	122
I.3. Mesure de l'élasticité des monofilaments iPP/sPP -----	123
I.4. Bilan de l'étude de filage des mélanges iPP/sPP à l'échelle du laboratoire-----	124
II. Filage des mélanges iPP/sPP à l'échelle pilote -----	125
II.1. Etude du procédé de filage des mélanges iPP/sPP à l'échelle pilote-----	125
II.2. Analyse DSC des multifilaments des mélanges iPP/sPP -----	126
II.2.1. Analyses des thermogrammes des échantillons filés à 28 tr/min-----	126
II.2.2. Influence du diamètre des filaments sur la cristallinité des mélanges-----	130
II.2.3. Influence du taux d'étirage théorique sur la cristallinité des mélanges-----	131
III. Analyse structurale des multifilaments d'iPP/sPP -----	132
III.1. Analyses par RMN du ^{13}C -----	132
III.2. Etude de la dynamique moléculaire des multifilaments d'iPP/sPP -----	135
III.2.1. Etude des temps de relaxation spin-réseau dans le repère du laboratoire T_1 (^1H) -----	135
III.2.2. Etude de la relaxation spin-spin : mesures de T_2 (^1H)-----	136
IV. Analyse des propriétés mécaniques des multifilaments d'iPP/sPP-----	138
IV.1. Essais de traction à la rupture-----	138
IV.1.1. Essais de traction à la rupture des échantillons filés à 28 tr/min-----	138
IV.1.2. Essais de traction à la rupture sur les échantillons filés à 15 tr/min-----	139
IV.2. Essais de traction cycliques -----	140
IV.2.1. Etude des propriétés élastiques des multifilaments filés à 28 tr/min-----	140
IV.2.2. Etude des propriétés élastiques des multifilaments filés à 15 tr/min-----	144
IV.2.3. Influence du taux d'étirage théorique sur les propriétés élastiques -----	146
V. Discussion -----	147
VI. Conclusion -----	150
CHAPITRE V: CINETIQUE DE CRISTALLISATION NON-ISOTHERME DES MELANGES IPP/SPP -----	
I. Etude des vitesses de cristallisation non-isotherme des mélanges iPP/sPP par analyses DSC -----	153
I.1. Influence de la composition des mélanges iPP/sPP -----	153
I.2. Influence de la température de refroidissement-----	155
I.2.1. Analyses des thermogrammes DSC-----	155
I.2.2. Détermination de l'évolution des cristallinités relatives χ_t dans les mélanges en fonction de la température-----	156
I.2.3. Détermination de l'évolution des cristallinités relatives χ_t dans les mélanges en fonction du temps-----	158
I.2.4. Influence de la vitesse de refroidissement sur la fusion des mélanges iPP/sPP-----	161
II. Modélisation de la cristallisation -----	162
II.1. Analyse selon le modèle d'Avrami -----	163

II.2. Analyse selon le modèle d'Ozawa -----	166
II.3. Analyse selon le modèle de Mo -----	169
III. Détermination de l'énergie d'activation de la cristallisation des mélanges iPP/sPP -----	171
III.1. Mesures de l'énergie d'activation par la méthode de Friedman -----	172
III.2. Calculs des paramètres d'Hoffman-Lauritzen -----	175
IV. Discussion -----	178
V. Conclusion -----	181
CONCLUSION GENERALE -----	183
ANNEXES -----	189
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES -----	193

GLOSSAIRE

CP : Cross-Polarization (polarisation croisée)

Cp : Cyclopentadiényl

CPMG : Carr-Purcell-Meilboom-Gill

DMA : Dynamic Mechanical Analysis (analyse mécanique dynamique)

DRX : Diffraction des Rayons X

DSC : Differential Scanning Calorimetry (calorimétrie différentielle à balayage)

EPDM: Ethylene Propylene Diene Monomer

EPR: Ethylene Propylene Rubber

FID : Free Induction Decay

Flu : Fluorényl

HDPE : High Density Polyethylene (polyéthylène haute densité)

iPP : Polypropylène isotactique

MAO: Méthylaluminoxane

MAS : Magic Angle Spinning (rotation à l'angle magique)

MEB : Microscope Electronique à Balayage

MFI : Melt Flow Index

Mt : Métal de transition

PP : Polypropylène

PS : Polystyrène

PU : Polyuréthane

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

sPP : Polypropylène syndiotactique

T_g : Température de transition vitreuse

T_f : Température de fusion

T_α : Transition α

MET : Microscope Electronique en Transmission

TPE : Thermoplastic Elastomer (élastomère thermoplastique)

TPO : Thermoplastic Polyolefin (polyoléfine thermoplastique)

TPU : Thermoplastic polyurethane (polyuréthane thermoplastique)

INTRODUCTION

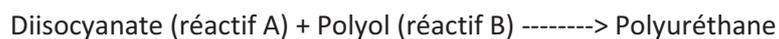
GENERALE

L'utilisation de matières plastiques a connu un développement considérable depuis la fin de la seconde guerre mondiale avec une production multipliée par cinq au cours des trente dernières années et ce, malgré la hausse du prix du pétrole [1]. Grâce à leurs nombreux avantages, les matières plastiques ont peu à peu remplacé de nombreux matériaux traditionnels comme le métal, le bois, le cuir, la laine ou encore les matériaux textiles naturels. En effet, les matières plastiques sont peu onéreuses à produire, légères, ne rouillent pas et permettent de nombreuses possibilités de mise en forme. Par conséquent, les matières plastiques se sont imposées dans de nombreux domaines d'applications comme le bâtiment, l'électronique, le domaine médical, l'emballage ou encore le textile.

Les matières plastiques peuvent présenter en outre des propriétés mécaniques originales par rapport aux matériaux traditionnels. En particulier, certaines catégories de matières plastiques présentent des propriétés élastiques importantes. Par conséquent, ces matériaux élastiques sont utilisés pour des applications très spécifiques et ce, en dépit souvent des inconvénients éventuels accompagnant l'utilisation de ces matériaux.

Parmi les matières élastiques les plus courantes on distingue les élastomères naturels tels le caoutchouc, les élastomères synthétiques (néoprène, polyisoprène, polyuréthanes (PUs)) ou encore les élastomères thermoplastiques (polyuréthane thermoplastiques (TPU), copolymère styrène-butadiène).

Les polyuréthanes (PUs) sont en particulier des matériaux élastiques très utilisés. Ce sont des matériaux dont les performances sont très variées en fonction des associations chimiques réalisées. Ils constituent la famille de polymères la plus polyvalente qui existe. Leur découverte remonte à 1937 et est attribuée à Otto Bayer qui a réalisé une polyaddition de divers diisocyanates avec des glycols et/ou des diamines. La réaction chimique de base est la suivante:



Selon la nature des réactifs A ou B et leur teneur relative, des élastomères, des mousses (grâce à un agent d'expansion), des PUs stables ou non à la lumière, des PUs rigides armés (renforts fibre de verre) etc. peuvent être obtenus.

Parmi toutes ces catégories de matériaux à base de PU, les mousses polyuréthanes représentent presque 75% des applications des polyuréthanes (Figure 1). Par conséquent, les mousses polyuréthanes font partie des matériaux les plus utilisés dans la vie courante.

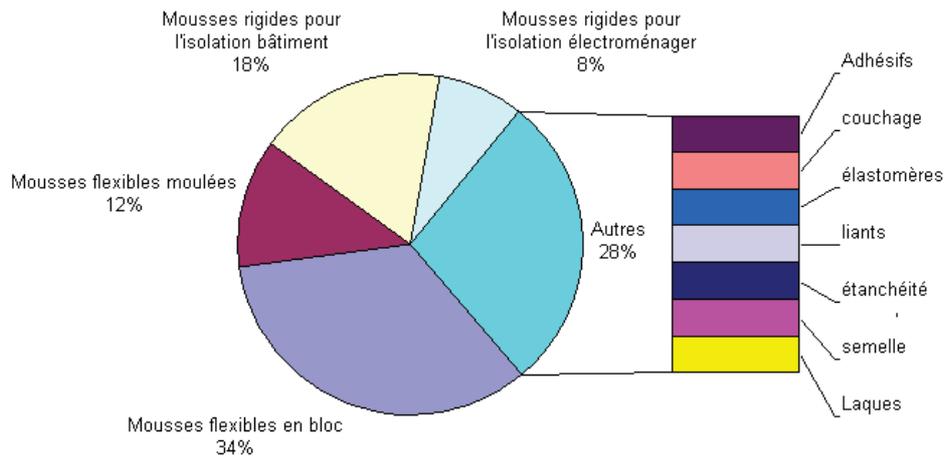


Figure 1: Applications du polyuréthane [2]

Parmi les mousses PU, on distingue les mousses rigides (qui trouvent des applications en tant que panneaux d'isolation dans l'immobilier et l'électroménager) et les mousses flexibles. Dans cette seconde catégorie, la résilience de la mousse polyuréthane en fait un matériau très apprécié. Les mousses de PU flexibles trouvent de nombreuses applications telles que la réalisation d'assises et de dossiers de sièges et de canapés ou encore la fabrication de panneaux pour l'isolation acoustique [2]. Cependant, les mousses de polyuréthanes possèdent un inconvénient majeur : la toxicité des gaz émis lors de leur dégradation thermique. Cette émission de gaz toxiques pose de sérieux problèmes de santé publique lors d'incendies et lors de leur incinération intervenant en fin de vie. Parmi les gaz émis, on trouve en particulier des traces d'acide cyanhydrique et des dioxines [3].

C'est dans ce contexte qu'a été mis en place le projet Memoti (Développement de produits non-tissés à *mémoire* de forme pour la substitution des mousses polyuréthanes) labellisé par le pôle de compétitivité Up-Tex et subventionné par le FUI (Fonds Unitaire Interministériel). Ce projet ambitionne de réaliser des matériaux non-tissés recyclables à base de polyoléfines présentant des propriétés mécaniques, en particulier de résilience, similaires à la mousse de PU flexible. L'objectif du projet est donc clairement de développer un matériau non-tissé multifonctionnel capable de remplacer la mousse PU. A ce titre, l'utilisation de polyoléfines devrait permettre à la fois de s'affranchir des problèmes de toxicité liés à ce type de mousse et de mettre au point un matériau aisément recyclable ce qui n'est pas le cas de la mousse PU. En plus des applications classiques des mousses de polyuréthane, ce nouveau matériau pourrait également être utilisé dans de nouveaux domaines d'applications comme l'automobile, l'habillement, le bâtiment ou la santé [3].

Le consortium mis en place pour mener à bien ce projet regroupe de nombreux partenaires industriels tels que Thuasne, producteurs de matériaux textiles à usage médical, Mecaplast, équipementier automobile ou encore Duflot et Intissel, producteur de matériaux non-tissés à usage technique. Parmi les partenaires industriels du projet, on trouve également la société Total, chargée de fournir les polyoléfines nécessaires à la réalisation des filaments et des matériaux non-tissés ainsi que d'apporter son expertise dans ce domaine. Enfin, le consortium compte l'Institut Français du Textile et de l'Habillement (IFTH) ainsi que deux laboratoires universitaires spécialisés dans l'élaboration de matériaux fonctionnels et de produits textiles : le laboratoire PERF (Procédés d'Elaboration des Revêtements Fonctionnels), partie du LSPES (Laboratoire de Structure et propriétés de l'Etat Solide) (UMR 8008), situé à l'Ecole Nationale de Chimie de Lille (ENSCL) et le laboratoire

GEMTEX (GENie et Matériaux TEXTiles) situé à l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles (ENSAIT). Ces trois centres de recherche ont été en charge du développement de fils élastiques et de matériaux non-tissés.

Le projet Memoti s'articule autour de quatre axes majeurs :

- Développement d'une fibre élastique ou résiliente à base de polyoléfine.
- Fonctionnalisation de la fibre précédemment synthétisée en lui conférant des propriétés antistatiques et/ou antibactériennes.
- Développement d'un matériau non-tissé à partir de cette fibre, ce matériau devant posséder une résilience similaire à celle de la mousse de polyuréthane.
- Evaluation de l'impact environnemental du matériau, en particulier sa capacité à être recyclé.

Le travail effectué par le laboratoire PERF dans le cadre du projet concerne essentiellement le développement de fibres élastiques ou résilientes à base de polyoléfine. Ces fils élastiques seront destinés à être incorporés au sein de structures non-tissées dans le but de substituer la mousse PU. Ainsi, le travail présenté dans ce mémoire se concentre exclusivement sur la réalisation de fils élastiques à base de polyoléfines.

Au cours de cette étude, le choix des matériaux s'est porté sur des mélanges immiscibles de polypropylène isotactique (iPP) et de polypropylène syndiotactique (sPP). En effet, le sPP est une polyoléfine aux propriétés élastiques intéressantes mais dont la faible vitesse de cristallisation limite la mise en forme et en particulier le filage [4]. L'iPP est au contraire une polyoléfine dont la mise en forme est aisée mais qui ne présente pas de propriétés élastiques particulières. L'intérêt d'étudier de tels mélanges est donc d'essayer de produire des matériaux présentant des propriétés élastiques significatives et dont le filage à grande échelle ne présente pas de difficultés particulières.

Le premier chapitre de ce mémoire présente dans un premier temps un état de l'art sur les matériaux élastiques, en particulier les TPE (Elastomères ThermoPlastiques). Une présentation générale sur les propriétés du polypropylène, en particulier du polypropylène isotactique et du polypropylène syndiotactique, est ensuite exposée. Enfin, l'étude s'attardera sur les propriétés connues des mélanges iPP/sPP ainsi que sur la production de fibres à partir de ces mélanges.

Le deuxième chapitre présente les matériaux et les techniques expérimentales utilisées au cours des travaux présentés dans ce mémoire.

Le troisième chapitre propose une étude des relations structure propriétés des mélanges iPP/sPP. Les différences de propriétés thermiques, thermomécaniques et mécaniques des mélanges seront présentées et expliquées par des études morphologiques et structurales ainsi que par une étude de la dynamique moléculaire au sein des mélanges à l'aide de mesures de temps de relaxation par RMN à l'état solide.

Le quatrième chapitre concernera le filage des mélanges iPP/sPP, dans un premier temps à l'échelle du laboratoire sous forme de monofilament puis à l'échelle pilote sous forme de multifilaments. La caractérisation des filaments formés concernera en particulier l'étude de leurs propriétés thermiques, mécaniques et élastiques.

Enfin, le dernier chapitre présente une étude cinétique de la cristallisation non isotherme des mélanges iPP/sPP. En effet, comme cela sera détaillé plus loin au cours du chapitre I, la cinétique de cristallisation est un paramètre important lors du filage et l'objectif de ce chapitre est de proposer des conditions d'optimisation du filage des mélanges iPP/sPP.

CHAPITRE I

ETAT DE L'ART

Le projet dans lequel s'inscrit ce travail de thèse se situe au croisement de différents domaines. En effet, la thématique du projet fait intervenir les notions de matériau élastique, de mélange de polymères ainsi que de production de filaments. Le but de ce chapitre est de présenter un état de l'art sur les matériaux élastiques et plus particulièrement sur les mélanges iPP/sPP, ceux-ci ayant été choisis pour constituer les filaments destinés à former des structures non-tissées capables de se substituer aux mousses polyuréthanes. La première partie de ce chapitre présente les différentes classes de matériaux élastiques. La deuxième partie se concentre sur les propriétés du polypropylène isotactique (iPP) et du polypropylène syndiotactique (sPP) qui composent les mélanges étudiés au cours de ce travail. Enfin, un état de l'art sur les mélanges iPP/sPP, en particulier sur leurs propriétés mécaniques et élastiques ainsi que sur la production de filaments d'iPP/sPP, est exposée dans la troisième partie.

I. Présentation des différentes classes de matériaux élastiques

I.1. Les élastomères

Les élastomères sont des polymères amorphes linéaires ou ramifiés transformés par vulcanisation en un réseau tridimensionnel. La vulcanisation a été découverte pour la première fois en 1840 par Charles Goodyear sur le caoutchouc naturel et correspond au procédé de réticulation des élastomères. La réticulation rend ces matériaux infusibles, insolubles et assure la cohésion entre les chaînes par l'intermédiaire de liaisons covalentes, en particulier lors d'une elongation. Les élastomères présentent l'avantage d'être très élastiques tout en étant capables de supporter des déformations élevées (> 500 %). Parmi les élastomères les plus courants on rencontre le caoutchouc naturel ou synthétique (polyisoprène), les silicones ou encore le latex. Le principal inconvénient des élastomères vient de leur structure tridimensionnelle qui rend leur mise en œuvre très complexe et par conséquent ils ne peuvent pas être utilisés purs pour la réalisation de filaments élastiques.

Néanmoins, une nouvelle classe de matériaux élastiques, les élastomères thermoplastiques (TPE), apparue dans les années 60, permet de surmonter en partie les problèmes de mise en œuvre des élastomères.

I.2. Elastomères thermoplastiques (TPE)

Les TPE sont des matériaux intermédiaires entre les thermoplastiques à la mise en œuvre aisée mais aux propriétés élastiques restreintes, et les élastomères aux propriétés élastiques remarquables.

Les TPE offrent une combinaison de propriétés particulières :

- Une bonne élasticité, limitée à un domaine de températures modérées.
- Une facilité de mise en œuvre caractéristique des thermoplastiques, sans vulcanisation.
- Une bonne recyclabilité.

Les TPE sont le plus souvent des copolymères à blocs ou des mélanges d'homopolymères et/ou de copolymères dont la structure à l'état solide résulte de l'association d'au moins deux phases non-miscibles. Tout d'abord une phase souple (dont la T_g est largement inférieure à la température ambiante) apportant l'élasticité au matériau, puis une phase rigide dispersée dans la phase souple. La phase rigide doit avoir idéalement une T_g supérieure à la température ambiante mais dans certains cas une forte cristallinité permet d'assurer une rigidité suffisante pour compenser une T_g légèrement inférieure à la température ambiante (c'est le cas par exemple du polypropylène et du polyéthylène). La partie rigide joue le rôle de nœud de réticulation en assurant la cohésion du système et en facilitant le retour des chaînes souples dans leurs conformations initiales après suppression de la contrainte. La morphologie du TPE a une grande importance sur ses propriétés thermomécaniques et l'élasticité est d'autant plus importante que la phase rigide est bien dispersée [5].

Toutefois, l'élasticité des TPE est inférieure à celle des élastomères conventionnels. En effet, l'élasticité des TPE n'est pas parfaite puisque le matériau ne revient pas totalement à ses dimensions initiales après déformation. Il reste toujours une déformation résiduelle plus ou moins importante, appelée déformation rémanente [5].

Le développement des TPE est encore limité mais le taux de croissance est supérieur à ceux des thermoplastiques et des caoutchoucs. Le grand intérêt des TPE pour les plasturgistes réside dans le fait que leur matériel (presses à injection, extrudeuses, appareil de filage...) et leur expérience de la mise en œuvre des thermoplastiques leur permet d'accéder au marché des élastomères. Par ailleurs, leur bonne recyclabilité a fortement contribué à leur essor dans les années 80 [5].

1.2.1. Les TPE copolymères-blocs

La première grande catégorie de TPE est constituée des copolymères-blocs. Ceux-ci sont généralement produits par extrusion réactive à l'échelle industrielle. Dans ce type de TPE, il y a existence de phases souples et rigides dans la même macromolécule. On parle alors de segments souples et de segments rigides qui s'arrangent entre eux en domaines souples et rigides. Les domaines rigides sont dispersés dans la phase souple et jouent alors le rôle de nœuds de réticulation. Ces nœuds de réticulation se relâchent puis disparaissent quand la température augmente du fait de la fusion des domaines rigides, permettant la mise en forme suivant les techniques utilisées pour les thermoplastiques. La morphologie caractéristique d'un TPE copolymère à bloc est présentée sur la Figure 2.

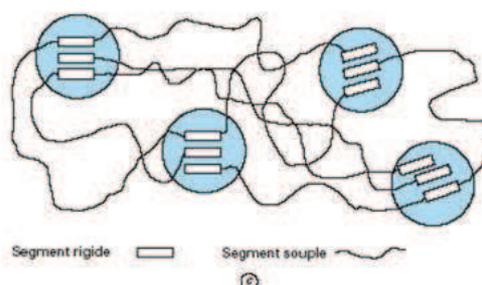


Figure 2: Morphologie caractéristique des TPE copolymères à blocs [5]

La particularité de ce type de TPE vient de la nature des liaisons entre les phases souples et phases rigides qui dans ce cas sont des liaisons covalentes. Les TPE copolymères à blocs les plus courants, dont font partie les polyuréthanes thermoplastiques (TPU) en particulier, sont présentés dans le Tableau 1 [5].

Tableau 1: Exemples de TPE copolymères à blocs courants

Abréviations	Non complet	Segment souple	Segment rigide
SBS	Poly(styrène-butadiène-styrène)	Polybutadiène	Polystyrène
SIS	Poly(styrène-isoprène-styrène)	Polyisoprène	Polystyrène
SEBS	Poly(styrène-éthylène/butylène-styrène)	Poly(éthylène/butylène)	Polystyrène
TPU	Polyuréthane thermoplastique	Polyéther ou polyester	Polyisocyanate
PEBA	Poly(éther-bloc-amide)	Polyéther	Polyamide

1.2.2. Les TPE constitués de mélanges de polymères

La deuxième méthode de production de TPE consiste à réaliser des mélanges ou alliages de polymères. Ces TPE sont généralement constitués d'une phase thermoplastique rigide dispersée dans une matrice élastomère souple, vulcanisée ou non. Cette phase continue permet la mise en œuvre du matériau suivant les techniques utilisées pour les thermoplastiques. Dans ces systèmes, les liaisons entre les phases souples et les phases rigides sont principalement des liaisons de Van der Waals. L'élasticité d'un système dépend de la nature des phases souples et rigides ainsi que des interactions entre ces différentes phases. La morphologie caractéristique d'un TPE mélange de polymère est présentée sur la Figure 3.

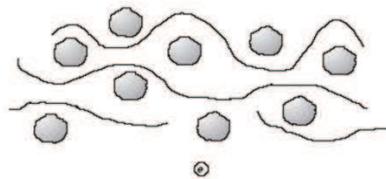


Figure 3: Morphologie caractéristique d'un TPE formé par mélange de polymères [5]

Les polyoléfines (polyéthylène, polystyrène ou encore polypropylène) font parties des thermoplastiques les plus utilisées pour constituer la phase rigide. Parmi les mélanges les plus intéressants du point de vue recyclage, on peut citer les oléfines thermoplastiques (TPO) constituées de parties rigides et souples à base de polyoléfines. La partie rigide peut être du polyéthylène, du polystyrène ou encore du polypropylène. La partie souple est quant à elle généralement constituée de copolymères aléatoire éthylène-propylène tels l'Ethylene Propylene Rubber (EPR) ou l'Ethylene Propylene Diene Monomer (EPDM). Le Tableau 2 présente quelques exemples courants de TPE constitués de mélanges de polymères [5].

Tableau 2: Exemples de TPE mélanges de polymères courants

Abréviations	Phase rigide	Phase souple
TPO	Polyoléfine	EPDM
TPO-VD	Polyoléfine	EPDM vulcanisé
PP/NBR-VD	Polypropylène	Copolymère butadiène/nitrile acrylique vulcanisé (NBR-VD)
EVA/VC	Chlorure de vinylidène (VC)	Copolymère éthylène/acétate de vinyle (EVA)
TPE PVC/NBR	Polychlorure de vinyle (PVC)	Copolymère butadiène/nitrile acrylique (NBR)
TPE PVC/NBR-VD	Polychlorure de vinyle (PVC)	Copolymère butadiène/nitrile acrylique vulcanisé (NBR-VD)

Les mélanges iPP/sPP, étudiés dans le cadre de cette étude, peuvent être rattachés à cette catégorie de matériaux élastiques. Le sPP est en effet considéré dans la littérature comme un TPE non-conventionnel tandis que l'iPP est un matériau thermoplastique destiné à faciliter la mise en œuvre du sPP. Dans notre étude, la phase rigide sera donc constituée d'iPP et la phase souple de sPP. Il convient donc de définir les propriétés du polypropylène, et en particulier de ses formes isotactiques et syndiotactiques.

II. Le polypropylène et ses propriétés

II.1. Généralités sur le polypropylène

II.1.1. Structure moléculaire et stéréorégularité du polypropylène

Le polypropylène est une polyoléfine saturée dont la formule est présentée sur la Figure 4.

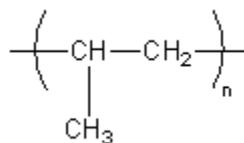


Figure 4: Unité de répétition présente dans le polypropylène

Il existe trois conformations possibles pour le polypropylène, celles-ci étant déterminées par la position du groupement CH₃ le long de la chaîne principale. Les différentes conformations possibles sont présentées sur la Figure 5.

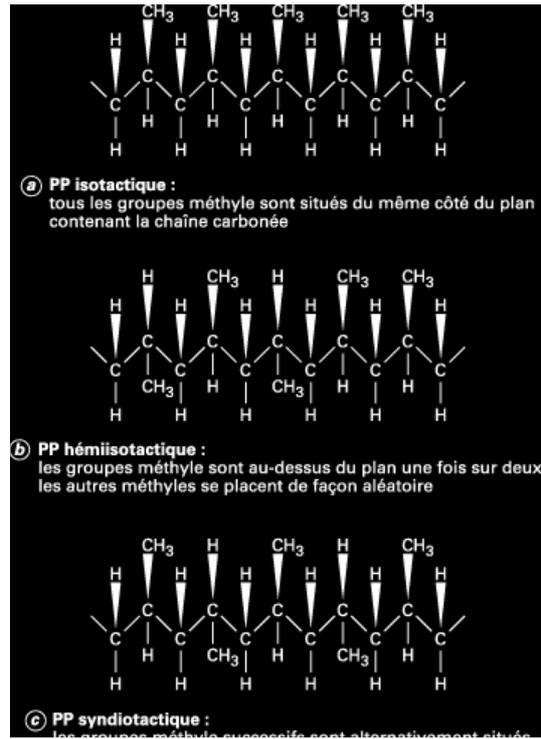


Figure 5: Les différentes conformations possibles du polypropylène [6]

Les chaînes de polypropylène isotactique et syndiotactique peuvent s'aligner les unes par rapport aux autres du fait de leur stéréorégularité et ainsi former des structures cristallines. Ce sont des polymères semi-cristallins. En revanche, les chaînes de polypropylène atactique ne peuvent pas s'aligner de cette façon du fait de l'absence de stéréorégularité au sein des chaînes. Par conséquent, l'aPP est entièrement amorphe. Le degré de cristallinité d'un échantillon d'iPP ou de sPP dépend de son histoire thermique et de la structure moléculaire des chaînes.

La cristallinité, en particulier la vitesse de cristallisation, est un paramètre important à prendre en compte pour la réalisation et l'étude des propriétés mécaniques de filaments élastiques à base de matériaux semi-cristallins. Ainsi, il convient d'exposer quelques généralités sur la cristallisation du polypropylène.

II.1.2. La cristallisation du polypropylène

Comme indiqué précédemment, les polypropylènes isotactique et syndiotactique sont des polymères semi-cristallins. Les matériaux semi-cristallins ont la particularité de pouvoir cristalliser lorsqu'ils se trouvent à des températures comprises entre leur température de transition vitreuse T_g et leur température de fusion T_f . Néanmoins, seule une partie des chaînes peut cristalliser et former ainsi les zones cristallines. Le reste constitue la zone amorphe.

Il existe trois manières différentes de faire cristalliser un polymère semi-cristallin : la cristallisation non-isotherme, la cristallisation isotherme, appelée recuit, et enfin la cristallisation induite par cisaillement ou sous une contrainte d'étirage. Cette dernière est liée à l'orientation des chaînes dans la direction de la contrainte qui favorise leur arrangement et par conséquent la formation de structures cristallines.

La formation de structures cristallines fait intervenir deux mécanismes.

- Dans un premier temps, une partie des chaînes s'arrangent entre elles pour former des structures très organisées sous forme de lamelles cristallines constituées de mailles cubiques, orthorhombique ou hexagonales. Ces premiers arrangements constituent des germes de cristallisation.
- Les lamelles formées au cours de l'étape précédente croissent à partir du germe de manière radiale pour former à l'échelle supérieure une structure tridimensionnelle : le sphérolite. Un échantillon de polymère semi-cristallin est constitué de milliards de sphérolites.

Au sein du sphérolite, la zone inter et intra-lamellaire est généralement constituée de phase amorphe.

Dans un polymère semi-cristallin, les sphérolites sont contigus et leur diamètre est déterminé par le nombre de germes formés qui dépend des conditions de cristallisation. La Figure 6 présente un modèle de sphérolite avec une vision détaillée d'un empilement de lamelles.

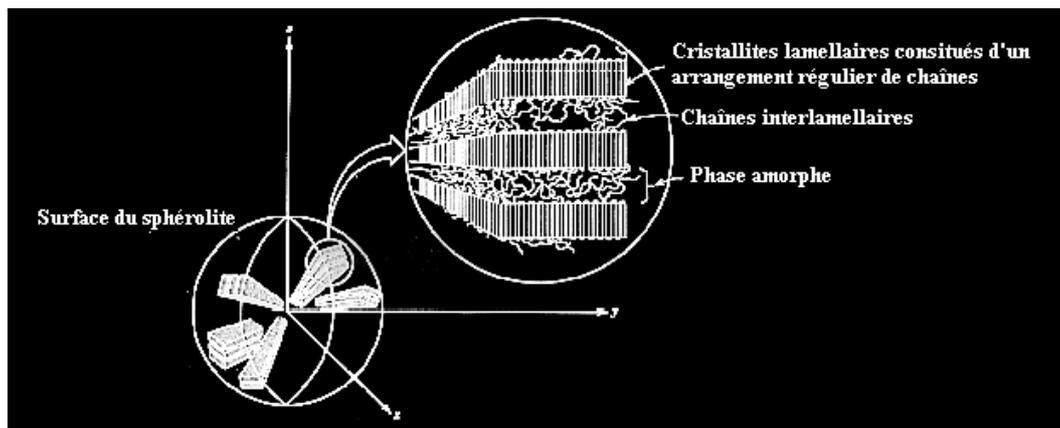


Figure 6: Représentation d'un sphérolite issu de la cristallisation d'un polymère semi-cristallin [7]

Les taux de cristallinité et la structure cristalline, en particulier la forme des sphérolites ainsi que la structure et l'organisation des lamelles, dépendent de la nature du polymère (nature des chaînes), de l'histoire thermique et des conditions de cristallisation.

Les polypropylènes isotactiques et syndiotactiques présentent de par leur nature des formes cristallines différentes qui dépendent de l'histoire thermique et des conditions de cristallisation de l'échantillon considéré. Ces différences de structures cristallines expliquent en partie le fait que l'iPP et le sPP présentent des propriétés très différentes et constituent chacun des matériaux bien spécifiques. Les principales caractéristiques et propriétés de ces deux polyoléfinés sont donc présentées ci-dessous.

II.2. Le polypropylène isotactique (iPP)

II.2.1. Synthèse du polypropylène isotactique

La synthèse de polypropylène isotactique a été réalisée pour la première fois en 1954 par Ziegler et Natta [8, 9]. Jusqu'à cette découverte, la synthèse de polypropylène était uniquement réalisée par polymérisation radicalaire en chaîne ce qui ne permettait pas de contrôler la tacticité des chaînes produites. Par conséquent, la polymérisation par voie radicalaire en chaîne ne permettait de produire que du polypropylène atactique.

Il existe deux voies de synthèse principales pour la production de polypropylène isotactique. La première, et la plus ancienne, est donc la polymérisation Ziegler-Natta qui permet de produire des chaînes d'iPP de tacticité contrôlée et la polymérisation amorcée par des catalyseurs de type métallocène, plus récente, qui permet un meilleur contrôle des défauts ainsi que de la longueur des chaînes obtenues [6].

II.2.1.a. La polymérisation Ziegler-Natta

Ces systèmes sont en constante évolution depuis les années 1950. Les systèmes développés par Ziegler [8] et Natta [9] sont généralement constitués de deux éléments :

- un halogénure de métal de transition des groupes IV à VIII, les plus couramment utilisés actuellement sont le $TiCl_3$ et $TiCl_4$.
- un composé organométallique renfermant un cation métallique issu des groupes I à III. Les plus couramment utilisés sont des composés à base d'aluminium de type AlR_3 ou AlR_2X (ex : $Al(C_2H_5)_2Cl$ ou encore $Al(C_2H_5)_3$).

La stéréospécificité de cette polymérisation vient de la capacité du métal de transition à réagir par coordination avec le monomère et à être simultanément connecté avec l'extrémité de la chaîne principale en croissance par une liaison σ . Ces polymérisations peuvent être réalisées en suspension dans un liquide (qui peut être le propène liquide) ou bien en phase gazeuse [10].

II.2.1.b. La polymérisation par catalyse métallocène

Cette voie de polymérisation fait appel à des catalyseurs de type métallocène [11-13]. Ces catalyseurs sont composés d'un cation métallique du groupe IV (généralement le zirconium) intercalé entre deux anions cyclopentadiényle accolés à un cycle phényle. Un exemple de catalyseur métallocène utilisé pour la synthèse d'iPP est présenté sur la Figure 7.

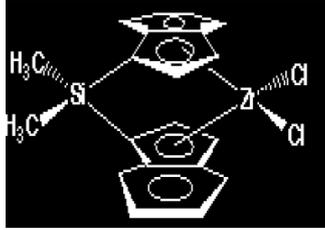


Figure 7: Exemple de catalyseur métallocène utilisé pour la synthèse d'iPP

Ces catalyseurs métallocènes sont généralement activés avec des aluminoxanes dont le plus courant est le méthylaluminoxane (MAO). Le MAO permet la substitution d'un atome d'halogène labile par un CH_3 et ainsi permet la cationisation du métal de transition ce qui favorise la fixation du monomère.

Ce type de catalyseur permet de produire des polypropylènes isotactiques présentant des taux d'isotacticité d'environ 99% et ce, avec des rendements très élevés. Ce type de polymérisation permet également un meilleur contrôle des défauts et de la longueur des chaînes. La grande efficacité des catalyseurs métallocènes (les rendements sont environ 100 fois supérieurs à ceux obtenus avec les meilleurs catalyseurs Ziegler Natta) permet de compenser leur coût relativement important et justifie l'actuelle expansion de ces systèmes.

II.2.2. Structure cristalline du polypropylène isotactique

Le polypropylène isotactique peut se présenter sous quatre formes cristallines différentes selon les conditions de cristallisation. Il est important de noter que quelle que soit la forme cristalline, les chaînes se trouvent toujours en conformation de type hélice 3_1 qui favorise l'arrangement régulier des chaînes entre elles et la formation des structures cristallines. Les quatre polymorphes de l'iPP sont présentés ci-dessous.

Forme α

La forme α est la forme cristalline la plus fréquemment rencontrée au sein d'un échantillon d'iPP. Celle-ci est obtenue sous des conditions de cristallisation « classiques », qu'il s'agisse de cristallisation isotherme ou non-isotherme sur toute la gamme de température et ce, pour tout type d'iPP. La forme α est caractérisée par des chaînes arrangées selon une maille de type monoclinique [14, 15].

Forme β

La forme β est une forme cristalline relativement courante au sein d'échantillons d'iPP. La forme β est caractérisée par un arrangement des chaînes selon une maille hexagonale [16].

La forme β est obtenue en parallèle à la production de cristaux α sous certaines conditions particulières de cristallisation (hautes vitesses de refroidissement et dans une gamme de température particulière) [17-19]. Des cristaux de forme β peuvent également être produits en quantités importantes lors de cristallisations induites par cisaillement [18, 19]. Enfin, il est possible d'obtenir une quantité importante de cristaux β sous des conditions de cristallisation classiques suite

à l'incorporation dans le polymère d'agents nucléants β , par exemple dans le but d'optimiser certaines propriétés mécaniques telles l'allongement à la rupture [20-22].

Forme γ

La forme γ est une forme cristalline rencontrée beaucoup plus rarement que les formes α et β . Elle est obtenue pour des polypropylènes de faibles poids moléculaires [23] ou lors de cristallisation effectuées sous haute pression [24]. Il est d'ailleurs assez difficile d'obtenir la forme γ pure. Au sein de cette forme cristalline, les chaînes sont arrangées dans une maille de type triclinique [23].

Forme smectique

La forme smectique est une forme métastable de l'iPP caractérisée par une structure à mi-chemin entre la forme amorphe et une structure cristalline. En effet, la forme smectique est une forme relativement ordonnée mais qui comprend néanmoins un grand nombre de défauts cristallographiques. Elle est généralement obtenue suite à une trempe du polypropylène isotactique fondu [14, 25]. Il est intéressant de noter que cette forme cristalline particulière est stable à la température ambiante mais qu'elle se transforme en forme α à partir de 60 °C.

II.2.3. Propriétés du polypropylène isotactique

Le polypropylène isotactique est encore aujourd'hui la forme isomère la plus intéressante en particulier grâce à son taux de cristallinité relativement élevé comparé aux formes atactiques et syndiotactiques ainsi qu'à sa facilité de mise en œuvre. Ses propriétés thermiques et mécaniques sont caractéristiques d'un matériau thermoplastique.

II.2.3.a. Propriétés thermiques de l'iPP

Le polypropylène isotactique possède une gamme de températures de fusion comprises entre 140 °C et 170 °C et une température de transition vitreuse comprise entre - 20 °C et 10 °C selon les grades, ce qui fait de l'iPP une polyoléfine de grande commodité. Sa température de fusion relativement basse ainsi que ses propriétés de viscosité intéressantes facilitent sa mise en œuvre.

Comme indiqué précédemment, l'iPP possède une bonne aptitude à la cristallisation avec des taux de cristallinité compris entre 40 % et 50 % selon les conditions de cristallisation, la nature, le passé thermique de l'échantillon et les conditions de cristallisation. Par ailleurs, la vitesse de cristallisation élevée de l'iPP favorise sa mise en forme [26]. Par conséquent, ces paramètres contribuent à faire de l'iPP un polymère de grande commodité et c'est pourquoi il est très utilisé pour des applications de type filage [27-29], réalisation de films par extrusion [29-31] ou d'articles par moulage par injection [29, 32, 33].

II.2.3.b. Propriétés mécaniques de l'iPP

De part son taux de cristallinité élevé, l'iPP présente une rigidité relativement importante. La valeur maximale du module d'Young en traction est comprise entre 1 et 2,5 GPa ce qui est relativement élevé [34]. Par ailleurs, l'iPP possède une gamme de déformation élastique relativement étroite avec

un seuil de plasticité aux alentours de 10 % d'élongation et de ce fait l'iPP ne présente quasiment aucune propriétés élastiques [34, 35].

Enfin, toutes ces propriétés varient en fonction des grades d'iPP, c'est-à-dire de la structure chimique et de la microstructure de l'échantillon ainsi que de la cristallinité et de la structure cristalline résultant de sa mise en œuvre.

II.2.3.c. Propriétés annexes de l'iPP

En marge de propriétés thermiques et mécaniques intéressantes, l'iPP présente d'autres propriétés plus spécifiques qui contribuent à développer son expansion sur le marché comme d'excellentes propriétés électriques, une bonne résistance aux solvants ainsi qu'à l'environnement chimique en général [36].

II.3. Le polypropylène syndiotactique (sPP)

II.3.1. Synthèse du polypropylène syndiotactique

Contrairement au cas de l'iPP, la production de polypropylène syndiotactique à l'échelle industrielle est relativement récente du fait de la découverte il y a seulement une vingtaine d'années des premiers catalyseurs métallocènes qui ont permis de synthétiser pour la première fois, et ce de manière efficace, des échantillons de sPP aux propriétés physicochimiques exploitables industriellement.

II.3.1.a. Les premiers systèmes de catalyse

Les premiers échantillons de polypropylène syndiotactique furent obtenus par Natta en tant que produits secondaires dans le cadre de la synthèse d'iPP utilisant un catalyseur hétérogène Ziegler-Natta à base de $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ [37, 38]. Diverses techniques de séparation ont permis à Natta d'isoler les fractions syndiotactiques et d'obtenir une faible quantité de sPP [39].

La synthèse sélective de sPP ne fut réalisée que plus tard, dès 1962, par Natta et Zambelli en utilisant des catalyseurs homogènes à base de vanadium [40]. Ces systèmes sont composés d'une espèce à base de vanadium dans un état d'oxydation au moins égal à 3 telle que VCl_4 [40] ou les acétylacétonates (V(III)- β -dikétonates) [41], d'une base de Lewis (par exemple l'anisole) et d'un halogénure d'alkyl d'aluminium (classiquement $\text{Al}(\text{CH}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$). Cette polymérisation, effectuée à très basse température (environ -78°C), permet la formation de sPP présentant des taux de syndiotacticité pouvant atteindre 90 % [42]. Cependant, la syndiotacticité diminue lorsque la température de polymérisation est augmentée et un polypropylène exclusivement atactique est formé lorsque la synthèse est menée à 0°C [43].

Malheureusement, les sPP synthétisés à l'aide ces systèmes présentent des taux de cristallinité très peu élevés et de faibles propriétés physico-chimiques de sorte que ces sPP ne suscitèrent que peu d'intérêt du point de vue industriel. Il faudra attendre la fin des années 80 et l'apparition des catalyseurs métallocène pour voir enfin se développer une production du sPP à l'échelle industrielle.

II.3.1.b. Les catalyseurs métallocènes

La synthèse de sPP à l'aide de catalyseurs métallocènes, découverte en 1988 par Ewen et al., offre la possibilité d'obtenir des échantillons aux propriétés beaucoup plus intéressantes [44-46]. Contrairement à la synthèse d'iPP, la synthèse de sPP utilise des *ansa*-zirconocènes dont le prototype, le $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{Cp})(9\text{-Flu})\text{ZrCl}_2$ (Cp=cyclopentadiényl, Flu=fluorényl) est présenté sur la Figure 8 [39, 44].

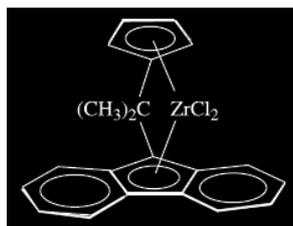


Figure 8: Prototype d'ansa zirconocène utilisé par Ewen et al. [39]

De la même manière que lors de la synthèse d'iPP, le catalyseur est alkylé et cationisé avec le MAO pour former dans le cas présent un mélange racémique de cation métallocénium chiraux [47, 48]. La Figure 9 présente les deux cations métallocénium chiraux formés ainsi que la position préférentielle d'addition du monomère associée à chacune des formes lors de la polymérisation. La chiralité du système catalytique impose de ce fait une orientation chirale à la chaîne en croissance.

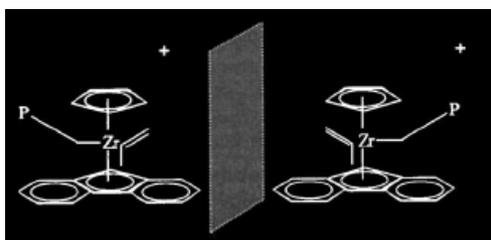


Figure 9: Exemples de cations métallocénium chiraux formés lors de la catalyse de polymérisation du sPP [39]

Le mécanisme de polymérisation est associé généralement à une coordination entre le monomère et le métal suivie d'une étape de migration-insertion du monomère coordonné au métal au sein de la chaîne macromoléculaire en croissance [49, 50].

Les différents sPP formés suite à cette polymérisation présentent des taux de syndiotacticité supérieurs à 90 % avec des températures de fusion pouvant atteindre 150 °C et ce, pour des températures de polymérisation comprises entre 0 °C et la température ambiante [51].

De nombreuses modifications du système de catalyse ont été reportées, celles-ci permettant de modifier la syndiotacticité, la masse moléculaire ainsi que les performances du sPP formé. On peut citer par exemple l'expansion du noyau fluorényle ou la modification du pont inter-ligand [48, 52]. De façon générale, l'expansion du noyau fluorényle améliore la syndiotacticité du sPP tandis qu'une modification du pont inter-ligand aura tendance à jouer sur la masse molaire des chaînes formées [39, 53].

Quelques modifications plus sévères de la structure du système initial de catalyse mis au point par Ewen, mettant en jeu la disparition de ligands fluorényles, ont été réalisées et quelques systèmes ont été reportés comme permettant également la synthèse de sPP [54, 55].

II.3.1.c. Vers de nouveaux catalyseurs

Quelques voies alternatives ont été développées ces dernières années pour la polymérisation syndiospécifique du propène. Une de ces voies concerne l'utilisation de catalyseurs de type demi-métallocène à géométrie contrainte à base de complexes amido de métaux de transition de groupe IV dont la formule générale est $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})\text{NR}(\text{MtX}_2)$ (Cp=cyclopentadiényle, Mt=métal de transition, X=halogène, R = alkyl) [39, 48, 52, 56, 57].

Parallèlement aux catalyseurs métallocènes, plusieurs types de nouveaux catalyseurs ont été développés pour la polymérisation de sPP ces dernières années. Parmi ces nouveaux catalyseurs on peut citer les catalyseurs à un seul centre développés par Brookhart et al. à base de α -diimines de Ni(II) et Pd(II) activé par le MAO [58, 59]. On peut citer également les catalyseurs à base de titane pourvu de ligand phénoxyimine [60, 61].

L'apparition et le développement des catalyseurs de types métallocène ont donc permis de produire des échantillons de sPP présentant de bien meilleures propriétés que les premiers sPP produits par polymérisation Ziegler-Natta. Ces meilleures propriétés sont la conséquence de taux de cristallinité et de longueurs de chaînes plus importantes et ont permis au sPP d'être utilisé pour diverses applications. La grande efficacité des catalyseurs métallocènes vis-à-vis de la polymérisation du sPP permet de compenser leur prix encore relativement élevé et justifie le perpétuel développement de ces systèmes.

II.3.2. Structure cristalline du polypropylène syndiotactique

De manière générale, le taux de cristallinité du polypropylène syndiotactique est nettement plus faible que celui du polypropylène isotactique. Néanmoins, le polymorphisme du sPP est particulièrement complexe avec quatre formes cristallines possibles au sein desquelles les chaînes peuvent adopter des conformations différentes.

II.3.2.a. Les différentes conformations des chaînes cristallines du sPP

Les chaînes de sPP peuvent adopter trois conformations possibles selon la forme cristalline de l'échantillon. La première conformation, la plus stable, correspond à une conformation hélice avec une symétrie $s(2/1)2$ et une séquence d'angle de torsion le long de la chaînes du type $(\text{TTGG})_n$ (où T et G désignent respectivement les liaisons en conformation *trans* et *gauche*) [37, 62, 63]. La deuxième conformation de chaîne est une conformation de type *trans*-planaire avec une symétrie t_{cm} et une séquence d'angle de torsion de type $(\text{TTTT})_n$ [64]. Enfin une dernière conformation possible mais plus rare est une conformation de type hélice avec une symétrie t_2 et une séquence d'angle de torsion du type $\text{T}_6\text{G}_2\text{T}_2\text{G}_2$ [65]. Les différentes conformations de chaînes possibles sont représentées sur la Figure 10.

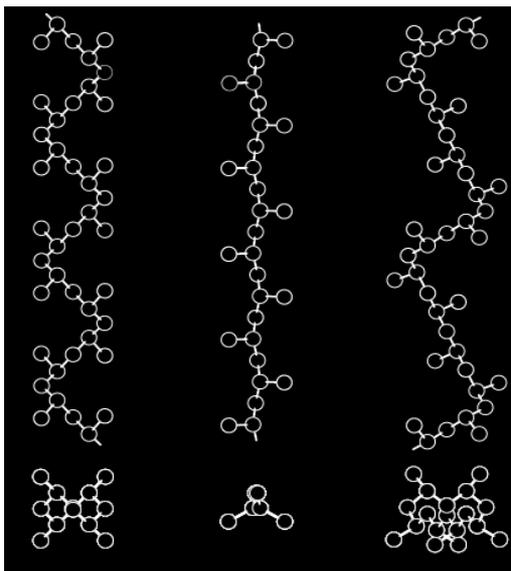


Figure 10: Les différentes conformations de chaînes possibles du sPP [39]

II.3.2.b. Formes cristallines du sPP

Le sPP présente un polymorphisme très complexe et à ce jour, quatre formes cristallines, appelées formes I, II, III et IV ont été identifiées [39].

Forme I

La forme I a été identifiée pour la première fois en 1988 par Lovinger et al [66]. Il s'agit de la forme la plus stable obtenue sous des conditions de cristallisation « classiques » à partir de l'état fondu ou en solution [66-68]. Cette forme cristalline est caractérisée par un empilement des chaînes selon une maille orthorhombique ayant pour paramètres $a = 14,5 \text{ \AA}$, $b = 11,2 \text{ \AA}$ et $c = 7,4 \text{ \AA}$. Par ailleurs, les chaînes adoptent une conformation de type hélice de symétrie $s(2/1)2$ au sein de cette forme cristalline. Idéalement, les axes principaux des chaînes sont situés aux positions $(0, 0, z)$ et $(1/2, 0, z)$ de la maille orthorhombique et des chaînes hélices de chiralité opposées (R et L) alternent le long des axes a et b comme présenté sur la Figure 11.

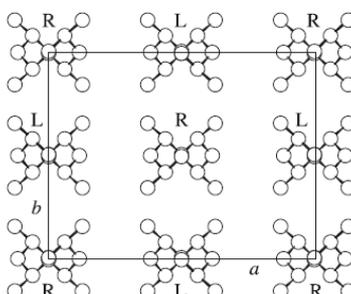


Figure 11: Modèle d'empilement des chaînes associé à la forme I du sPP [69]

Forme II

La forme II a été identifiée bien avant la forme I par Corradini et al. dans les années 1960 sur les échantillons de sPP peu stéréoréguliers obtenus à l'aide de catalyseurs au vanadium [37, 70]. La forme II a été considérée jusqu'à la découverte de la forme I en 1988 comme la forme cristalline la

plus stable du sPP mais en réalité il s'agit d'une forme cristalline métastable du sPP. La forme II est obtenue principalement dans les filaments orientés à partir d'échantillons peu stéréoréguliers de sPP [37, 70] ou bien en supprimant la contrainte utilisée pour appliquer un fort étirage à des filaments de sPP très stéréoréguliers [71]. Cette dernière condition fait intervenir la transition polymorphique entre la forme III et les formes I et II qui sera détaillée dans le paragraphe suivant. La forme II peut également être obtenue avec une petite quantité de forme I par cristallisation sous haute pression à partir du fondu. L'absence de haute pression diminue fortement la quantité de forme II au profit de la forme I [72].

La forme II est caractérisée par un empilement des chaînes selon une maille orthorhombique centrée avec comme paramètres $a = 14,5 \text{ \AA}$, $b = 5,6 \text{ \AA}$, $c = 7,4 \text{ \AA}$ dans laquelle les chaînes ont une conformation hélice de symétrie $s(2/1)2$ [37, 70]. Chaque maille ne contient que des chaînes de même conformation (Figure 12).

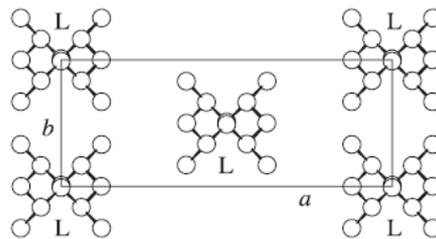


Figure 12: Modèle d'empilement des chaînes associé à la forme II du sPP [69]

Forme III

La forme III est caractérisée par un arrangement des chaînes selon une maille orthorhombique avec pour paramètres $a = 5,22 \text{ \AA}$, $b = 11,17 \text{ \AA}$ et $c = 5,06 \text{ \AA}$. Contrairement aux formes I et II, les chaînes de sPP au sein de la maille possèdent une conformation de type trans-planaire (Figure 13) [73].

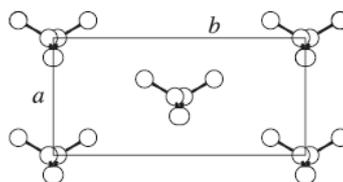


Figure 13: Modèle d'empilement des chaînes associé à la forme III du sPP [69]

La forme III est obtenue par étirage à la température ambiante de films ou filaments de sPP très stéréoréguliers avec des taux d'étirage élevés [69, 73, 74]. En effet, la transformation est complète aux alentours de 300-400 % de déformation pour un taux de syndiotacticité au moins égal à 90 % [69].

En réalité, les cristaux des formes I ou II, présents initialement dans le sPP, se transforment sous l'effet de la contrainte en cristaux de la forme III. Cette transformation implique un changement de conformation des chaînes cristallines de sPP au cours duquel les chaînes abandonnent la conformation hélice pour adopter une conformation *trans*-planaire, donc étirée. A cet égard, le taux de transformation est d'autant plus élevé que le sPP est stéréorégulier.

Forme IV

La forme IV a été identifiée par Chatani et al. après avoir exposé des fibres de sPP étirées dans la forme III à certains solvants organiques comme le benzène [65]. Cette forme cristalline est caractérisée par des chaînes en conformation hélice $(T_6G_2T_2G_2)_n$ arrangées dans une maille triclinique avec pour paramètres $a = 5,72 \text{ \AA}$, $b = 7,64 \text{ \AA}$, $c = 11,6 \text{ \AA}$, $\alpha = 73,1^\circ$, $\beta = 88,8^\circ$, $\gamma = 112^\circ$ [65]. Cette forme a été observée uniquement dans des filaments de sPP orientés et se transforme spontanément en formes classiques I et II sous l'effet d'un recuit au-delà de $50 \text{ }^\circ\text{C}$ [65].

Forme mésomorphique

La forme mésomorphique du sPP a été observée par Nakaoki et al. en effectuant une trempe du sPP fondu à $0 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant au moins 20 h [75]. Cette forme mésomorphique est caractérisée par des chaînes en conformation *trans*-planaire avec présence de défauts sous la forme de rotations ponctuelles des chaînes autour de l'axe principal [76]. Un recuit à une température supérieure à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ permet d'obtenir la forme I [76]. Un étirage (dans le cas de films ou fibres) permet d'obtenir la forme III si le taux de syndiotacticité est au moins égal à 80 % sinon la forme hélice I est obtenue [77].

II.3.2.c. Réversibilité de la transition de conformation hélice \rightarrow *trans*-planaire

La description des différentes phases cristallines du sPP révèle l'existence d'un certain nombre de transitions de conformation réversibles au sein de la phase cristalline du sPP qui dépendent des conditions auxquelles l'échantillon est soumis. La réversibilité des transitions de conformation est une particularité du sPP, liée à la nature de la forme III qui est métastable [78]. Par exemple, lorsque la contrainte d'étirage appliquée pour obtenir la forme III est supprimée, la forme III se transforme spontanément en forme II [71, 79]. La transition de conformation des chaînes est donc réversible.

Il est important de noter que la transformation structurelle de la forme III après suppression de la tension est complexe et dépend de nombreux facteurs tels la température d'étirage ou la forme cristalline présente dans l'échantillon non orienté et formée pendant l'étirage [77]. Par exemple, il a été observé que la forme III n'est jamais formée lors d'étirage à des températures supérieures à $60 \text{ }^\circ\text{C}$ [69].

La réversibilité de la transition de conformation hélice \rightarrow *trans*-planaire est également observée en appliquant un recuit à une température supérieure à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ sur un filament soumis à une contrainte d'étirage [69, 71]. Néanmoins, au cours d'un recuit la forme III se transforme en un mélange des formes I et II [69, 71].

L'ensemble des transitions de forme cristallines du sPP et les conditions associées sont résumées sur la Figure 14 [39]. Le symbole $[rrrr]$ désigne la concentration en pentades r dans les échantillons considérés, ce qui est une indication de leur taux de syndiotacticité.

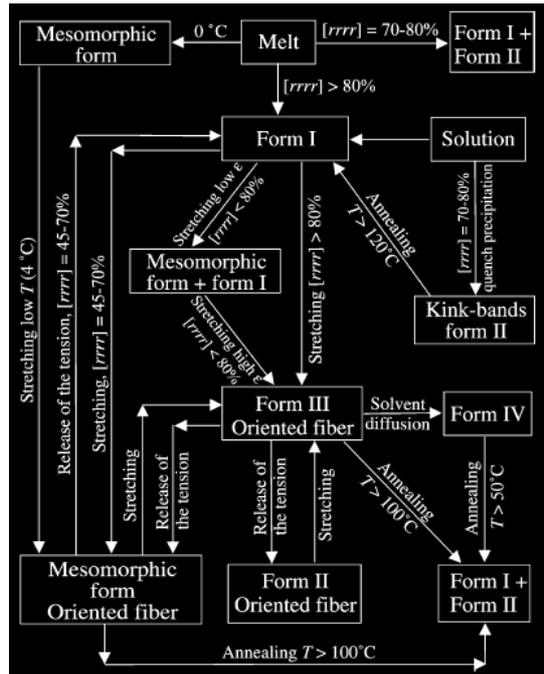


Figure 14: Représentation du polymorphisme du sPP et des transitions de formes cristallines possibles. $[rrrr]$ = concentration en pentades r [39]

La réversibilité de la transition de conformation est une particularité de la forme cristalline du sPP et joue un rôle important sur ses propriétés mécaniques, en particulier sur ses propriétés élastiques, comme cela sera détaillé dans le paragraphe II.3.3.b.

II.3.3. Propriétés du polypropylène syndiotactique

II.3.3.a. Propriétés thermiques du sPP

Comme indiqué précédemment, le polypropylène syndiotactique possède une aptitude à la cristallisation beaucoup plus limitée que celle de l'iPP puisque les taux de cristallinité dépassent rarement 20 %. Par conséquent, le sPP possède une gamme de température de fusion plus faible comprise entre 90 °C et 140 °C [39]. La température de transition vitreuse du sPP se situe quant à elle, comme l'iPP, entre -10 °C et 10 °C [39].

Par ailleurs, le sPP présente une faible vitesse de cristallisation, ce qui nuit grandement à sa mise en œuvre [80]. Par conséquent, la formation de films et de filaments de sPP pur à l'échelle industrielle est très difficile voire impossible. La mise en œuvre complexe du sPP ainsi que la gamme de températures de fusion relativement faible sont des facteurs majeurs limitant le nombre d'applications de cette polyoléfine.

II.3.3.b. Propriétés mécaniques du sPP

Les propriétés mécaniques du sPP sont complexes et étroitement liées à son polymorphisme présenté précédemment. Les échantillons de sPP non orientés et les échantillons orientés comme par exemple les filaments et films présentent des comportements différents.

Echantillons de sPP non-orientés

Les échantillons non orientés se comportent comme des matériaux thermoplastiques semi-cristallins « classiques » avec présence d'un seuil de plasticité. En effet, lorsque l'échantillon est soumis à une contrainte d'étirage, les domaines cristallins, caractérisés par des chaînes en conformation hélice (forme I ou II) ont tendance à s'aligner dans la direction de l'élongation créant ainsi une déformation plastique et non réversible [69]. Parallèlement à cette orientation, la transition réversible de conformation des formes hélices vers la forme *trans*-planaire a lieu au sein des zones cristallines [69]. De ce fait, lorsque la contrainte est supprimée, les chaînes cristallines retournent à la conformation hélice mais restent orientées dans la direction de l'élongation. Par conséquent, seule une petite partie des dimensions initiales des zones cristallines de l'échantillon est recouverte [69].

Ces échantillons présentent une souplesse particulière due aux faibles taux de cristallinité. Par conséquent, le module d'Young, situé entre 300 MPa et 600 MPa, est inférieur à celui de l'iPP [81] et l'élongation à la rupture peut atteindre jusqu'à 800 % [82]. De même, la souplesse naturelle du sPP lui confère une bonne résistance à l'impact.

Echantillons de sPP orientés

Au contraire, les échantillons orientés présentent de très bonnes propriétés élastiques lors de cycles de traction-relaxation. Lors de l'élongation, les chaînes cristallines, initialement orientées, passent de la conformation hélice stable (forme I ou II) à la conformation *trans*-planaire III (sous réserve d'une élongation suffisamment importante) puis, après suppression de la contrainte, retournent à la conformation hélice [69, 79, 83] comme représenté sur la Figure 15. Un recouvrement quasi-total des dimensions initiales des zones cristallines est alors observé en partie grâce à cette transition et au fait que les domaines cristallins sont déjà orientés [69].

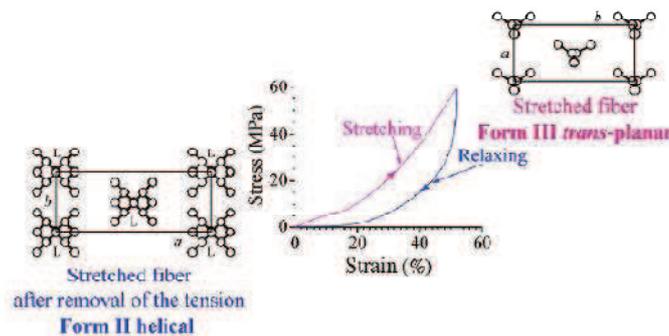


Figure 15: Schématisation de la transition de phase cristalline associée à un cycle de traction-relaxation des chaînes de sPP [79]

De plus, cette transition de conformation réversible des chaînes dans les zones cristallines assiste voire favorise la transition réversible de conformation des chaînes amorphes qui est également observée en parallèle sous l'effet d'une contrainte mécanique [69, 79, 83]. Ces chaînes amorphes passent de conformations aléatoires à des conformations étirées sous l'effet de la contrainte puis retournent, plus ou moins rapidement, à des conformations aléatoires une fois la contrainte

supprimée. Ce phénomène contribue également de manière importante aux propriétés élastiques des échantillons orientés de sPP.

A l'heure actuelle, deux hypothèses s'opposent concernant la contribution des zones cristallines au retour des chaînes amorphes dans leur conformation initiales. Une hypothèse consiste à affirmer que la force qui guide le retour des chaînes amorphes de sPP en conformation aléatoire est attribuée au gain d'enthalpie issu du passage de la forme III aux formes I et II des zones cristallines lorsque la contrainte est supprimée [69, 79]. La seconde hypothèse suggère que l'étirage permet de former des petits cristaux de type micelles à partir de chaînes cristallines en conformation *trans*-planaire. Ces petits cristaux (ou micelles) joueraient alors le rôle de nœuds de réticulation entre les chaînes amorphes et faciliteraient leur retour en conformation aléatoire une fois la contrainte supprimée [84, 85].

En conclusion, bien que les raisons du phénomène ne soient pas encore clairement identifiées, il est évident que les échantillons de sPP ayant leurs domaines cristallins déjà orientés dans la direction de l'élongation, ce qui est le cas des filaments au delà d'un certains taux d'étirage, présentent de bonnes propriétés élastiques lors de cycles de traction-relaxation.

II.3.3.c. Propriétés annexes du sPP

En dehors de ses propriétés thermiques et mécaniques, le sPP présente des propriétés qui sont très différentes de celles associées aux polypropylènes conventionnels. Le sPP présente une très bonne transparence naturelle ainsi qu'une excellente résistance aux rayonnements UV [86]. Les pigments se dispersent particulièrement bien dans les matrices sPP, conférant par conséquent des couleurs plus brillantes et intenses aux échantillons produits [86].

En résumé, le sPP est un matériau aux propriétés atypiques. Il possède une dureté importante (i. e. capacité à absorber une énergie importante au cours d'une déformation) et un potentiel élastique prometteur pour des échantillons orientés. Néanmoins, ces propriétés intéressantes n'éliminent pas les faiblesses du sPP comme une ductilité et des propriétés mécaniques en général assez faibles comparées à la forme isotactique du polypropylène. De même, sa mise en œuvre est délicate du fait de sa faible vitesse de cristallisation. Par conséquent, les mélanges de sPP avec d'autres polymères tels l'HDPE ou l'aPP ont été étudiés ces dernières années pour tenter de compenser les mauvaises propriétés mécaniques du sPP tout en conservant une part importante des propriétés intéressantes apportées par le sPP (dureté, élasticité, résistance au choc...) [87, 88]. Parmi ces mélanges, les mélanges iPP/sPP immiscibles font partie des solutions les plus intéressantes de part leur morphologie et la structure moléculaire identiques des deux composants. Notre étude s'est ainsi orientée naturellement vers l'étude de ces mélanges.

III. Les mélanges iPP/sPP

Les mélanges de polypropylène isotactique et de polypropylène syndiotactique, mélanges dont chaque composant présente la même structure chimique mais des tacticités différentes, ont été l'objet ces dernières années de quelques études, bien que celles-ci soient peu nombreuses. Elles ont

été réalisées soit dans le but d'améliorer la mise en œuvre du sPP tout en compensant ses faibles propriétés mécaniques, soit dans le but de compenser les désavantages liés au caractère fortement cristallin de l'iPP.

III.1. Les mélanges de polymères : Généralités

III.1.1. Historique

Le développement des mélanges et alliages de polymères date des années 40. Le terme alliage est employé pour la première fois en 1942 à propos d'un mélange de polymères lorsque Dow Chemicals commercialise le Styralloy 22, constitué d'un mélange de polystyrène (PS) et de polybutadiène (BR) [89]. Depuis lors, les mélanges et alliages de polymères n'ont cessé de se développer jusqu'à représenter en 1987 près de 23 % des polymères commercialisés [89].

III.1.2. Distinction entre mélanges et alliages de polymères

Le principal intérêt de l'utilisation de mélanges ou d'alliages de polymères vient du fait que le mélange de deux polymères ou plus en voie fondue permet de former un matériau avec des propriétés différentes de chacun des polymères pris séparément. L'objectif est même bien souvent de former un matériau dont les propriétés dépassent celles des polymères qui composent le mélange [90].

Il existe une distinction entre les mélanges et les alliages de polymères. Les mélanges de polymères concernent les mélanges d'au moins deux polymères ou copolymères. A cet égard, on distingue les mélanges de polymères miscibles des mélanges de polymères non-miscibles. En revanche, les alliages de polymères constituent une famille particulière de mélanges de polymères non-miscibles. Ce sont en réalité des mélanges de polymères non-miscibles ayant une interface et/ou une morphologie modifiée due à l'incorporation d'un agent comptabilisant (Figure 16) [91].

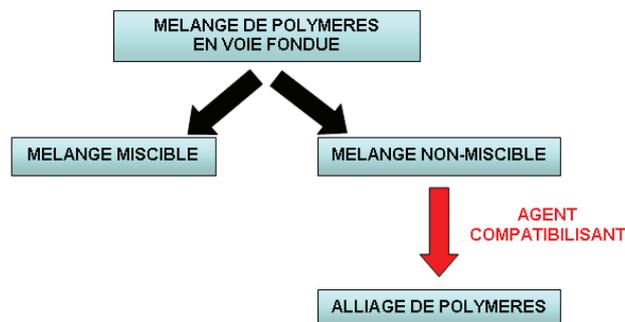


Figure 16: Classification des mélanges de polymères

III.1.3. Mélanges de polymères non-miscibles

Comme indiqué précédemment, les mélanges iPP/sPP, qui sont l'objet de la présente étude, appartiennent à la catégorie des mélanges non-miscibles.

Les mélanges de polymères non-miscibles sont caractérisés par des énergies libres de mélanges ΔG_m positives [91]. Les mélanges de polymères non-miscibles présentent généralement une morphologie caractéristique constituée d'une matrice, composée par la phase majoritaire, dans laquelle des nodules sont plus ou moins bien dispersés et sont constitués par la phase minoritaire du mélange. Ces nodules sont généralement formés par coalescence et sont de taille peu importante ainsi que peu adhérents à la matrice [91]. Ces caractéristiques, en particulier la faible adhérence, font des nodules des zones de fragilité lorsque le mélange est soumis à une contrainte mécanique. La morphologie du mélange évolue en fonction de la concentration des différents polymères. Ceux-ci peuvent en effet constituer la matrice ou les nodules selon leur concentration dans le mélange. Lorsque les concentrations des différents polymères composant le mélange sont très proches, la morphologie du mélange est généralement constituée de phases co-continues [91]. La rhéologie peut également être un paramètre important lors de la constitution de la morphologie du mélange [92].

III.2. La morphologie des mélanges iPP/sPP

La morphologie des mélanges iPP/sPP a été particulièrement étudiée au cours des dernières années.

Les premières investigations sur les mélanges iPP/sPP ont été menées par Thomann et al [93, 94]. Ils étudièrent la morphologie de mélanges iPP/sPP préparés par précipitation dans le méthanol à l'aide de différentes analyses microscopiques. Les résultats montrent que ces mélanges iPP/sPP cristallisent séparément et que leur morphologie cristalline dépend principalement de la structure cristalline de l'iPP et du sPP pur. Par ailleurs, une morphologie constituée de phases co-continues a été mise en évidence pour les mélanges de composition symétrique. L'absence de diminution de la température de fusion de l'iPP ou du sPP a permis d'affirmer l'immiscibilité totale de l'iPP et du sPP à l'état fondu. Cette étude a également permis d'établir la non-miscibilité des zones cristallines des mélanges iPP/sPP [93, 94].

Clancy et al. [95] ont évalué à l'aide de deux méthodes de simulation différentes le changement d'énergie associé au mélange d'iPP et de sPP. Les deux méthodes ont mis en évidence un changement d'énergie positif, synonyme d'immiscibilité, confirmant ainsi les observations de Thomann et al [93, 94].

De même, Woo et al. [96] ont évalué le paramètre d'interaction de Flory-Huggins des mélanges iPP/sPP et établi le diagramme de phase des mélanges iPP/sPP. Le paramètre d'interaction est égal à $-0,02$ ce qui confirme l'immiscibilité des mélanges iPP/sPP à la température ambiante.

Wang et al. [97] ont étudié la morphologie d'un mélange iPP/sPP de composition 50/50 et l'immiscibilité du mélange a été confirmée. Zhang et al. [4] ont étudié la morphologie des mélanges iPP/sPP et ont également montré une totale immiscibilité des zones cristallines de l'iPP et du sPP. En revanche, ils émettent l'hypothèse que les phases amorphes de l'iPP et du sPP sont partiellement interconnectés au sein des mélanges iPP/sPP. Cette interconnexion des phases amorphes est également montrée par Gorassi et al. grâce aux bonnes propriétés mécaniques des mélanges iPP/sPP [98].

Enfin, la miscibilité des mélanges iPP/sPP a été brièvement étudiée par RMN ainsi qu'à l'aide d'études rhéologiques par Zheng et al. [99]. Cette étude a mis en évidence l'immiscibilité des mélanges pour la plupart des compositions étudiées. Cependant, l'étude montre également que pour des compositions très pauvres en sPP, par exemple le mélange 90/10, aucune séparation de phase n'est observée à l'état fondu même à la suite d'un recuit de 30h à 200°C. L'existence d'interactions moléculaires entre iPP et sPP est avancée comme principale raison à cette miscibilité observée pour les compositions très pauvres en sPP [99].

En conclusion, les nombreuses études menées au cours des quinze dernières années ont permis d'établir l'immiscibilité des zones cristallines de l'iPP et du sPP. Quelques observations récentes font néanmoins état d'une possible interconnexion des zones amorphes au sein des mélanges iPP/sPP ainsi que d'une miscibilité pour des compositions très faibles en sPP (inférieures à 10 %).

III.3. Cristallisation et structure cristalline des mélanges iPP/sPP

III.3.1. Structure cristalline

La première étude s'intéressant à la cristallisation isotherme des mélanges iPP/sPP a été réalisée par Thomann et al [93, 94]. L'étude met en relief la dépendance de la structure cristalline des mélanges iPP/sPP vis à vis de la structure cristalline de l'iPP et du sPP pur [93, 94].

Gorrasi et al. [98] ont montré qu'au sein de mélanges iPP/sPP préparés par voie fondue et refroidis jusqu'à la température ambiante, l'iPP et le sPP cristallisent dans leurs formes cristallines usuelles avec néanmoins des cristallites très petits et déformés.

Cette observation est précisée par Meyhard et al. qui ont étudié l'influence du sPP sur la forme cristalline de l'iPP dans un mélange iPP/sPP, en particulier la tendance à favoriser une cristallisation de l'iPP sous la forme α . L'étude montre une faible influence du sPP sur la forme cristalline de l'iPP [100].

Wang et al. [97] ont étudié la cristallisation d'un mélange iPP/sPP de composition 50/50 à 137 °C et 115 °C. Les études par DRX et par DSC révèlent que la cristallisation du mélange se fait en 2 étapes correspondant dans un premier temps à la cristallisation de l'iPP puis dans un deuxième temps à la cristallisation du sPP alors que l'iPP est déjà quasiment entièrement cristallisé. Par ailleurs, la distance entre les lamelles du sPP est modifiée par la présence d'iPP qui joue un rôle nucléant. Au contraire, la distance entre les lamelles d'iPP n'est pas modifiée par la présence de sPP fondu lors d'une cristallisation à 115 °C, suggérant ainsi une exclusion du sPP fondu hors des zones interlamellaires. Par contre, à 137 °C, la distance entre les lamelles est légèrement modifiée par la présence de sPP fondu ce qui suggère la présence à cette température d'un mélange partiel au sein de la morphologie basée sur la séparation de phase.

Zhang et al. [4] ont également étudié la cristallisation isotherme des mélanges iPP/sPP. Leurs observations par microscopie (MEB) indiquent que l'iPP cristallise principalement sous forme de sphérolites déformés tandis que le sPP cristallise sous forme de structures plus allongées. Les sphérolites d'iPP formés au cours de la cristallisation sont déformés à cause de la présence de sPP à l'état fondu et les sphérolites sont d'autant plus petits et déformés que la teneur en sPP est

importante. Par ailleurs, l'étude montre que la cristallinité du mélange diminue lorsque la teneur en sPP augmente (Tableau 3).

Tableau 3: Evolution des taux de cristallinité des mélanges iPP/sPP en fonction du taux de sPP [4]

Sample ID	Crystallinity/wt%		
	$X_{c,iPP}$	$X_{c,sPP}$	$X_{c,blends}$
iPP	39.9		
iPP/sPP (90/10)	40.7		36.6
iPP/sPP (70/30)	40.2	4.2	29.4
iPP/sPP (50/50)	40.5	7.4	24.0
iPP/sPP (30/70)	39.8	9.8	18.8
iPP/sPP (10/90)	33.9	11.62	13.8
sPP		15.0	

Enfin, un effet nucléant de l'iPP sur la cristallisation du sPP est mis en évidence et se traduit par une légère augmentation de la température de cristallisation du sPP.

En conclusion, dans les mélanges iPP/sPP, l'iPP a peu d'influence sur la forme cristalline du sPP et vice-versa. Les observations faites au cours des différentes études indiquent que l'iPP et le sPP ne co-cristallisent pas mais au contraire, on assiste généralement à la cristallisation quasi-complète de l'iPP suivie de la cristallisation du sPP. Il apparaît cependant que la présence de sPP fondu a une influence sur la forme des sphérolites d'iPP formées. Il en est de même pour l'influence de l'iPP sur la formation des structures cristallines allongées du sPP. Il y a dans tous les cas création de défauts ainsi qu'une diminution de la taille des cristallites et du taux de cristallinité liée à la présence du second composant.

III.3.2. Vitesse de cristallisation

L'étude des vitesses de cristallisation menées à différentes températures par Thomann montre que l'iPP cristallise plus rapidement que le sPP pour des températures de cristallisation basses tandis que le sPP cristallise plus rapidement que l'iPP pour les températures de cristallisation élevées [93, 94].

Zhang met en évidence une cristallisation plus lente du sPP comparé à l'iPP dans les mélanges iPP/sPP par simple analyse des largeurs de pics de cristallisation mesurés par DSC [4].

Cette différence de vitesse de cristallisation entre iPP et sPP dans un mélange 50/50 est également observée par Wang à l'aide d'une étude DRX. Néanmoins, une légère augmentation de la vitesse de cristallisation du sPP dans le mélange 50/50 comparé au sPP pur est observée et s'explique par l'effet nucléant de l'iPP sur le sPP. Cependant, cet effet nucléant est insuffisant pour compenser la faible vitesse de cristallisation du sPP [4, 97].

En conclusion, bien que la cinétique de cristallisation des mélanges iPP/sPP ait été très peu étudiée, les quelques observations faites sur les vitesses de cristallisation montrent que le sPP cristallise plus lentement que l'iPP dans les mélanges iPP/sPP et ce, malgré un probable effet nucléant de l'iPP vis-à-vis du sPP.

III.4. Propriétés mécaniques des mélanges iPP/sPP

Les propriétés mécaniques et thermomécaniques des mélanges iPP/sPP ont été très peu étudiées jusqu'à ce jour. En outre, les études concernent essentiellement les filaments de mélanges iPP/sPP. En effet, l'intérêt majeur des mélanges iPP/sPP concerne la possibilité d'obtenir un matériau possédant les propriétés élastiques du sPP tout en facilitant sa mise en forme. Or, il a été expliqué précédemment que seuls les échantillons orientés de sPP de type fil ou film présentent des propriétés élastiques, ce qui justifie que les propriétés mécaniques des mélanges iPP/sPP sous forme de fils aient été plus étudiées au détriment des mélanges à l'état massif.

Concernant l'étude des propriétés thermomécaniques des mélanges iPP/sPP massifs, Zhang présente des résultats d'analyses thermomécaniques dynamiques (DMA) réalisées sur des mélanges iPP/sPP mis en œuvre sous forme de barreaux. Les évolutions du module de conservation E' en fonction de la température montrent que les valeurs de E' pour les mélanges sont inférieures à celles obtenues pour l'iPP pur et supérieures à celles du sPP pur, suggérant ainsi une probable interconnexion des zones amorphes de l'iPP et du sPP au sein des mélanges [4]. Il n'existe aucune autre étude rapportant les propriétés mécaniques des mélanges iPP/sPP à l'état massif.

Les propriétés mécaniques de films iPP/sPP ont été étudiées pour la première fois par Gorrasi à travers des essais de traction à rupture sur le mélange 50/50 (Figure 17). Les essais montrent que les mélanges iPP/sPP présentent un comportement en traction typique d'un matériau semi-cristallin avec la présence d'un seuil de plasticité jusqu'à des températures égales à 80 °C. Au-delà, le seuil de plasticité disparaît progressivement au profit d'une déformation homogène. A partir de 110 °C, l'élongation à la rupture diminue très rapidement étant donnée la fusion partielle du sPP à ces températures [98].

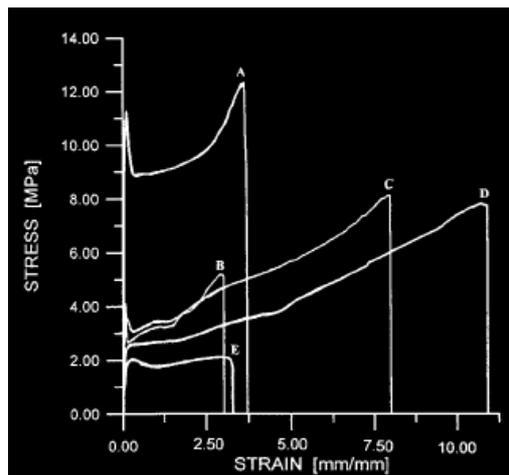


Figure 17: Courbes de traction à la rupture d'un mélange iPP/sPP 50/50 en fonction de la température
A = 25 °C, B = 50 °C, C = 80 °C, D = 110 °C, E = 130 °C [98]

III.5. Le filage des mélanges iPP/sPP

Comme indiqué précédemment, seuls les échantillons orientés de sPP de type fils ou films présentent de bonnes propriétés élastiques. Par conséquent, les filaments de sPP représentent une solution prometteuse pour la réalisation de fibres élastiques à base de polyoléfines recyclables et

non-toxiques. Malheureusement, nous avons vu que son polymorphisme était complexe et sa vitesse de cristallisation lente, ce qui rend impossible le filage à grande échelle du sPP. Il est donc impératif de l'associer à un autre matériau plus facile à mettre en œuvre pour espérer réaliser des fibres à base de sPP.

Au regard de son excellente processabilité et de sa nature polyoléfine, l'iPP constitue une solution intéressante. Ces considérations soulignent l'intérêt de l'utilisation de mélanges iPP/sPP pour la réalisation de fibres synthétiques, élastiques, recyclables et non-toxiques et à ce titre, le filage des mélanges iPP/sPP a fait l'objet de quelques études au cours de ces dernières années.

III.5.1. Généralité sur le filage du polypropylène

III.5.1.a. Historique sur le filage de fibres synthétiques

Jusqu'à la fin du 19^{ème} siècle, l'ensemble des matériaux textiles (vestimentaires et techniques) était produits à partir des fibres naturelles issues de l'agriculture (coton et lin) et de l'élevage (soie et laine) [101].

Même si l'idée de la fabrication d'une fibre synthétique remonte au moins à 1665, la première fibre plastique commercialisée fut le Nylon[®], produite par Carothers en 1938 [102]. A la même époque, l'industrie allemande obtient le chlorure de polyvinyle, base du Rhovyl[®], puis, à la veille de la seconde guerre mondiale, un autre polyamide, le Perlon T[®] [102].

Avec la découverte des polynitriles acryliques pendant la guerre et des polyesters en 1946, le développement industriel des textiles synthétiques s'accroît considérablement et de nombreuses fibres synthétiques apparaissent comme les fibres acryliques, aramides ou à base de polyoléfines [102].

Il existe quatre techniques de filage principales à partir desquelles la plupart des fibres synthétiques et artificielles sont produites. Ces voies sont le filage par voie fondue, le filage en voie gel, le filage en présence d'un solvant (filage en solution) et le filage par electrospinning.

Le point commun à toutes ces techniques est le passage du polymère au travers de filières, ce qui permet la formation d'un monofilament ou d'un multifilament continu.

Les filières sont constituées d'un ensemble de trous de formes et de tailles identiques. Ces trous peuvent avoir des formes variées selon les filières, conditionnant ainsi le type de surface et de section des filaments produits. Les filières les plus courantes sont bien entendu circulaires mais il existe également des formes plus originales telles que les filières trilobées symétriques ou dissymétriques et les filières tétralobées.

Les procédés de filage utilisés pour la formation de filaments de polypropylène sont principalement le filage en voie fondue pour la production de filaments classiques et le filage par electrospinning pour la production de nanofibres à hautes propriétés mécaniques.

III.5.1.b. Le filage par voie fondue

Le filage par voie fondue est le procédé de filage le plus couramment utilisé de part sa simplicité et son faible coût de mise en œuvre. Le filage par voie fondue est particulièrement adapté au filage des thermoplastiques ayant un point de fusion bien défini tels que les polyesters, les polyoléfines (en particulier le polypropylène) et les polyamides. Néanmoins, il est impératif que le polymère filé ne subisse pas de réactions secondaires telles que des réticulations sous l'effet de chaleur sous peine de nuire au filage. Au cours du procédé, il est nécessaire d'appliquer un profil de températures adéquat de façon à amener le polymère à un état suffisamment fluide pour permettre le passage au travers des filières tout en limitant au maximum sa dégradation thermique.

Il existe deux procédés de filage par voie fondue.

Le premier procédé est appelé filage à haute vitesse au cours duquel le polymère est fondu par l'intermédiaire d'une extrudeuse puis poussé au travers de la filière qui définit la forme des multifilaments. Les multifilaments continus formés sont ensuite collectés à très haute vitesse autour d'un rouleau de bobinage. Les vitesses de bobinage peuvent atteindre plusieurs milliers de mètres par minute.

Le deuxième procédé est connu sous le nom de filage-étirage. La différence entre les deux procédés se situe après passage du polymère au travers de la filière. Dans le cas du filage-étirage, les multifilaments ne sont pas directement collectés mais sont soumis préalablement à un étirage. L'étirage consiste à faire passer les multifilaments autour de deux rouleaux consécutifs tournant à des vitesses différentes. La différence de vitesse entre ces deux rouleaux permet de contrôler le taux d'étirage. L'étirage entraîne une forte orientation des chaînes macromoléculaires dans la direction de l'élongation, ce qui améliore considérablement les propriétés mécaniques des multifilaments produits. Enfin, les multifilaments sont collectés autour d'un rouleau de bobinage (Figure 18).

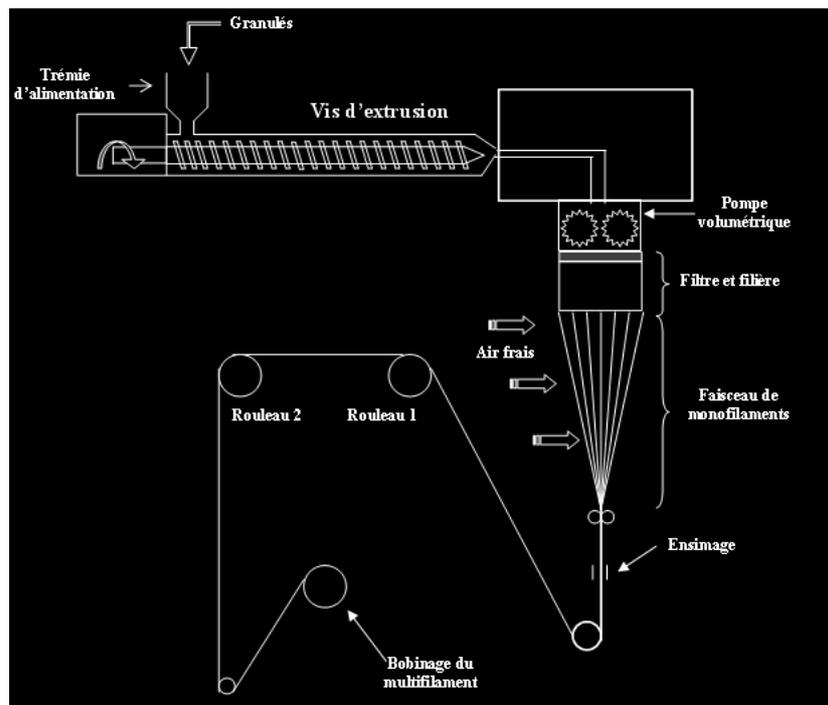


Figure 18: Dispositif expérimental du procédé de filage-étirage [103]

Le polypropylène est très utilisé pour la réalisation de fibres et de nombreuses études traitent de la réalisation de multifilaments de PP en voie fondue [104-109]. Pour le filage-étirage, il est possible de produire des filaments jusqu'à une vitesse proche de 1000 m/min tandis que pour le filage à haute vitesse, la vitesse de production maximale est de l'ordre de 5000 m/min.

III.5.1.c. Le filage par electrospinning

La technique d'electrospinning existe depuis les années 30 avec l'apparition du premier brevet par Formhals [110]. Le filage par electrospinning permet de former des filaments de quelques centaines de nanomètres de diamètre. On distingue le filage par electrospinning en solution du filage par electrospinning en voie fondue. Cette dernière technique est utilisée en particulier pour la fabrication de fibres à base de polyoléfines, notamment de polypropylène [111-116].

Le procédé d'electrospinning utilise un champ électrique à haute tension qui permet la production d'un jet électriquement chargé de polymère. Dans le cas du filage par electrospinning en voie fondue, le diamètre du jet diminue rapidement sous l'effet de forces électrostatiques créées dans la direction de l'axe du jet par les charges induites par le champ électrique et ce, jusqu'à ce que la viscosité du polymère compense ces forces électrostatiques sous l'effet du refroidissement [111]. De nombreuses études reportées dans la littérature montrent que le diamètre des fibres peut être contrôlé par la puissance du champ électrique, la viscosité du polymère ou encore le taux d'écoulement [117-119]. Dans le cas du filage par electrospinning en solution, c'est l'évaporation du solvant qui permet la diminution du diamètre du jet et la production de nanofibres [120]. Les nanofibres hautement chargées sont ensuite envoyées sur un collecteur dont la charge est opposée [111]. Le collecteur peut être une surface plane ou un rouleau rotatif (Figure 19).

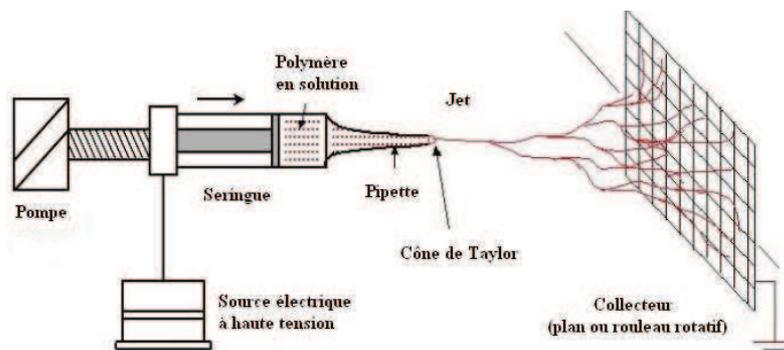


Figure 19: Dispositif expérimental de filage par electrospinning [121]

III.5.2. Etudes de la filabilité des mélanges iPP/sPP

Gorrasi [98] a étudié le filage de l'iPP et du sPP pur ainsi que du mélange iPP/sPP de composition 50/50 sous forme de monofilament. La température idéale d'étirage du filament est 110 °C. L'étude montre que l'ajout d'iPP permet d'augmenter la capacité d'étirage du sPP jusqu'à un taux d'étirage de 10.

Zhang [4] a également étudié le filage des mélanges iPP/sPP. La filabilité et les variations d'élasticité de l'iPP, du sPP et des mélanges iPP/sPP de compositions 90/10, 70/30, 50/50, 30/70 et 10/90 ont

été simulées. La simulation montre que toutes les compositions peuvent être filées de façon homogène. Le filage réel en voie fondue de l'iPP et du sPP pur ainsi que du mélange 50/50 sous forme de multifilaments a ensuite été réalisé. Les filaments ont pu être produits avec des taux d'étirage compris entre 2 et 4 en utilisant des températures de rouleaux d'étirage égales à 100 °C et 110 °C.

III.5.3. Propriétés mécaniques des filaments d'iPP/sPP

Gorrasi [98] a étudié les propriétés mécaniques de monofilaments de mélange iPP/sPP de composition 50/50 produits par filage en voie fondue. Les mesures du module élastique des monofilaments révèlent une rapide augmentation du module du mélange 50/50 avec le taux d'étirage, bien que ces valeurs restent inférieures aux valeurs de module du fil d'iPP pur. Selon cette étude, cette forte augmentation du module élastique est due à une densification de la phase amorphe sous la contrainte d'étirage qui conduit à sa rigidification. La bonne capacité d'étirage ainsi que les modules élevés obtenus pour le mélange 50/50 sont d'après Gorrasi une indication d'une possible interconnexion des zones amorphes de l'iPP et du sPP.

Zhang et al. [4] ont étudié les propriétés mécaniques de fils iPP/sPP de différentes compositions. La simulation des variations d'élasticité en fonction des compositions montrent une augmentation progressive du recouvrement élastique (i. e. capacité du filament à retrouver sa longueur initiale après suppression de la contrainte) avec la concentration en sPP dans le mélange, le maximum étant obtenu pour le fil de sPP pur et le minimum pour le fil d' iPP pur [4].

Les tests mécaniques effectués sur les multifilaments d'iPP et de sPP pur ainsi que ceux réalisés à partir du mélange 50/50 indiquent que l'addition d'iPP permet d'améliorer la capacité d'élongation du fil, avec une élongation à la rupture plus élevée pour le fil 50/50 que pour le fil de sPP pur [4]. Les mesures d'élasticité montrent une diminution progressive de la déformation rémanente avec l'augmentation de la concentration en sPP. En effet, la valeur de la déformation rémanente du multifilament de composition 50/50 après 4 cycles de traction cyclique à 50 % d'élongation est égale à 15 % contre 8 % pour le sPP et 29 % pour l'iPP comme indiqué sur la Figure 20 [4].

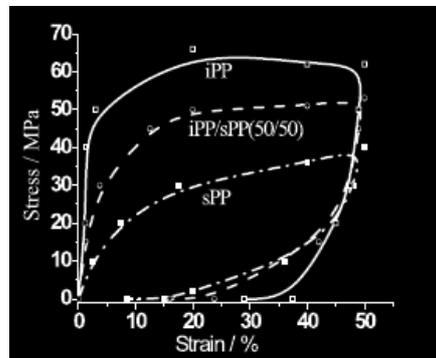


Figure 20: Courbes de traction cyclique (4ème cycle) pour les filaments d'iPP et de sPP pur et du mélange 50/50 [4]

Selon cette étude, la très bonne élasticité du fil de sPP pur est attribuée à la fois au gain d'enthalpie associé à la transition réversible de conformation de chaînes dans la zone cristalline et à la variation d'entropie associé au retour progressif des chaînes amorphes dans leurs conformations aléatoire. En

revanche, le gain d'élasticité du mélange 50/50 par rapport à l'iPP pur est attribué principalement à l'augmentation de la variation d'entropie de la phase amorphe puisqu'on observe à la fois une diminution du taux de cristallinité comparé à l'iPP pur et un manque de transition de conformation de chaînes cristallines comparé au sPP pur [4].

IV. Conclusion

Nous avons vu au cours de ce chapitre que les mélanges iPP/sPP ont constitué le sujet de plusieurs études. La plupart de ces travaux concerne la morphologie et les relations entre les phases cristallines des composants des mélanges. Il en ressort que ces mélanges présentent un caractère immiscible du point de vue des zones cristallines et sont caractérisés par une morphologie constituée d'une matrice (composant majoritaire) dans laquelle le composant minoritaire est dispersé sous forme de nodules. En revanche, les relations entre les phases amorphes de chacun des composants restent encore mal élucidées. De part leur morphologie et les relations entretenues entre les phases amorphes et cristallines des composants, ces mélanges sont susceptibles de présenter des propriétés mécaniques intéressantes. Cependant, il n'existe pas d'études sur leurs propriétés mécaniques et éventuellement élastiques ainsi que sur les relations structure-propriétés qui les caractérisent. La production de filaments d'iPP/sPP est également très peu abordée dans la littérature bien que les propriétés mécaniques particulières du sPP montrent que les échantillons étirés de type films ou fils sont susceptibles de présenter des propriétés mécaniques et élastiques intéressantes. Une des raisons à ce manque d'études sur le filage des mélanges iPP/sPP vient de la mise en œuvre délicate du sPP, en particulier son filage, liée à une vitesse de cristallisation particulièrement lente. Par conséquent, à part l'iPP pur et le sPP pur, seule la composition 50/50 a fait l'objet d'un filage sous forme de monofilament et celle-ci présente des propriétés élastiques intermédiaires entre celles du monofilament d'iPP pur et celles du monofilament de sPP pur. Il apparaît donc nécessaire dans un premier temps d'étudier les relations structure-propriétés au sein des mélanges iPP/sPP, en particulier les relations entre les phases amorphes des composants et leur influence sur les propriétés mécaniques, de façon à pouvoir par la suite maîtriser au mieux le filage de ces mélanges. Il serait intéressant ensuite d'étudier le filage d'un certain nombre de mélanges dont les compositions sont majoritaires en sPP de façon à maximiser leurs propriétés élastiques. Enfin, la cinétique de cristallisation non-isotherme des mélanges iPP/sPP constitue un domaine d'étude à investiguer dans l'optique d'optimiser le filage de ces mélanges puisque celui-ci est susceptible d'être délicat de par la mise en œuvre difficile du sPP. De plus, il n'existe à ce jour aucune étude reportée sur la cinétique de cristallisation de ces mélanges.

Sur la base de cette étude bibliographique seront présentées dans la suite de ce mémoire la préparation de mélanges iPP/sPP de différentes compositions. Une étude des relations structure-propriétés au sein de ces mélanges sera réalisée, au travers de l'étude de leur morphologie ainsi que des structures et relations entre les phases cristallines et amorphes des composants des mélanges. L'étude portera en particulier sur l'influence de la structure des mélanges sur leurs propriétés mécaniques et élastiques.

Le filage des différents mélanges sera ensuite étudié, tout d'abord à l'échelle du laboratoire sous forme de monofilaments puis à l'échelle pilote sous forme de multifilaments. Dans les deux cas, les propriétés thermiques et mécaniques de ces fibres seront analysées, en particulier les propriétés d'élasticité et de résilience. L'objectif de ces analyses sera de déterminer la composition optimale susceptible de constituer un multifilament élastique qui puisse être utilisé pour la réalisation d'un matériau non-tissé aux propriétés élastiques et résilientes équivalentes à celles de la mousse polyuréthane.

Enfin, nous nous intéresserons à la cinétique de cristallisation non-isotherme des mélanges iPP/sPP puisqu'il s'agit d'un paramètre de grande influence lors de la mise en œuvre d'un matériau semi-cristallin. L'objectif de cette étude sera de proposer des solutions d'optimisation du filage des mélanges iPP/sPP.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. Présentation des matériaux

I.1. Le polypropylène isotactique

Le polypropylène isotactique (iPP) utilisé dans le cadre de cette étude a été fourni par la société Total sous la référence PPH9069. Ce grade de polypropylène, spécialement élaboré pour l'extrusion de fils et la confection d'articles non-tissés présente un MFI de 25 (230 °C – 2,16 kg, g/10 min) ainsi qu'une densité de 0,905 g/cm³. Sa grande fluidité rend ce grade d'iPP également très approprié pour le moulage par injection à haute vitesse [29].

I.2. Le polypropylène syndiotactique

Le polypropylène syndiotactique (sPP) utilisé pour cette étude a été fourni par la société Total sous la référence Finaplas 1751. Ce grade de polypropylène présente un MFI de 20 et est utilisé principalement pour la réalisation d'articles moulés par injection ainsi que pour la production de fils. Ce grade de sPP est par ailleurs utilisé pour la réalisation d'articles en contact avec les aliments [122].

II. Mise en œuvre des mélanges iPP/sPP

II.1. Préparation des mélanges iPP/sPP

Les mélanges iPP/sPP ont été mis en œuvre par voie fondue en utilisant un malaxeur interne PLASTICORDER de BRABENDER (Figure 21). Le choix du malaxage pour la préparation des mélanges a été guidé par des raisons de commodité puisque cette technique permet de préparer rapidement un nombre important de mélanges en quantité suffisante pour réaliser les différentes analyses nécessaires à cette étude.

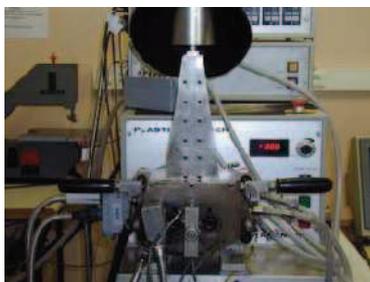


Figure 21: Malaxeur PLASTICORDER de BRABENDER

Le malaxeur PLASTICORDER se compose d'une unité dynamométrique qui permet d'entraîner les deux rotors et de les faire tourner en sens inverse ainsi que d'un boîtier de régulation de la température composé de six régulateurs associés aux zones de chauffe placées le long de l'enceinte du malaxeur.

Le malaxeur est associé à une interface PL 2000-6 reliée à un ordinateur qui permet d'enregistrer l'évolution du couple moteur et de la température du mélange en temps réel. Ceci assure un contrôle

de l'évolution du matériau au cours de la mise en œuvre, celui-ci étant susceptible de se dégrader sous l'effet de la température et du cisaillement en présence de l'oxygène de l'air.

Les mélanges iPP/sPP ont tous été mis en œuvre à 190 °C pour un temps de mélange de 12 minutes et ce, avec une vitesse des rotors fixée à 50 tours par minute.

Les différents mélanges préparés sont présentés dans le Tableau 4.

Tableau 4: Mélanges iPP/sPP préparés par malaxage

Mélange iPP/sPP	iPP (%)	sPP (%)
100/0 (iPP pur)	100	-
75/25	75	25
50/50	50	50
40/60	40	60
30/70	30	70
0/100 (sPP pur)	-	100

II.2. Mise en forme des mélanges iPP/sPP

Les mélanges iPP/sPP issus de la mise en œuvre par malaxage doivent être préalablement mis en forme avant de pouvoir être soumis aux différentes analyses nécessaires à cette étude.

II.2.1. Mise en forme par thermoformage

Cette technique a été utilisée pour la mise en forme des mélanges iPP/sPP sous forme de barreaux en vue de réaliser des analyses thermomécaniques dynamiques (DMA). Le thermoformage a été réalisé à l'aide d'une presse hydraulique à plateaux chauffants DARAGON (Figure 22).



Figure 22: Presse hydraulique DARAGON

Le mélange iPP/sPP est placé dans un moule de dimension $40 \times 4 \times 1 \text{ mm}^3$ puis est pressé à 190 °C avec une force de 10 kN pendant 3 minutes puis pendant 5 minutes à 40 kN. Les plateaux sont alors refroidis jusqu'à 70 °C à l'aide d'une circulation d'eau tout en maintenant le mélange sous une force de 40 kN. Après refroidissement, le moule est récupéré et les éprouvettes sont démoulées.

II.2.2. Mise en forme par injection

Cette technique a été utilisée pour mouler les mélanges iPP/sPP sous forme d'éprouvettes haltères en vue de réaliser les essais de traction. Pour cela, une micro-presse à injecter DSM Research Explorer (Figure 23) d'une capacité de 12 mL a été utilisée ainsi qu'un moule permettant de produire des éprouvettes haltères de dimensions $25 \times 5 \times 1,5 \text{ mm}^3$ dans la zone utile. Lors de cette étape, les mélanges iPP/sPP sont fondus pendant 4 minutes à $190 \text{ }^\circ\text{C}$ puis injectés pendant 16 secondes à 8 bars dans le moule porté à $30 \text{ }^\circ\text{C}$.



Figure 23: Micro-presse à injecter DSM Research Explorer

II.2.3. Mise en forme de poudre

De nombreuses techniques d'analyses telles la DSC, l'analyse RX ou encore la RMN du solide nécessitent l'utilisation d'échantillons sous forme de poudre. La mise en forme des mélanges iPP/sPP sous forme de poudre a donc été réalisée à l'aide d'un broyeur cryogénique. Les mélanges sont préalablement plongés dans l'azote liquide afin de se placer largement en dessous de leur T_g et de les rendre très cassants. Ceux-ci sont ensuite introduits dans la broyeuse en marche et sont récupérés sous forme d'une fine poudre. Une partie de l'azote liquide est introduite dans le broyeur en même temps que le mélange de façon à limiter au maximum l'échauffement du matériau et ainsi éviter sa dégradation au cours du broyage.

III. Analyses thermiques : Analyse Enthalpique Différentielle

De manière générale, le principe des techniques calorimétriques différentielles repose sur la mesure des variations de l'énergie thermique fournie à l'échantillon à analyser, par rapport à celle apportée à un corps inerte appelé témoin, pour imposer un programme de température contrôlé.

L'analyse enthalpique différentielle (DSC) est une des techniques les plus couramment employée pour l'analyse des polymères puisqu'elle permet une analyse quantitative des transitions en terme énergétique. La DSC consiste à mesurer le gradient de puissance électrique que l'appareil doit fournir pour maintenir l'échantillon et le témoin à une température identique et ce, aussi bien en conditions isotherme que lors d'une rampe de température.

Les nombreuses applications des analyses DSC concernent par exemple la mesure de taux de cristallinité, la mesure des températures de transition vitreuse et des températures de fusion, l'étude de la ségrégation de phases ou encore la mesure de capacités calorifiques [123].

III.1. Mesures des transitions thermiques et des taux de cristallinité

Les transitions thermiques et les taux de cristallinité des mélanges ont été étudiés par analyse enthalpique différentielle (DSC) à l'aide d'un calorimètre DSC Q100 de TA Instruments (Figure 24).



Figure 24 : DSC Q100 de TA Instruments

Une masse de mélange iPP/sPP sous forme de poudre égale à $8,3 \pm 0,2$ mg est introduite dans une capsule en aluminium scellée. Celle-ci est alors placée dans l'enceinte de la DSC ainsi qu'une capsule d'aluminium identique mais vide servant d'échantillon témoin. Les deux capsules dans l'enceinte sont ensuite soumises à une sollicitation thermique tandis que le logiciel enregistre le gradient de puissance électrique et le convertit en différence de flux de chaleur. Les transitions thermiques sont alors mises en évidence par des différences de flux de chaleur importantes entre la capsule référence et la capsule contenant le mélange iPP/sPP. La cristallisation est caractérisée par un exotherme tandis que la fusion est visualisée par un endotherme. Pour chacune des mesures, deux cycles ont été réalisés sous une atmosphère de diazote, le premier cycle ayant pour but d'éliminer toute trace d'humidité dans l'échantillon et d'effacer son « histoire » thermique. Seul le deuxième cycle est exploité pour l'analyse des résultats. La Figure 25 présente la procédure utilisée.

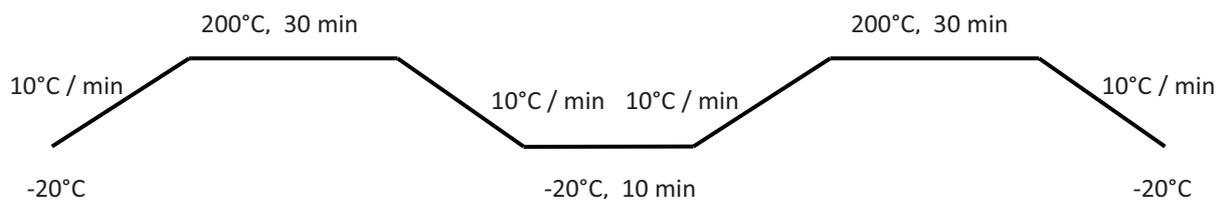


Figure 25 : Programme thermique utilisé au cours des analyses DSC des mélanges iPP/sPP

Le calcul des taux de cristallinité de chacun des composants des mélanges a été effectué selon la relation :

$$\chi_{C,iPP} = \frac{\Delta H_{f,iPP}}{(\Delta H_{f,iPP}^0 \times \text{WT}\%iPP)} \quad (1)$$

$$\chi_{C,sPP} = \frac{\Delta H_{f,sPP}}{(\Delta H_{f,sPP}^0 \times \text{WT}\%sPP)} \quad (2)$$

$\Delta H_{f, iPP}$ représente l'enthalpie de fusion de l'iPP, soit l'aire de l'endotherme de fusion de l'iPP. $\Delta H_{f, sPP}$ représente l'enthalpie de fusion du sPP qui correspond à l'aire sous l'endotherme de fusion du sPP. $\Delta H_{f, iPP}^0$ et $\Delta H_{f, sPP}^0$ représentent respectivement les enthalpies de fusion de l'iPP et du sPP 100 % cristallins considérés d'après la littérature comme égaux respectivement à 209 J/g et 196 J/g, wt% iPP et wt% sPP représentent respectivement la composition en iPP et en sPP du mélange [4, 93, 124, 125].

Le taux de cristallinité des mélanges a été calculé selon la relation :

$$\chi_{C, \text{mélange}} = \chi_{C, iPP} \times \text{wt}\%_{iPP} + \chi_{C, sPP} \times \text{wt}\%_{sPP} \quad (3)$$

III.2. Etude de la cinétique de cristallisation non-isotherme des mélanges iPP/sPP

III.2.1. Procédure expérimentale

Lors de l'étude de la cinétique de cristallisation des mélanges iPP/sPP par DSC, les différents mélanges ont été chauffés à 200 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min puis maintenu à 200 °C pendant 30 minutes afin d'« effacer » leur passé thermique. Les mélanges ont ensuite été refroidis jusqu'à 25 °C à différentes vitesses. Les différentes vitesses appliquées pour chaque mélange sont 1 °C/min, 5 °C/min, 10 °C/min, 15 °C/min, 20 °C/min et 25 °C/min. Par conséquent, six analyses DSC différentes ont été réalisées pour chaque mélange. Lors de chaque expérience, une rampe de chauffe supplémentaire a été appliquée après refroidissement afin d'enregistrer l'endotherme de fusion consécutif à la cristallisation sous une vitesse de refroidissement donnée.

III.2.2. Méthodes d'analyse cinétique de cristallisation

III.2.2.a. Détermination de l'évolution de la cristallinité relative en fonction du temps

L'évolution de la cristallinité relative en fonction de la température et du temps d'un composant d'un mélange de polymère peut être suivie grâce au thermogramme issu d'une DSC. Cette cristallinité relative s'exprime par la relation :

$$\chi_i(T) = \frac{\int_{T_0}^T \left(\frac{dH_c}{dT} \right) \times dT}{\Delta H_c} \quad (4)$$

où T_0 et T sont respectivement la température de début de cristallisation et la température à l'instant t , dH_c/dT représente la variation d'enthalpie durant l'intervalle de températures dT et ΔH_c est l'enthalpie de cristallisation totale mesurée sous les conditions de cristallisation appliquées.

Plusieurs données peuvent être obtenues à partir de ces évolutions de cristallinité relative telles que $T_{0,01}$ et $T_{0,99}$ qui sont les températures auxquelles le taux de cristallinité relative du composant du mélange considéré atteint respectivement 1 % et 99 % ainsi que T_{\max} qui est la température où on

observe la vitesse de cristallisation maximale. T_0 , la température d'amorçage de la cristallisation, a été définie comme la température pour laquelle un taux de 0,1 % de cristallinité relative est atteint.

En considérant la différence entre la température de l'échantillon et celle à l'intérieur de l'enceinte de l'appareil négligeable, ce qui est le cas dans le cadre de notre étude, la relation entre le temps et la température peut s'exprimer de la façon suivante :

$$t = \frac{T_0 - T}{\Phi} \quad (5)$$

où Φ représente la vitesse de refroidissement.

En utilisant l'équation (5), il est possible de passer des courbes $\chi_t = f(T)$ directement obtenues à partir des données DSC à des courbes $\chi_t = f(t)$. Le paramètre t_{100} , défini comme le temps pour lequel 100 % de cristallinité relative est atteint (soit le temps mis pour achever la cristallisation) peut alors être déterminé à l'aide de ces courbes $\chi_t = f(t)$.

Il existe de nombreux modèles permettant de décrire la cinétique de cristallisation des polymères semi-cristallins. Au cours de cette étude, trois modèles différents ont été utilisés et comparés.

III.2.2.b. Modèle d'Avrami

Le premier modèle est le modèle d'Avrami qui décrit l'évolution de la cristallinité relative en fonction du temps à l'aide de l'expression suivante [126-128].

$$\chi_T(t) = 1 - \exp(-(K_A \times t)^{n_A}) \in [0,1] \quad (6)$$

K_A est la constante de vitesse de cristallisation tandis que n_A représente le coefficient d'Avrami. Ces deux constantes sont liées au type de nucléation et de diffusion [129]. Le Tableau 5 présente le type de croissance des sphérolites associé à chaque valeur du coefficient n_A .

Tableau 5 : Correspondance entre les valeurs de n_A et le type de croissance des sphérolites observé

n	Type de croissance
3-4	Type sphérolitique (3D)
2-3	Type disque (2D)
1-2	Type fibrilaire (1D)

Le modèle d'Avrami a été développé au départ pour l'étude de cinétique de cristallisation isotherme. Cependant, un certain nombre d'études reportées dans la littérature utilise également le modèle d'Avrami pour l'étude de cinétique de cristallisation non-isotherme de polymères semi-cristallins (comme le sPP par exemple) en utilisant la relation (5). Ces études démontrent que ce modèle peut également dans de nombreux cas être adapté à la modélisation de cinétique de cristallisation réalisée dans des conditions non-isothermes [129-133].

III.2.2.c. Modèle d'Ozawa

Le second modèle appliqué dans cette étude est le modèle d'Ozawa, qui est une extension du modèle d'Avrami basé sur la dérivation d'Evans et théoriquement mieux adaptée à l'étude de la cinétique de cristallisation non-isotherme [134]. La théorie est basée sur l'hypothèse selon laquelle la cristallisation non-isotherme peut être modélisée par une succession d'étapes de cristallisation isotherme infinitésimales [135]. La principale différence avec le modèle d'Avrami est la substitution de la variable temps par la vitesse de refroidissement Φ . Selon le modèle d'Ozawa, l'évolution de la cristallinité relative d'un composant du mélange en fonction de la vitesse de refroidissement pour une température donnée (appartenant à la plage de températures de cristallisation du composant) est modélisée par l'équation suivante :

$$\chi_t(T) = 1 - \exp\left(-\left(\frac{K_0}{\Phi}\right)^{n_0}\right) \in [0,1] \quad (7)$$

K_0 et n_0 correspondent respectivement à la constante de vitesse de cristallisation d'Ozawa et au coefficient d'Ozawa. Ces deux paramètres ont la même signification physique que les paramètres K_A et n_A issus du modèle d'Avrami [130, 135-137].

III.2.2.d. Modèle de Mo

Le dernier modèle abordé est le modèle de Mo basé sur l'équation suivante :

$$\log \Phi = \log F(T) - a \times \log t \quad (8)$$

avec $F(T) = (K_0^{n_0}/K_A^{n_A})^{1/n_0}$ et $a = n_A/n_0$.

$F(T)$ correspond à la vitesse de refroidissement nécessaire à l'obtention d'une certaine valeur de cristallinité relative pendant un temps de cristallisation donné. Le paramètre a correspond au rapport entre le coefficient d'Ozawa n_0 et le coefficient d'Avrami n_A . Le modèle de Mo est en effet une combinaison des modèles d'Avrami et d'Ozawa utilisée pour décrire la cinétique de cristallisation non-isotherme [131, 138-140].

III.2.2.e. Détermination de l'énergie d'activation de cristallisation non-isotherme des mélanges iPP/sPP

L'étude de l'évolution de l'énergie d'activation de cristallisation de l'iPP et du sPP dans les mélanges en fonction de la cristallinité relative a également été réalisée. Une méthode très populaire de détermination de l'énergie d'activation a été mise au point par Kissinger [141]. De même, Vyazovkin [142, 143] a développé une méthode iso-conversionnelle intégrale de détermination de l'énergie d'activation. Dans notre étude, la méthode iso-conversionnelle différentielle de Friedman a été choisie pour des raisons à la fois de simplicité et de fiabilité. La méthode de Friedman est régie par l'équation (9):

$$\ln\left(\frac{d\chi_t}{dt}\right)_{\chi_t} = A - \frac{\Delta E_{\chi_t}}{RT} \quad (9)$$

Cette expression peut également s'écrire:

$$\left(\frac{d\chi_t}{dt}\right)_{\chi_t} = \exp\left(A - \frac{\Delta E_{\chi_t}}{RT}\right) \quad (10)$$

$(d\chi_t/dt)_{\chi_t}$ représente la vitesse de cristallisation instantanée pour une valeur donnée de cristallinité relative χ_t . ΔE_{χ_t} est la barrière énergétique à surmonter pour que le processus de cristallisation ait lieu et A est un facteur pré-exponentiel aléatoire [130, 144, 145].

En déterminant les valeurs de vitesse de cristallisation instantanée associées à une valeur de cristallinité relative donnée pour les différentes vitesses de refroidissement, il est possible de calculer l'énergie barrière associée au processus de cristallisation.

III.2.2.f. Détermination des paramètres d'activation d'Hoffman-Lauritzen

Vyazovkin et Sbirrazzuoli ont combiné la théorie d'Hoffman-Lauritzen avec la méthode iso-conversionnelle et ont montré une dépendance de l'énergie d'activation avec la température. Celle-ci s'exprime à l'aide de l'expression suivante [146-148]:

$$\Delta E = U \frac{T^2}{(T - T_\infty)^2} + K_g R \frac{T_m^2 - T_m T - T^2}{(T_m - T)^2 T} \quad (11)$$

U est l'énergie d'activation de la diffusion des segments cristallisables à l'interface liquide –solide, T_m est la température de fusion à l'équilibre du composant du mélange considéré (iPP ou sPP dans notre étude) tandis que T_∞ est la température à laquelle l'écoulement visqueux est supposé cesser. Cette température est généralement prise 30 K en dessous de la température de transition vitreuse T_g qui est égale à 271 K pour l'iPP et 283 K pour le sPP (mesurées par DSC). K_g est la constante de nucléation qui rassemble entre autres des contributions des énergies libres de surface et R est la constante des gaz parfaits. Le principal intérêt de la détermination de ces paramètres est d'obtenir des informations à la fois sur la vitesse de nucléation et sur la capacité de diffusion des chaînes cristallisables, qui sont les deux phénomènes intervenant au cours de la cristallisation. Les autres méthodes d'analyses cinétiques utilisées dans cette étude donnent en effet seulement une information globale sur la vitesse de cristallisation des échantillons.

IV. Détermination des propriétés mécaniques

IV.1. Analyses thermomécaniques dynamiques (DMA)

La DMA est principalement utilisée pour mettre en évidence les phénomènes de relaxations associés aux diverses transitions telle que la transition α ou les transitions plus localisées, dites secondaires (transitions β , γ etc...).

La DMA consiste à appliquer une sollicitation dynamique sinusoïdale à un échantillon et à observer la réponse du matériau par rapport à cette sollicitation. Cette réponse du matériau est déphasée par rapport à la sollicitation et permet de mesurer le module d'Young complexe $E^* = E' + jE''$ ainsi que le facteur d'amortissement $\tan \delta = E''/E'$ (Figure 26).

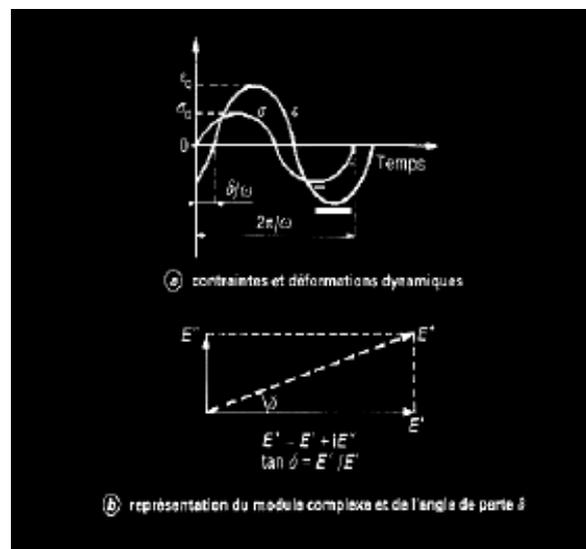


Figure 26: Représentation de la réponse déphasée d'un matériau aux sollicitations appliquées au cours d'analyses DMA [149]

La partie réelle E' est appelée module de conservation car elle exprime la capacité du matériau à conserver l'énergie mécanique de la sollicitation et à la restituer sous forme de déformation élastique (phénomène de déformation réversible).

La partie imaginaire E'' est appelée module de perte et correspond à la composante visqueuse du matériau. Le module de perte représente l'énergie mécanique dissipée sous forme de chaleur au cours de la traction.

$\tan \delta$ mesure l'amortissement durant la déformation dynamique, c'est à dire la capacité du corps viscoélastique à dissiper l'énergie mécanique en chaleur. Ainsi, plus $\tan \delta$ est élevé, plus l'amortissement des vibrations est important. La mesure de $\tan \delta$ se révèle particulièrement cruciale pour l'analyse des phénomènes de relaxation tels que la transition α . En effet, les différentes transitions sont visualisées sur les thermogrammes par des pics de $\tan \delta$.

Les analyses DMA permettent également de confirmer la morphologie à l'échelle moléculaire d'un mélange de polymères puisque les différentes relaxations de chaînes sont modifiées lorsque deux polymères sont en interaction. Par exemple, deux T_α distinctes correspondant aux T_α de chacun des

composants sont généralement observées dans le cas d'un mélange de polymères immiscibles tandis qu'une seule T_{α} intermédiaire est généralement observée dans le cas d'un mélange de polymères miscibles.

Les analyses thermomécaniques dynamiques (DMA) ont été réalisées à l'aide d'un visco-analyseur VA 4000 de METRAVIB (Figure 27) sur des éprouvettes de forme rectangulaire de dimensions $40 \times 4 \times 1 \text{ mm}^3$.



Figure 27: Visco-analyseur VA 4000 de METRAVIB

Le mode de sollicitation appliqué sur l'éprouvette est le mode de traction-compression avec une fréquence d'oscillations fixe égale à 1 Hz et un déplacement dynamique de $5 \times 10^{-6} \text{ m}$. Une extrémité de l'éprouvette est fixée au mors inférieur, solidaire du bâti, tandis que l'autre extrémité est fixée au mors supérieur par l'intermédiaire duquel le déplacement dynamique est imposé.

Le programme thermique appliqué consiste en une rampe de température de $-40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ à $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ à une vitesse égale à $3 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Afin d'éviter les problèmes de répétabilité, les éprouvettes sont placées avant analyse pendant 2 heures dans une étuve à $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ afin de s'affranchir au maximum des microcontraintes issues de l'histoire thermique et mécanique (démoulage) des éprouvettes.

IV.2. Essais mécaniques

Les essais mécaniques réalisés sur les mélanges iPP/sPP sont des essais de traction uniaxiaux à rupture et des essais de traction uniaxiaux cycliques.

Les essais de traction uniaxiaux ont été réalisés à l'aide d'un banc de traction Instron 5867 piloté par ordinateur via le logiciel Bluehill (Figure 28). L'éprouvette est placée entre deux mors, le mors inférieur fixe solidaire du bâti et le mors supérieur mobile qui permet d'imposer un déplacement vertical. Le mors supérieur est par ailleurs relié à une cellule de charge de 1 kN qui permet de mesurer la charge appliquée en temps réel par l'intermédiaire du logiciel d'acquisition.

Dans notre étude, les éprouvettes utilisées pour l'ensemble des essais mécaniques uniaxiaux (traction à rupture et cyclique) sont de type haltère avec pour dimensions $25 \times 5 \times 1.5 \text{ mm}^3$ dans la zone utile.



Figure 28: Banc de traction Instron 5867 piloté par le logiciel BlueHill

Pour les essais de traction uniaxiaux, les données se présentent sous la forme de courbes contrainte (en MPa)-allongement (en %)-. L'allongement ε est calculé selon l'équation :

$$\varepsilon(\%) = \frac{\Delta L}{L_0} \times 100 \quad (12)$$

ΔL correspond au déplacement (en mm) de la traverse à l'instant t et L_0 correspond à la longueur initiale de la zone utile de l'éprouvette.

La contrainte σ est déterminée grâce à la relation :

$$\sigma = \frac{F}{l \times e} \quad (13)$$

F représente la charge (en Newton) appliquée à l'instant t , l et e respectivement la largeur et l'épaisseur initiale de l'éprouvette dans la zone utile.

IV.2.1. Essais de traction à la rupture

Pour les essais de traction à rupture, les essais ont été réalisés avec une vitesse de déplacement de la traverse de 50 mm/min. Pour chaque mélange, cinq essais ont été réalisés et la moyenne des résultats ainsi que les écarts types correspondants sont présentés dans cette étude.

Par ailleurs, les essais de traction uniaxiaux à la rupture permettent de déterminer la valeur du module d'Young des mélanges iPP/sPP. Lors des essais, celui-ci a été calculé comme correspondant à la pente de la tangente à la courbe contrainte-allongement sur l'intervalle d'allongement 0,05%-0,25%.

IV.2.2. Essais de traction cycliques

Concernant les essais de traction cycliques, ceux-ci ont été réalisés avec une vitesse de 10 mm/min et chaque cycle de charge a été effectué jusqu'à un allongement maximal de 10 % de façon à se placer dans la zone de déformation élastique du matériau. Pour chaque essai, cinq cycles de charge-décharge ont été effectués, le passage de décharge à charge s'effectuant lorsque la contrainte redevient nulle. L'allongement résiduel à la fin des cinq cycles de charge-décharge appelée

déformation rémanente est caractéristique des propriétés élastiques du mélange iPP/sPP étudié. Pour chaque mélange, trois essais ont été réalisés et la moyenne des résultats ainsi que les écarts types correspondants sont présentés.

De plus, des essais de traction cycliques supplémentaires ont été réalisés sur les mélanges iPP/sPP jusqu'à un allongement maximal de 300 % et ce, avec des vitesses de traction de 50 mm/min. Le but de ces essais est de se placer hors de la zone de déformation élastique et de caractériser ainsi le comportement élastique des mélanges pour des déformations importantes.

V. Analyses morphologiques des mélanges iPP/sPP

V.1. Analyses par Microscope Electronique à Balayage

Le Microscope Electronique à Balayage (MEB) est une technique d'analyse permettant d'observer une surface avec une précision de l'ordre du micromètre. La profondeur de champ disponible avec le MEB est également importante.

Dans le cadre de cette étude, la morphologie des mélanges iPP/sPP a été étudiée à l'aide d'un MEB HITACHI S4700. Pour les analyses par MEB, la tension d'accélération a été choisie égale à 6 kV et le courant à 15 mA.

Les échantillons pour les analyses MEB ont été préparés par cryofracture en plaçant des éprouvettes de dimensions $40 \times 4 \times 1 \text{ mm}^3$ dans l'azote liquide pendant 15 minutes de façon à se placer bien en dessous de la T_g des mélanges iPP/sPP et ainsi de les rendre fragiles. La fracture fragile est ensuite réalisée manuellement sur ces éprouvettes.

V.2. Analyses par Microscope Electronique à Transmission

L'étude de la morphologie des mélanges iPP/sPP par Microscope Electronique à Transmission (MET) a été réalisée par la société Total, partenaire du projet Memoti. Les mélanges iPP/sPP ont été étudiés à l'aide d'un MET JEOL 2000FX II. La tension d'accélération utilisée a été choisie égale à 200 kV.

Les surfaces d'analyses sur chaque échantillon ont été préparées à l'aide d'un cryo-microtome. Les échantillons ont été ensuite imprégnés au RuO_4 durant 2h à 3h. Le ruthénium (élément lourd) se fixe préférentiellement dans les zones amorphes et empêche la transmission des électrons au travers de l'échantillon, créant ainsi des zones plus sombres. Ce traitement permet donc d'observer un contraste entre les phases cristallines et amorphes sur les clichés MET. Enfin, les coupes ont été faites au microtome au moyen d'un couteau diamanté.

Les images ont été prises à un grossissement MET de 5000 x donnant une vue générale et à 10 000 x de façon à mettre en évidence les détails. Les images ont été traitées grâce au logiciel Olympus AnalySIS Scandium.

V.3. Analyse par diffraction des rayons X

La technique de diffraction des rayons X a été utilisée dans le cadre de cette étude pour caractériser les formes cristallines de l'iPP et du sPP au sein des différents mélanges iPP/sPP.

Les analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées avec un diffractomètre BRUCKER AXS fonctionnant à 40 keV et 25 mA en configuration $\theta/2\theta$, en utilisant la radiation du cuivre $K_{\alpha 1}$ sur la gamme $5^\circ < 2\theta < 40^\circ$ avec un pas de $0,02^\circ$ et un temps de mesure de 2 secondes. Les échantillons analysés se présentent sous forme de poudre et les résultats sont obtenus en soustrayant la composante de la radiation du cuivre $K_{\alpha 1}$.

V.4. Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La RMN est un outil performant pour l'étude de la dynamique moléculaire des chaînes macromoléculaires d'un matériau polymère.

Ainsi, dans cette étude, deux types d'expériences ont été réalisées pour caractériser la mobilité des chaînes de PP : la RMN du proton statique et la RMN CP/MAS ^1H - ^{13}C (Cross Polarization ^1H - ^{13}C /Magic Spinning Angle). L'analyse structurale des mélanges iPP/sPP et la compatibilité de l'iPP et du sPP ont été étudiées également par CP/MAS ^1H - ^{13}C .

V.4.1. Analyses par RMN du proton statique

Deux types d'expérience ont été réalisés dans le cadre de l'étude de la mobilité des chaînes dans les mélanges iPP/sPP : des mesures de relaxation spin-réseau et des mesures de relaxation spin-spin à différentes températures.

V.4.1.a. Mesure de temps de relaxation spin-réseau T_1 (^1H) dans le repère du laboratoire

Une séquence dite de saturation-récupération (saturation recovery) est utilisée pour mesurer le temps de relaxation spin-réseau d'un échantillon (Figure 29).

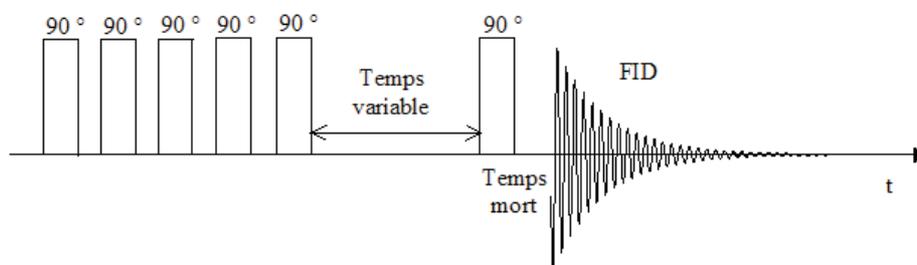


Figure 29: Séquence de saturation-récupération

Cinq impulsions de 90° sont appliquées de façon à basculer l'aimantation dans le plan xy (saturation), puis une dernière impulsion de 90° est appliquée après un temps variable de façon à enregistrer le FID (récupération). La courbe d'aimantation $M_z(t)$ en fonction du temps de délai variable avant la dernière impulsion à 90° est construite et celle-ci est simulée à l'aide de l'équation (14) afin d'extraire le T_1 .

$$M_z(t) = M_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right) \quad (14)$$

$M_z(t)$ est la magnétisation globale pour un temps de délai t , T_1 (^1H) est le temps de relaxation tandis que M_0 est la magnétisation associée à T_1 (^1H). Le nombre de composantes de l'équation de modélisation peut varier selon le type de matériau et la température de l'expérience. Chaque composante donne une valeur de T_1 (^1H) associée à une zone de mobilité moléculaire. Il y a donc autant de zones de mobilité moléculaire que de valeurs de T_1 (^1H) déterminées à l'aide de cette séquence.

V.4.1.b. Mesure de temps de relaxation spin-réseau $T_{1\rho}$ (^1H) dans le repère tournant

La séquence de mesure de $T_{1\rho}$ (^1H) est décrite ci-après : après une impulsion de 90°C selon l'axe x , l'aimantation M_y est « verrouillée » le long du champ B_1 parallèlement à l'axe y du repère mobile. La décroissance de M_y en fonction du temps de verrouillage, t_{sp} , est enregistrée immédiatement après l'impulsion de verrouillage (Figure 30).

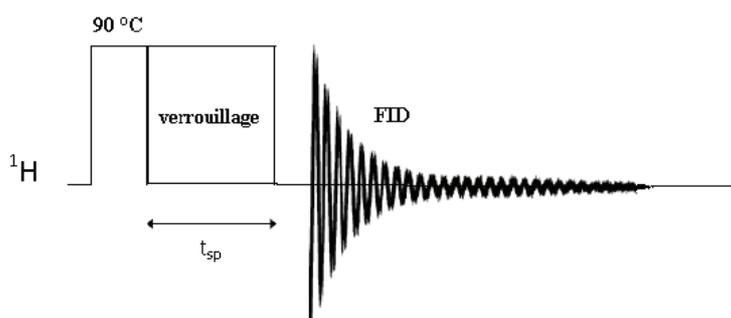


Figure 30: Séquence de verrouillage de l'aimantation dans le référentiel tournant

V.4.1.c. Mesure de temps de relaxation spin-spin T_2 (^1H)

Les mesures de T_2 (^1H) ont été réalisées à l'aide d'une séquence de type Carr-Purcell-Meilboom-Gill (CPMG) (Figure 31). L'aimantation est basculée dans le plan xy , puis précesse librement pendant un temps t durant lequel se produit une certaine relaxation. En fait, l'aimantation globale est la somme des toutes les aimantations locales de l'échantillon. Sous l'effet des hétérogénéités du champ B_0 , celles-ci subissent un déphasage, certaines prenant soit de l'avance, soit du retard par rapport à l'aimantation résultante. L'impulsion à 180° autour de l'axe Oy inverse cette situation : celles qui étaient en avance sont en retard et inversement. Au bout du même temps t , toutes les aimantations se retrouvent refocalisées le long de Ox . On enregistre le signal de précession libre (FID) à partir de cet instant.

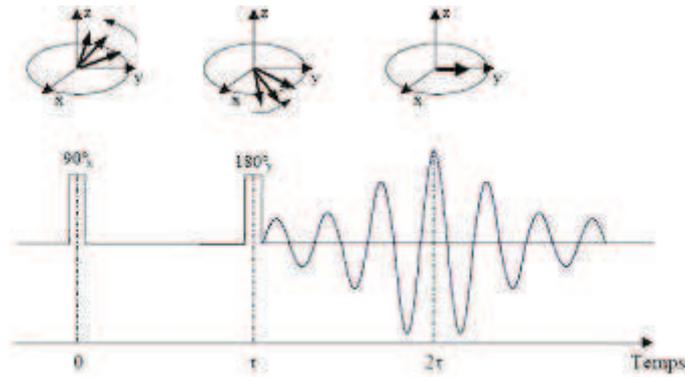


Figure 31: Séquence de type CPMG

Chaque FID donne un spectre par transformée de Fourier qui peut être décomposé en pics de différents déplacements chimiques. L'évolution de l'aire de chaque pic (magnétisation) est ensuite tracée en fonction de t . La courbe obtenue est alors simulée à l'aide de l'équation (15) ce qui permet d'extraire les différents temps de relaxation $T_2(^1\text{H})$ correspondants à chaque zone de mobilité.

$$M_z(t) = M_0 \left(\exp\left(-\frac{t}{T_2}\right)^\alpha \right) \quad (15)$$

$M_z(t)$ est la magnétisation globale pour un temps t , $T_2(^1\text{H})$ est le temps de relaxation spin-spin tandis que M_0 correspond à la magnétisation associée au $T_2(^1\text{H})$. α est un exposant compris entre 1 et 2. Lorsque α est égal à 1 la composante associée est simulée par une exponentielle décroissante tandis que lorsque α est égal à 2 la composante associée est simulée par une gaussienne.

A noter que, selon le type de matériau et la température de l'expérience, le nombre de composantes de l'équation de modélisation varie. Chaque composante donne une valeur de $T_2(^1\text{H})$ associée à une zone de mobilité moléculaire. Il y a donc autant de zones de mobilité moléculaire que de valeurs de $T_2(^1\text{H})$ déterminées à l'aide de cette séquence.

V.4.2. Analyse par RMN du carbone ^{13}C

Deux types d'analyses par RMN du ^{13}C ont été réalisés dans le cadre de l'étude des mélanges iPP/sPP.

La RMN du ^{13}C par polarisation croisée CP/MAS ^1H - ^{13}C a été utilisée pour caractériser la morphologie des mélanges iPP/sPP ainsi que pour étudier les formes cristallines présentes dans les mélanges.

La RMN du ^{13}C par polarisation croisée CP/MAS ^1H - ^{13}C avec un temps d'acquisition retardé a été utilisée pour déterminer les temps de relaxation spin-réseau dans le référentiel tournant $T_{1\rho}(\text{C})$.

V.4.2.a. Etude de la morphologie des mélanges iPP/sPP par polarisation croisée CP/MAS ^1H - ^{13}C

La RMN du ^{13}C a été utilisée pour étudier les formes cristallines et la compatibilité de l'iPP et du sPP dans les mélanges iPP/sPP. Il est important de noter que le signal RMN du ^{13}C est naturellement faible du fait de la faible abondance isotopique de ce noyau et de son rapport gyromagnétique peu élevé comparé à celui du proton. Afin d'amplifier le signal RMN du ^{13}C , la séquence de polarisation croisée à l'angle magique (CP/MAS) a été utilisée (Figure 32).

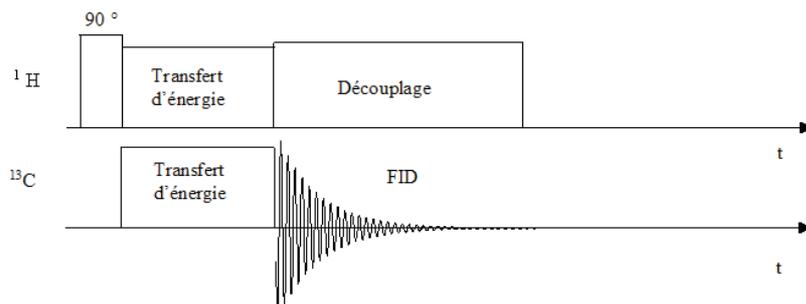


Figure 32: Séquence de polarisation croisée à l'angle magique CP/MAS

La séquence de Polarisation Croisée (Cross-Polarisation) consiste à transférer une partie de l'aimantation des protons qui sont des spins abondants vers les noyaux ^{13}C qui sont au contraire des spins rares, et ce par l'intermédiaire de l'interaction dipolaire. Les protons sont d'abord magnétisés puis leur magnétisation est verrouillée. Une partie de cette magnétisation est alors transférée au ^{13}C pendant un temps de contact t_c . La condition de Hartmann-Hahn permet l'échange d'énergie entre les deux types de noyaux (des protons vers les ^{13}C). Une fois le transfert d'énergie effectué, le FID des noyaux ^{13}C est enregistré en fonction du temps.

La rotation à l'angle magique (MAS) permet de moyenniser l'interaction dipolaire et supprime les composantes anisotropes du tenseur de déplacement chimique de sorte que seule une raie fine unique correspondant au déplacement chimique isotrope soit présente.

V.4.2.b. Mesure de relaxation spin-réseau dans le référentiel tournant $T_{1\rho}(\text{C})$

Les mesures des temps de relaxation spin-réseau dans le référentiel tournant $T_{1\rho}(\text{C})$ ont été réalisées à l'aide d'une séquence de polarisation croisée CP/MAS ^1H - ^{13}C à temps d'acquisition retardé [150, 151]. En effet, les temps de relaxation spin-réseau dans le référentiel tournant $T_{1\rho}(\text{C})$ ont été mesurés indirectement en variant le délai d'attente t placé entre la fin du transfert d'énergie et le début de l'acquisition du FID des carbones (Figure 33). Cette méthode permet de mesurer les temps de relaxation $T_{1\rho}(\text{C})$ spécifiques des protons voisins des différents carbones magnétiquement inéquivalents du polymère étudié puisque, dans une expérience de polarisation croisée, l'évolution du signal de carbone ^{13}C suit la décroissance en $T_{1\rho}(\text{C})$ des protons dans le référentiel tournant, sous réserve d'appliquer des temps de contacts suffisamment longs.

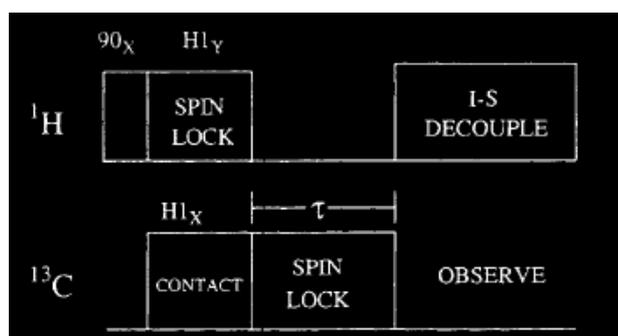


Figure 33: Séquence CPXT_{1p} de mesure des $T_{1\rho}(\text{C})$ via la décroissance de la magnétisation des ^{13}C [152]

Pour chaque carbone magnétiquement inéquivalent du matériau, l'évolution de la magnétisation en fonction du temps de délai t est tracée. De la même manière que pour les mesures de T_1 (^1H), $T_{1\rho}$ (^1H) et T_2 (^1H), la courbe est simulée à l'aide de l'équation (16) qui permet d'extraire les différents $T_{1\rho}(\text{C})$ correspondant aux différentes zones de mobilité associées au carbone considéré.

$$M(t) = \frac{M_0}{1 - \frac{T_{CH}}{T_{1\rho}(\text{C})}} \left[e^{-\left(\frac{t}{T_{1\rho}(\text{C})}\right)} - e^{-\left(\frac{t}{T_{CH}}\right)} \right]^\alpha \quad (16)$$

T_{CH} correspond au temps de polarisation croisée, caractéristique du transfert de l'aimantation des protons considérés sur les carbones 13. Le paramètre α est compris entre 1 et 2. Lorsque α est égal à 1 la courbe est modélisée par une exponentielle décroissante et lorsque α est égal à 2 la courbe est modélisée par une gaussienne. Le nombre de composantes de l'équation de modélisation varie en fonction du matériau et des conditions expérimentales. Chaque composante donne une valeur de $T_{1\rho}(\text{C})$ associée à une zone de mobilité. Il y a ainsi autant de zones de mobilité que de valeurs de $T_{1\rho}(\text{C})$.

Cette séquence présente donc l'avantage de permettre à l'utilisateur d'accéder à des informations locales concernant les différences de mobilité moléculaire au sein du matériau étudié.

V.4.3. Conditions expérimentales

Les mesures des temps de relaxation T_1 (^1H), $T_{1\rho}$ (^1H), T_2 (^1H) ont été effectuées sur un spectromètre Bruker Avance 400 opérant à un champ B_0 de 9,4 T (400 MHz). Pour les mesures de T_1 (^1H), la durée des impulsions à 90° est de $2,5 \mu\text{s}$ correspondant à un champ B_1 de fréquence 100 kHz. Dans le cas des mesures de T_2 (^1H), la durée des impulsions à 90° et à 180° sont respectivement de $2,5 \mu\text{s}$ et $5 \mu\text{s}$ correspondant à un champ B_1 de fréquence 100 kHz. Pour les mesures des temps de relaxation $T_{1\rho}$ (^1H), il est impératif d'atténuer la puissance des impulsions afin de protéger le préamplificateur. Les impulsions de 90° et de verrouillage ont alors une intensité de 50kHz correspondant à une durée de $4,8 \mu\text{s}$.

Les spectres du ^{13}C ont été réalisés sur un spectromètre Bruker Avance 400 opérant à un champ B_0 de 9,4 T (400 MHz). La durée des impulsions à 90° est de $3,5 \mu\text{s}$. Les conditions de Hartmann Hahn ont été obtenues pour une intensité des champs B_h et B_c de 55 Hz avec un temps de contact de 1 ms. La fréquence de rotation à l'angle magique (MAS) est de 10 kHz. Celle-ci est suffisante pour éliminer les bandes de rotations des carbones dans la fenêtre d'observation.

Pour les mesures de $T_{1\rho}(\text{C})$, les conditions précédentes ont été utilisées mis à part la fréquence de rotation à l'angle magique (MAS) qui est de 7 kHz. Le champ B_1 utilisé pendant le période de verrouillage est de fréquence 64 kHz.

Les mesures de T_1 (^1H), $T_{1\rho}$ (^1H), T_2 (^1H) et $T_{1\rho}(\text{C})$ ont été effectuées à 25°C , 50°C , 80°C et 100°C . L'erreur expérimentale sur les valeurs de temps de relaxation a été estimée à 2 %.

VI. Filage des mélanges iPP/sPP

VI.1. Filage des mélanges iPP/sPP à l'échelle du laboratoire

Les mélanges iPP/sPP ont été filés dans un premier temps à petite échelle au laboratoire à l'aide d'une mini-fileuse DSM « Xplore Fiber Spin Line » disposé en série avec une micro-extrudeuse bi-vis co-rotatives DSM « Explore Twin Screw Compounder » d'une capacité de 15 cm³ (Figure 34).



Figure 34: Mini-fileuse DSM "Xplore Fiber Spin Line" équipée en série d'une micro-extrudeuse DSM Explore « Twin Screw Compounder »

L'utilisation d'une micro-extrudeuse est avantageuse car elle nécessite de très faibles quantités de matière ce qui permet de multiplier les expériences et essais de filage en un minimum de temps. En outre, la micro-extrudeuse est équipée d'une valve au niveau de la sortie qui peut être ouverte ou fermée à souhait, permettant ainsi à l'utilisateur de contrôler le temps de séjour du mélange dans la chambre d'extrusion (voir Figure 35).



Figure 35: Chambre d'extrusion de la micro-extrudeuse DSM

Les mélanges iPP/sPP sont préalablement extrudés à 190 °C pendant 10 minutes avec une vitesse des vis égale à 80 tr/min. Au bout de 10 minutes, la vitesse des vis est baissée à 5 tr/min et la valve est ouverte ce qui permet d'extraire un jonc. Ce jonc est alors refroidi par une circulation d'air comprimé située entre la filière et le premier rouleau puis est ensuite étiré à l'aide de la mini-fileuse au niveau du premier rouleau et bobiné autour du second rouleau.

Le taux d'étirage du monofilament obtenu est ici défini par la relation (17):

$$E = d_0/d \quad (17)$$

E correspond au taux d'étirage, d au diamètre du monofilament obtenu mesuré avec un microscope optique sur une moyenne de 10 mesures et d_0 correspond au diamètre de la filière utilisée.

Les mélanges iPP/sPP ont été filés avec des vitesses d'étirage (premier rouleau) comprises entre 5 m/min et 90 m/min. Le diamètre de la filière utilisée pour le filage est égal à 500 μm .

VI.2. Filage des mélanges iPP/sPP à l'échelle pilote

Les mélanges iPP/sPP ayant pu être filés sous forme de monofilaments à l'échelle du laboratoire ont également été filés sous forme de multifilaments afin de vérifier leur filabilité à une échelle plus proche de la production industrielle.

Dans le cadre de ces essais, les mélanges iPP/sPP ont été préalablement préparés par extrusion pour des raisons de commodité. En effet, l'extrusion permet de produire plusieurs kilogrammes de produit en un minimum de temps.

L'extrusion des mélanges iPP/sPP a été réalisée à l'aide d'une extrudeuse bi-vis contrarotatives de BRABENDER. Les mélanges ont été mis en œuvre avec les conditions présentées dans le Tableau 6.

Tableau 6: Conditions d'extrusion appliquées dans le cadre du filage des mélanges iPP/sPP à l'échelle pilote

Profil de température (°C)	Vitesse des vis (tr/min)
185-190-195	50

Les mélanges ainsi formés ont ensuite été granulés et filés à l'ENSAIT à l'aide d'un appareil de filage BUSSCHAERT SPINBOY. Les granulés sont introduits dans une zone d'extrusion composé d'une extrudeuse de type monovis et fondus avec le profil de température 180 °C - 190 °C - 200 °C - 210 °C – 220 °C (Figure 36).

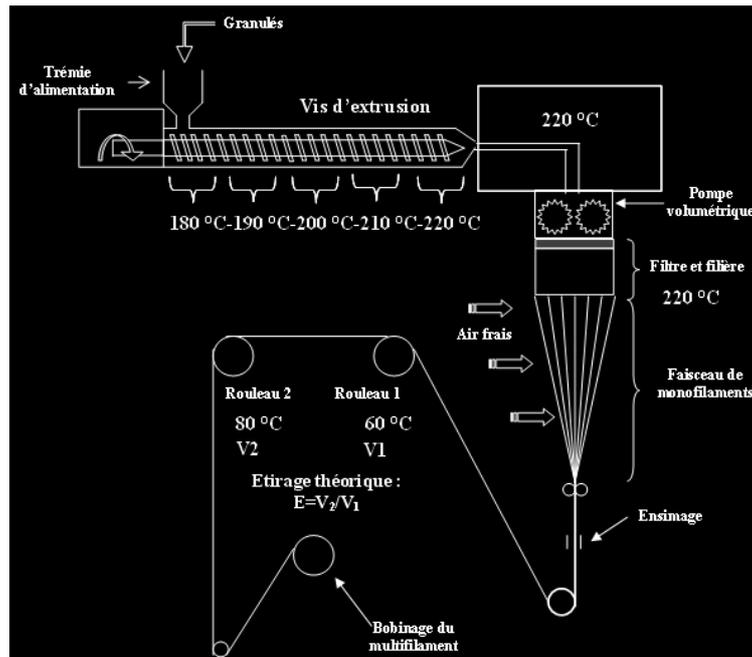


Figure 36: Principe général du filage des mélanges iPP/sPP en voie fondue à l'échelle pilote [103]

Une pompe volumétrique assure le passage du polymère à travers les filières. Deux vitesses de pompes ont été utilisées : 28 tr/min et 15 tr/min afin de varier le diamètre des filaments. Les filaments sont refroidis à l'air, ensimés et étirés grâce à 2 rouleaux chauffés à 60 °C et 80 °C tournants à des vitesses différentes avant d'être bobinés sur un troisième rouleau. La différence de vitesse entre les deux rouleaux chauffés permet de contrôler et de faire varier le taux d'étirage du multifilament obtenu. Le taux d'étirage théorique est ainsi défini par le rapport entre la vitesse V_2 du second rouleau et la vitesse V_1 du premier rouleau.

VI.3. Propriétés thermiques des fils iPP/sPP

Les propriétés thermiques des mélanges iPP/sPP mis en œuvre sous forme de monofilaments et de multifilaments ont été étudiées par DSC. Les analyses ont été effectuées également à l'aide du calorimètre DSC Q100 de TA Instruments. Les taux de cristallinité des filaments iPP/sPP sont calculés selon la même méthode que pour les mélanges étudiés sous forme de poudre (paragraphe III.1.).

Préalablement à chaque essai, une masse de mélange iPP/sPP (monofilament ou multifilament) égale à $3,6 \pm 0,2$ mg est introduite dans une capsule en aluminium. Le cycle thermique utilisé pour l'analyse des mélanges iPP/sPP sous forme de fil est présenté sur la Figure 37.

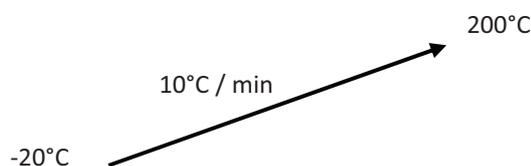


Figure 37: Programme thermique appliqué pour les analyses DSC des fils iPP/sPP

Une seule montée en température ainsi qu'un seul cycle thermique sont utilisés car on ne cherche pas à effacer le passé thermique des échantillons, contrairement à l'analyse des mélanges iPP/sPP sous forme de poudre. En effet, une fois à 200 °C le fil est complètement fondu et on obtient les résultats précédents.

VI.4. Analyse des fils d'iPP/sPP par Résonance Magnétique Nucléaire

Les multifilaments d'iPP/sPP ont été étudiés par RMN afin de caractériser la mobilité moléculaire de l'iPP et du sPP dans les mélanges sous forme de multifilaments ainsi que pour caractériser la morphologie des mélanges lorsqu'ils sont mis en œuvre sous forme de multifilaments.

Les mesures de T_1 (^1H) et de T_2 (^1H) ont été réalisées selon les mêmes conditions que celles employées pour l'analyse des mélanges sous forme de poudre.

De même, les analyses CP/MAS ^1H - ^{13}C ont été réalisées avec les mêmes conditions expérimentales que celles appliquées pour l'analyse des mélanges sous forme de poudre.

Il est à noter que dans le cadre des analyses RMN, les échantillons ont été préalablement découpés sous forme de paillettes avant d'être introduits dans le rotor utilisé pour l'analyse RMN désirée.

VI.5. Propriétés mécaniques des fils d'iPP/sPP

VI.5.1. Essais de traction à rupture sur multifilaments d'iPP/sPP

Les essais de traction à rupture sur les multifilaments iPP/sPP ont été réalisés à l'ENSAIT avec un banc de traction MTS 2/M piloté par le logiciel Testworks. De même que pour les essais de traction sur les éprouvettes haltères, le multifilament étudié est fixé entre deux mors, un mors inférieur solidaire du bâti et un mors supérieur mobile capable d'appliquer un déplacement vertical (le système de fixation des mors est par ailleurs spécialement adapté aux éprouvettes de type monofilament et multifilament). Les essais de traction à la rupture permettent de mesurer l'allongement à la rupture (en %), la contrainte à la rupture (en MPa) et le module d'Young (en MPa) défini comme la pente de la tangente à la courbe contrainte-allongement sur l'intervalle d'allongement 0,05%-0,25%.

Les essais de traction à rupture ont été réalisés avec une vitesse de traverse égale à 50 mm/min pour une longueur initiale l_0 des multifilaments égale à 120 mm. Pour chaque échantillon, trois essais ont été effectués et les résultats présentés correspondent à la moyenne des essais.

VI.5.2. Essais de traction cycliques sur multifilaments et monofilaments d'iPP/sPP

Afin de caractériser les propriétés élastiques et résilientes des multifilaments et monofilaments d'iPP/sPP, des essais de traction cycliques ont été réalisés. Ces essais ont été réalisés à l'ENSAIT sur un banc de traction MTS 2/M piloté par le logiciel Testworks.

Lors de chaque essai, cinq cycles de charge-décharge ont été réalisés avec un allongement maximal de 50 % lors de chaque cycle de charge et un passage décharge-charge s'effectuant lorsque la contrainte redevient nulle.

Dans le cas des multifilaments, les essais ont été réalisés avec des multifilaments de longueur initiale l_0 égale à 120 mm et une vitesse de traverse égale à 50 mm/min. Dans le cas des monofilaments, une longueur initiale l_0 égale à 50 mm et une vitesse de traverse égale à 50 mm/min ont été utilisées.

Pour chaque échantillon, trois essais ont été effectués et la moyenne des résultats sont présentés accompagnés des écarts types correspondants.

CHAPITRE III

ETUDES DES RELATIONS STRUCTURE- PROPRIETES DES MELANGES iPP/sPP

Les travaux présentés dans ce chapitre se concernent l'étude des propriétés mécaniques et élastiques des mélanges iPP/sPP ainsi que la compréhension des relations structure-propriétés au sein de ces mélanges particuliers.

En effet, comme le montrent les études reportées dans la littérature, de nombreux facteurs sont susceptibles d'influencer les propriétés macroscopiques des mélanges iPP/sPP tels que la morphologie du mélange, la présence ou non d'interactions entre les zones cristallines des composants ainsi que la nature de ces structures cristallines (en particulier celles du sPP qui contribuent fortement aux propriétés élastiques de cette polyoléfine). Les relations entre leurs zones amorphes sont également susceptibles d'influencer fortement les propriétés mécaniques des mélanges iPP/sPP. De plus, si l'immiscibilité des phases cristallines a été clairement établie dans la littérature (voir chapitre 1), les relations et la miscibilité des zones amorphes restent inconnues et peu étudiées.

L'étude des relations structure-propriétés au sein des mélanges iPP/sPP a pour principal but de comprendre les propriétés mécaniques et éventuellement élastiques découlant de la structure et de la morphologie particulière des mélanges, ceci en vue d'étudier par la suite la réalisation de fils élastiques à base de mélanges iPP/sPP. Par conséquent, les propriétés mécaniques et élastiques des mélanges iPP/sPP seront présentées dans un premier temps. Une étude de la morphologie des mélanges sera ensuite réalisée afin de comprendre les résultats des essais mécaniques. Enfin, l'organisation structurale des mélanges fera l'objet de l'étude présentée dans la troisième partie, dans le but de compléter la compréhension des relations structure-propriétés.

I. Etude des propriétés mécaniques des mélanges iPP/sPP

I.1. Essais de traction à la rupture

Les courbes de traction à la rupture des mélanges iPP/sPP ainsi que de l'iPP pur et du sPP pur sous forme d'éprouvettes haltères sont présentées sur la Figure 38.

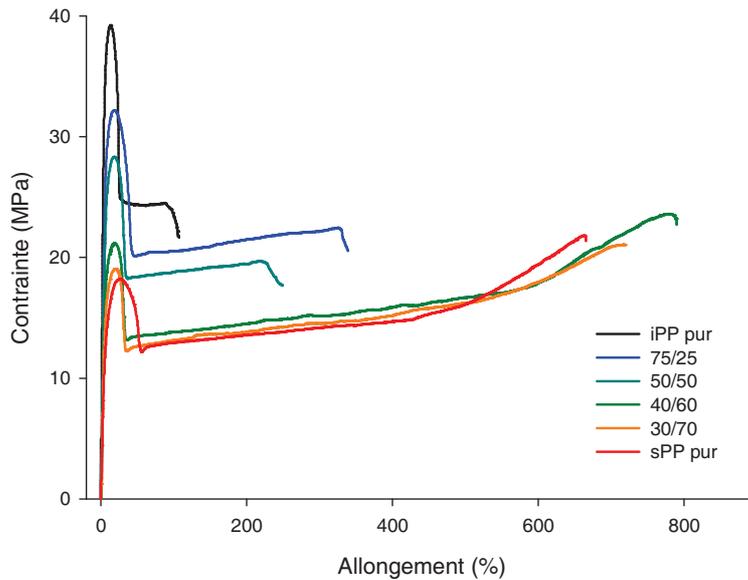


Figure 38: Courbes contrainte-allongement des mélanges iPP/sPP et des composés purs

Tous ces matériaux présentent de manière attendue un comportement caractéristique des matériaux thermoplastiques. Il y a en effet présence tout d'abord d'une déformation élastique linéaire jusqu'à atteindre un seuil d'écoulement qui s'accompagne d'un phénomène de striction de l'éprouvette. Au-delà, les matériaux subissent une déformation plastique irréversible, au cours de laquelle la striction se propage le long de l'éprouvette, jusqu'à la rupture du matériau. Le Tableau 7 présente les valeurs de la contrainte et de l'allongement à la limite d'élasticité, définie comme le point correspondant au décollement de la tangente à l'origine et de la courbe de comportement.

Tableau 7: Caractéristiques de la limite d'élasticité pour les mélanges iPP/sPP et pour les composés purs

Mélange	Allongement à la limite d'élasticité (%)	Contrainte à la limite d'élasticité (MPa)
100/0 (iPP pur)	12,9 ± 1,0	36,9 ± 2,1
75/25	17,7 ± 0,5	30,9 ± 0,8
50/50	17,7 ± 1,0	28,3 ± 1,7
40/60	19,2 ± 1,0	21,3 ± 1,2
30/70	20,8 ± 1,0	19,1 ± 2,1
0/100 (sPP pur)	25,1 ± 1,0	18 ± 0,3

L'augmentation de la concentration en sPP dans les mélanges entraîne une légère augmentation de l'allongement à la limite d'élasticité. Au contraire, la contrainte à la limite d'élasticité diminue de façon significative avec l'augmentation de la concentration en sPP. On assiste donc à une légère amélioration de l'élasticité du matériau avec l'augmentation de la concentration en sPP dans le mélange.

Concernant les valeurs des contraintes appliquées lors de l'allongement, les résultats montrent qu'une augmentation de la quantité de sPP dans le mélange entraîne une diminution de la contrainte

lors de l'allongement ce qui traduit une meilleure souplesse et une meilleure capacité de déformation du matériau.

L'évolution de l'allongement à la rupture en fonction de la concentration en sPP dans le mélange est représentée sur la Figure 39.

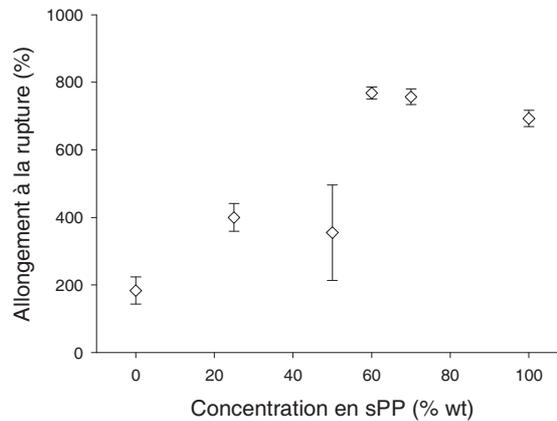


Figure 39: Evolution de l'allongement à la rupture en fonction de la concentration en sPP dans les mélanges iPP/sPP

De manière générale, on observe une augmentation de l'allongement à la rupture du mélange avec la concentration en sPP. Cette amélioration est même très nette entre les compositions 50/50 et 40/60. Une amélioration significative est aussi observée entre l'iPP pur et le 75/25, signe qu'une faible quantité de sPP améliore immédiatement la capacité de déformation de l'iPP.

Par ailleurs, les élongations à la rupture des mélanges 30/70 et 40/60 sont légèrement supérieures à celle du sPP pur, ce qui suggère la présence d'interactions entre les composants de ces mélanges.

Enfin, il est intéressant de noter qu'il n'y a pas d'amélioration de l'élongation à la rupture entre les 75/25 et le 50/50. Au contraire, l'élongation à la rupture du mélange 50/50 est légèrement inférieure à celle du 75/25. Cependant, ce résultat n'est pas très significatif étant donné l'écart type important concernant la mesure de l'élongation à la rupture du mélange 50/50. Les études reportées dans la littérature montrent que la composition 50/50 présente généralement une morphologie constituée de phases co-continues [93, 94]. Les faibles propriétés mécaniques et la mauvaise reproductibilité des essais semblent donc confirmer l'hypothèse d'une morphologie particulière pour le mélange 50/50.

L'évolution du module d'Young en fonction de la concentration en sPP est présentée sur la Figure 40.

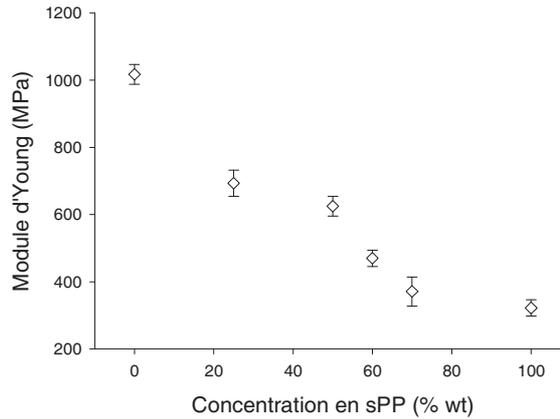


Figure 40: Evolution du module d'Young en fonction de la concentration en sPP dans les mélanges iPP/sPP

Une diminution de la valeur du module d'Young lorsque la concentration en sPP augmente dans le mélange est observée. La diminution du module d'Young indique que les mélanges iPP/sPP deviennent de moins en moins rigides au fur et à mesure que la concentration du sPP augmente. Autrement dit, le mélange résiste de moins en moins à la déformation ce qui est une propriété nécessaire à l'obtention de propriétés élastiques.

L'évolution de l'énergie absorbée (aire sous la courbe de traction) pendant la déformation en fonction de concentration en sPP dans les mélanges est présentée sur la Figure 41.

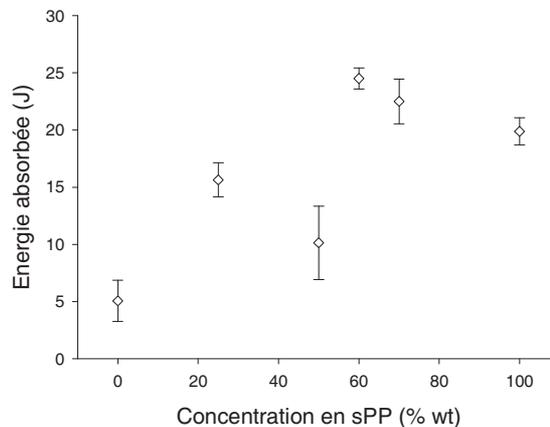


Figure 41: Evolution de l'énergie absorbée durant la traction en fonction de la concentration en sPP dans les mélanges iPP/sPP

L'énergie absorbée pendant la déformation suit la même évolution que l'allongement à la rupture en fonction de la concentration en sPP dans le mélange. Par conséquent, les mélanges les plus ductiles présentent également les meilleures duretés. La meilleure dureté est obtenue pour le mélange 40/60 tandis que l'iPP est le matériau le moins dur parmi les mélanges étudiés.

I.2. Essais de traction cycliques

I.2.1. Essais de traction cycliques dans la zone de déformation élastique

Les courbes de traction cyclique à 10 % d'allongement pour les différents mélanges iPP/sPP sont présentées sur la Figure 42.

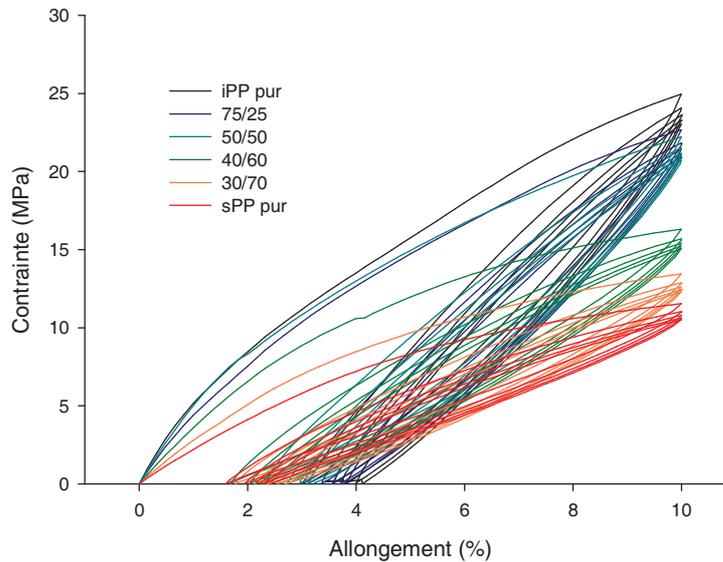


Figure 42: Courbes contrainte-allongement des mélanges iPP/sPP et des composés purs lors d'essais cycliques à 10 % d'allongement

Pour chaque mélange, un léger effet Mullins est observé. Cet effet est caractérisé par une diminution significative de la contrainte entre le premier cycle et les cycles suivants et par l'apparition d'une déformation rémanente à la fin du premier cycle [153]. L'écart des valeurs de contraintes à 10 % d'allongement entre le premier cycle et les cycles suivants est ici significatif mais peu important. Il y a par conséquent un endommagement du matériau au cours de ce premier cycle de chargement. La contrainte à 10 % d'allongement diminue progressivement lorsque la proportion de sPP dans le mélange augmente, ce qui rejoint les résultats des essais de traction à la rupture. De même, on observe une rupture dans l'évolution des comportements mécaniques entre les compositions 50/50 et 40/60 avec une forte diminution des valeurs de contrainte. La Figure 43 représente l'évolution de la déformation rémanente observée lors de ces essais de traction à 10 % d'allongement en fonction de la concentration en sPP dans le mélange.

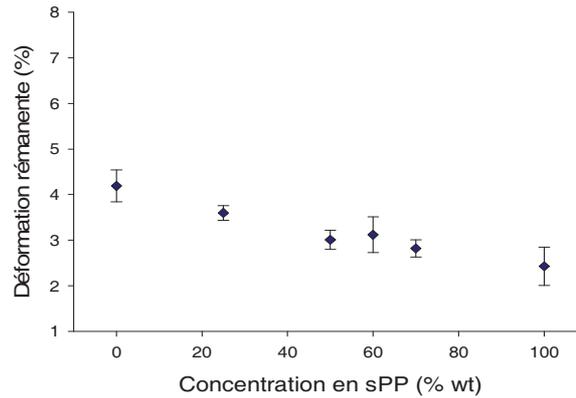


Figure 43: Evolution de la déformation rémanente en fonction de la concentration en sPP pour les mélanges iPP/sPP mesurées lors d'essais cycliques à 10 % d'allongement

L'augmentation de la concentration en sPP entraîne une diminution de la déformation rémanente jusqu'à atteindre une valeur minimale pour le sPP de 2,5 %. Cependant, l'écart entre la valeur maximale pour l'iPP et la valeur minimale pour le sPP n'est pas très important. En effet, les essais ont été réalisés dans la zone de déformation élastique des mélanges donc leur réponse élastique est relativement importante dans cette gamme d'allongements. Le Tableau 8 présente les déformations rémanentes obtenues après 300 cycles à 10 % d'allongement pour l'iPP et le sPP pur ainsi que le mélange 30/70.

Tableau 8: Déformation rémanente du mélange 30/70 et des composés purs après 300 cycles à 10 % d'allongement

Déformation rémanente après 300 cycles à 10 % (%)	iPP pur	30/70	sPP pur
	5,6	5,3	4,7

De même que précédemment, il y a une diminution de la déformation rémanente lorsque la concentration en sPP augmente. En comparaison aux déformations rémanentes obtenues au bout de 5 cycles de traction, une augmentation d'environ 2 % de la déformation rémanente est observée. Ceci montre qu'au bout de 5 cycles, les déformations ne sont pas complètement réversibles et que l'on a une diminution légère et progressive de l'élasticité au fur et à mesure que l'on augmente le nombre de cycle de traction.

1.2.2. Essais de traction cycliques à 300 % d'allongement

La Figure 44 présente les courbes contrainte-allongement des mélanges iPP/sPP enregistrées au cours d'essais de traction cycliques à 300 % d'allongement afin de se placer hors de la zone de la zone de déformation élastique des mélanges. Ces essais n'ont pas pu être réalisés sur l'iPP pur et le mélange 50/50 car ceux-ci présentent un allongement à la rupture inférieur à 300 % (voir essais de traction à la rupture).

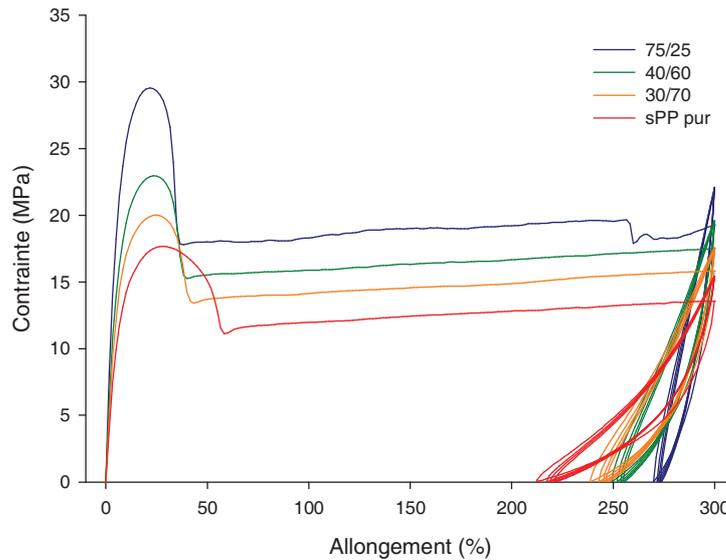


Figure 44: Courbes contrainte-allongement des mélanges iPP/sPP et du sPP pur lors d'essais de traction cycliques à 300 % d'allongement

Pour tous les mélanges, on retrouve la présence lors du premier cycle d'un seuil de plasticité dû à une réorganisation des chaînes sous la contrainte et en particulier à leur orientation dans la direction de l'élongation. On remarque également une diminution de la contrainte à la limite d'élasticité ainsi qu'à 300 % d'allongement lorsque la concentration en sPP augmente. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus lors des essais de traction à la rupture. Pour chacun des mélanges, les quatre cycles suivants engendrent des courbes très différentes du premier cycle avec notamment l'absence de seuil de plasticité ce qui indique que la majorité des chaînes ont été orientées durant le premier cycle. Pour chaque mélange, les courbes correspondant aux quatre derniers cycles sont très similaires au point d'être quasiment superposables. Ceci laisse supposer une quasi-réversibilité totale de la déformation au cours de ces quatre derniers cycles. L'évolution de la déformation rémanente en fonction de la concentration en sPP est présentée sur la Figure 45.

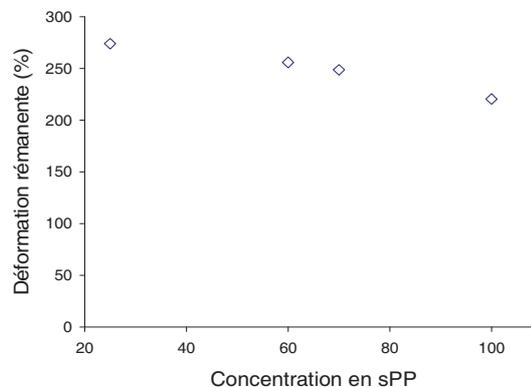


Figure 45: Evolution de la déformation rémanente en fonction de la concentration en sPP pour les mélanges iPP/sPP mesurée lors d'essais de traction cyclique à 300 % d'allongement

De la même manière que lors des essais cycliques à 10 % d'allongement, la déformation rémanente diminue au fur et à mesure que la concentration en sPP augmente au sein du mélange. Cependant, les déformations rémanentes restent relativement importantes. Ce phénomène est dû au fait que le

premier cycle de traction présente un seuil d'écoulement ce qui traduit une orientation des chaînes le long de l'élongation. Ainsi, lorsque la contrainte est supprimée à la fin du cycle, il y a transition de conformation au sein des chaînes de sPP mais celles-ci restent orientées dans la direction de l'élongation ce qui explique la forte déformation résiduelle à la fin du premier cycle. Lors des cycles suivants, les chaînes sont déjà orientées et il se produit uniquement la transition de conformation de chaîne de sPP ce qui explique l'aspect quasi-réversible des déformations au cours des quatre derniers cycles.

En résumé, les déformations rémanentes importantes obtenues au cours de ces essais sont dues en très grande partie aux phénomènes intervenant lors du premier cycle de traction. Les déformations rémanentes n'évoluent d'ailleurs quasiment plus au cours des quatre cycles suivants.

II. Etude de la morphologie des mélanges iPP/sPP

Les essais de traction sur les mélanges iPP/sPP montrent une évolution de leurs propriétés mécaniques et élastiques selon la composition du mélange. Afin d'expliquer ces phénomènes, il convient dans un premier temps d'étudier la morphologie des mélanges ainsi que son évolution avec la composition en iPP et en sPP.

II.1. Analyses au microscope électronique à balayage (MEB)

Les clichés MEB de l'iPP pur et du sPP pur sont présentés sur la Figure 46.

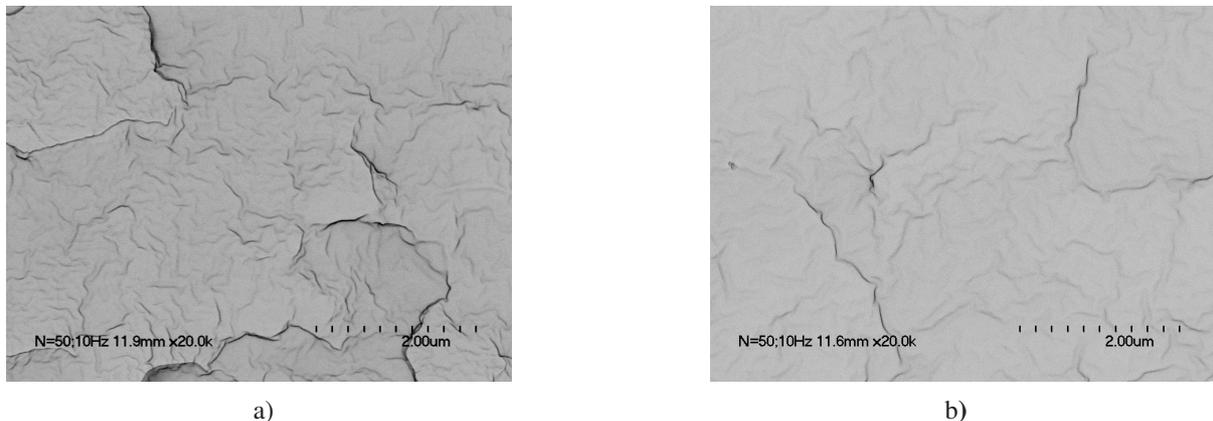


Figure 46: Micrographes MEB des surfaces cryofracturées a) d'iPP pur b) de sPP pur

Les clichés des deux polymères ne présentent aucune différence notable. Par conséquent, l'iPP pur et le sPP pur semblent présenter des morphologies semblables.

Les clichés MEB des mélanges 75/25 et 50/50 sont présentés sur la Figure 47.

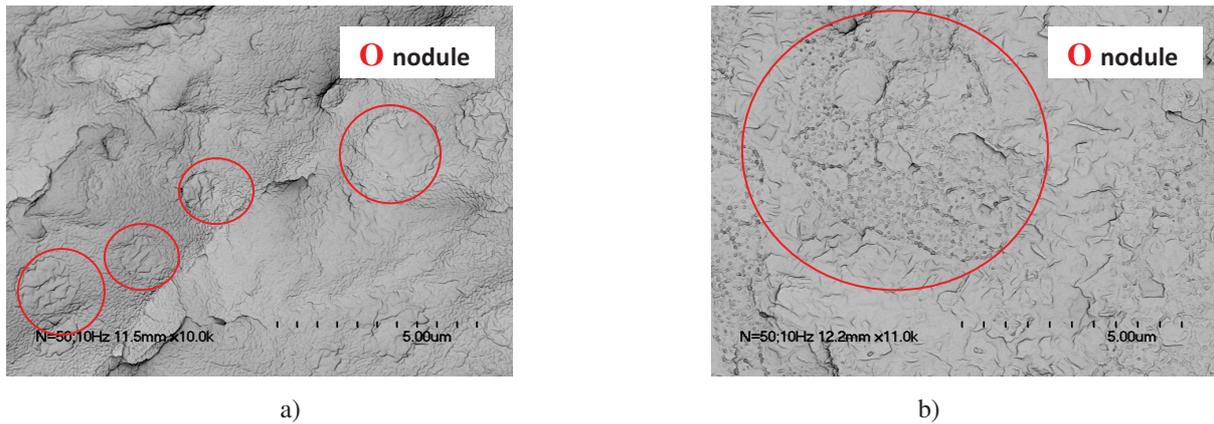


Figure 47: Micrographes MEB des surfaces cryofracturées des mélanges iPP/sPP : a) 75/25 et b) 50/50

Les morphologies des mélanges 75/25 et 50/50 montrent la présence de deux phases au sein des mélanges. Le mélange 75/25 présente une phase continue (matrice) au sein de laquelle une seconde phase est dispersée sous forme de nodules majoritairement sphériques de tailles variées (mis en évidence par des cercles rouges). Étant donné la composition du mélange 75/25 où l'iPP est majoritairement présent, la phase continue est attribuée à l'iPP et les nodules au sPP. On observe en outre une différence d'aspect de surface au niveau de chacune des phases : les nodules présentent un aspect relativement rugueux alors que la phase continue présente un aspect plus lisse.

Le mélange 50/50 présente une morphologie légèrement différente. En effet, les nodules sont beaucoup moins sphériques et beaucoup plus gros (4-5 µm contre 1-2 µm pour le mélange 75/25). La morphologie générale semble donc tendre vers la présence de deux phases co-continues, caractéristique des mélanges de polymères immiscibles de composition équimassique.

Les clichés MEB des mélanges 40/60 et 30/70 sont présentés sur la Figure 48.

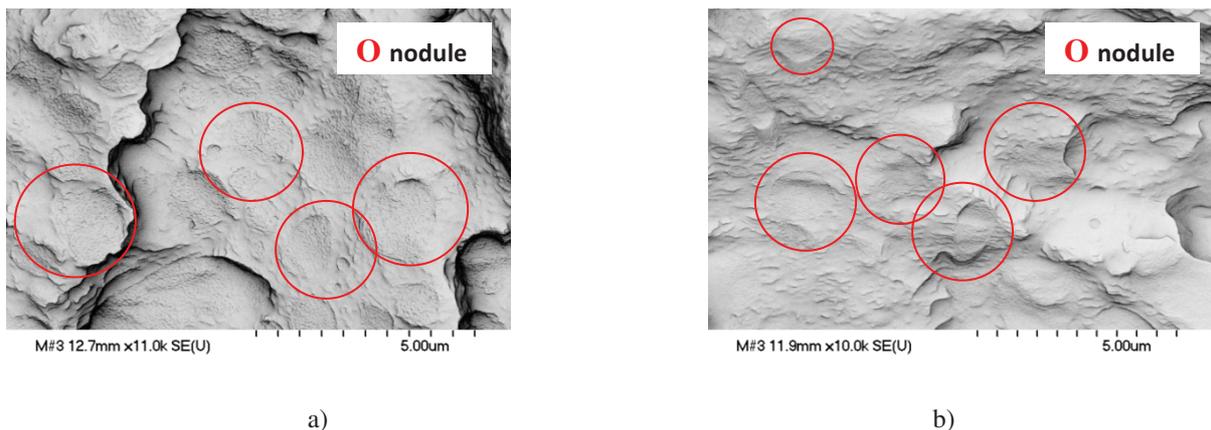


Figure 48: Micrographes MEB des surfaces cryofracturées des mélanges iPP/sPP: a) 40/60 et b) 30/70

Les morphologies générales des mélanges 40/60 et 30/70 sont quasiment identiques et proches de celle observée pour le mélange 75/25. On retrouve la présence d'une phase continue et d'une phase dispersée sous forme de nodules plus ou moins sphériques de différentes tailles. Néanmoins, étant donné les compositions de ces mélanges, la matrice peut être logiquement attribuée au sPP tandis que les nodules sont composés d'iPP. Ce raisonnement est appuyé par le fait que dans ces mélanges les nodules présentent un aspect lisse tandis que la matrice a un aspect beaucoup plus rugueux alors que le phénomène inverse a été observé pour le mélange 75/25. Les diamètres des nodules sont

compris entre 1 μm et 4 μm au sein du mélange 40/60 ce qui reste proche des valeurs mesurées dans le mélange 50/50 et entre 1 μm et 2 μm au sein du mélange 30/70 ce qui est similaire à ce qui a été observé pour le mélange 75/25. La taille des nodules semble donc augmenter avec la concentration de la phase dispersée.

II.2. Analyses au microscope électronique à transmission (MET)

Afin de confirmer ces résultats, la localisation du sPP au sein de ces morphologies a été étudiée par des analyses MET sur ces échantillons préalablement imprégnés au ruthénium (RuO_4). Comme expliqué dans la partie expérimentale, le traitement au RuO_4 entraîne l'oxydation des chaînes amorphes, ce qui permet de faire apparaître les zones amorphes sous forme de tâches sombres sur les clichés MET. Etant donné que le sPP est naturellement peu cristallin comparé à l'iPP, les zones constituées de sPP devraient apparaître beaucoup plus sombres que les zones constituées d'iPP, ce qui devrait permettre de localiser précisément le sPP dans les différents mélanges.

Le cliché MET du mélange 75/25 est présenté sur la Figure 49. Les clichés MET des mélanges 40/60 et 30/70 sont présentés sur la Figure 50 tandis que la Figure 51 présente les clichés MET du mélange 50/50. Les principales données caractéristiques obtenues à partir des clichés MET que sont la taille moyenne des nodules, les valeurs minimales et maximales de ces tailles et enfin l'indice de sphéricité des nodules compris entre 0 et 1 (où 1 représente la sphère parfaite) sont présentées dans le Tableau 9.

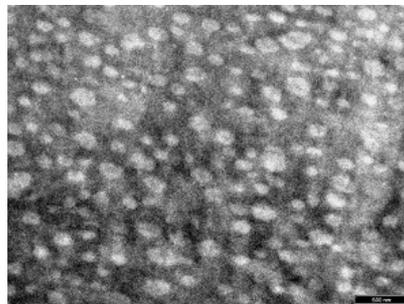


Figure 49: Image MET (5.000 \times) du mélange 75/25

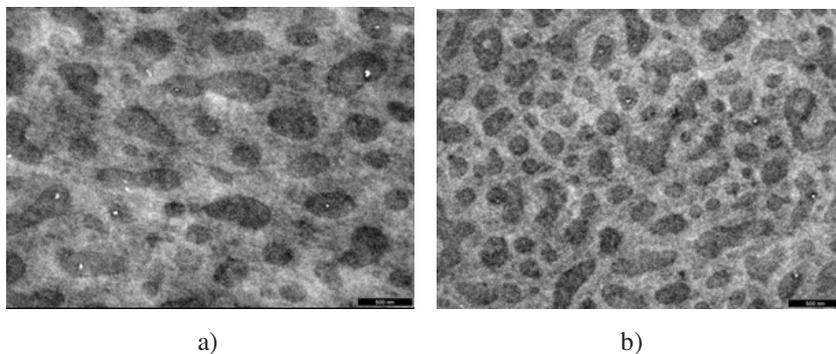


Figure 50: Images MET (5.000 \times) des mélanges iPP/sPP a) 30/70 et b) 40/60

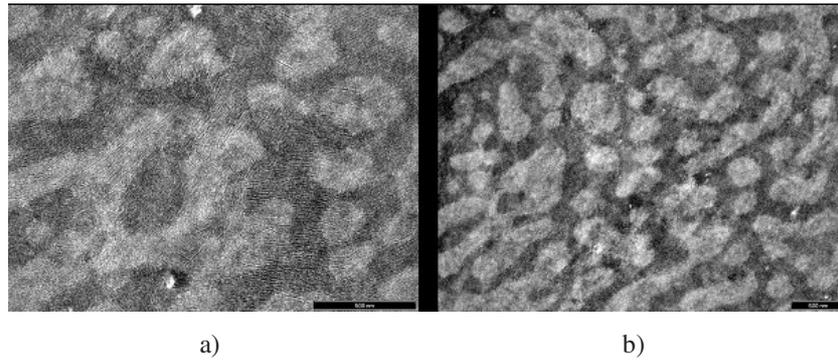


Figure 51: Image MET du mélange iPP/sPP 50/50 a) 10.000 × et b) 5.000 ×

Tableau 9: Tailles et indices de sphéricité mesurés à l'aide des clichés MET des nodules d'iPP (mélange 30/70) ou de sPP (mélange 75/25)

Mélange	Diamètre moyen des nodules (nm)	Diamètre minimal des nodules (nm)	Diamètre maximum des nodules (nm)	Indice de sphéricité
75/25	180,5	88,3	390,8	0,43
50/50	Non mesurable	Non mesurable	Non mesurable	Non mesurable
40/60	Non mesurable	Non mesurable	Non mesurable	Non mesurable
30/70	257,6	112,2	834,3	0,55

D'après les clichés MET, les mélanges iPP/sPP sont constitués d'une matrice dans laquelle sont dispersés des nodules, confirmant ainsi les observations faites à l'aide du MEB. Dans le cas du mélange 75/25, les nodules sont sphériques et légèrement allongés. La couleur noire des nodules confirme également que les nodules sont constitués de sPP dans ce mélange. Certaines zones de la matrice apparaissent également légèrement sombres. Cette observation suppose que la cristallinité de l'iPP dans ce mélange est relativement faible. Ce résultat sera confirmé par les analyses DSC un peu plus loin (paragraphe III.1.2.). Les nodules présentent en outre des indices de sphéricité peu élevés ce qui traduit leur allongement important au sein de cette morphologie.

Contrairement au mélange 75/25, les zones noircies au sein des mélanges 40/60 et 30/70 correspondent à la phase continue tandis que les nodules apparaissent clairs. Par conséquent, au sein des mélanges 40/60 et 30/70, la matrice est constituée de sPP dans laquelle sont dispersés des nodules d'iPP. Les nodules d'iPP au sein du mélange 40/60 présentent des formes et des tailles particulièrement variées de sorte que les principales caractéristiques des nodules n'ont pu être déterminées. En revanche, les valeurs de diamètre de nodules sont plus élevées dans le mélange 30/70 que dans le mélange 75/25 de même que les indices de sphéricité ce qui indique que les nodules d'iPP dans le mélange 30/70 sont légèrement plus sphériques que les nodules de sPP dans le mélange 75/25. Cependant, les indices peu élevés dans les deux cas montrent un allongement important des nodules dans les mélanges iPP/sPP.

Dans le mélange 50/50, la phase continue est toujours constituée d'iPP et la phase dispersée de sPP. Cependant, les nodules semblent très déformés et leur taille est très importante en comparaison avec les autres mélanges. On observe même dans quelques cas des phénomènes de coalescence entre différents nodules. Ces phénomènes de coalescence sont illustrés sur le cliché pris à plus fort

grossissement (cliché b)). Ceci montre que la morphologie du mélange tend vers la formation d'une structure co-continue caractéristique des mélanges équimassiques de polymères immiscibles. Visiblement, au vu des clichés MET, la structure co-continue doit être obtenue pour une composition comprise entre les mélanges 50/50 et 40/60. De même que pour le mélange 40/60 et pour des raisons identiques, les caractéristiques des nodules n'ont pu être déterminées.

III. Analyse structurale des mélanges iPP/sPP

Les analyses par microscopie des mélanges iPP/sPP ont montré et confirmé la morphologie biphasée des mélanges. La morphologie du mélange évolue avec sa composition et un composant peut constituer aussi bien la matrice que la phase dispersée selon qu'il est majoritaire ou non. Il est probable que ces changements de morphologie induisent des modifications sur l'organisation structurale des mélanges. Afin de caractériser ces changements, l'analyse structurale des mélanges iPP/sPP a été réalisée par analyses DSC, RMN du ^{13}C , diffraction des rayons X, DMA ainsi que par l'intermédiaire d'une étude de la dynamique moléculaire au sein des mélanges par RMN du solide. Les études de la dynamique moléculaire par RMN devraient permettre en particulier d'obtenir des informations sur les relations entre les phases amorphes des composants et leur évolution avec la composition du mélange.

III.1 Etude des propriétés thermiques des mélanges iPP/sPP par analyse enthalpique différentielle (DSC)

III.1.1. Analyse de la cristallisation des mélanges iPP/sPP

La Figure 52 présente les thermogrammes obtenus lors des cycles de cristallisation (refroidissement) pour l'ensemble des mélanges iPP/sPP étudiés ainsi que pour l'iPP pur et le sPP pur.

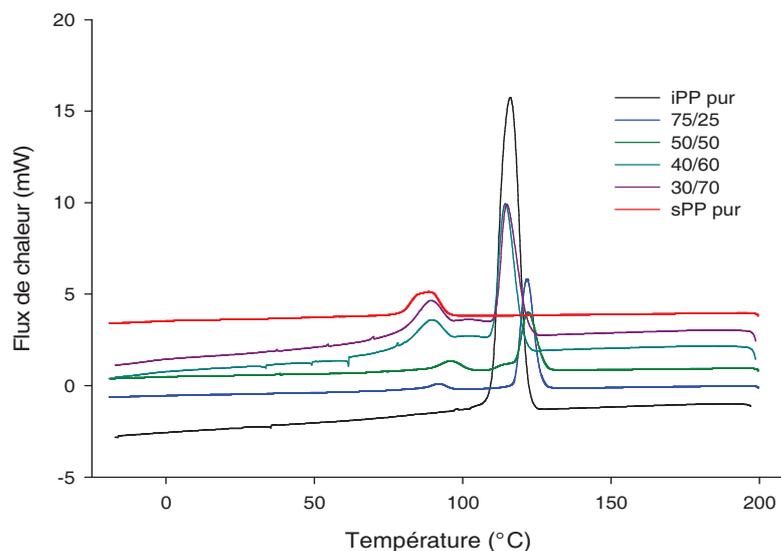


Figure 52: Thermogrammes DSC des différents mélanges iPP/sPP et des composés purs lors du cycle de refroidissement

A partir de ces thermogrammes, les températures de cristallisation de chacun des composants ont pu être déterminées et sont rassemblées dans le Tableau 10.

Tableau 10: Températures de cristallisation de l'iPP et du sPP dans les mélanges iPP/sPP et de chaque composant du mélange mesurés par DSC

Composition du mélange	$T_{c, iPP}$ (°C)	$T_{c, sPP}$ (°C)
100/0 (iPP pur)	117,2	-
75/25	121,9	90,1
50/50	120,5	95,7
40/60	114,4	88,4
30/70	112,1	88,8
0/100 (sPP pur)	-	85,9

Pour chaque mélange iPP/sPP, le thermogramme présente deux exothermes correspondants à la cristallisation de chacun des composants. Cette observation montre que l'iPP et le sPP ne co-cristallisent pas mais au contraire cristallisent séparément au sein des mélanges iPP/sPP. En effet, l'iPP cristallise en premier autour de 130 °C suivi par le sPP autour de 80 °C - 90 °C. Par ailleurs, on observe dans chaque mélange un léger décalage des exothermes par rapport à ceux présents dans l'iPP pur et le sPP pur. En effet, l'ajout d'iPP jusqu'à une proportion de 50/50 augmente la température de cristallisation du sPP. Ceci montre que l'iPP favorise la cristallisation du sPP. Ceci est également valable pour l'ajout de sPP dans l'iPP où on observe un décalage de l'exotherme de cristallisation de l'iPP vers les hautes températures. Cependant, à partir du mélange 40/60 la température de cristallisation de l'iPP retrouve une valeur quasiment identique à celle enregistrée pour l'iPP pur.

Ainsi, si les thermogrammes obtenus lors des cycles de refroidissement montrent une immiscibilité des phases cristallines de l'iPP et du sPP dans les mélanges iPP/sPP, le décalage des exothermes dans les mélanges vis-à-vis de ceux observés pour l'iPP et le sPP pur indique la présence d'interactions entre les phases cristallines des deux composants.

III.1.2. Analyse de la fusion des mélanges iPP/sPP

La Figure 53 présente les thermogrammes obtenus lors des cycles de fusion pour l'ensemble des mélanges iPP/sPP étudiés ainsi que pour l'iPP pur et le sPP pur.

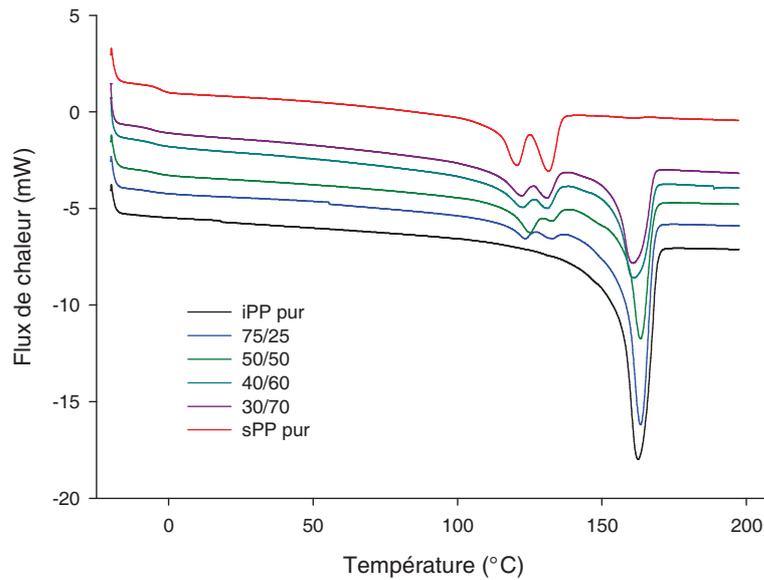


Figure 53: Thermogrammes DSC des mélanges iPP/sPP ainsi que des composés purs lors du cycle de fusion

Deux zones de fusion distinctes peuvent être observées sur les thermogrammes correspondant aux mélanges, un endotherme autour de 160 °C correspondant à la fusion de l'iPP et un double endotherme autour de 120 °C-130 °C correspondant à la fusion du sPP. La présence de deux zones de fusion distinctes pour chacun des composants confirme que ces derniers cristallisent séparément. Nous sommes donc en présence de mélanges biphasés, ainsi que l'ont montré les analyses en microscopie. Comme les analyses DSC sont quantitatives, l'intensité des endothermes est proportionnelle à la fraction du composant dans le mélange.

Par ailleurs, on constate que la zone de fusion du sPP est composée de deux endothermes consécutifs. Il s'agit d'une caractéristique typique de la fusion de chaînes de sPP en conformation hélice (forme I et/ou II). En effet, même sous des conditions de cristallisation classiques, il est très rare d'obtenir des formes stables I et/ou II parfaitement ordonnées. Le premier endotherme correspond donc à la fusion de cristallites primaires comprenant un certain nombre de défauts dans la forme cristalline stable (forme I et/ou II). Le second endotherme correspond au contraire à la fusion des cristallites constituées de chaînes présentes sous la forme cristalline stable exempte de défauts [39, 154-156].

Les températures de fusion observées pour chacun des composants dans les différents mélanges ainsi que pour l'iPP et le sPP pur sont présentées dans le Tableau 11.

Tableau 11: Températures de fusion mesurées par DSC pour les différents mélanges iPP/sPP

Composition du mélange	$T_{f, iPP}$ (°C)	$T_{f, sPP}$ (°C) (1 ^{er} endotherme)	$T_{f, sPP}$ (°C) (2 ^{ème} endotherme)
100/0	162,7	-	-
75/25	163,4	123,1	131,9
50/50	163,4	124,6	130,2
40/60	161,0	123,2	131,1
30/70	160,6	124,9	132,2
0/100	-	120,4	131,9

L'analyse des thermogrammes montre que l'introduction d'iPP entraîne une augmentation de la température du premier endotherme de fusion du sPP. Ce résultat indique que la présence de nodules d'iPP déjà cristallisés lors de la cristallisation du sPP est responsable de l'augmentation du nombre et de la stabilité des défauts dans la zone cristalline du sPP. En revanche, l'endotherme de fusion de l'iPP ne subit pas de modifications notables en présence de sPP. La présence de sPP fondu lors de la cristallisation de l'iPP n'influence donc pas la stabilité de la phase cristalline de l'iPP.

Les taux de cristallinité χ_c des mélanges ont pu être déterminés à partir des endothermes de fusion et sont rassemblés dans le Tableau 12. $\chi_{c, iPP}$ et $\chi_{c, sPP}$ correspondent respectivement aux taux de cristallinité ramenés à la fraction massique de l'iPP et du sPP.

Tableau 12: Taux de cristallinité de l'iPP et du sPP dans les mélanges iPP/sPP et des composés purs mesurés par DSC

Composition du mélange	$\Delta H_{c, iPP}$ (J/g)	$\chi_{c, iPP}$ (%)	$\Delta H_{c, sPP}$ (J/g)	$\chi_{c, sPP}$ (%)	$\chi_{c, total}$ (%)
100/0 (iPP pur)	100,8	48,2 ± 0,7	-	-	48,2 ± 0,7
75/25	62,9	40,1 ± 1,6	4,5	9,2 ± 0,8	32,4 ± 0,1
50/50	43,0	41,1 ± 0,2	13,0	13,3 ± 0,5	27,2 ± 0,2
40/60	37,8	45,2 ± 0,7	14,5	12,3 ± 0,6	25,5 ± 0,5
30/70	35,3	56,3 ± 1,8	15,8	11,5 ± 1,6	24,9 ± 1,1
0/100 (sPP pur)	-	-	34,6	17,6 ± 0,4	17,6 ± 0,4

On constate que quel que soit la composition du mélange, le taux de cristallinité du sPP est largement inférieur à celui de l'iPP ce qui était prévisible étant donné que le sPP est par nature un polymère faiblement cristallin comparé à l'iPP.

Par ailleurs, le taux de cristallinité de l'iPP diminue légèrement lorsqu'on passe de l'iPP pur aux mélanges 75/25 et 50/50 où l'iPP constitue la phase continue. Par conséquent, la présence de nodules de sPP fondu dispersés dans la matrice d'iPP perturbe l'arrangement des chaînes d'iPP entre elles ce qui diminue légèrement le taux de cristallinité de l'iPP. Puis, le taux de cristallinité augmente de nouveau pour les compositions 40/60 et 30/70 avec un taux maximum dans le mélange 30/70, supérieur au taux de cristallinité de l'iPP pur. Cette augmentation du taux de cristallinité de l'iPP dans

ces mélanges pourrait s'expliquer par le fait que l'iPP constitue la phase dispersée au sein de ces compositions. En effet, la présence de sPP fondu autour des nodules d'iPP doit être à l'origine de contraintes sur l'iPP beaucoup plus importantes que dans les cas précédents où le sPP constitue la phase dispersée. Ces contraintes sont susceptibles de fortement modifier l'arrangement des chaînes d'iPP lors de sa cristallisation et ainsi de modifier le taux de cristallinité de l'iPP. Dans le cas des mélanges 40/60 et 30/70, ces contraintes semblent favoriser l'arrangement régulier des chaînes d'iPP puisque le taux de cristallinité de l'iPP augmente de manière significative.

Concernant le sPP, son taux de cristallinité diminue également avec l'ajout d'iPP dans le mélange. En revanche, l'influence de la composition est moins évidente que dans le cas de la cristallisation de l'iPP. Cependant, il faut bien considérer le fait que l'iPP est déjà complètement cristallisé quand débute la cristallisation du sPP donc la présence d'iPP cristallisé au voisinage du sPP fondu modifie de manière différente l'arrangement des chaînes de sPP lors de sa cristallisation. Dans le cas présent, il semble que la présence d'iPP cristallisé modifie de manière moins importante l'arrangement des chaînes de sPP puisque l'influence de la composition sur les valeurs de $\chi_{c, sPP}$ est moins importante que sur les valeurs de $\chi_{c, iPP}$.

On remarque que le taux de cristallinité des mélanges diminue au fur et à mesure que la teneur en sPP dans le mélange augmente. Ce phénomène s'avère particulièrement intéressant dans l'optique de produire un matériau élastique puisque la diminution de la cristallinité, en particulier celle liée à l'iPP, permet d'augmenter la souplesse du matériau. En effet, l'amélioration de la souplesse d'un matériau est un élément essentiel pour promouvoir ses propriétés élastiques. De plus, l'amélioration de la souplesse et des propriétés élastiques des mélanges avec l'augmentation de la concentration en sPP a pu être constatée au cours des essais de tractions à la rupture et des essais de traction cyclique (voir paragraphes I.1 et I.2).

III.1.3. Détermination des transitions vitreuses des mélanges iPP/sPP

Les transitions vitreuses au sein des mélanges iPP/sPP ont pu être déterminées à l'aide des thermogrammes DSC présentés sur la Figure 53. On remarque en effet pour chaque mélange ainsi que pour les composants purs un léger épaulement situé entre -10 °C et 10 °C correspondant à la transition vitreuse. Les températures de transitions vitreuses (T_g) sont rassemblées dans le Tableau 13.

Tableau 13: Transitions vitreuses T_g observées pour les mélanges iPP/sPP et les composés purs

Mélange	Température de transition vitreuse (T_g) (° C)
100/0 (iPP pur)	-10,1
75/25	-4,2
50/50	-4,2
40/60	-2,8
30/70	-2,8
0/100 (sPP pur)	-3,1

On remarque en particulier qu'il n'y a qu'une seule T_g pour chaque mélange. Cependant, aucune information sur les relations entre les phases amorphes des composants au sein des mélanges ne peut être obtenue à partir de ces mesures. En effet, l'obtention d'une seule T_g au sein des mélanges peut à la fois être due à une miscibilité des phases amorphes ou alors simplement à un recouvrement des T_g de l'iPP et du sPP dans les mélanges étant donné que les T_g de l'iPP pur et du sPP pur sont très proches. De plus, il est possible que la T_g de l'iPP dans les mélanges soit non-identifiable puisque le signal de transition vitreuse de l'iPP pur est très faible et que son intensité diminue inévitablement dans les mélanges du fait de la concentration moins élevée en iPP.

Ainsi, les thermogrammes DSC montrent que, malgré la séparation de l'iPP et du sPP à l'état fondu et à l'état cristallin, il existe des interactions non-négligeables entre les zones cristallines de chacun des composants.

III.2. Analyse par RMN du ^{13}C

Les analyses DSC ont montré l'immiscibilité des zones cristallines ainsi que la cristallisation séparée de l'iPP et du sPP dans les mélanges et prouvé la présence d'interactions entre les phases cristallines. Afin de caractériser les formes cristallines de l'iPP, du sPP et de leurs mélanges, les compositions iPP/sPP ont été analysées dans un premier temps par RMN CP/MAS du ^{13}C .

Les spectres RMN CP/MAS du ^{13}C des mélanges iPP/sPP ainsi que de l'iPP pur et du sPP pur sont présentés sur la Figure 54.

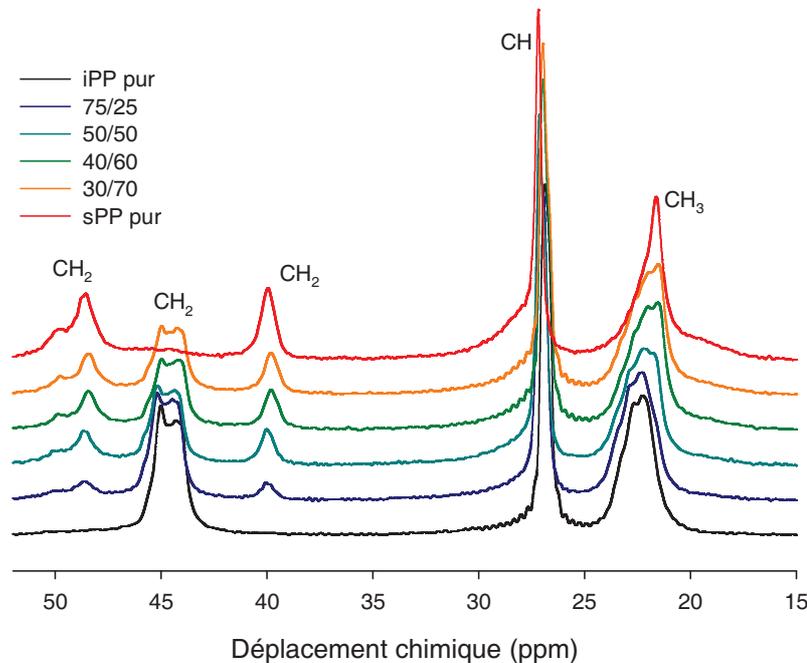


Figure 54: Spectres RMN CP/MAS du ^{13}C des mélanges iPP/sPP ainsi que de l'iPP et du sPP

Le spectre CP/MAS de l'iPP pur présente trois massifs de pics correspondant aux signaux des carbones des groupes CH_2 , CH et CH_3 et situés respectivement à 44,5 ppm, 26,5 ppm et 22,5 ppm. Les signaux des carbones des groupements méthylène et méthyle présentent un léger dédoublement au

niveau de leur sommet. La présence de ces dédoublements est caractéristique de la forme cristalline α de l'iPP. Ces dédoublements des pics dont le rapport est théoriquement de 2/1 sont d'origine intramoléculaire et sont liés à la présence de deux sites A et B distincts au sein de la forme cristalline α dont l'abondance relative est dans le rapport $A/B = 2/1$ [157]. Il n'est cependant pas surprenant d'observer cette forme cristalline au sein de l'iPP pur puisqu'il s'agit de la forme cristalline obtenue majoritairement sous des conditions de cristallisation « classiques ».

Le spectre CP/MAS du sPP pur présentent quatre pics à 48,5 ppm, 39,8 ppm, 26,1 ppm et 22 ppm. Les pics à 26,1 ppm et 22 ppm correspondent respectivement aux résonnances des carbones des groupements CH et CH₃. Les pics à 48,5 ppm et 39,8 ppm correspondent aux résonnances des carbones des groupements CH₂ au sein d'une conformation de type hélice 4₁ (forme cristalline I et/ou II). La présence de deux pics est due au fait que tous les carbones du groupement méthylène ne sont pas chimiquement équivalents. D'après la littérature, le signal le plus déblindé correspond au CH₂ au sein d'une séquence d'angle de torsion de type TG.GT (le point désignant la position du CH₂) ce qui correspond à la position située en périphérie de l'hélice [39, 158]. L'autre signal est attribué au CH₂ compris dans une séquence de type GT.TG, ce qui correspond à la position située sur l'axe de l'hélice. Par ailleurs, on constate un écart de déplacement chimique de 8,7 ppm entre les deux pics du CH₂ qui est caractéristique de deux effets γ -gauche [157, 158]. La présence de ces deux pics montre donc que les chaînes cristallines de l'échantillon de sPP pur adoptent majoritairement une conformation hélice. On remarque cependant la présence d'épaulements situés à 50,1 ppm et 40,5 ppm, l'élargissement de la base des pics du CH et du CH₃ ainsi qu'un signal peu intense et très large autour de 44,5 ppm. D'après des études antérieures reportées dans la littérature, ces signaux larges correspondent à la contribution des chaînes amorphes dont les conformations sont variables [39, 158]. En effet, ces conformations créent des environnements différents pour ces atomes de carbone, ce qui se traduit par de légers décalages des déplacements chimiques associés. L'élargissement du signal est donc dû à la distribution large de conformations possibles au sein de la zone amorphe. Par ailleurs, le faible taux de cristallinité du sPP pur comparé à celui de l'iPP pur explique pourquoi l'effet de la distribution des conformations des chaînes amorphes de l'iPP n'est pas décelé sur le spectre de l'iPP pur. D'autre part, d'après Sozzani [158], les signaux caractéristiques des chaînes cristallines de sPP en conformation *trans*-planaire se recouvrent avec ceux des chaînes amorphes, de sorte qu'il est délicat de déceler la présence éventuelle de chaînes cristallines en conformation *trans*-planaire. Afin de préciser cette hypothèse, la Figure 55 présente les thermogrammes DSC obtenus pour les mélanges iPP/sPP au cours du premier cycle de fusion.

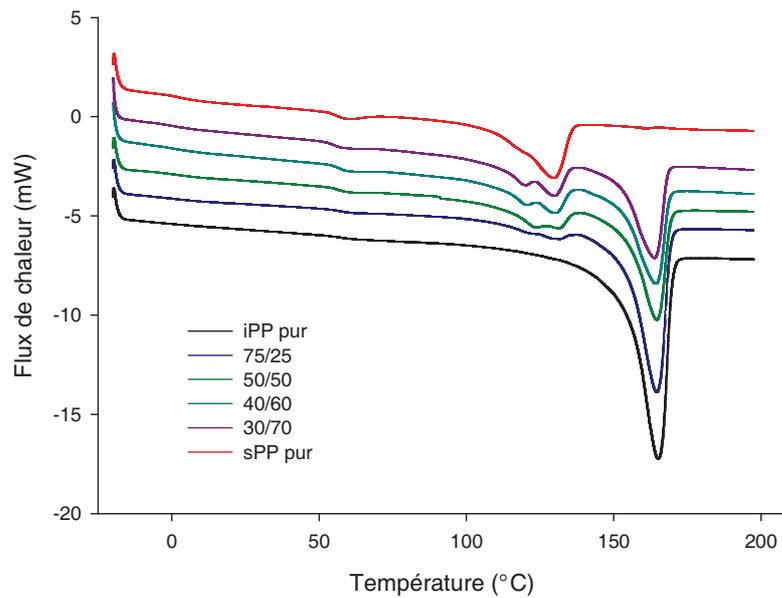


Figure 55: Thermogrammes DSC des mélanges iPP/sPP enregistrés lors du premier cycle de fusion

On observe sur tous les thermogrammes (mis à part celui de l'iPP pur) un léger endotherme à 60 °C suivi d'un exotherme large autour de 90 °C-100 °C. L'intensité de ces transitions augmente avec la concentration en sPP dans le mélange. La température égale à 60 °C correspond à la limite de stabilité des conformations *trans*-planaires (voir chapitre I paragraphe II.3.2.c) et d'après la littérature, la présence de ces deux signaux successifs correspond à une transition de conformation *trans*-planaire → hélice [74, 159]. La transition consiste en une fusion des chaînes cristallines en conformation *trans*-planaire autour de 50 °C-60 °C suivie d'une recristallisation en conformation hélice de ces dernières. Cette affirmation est renforcée par le fait que cette transition n'est pas décelée au cours du deuxième cycle de fusion, après avoir effacé le passé thermique des échantillons (voir paragraphe III.1.2). Ainsi, bien que la forme I soit majoritairement obtenue sous les conditions de cristallisation appliquées, la présence de cette transition indique qu'il existe une faible proportion de chaînes cristallines de sPP en conformation *trans*-planaire que les analyses RMN CP/MAS du ^{13}C n'ont pas permis de mettre en évidence. Par conséquent, une petite partie des signaux larges attribués aux zones amorphes et observés sur les spectres CP/MAS correspond également à la contribution de chaînes cristallines en conformation *trans*-planaire (forme cristalline III et/ou mésomorphique). La présence de chaînes cristallines de sPP initialement en conformation *trans*-planaire est un élément potentiellement nuisible à la promotion des propriétés élastiques puisque celles-ci sont liées à la transition de conformation réversible au sein de la phase cristalline du sPP.

Sur les spectres CP/MAS des mélanges iPP/sPP on retrouve les contributions de l'iPP et du sPP. On remarque en effet la présence des signaux des carbones des groupes CH_2 , CH et CH_3 de l'iPP situés respectivement à 44,5 ppm ; 26,5 ppm et 22,5 ppm ainsi qu'en particulier les dédoublements sur les pics à 44,5 ppm et 22,5 correspondant à la forme α de l'iPP. De même on retrouve les pics à 48,5 ppm ; 39,8 ppm ; 26,1 ppm et 22 ppm correspondant à la contribution des chaînes de sPP en conformation hélice. Il est intéressant de noter que les pics correspondants aux signaux des carbones des groupes CH et CH_3 de l'iPP et du sPP se recouvrent dans les mélanges iPP/sPP. Enfin, il y a

présence également sur les spectres CP/MAS des mélanges iPP/sPP de l'épaulement à 50,1 ppm et de l'élargissement des pics du CH et du CH₃, correspondant à la contribution des chaînes amorphes du sPP et également à celle des chaînes cristallines en conformation *trans*-planaire. Enfin, dans les mélanges iPP/sPP, les intensités des signaux varient en fonction de la concentration du composant concerné dans le mélange.

Ainsi, l'iPP pur ou inclus dans les mélanges iPP/sPP cristallise sous la forme α tandis que les chaînes cristallines de sPP adoptent majoritairement des conformations de type hélice 4₁ dans le sPP pur et dans les mélanges iPP/sPP. Les chaînes amorphes du sPP adoptent des conformations variables ce qui se traduit par la présence de signaux larges sur les spectres RMN. Au vu des thermogrammes DSC obtenus lors du premier cycle de fusion, il semble qu'il existe parallèlement à la forme I (ou II) majoritaire une petite fraction de chaînes cristallines en conformation *trans*-planaire, dont la présence ne peut être décelée sur les spectres CP/MAS car leurs signaux se recouvrent avec ceux de la phase amorphe. Le fait de mélanger l'iPP avec le sPP ne semble en revanche pas avoir d'influence sur les formes cristallines obtenues. Par ailleurs, de même que sur les thermogrammes DSC, il est assez délicat de distinguer les formes cristallines I et II du sPP à partir des spectres de RMN du ¹³C car les chaînes adoptent des conformations hélice dans les deux cas. Par conséquent, une étude des mélanges par diffraction des rayons X a été réalisée pour préciser les informations obtenues à partir des spectres RMN CP/MAS ainsi que des thermogrammes DSC.

III.3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Le diffractogramme de l'iPP pur est présenté sur la Figure 56.

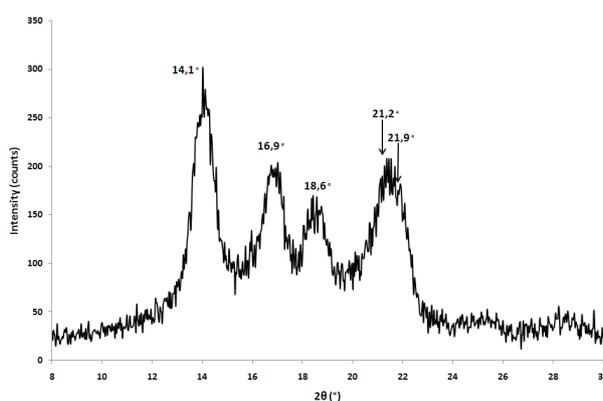


Figure 56: Diffractogramme de l'iPP pur

Le massif présent sous les pics correspond à la diffusion de la phase amorphe de l'iPP tandis que la série de pics correspond à la diffraction des cristallites d'iPP. Les raies présentes sur le diffractogramme sont caractéristiques de la forme cristalline α . Ces raies caractéristiques ainsi que les réflexions associées sont présentées dans le Tableau 14.

Tableau 14: Raies caractéristiques de la forme α de l'iPP pur et réflexions associées [157]

2θ (°)	(hkl)
14,1	(110)
16,9	(040)
18,6	(130)
21,2	(111)
21,9	(131)

Le diffractogramme du sPP pur est présenté sur la Figure 57.

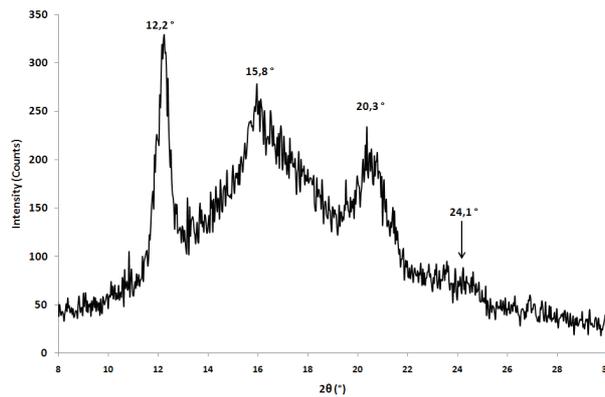


Figure 57: Diffractogramme du sPP pur

Le diffractogramme présente les raies caractéristiques de la forme I. Les raies caractéristiques de cette forme cristalline ainsi que les réflexions associées sont présentées dans le Tableau 15.

Tableau 15: Raies caractéristiques de la forme I du sPP et réflexions associées [39]

2θ (°)	(hkl)
12,2	(200)
15,8	(020)
18,8	(211)
20,2	(130)
24,1	(400)

Le diffractogramme du sPP ne présente pas de raie à $2\theta = 18,8^\circ$. L'absence de la réflexion (211) est caractéristique de la présence de défauts dans l'empilement des chaînes au sein de la maille orthorhombique caractéristique de la forme I [39]. Ce résultat est en accord avec les résultats DSC et la présence d'un double endotherme de fusion dans lequel le premier endotherme correspond à la fusion de défauts dans la forme I. Par ailleurs, le massif présent sous les pics est particulièrement important ce qui s'explique par le caractère faiblement cristallin du sPP en comparaison à l'iPP.

Les résultats des analyses DRX sur l'iPP pur et le sPP pur confirment les informations obtenues à partir des spectres de RMN du ^{13}C et permettent de préciser la forme cristalline du sPP. Les analyses DRX mettent en évidence également la présence de défauts dans l'empilement des chaînes de sPP dans les mailles cristallines.

La Figure 58 présente les diffractogrammes des mélanges 75/25, 50/50, 40/60 et 30/70.

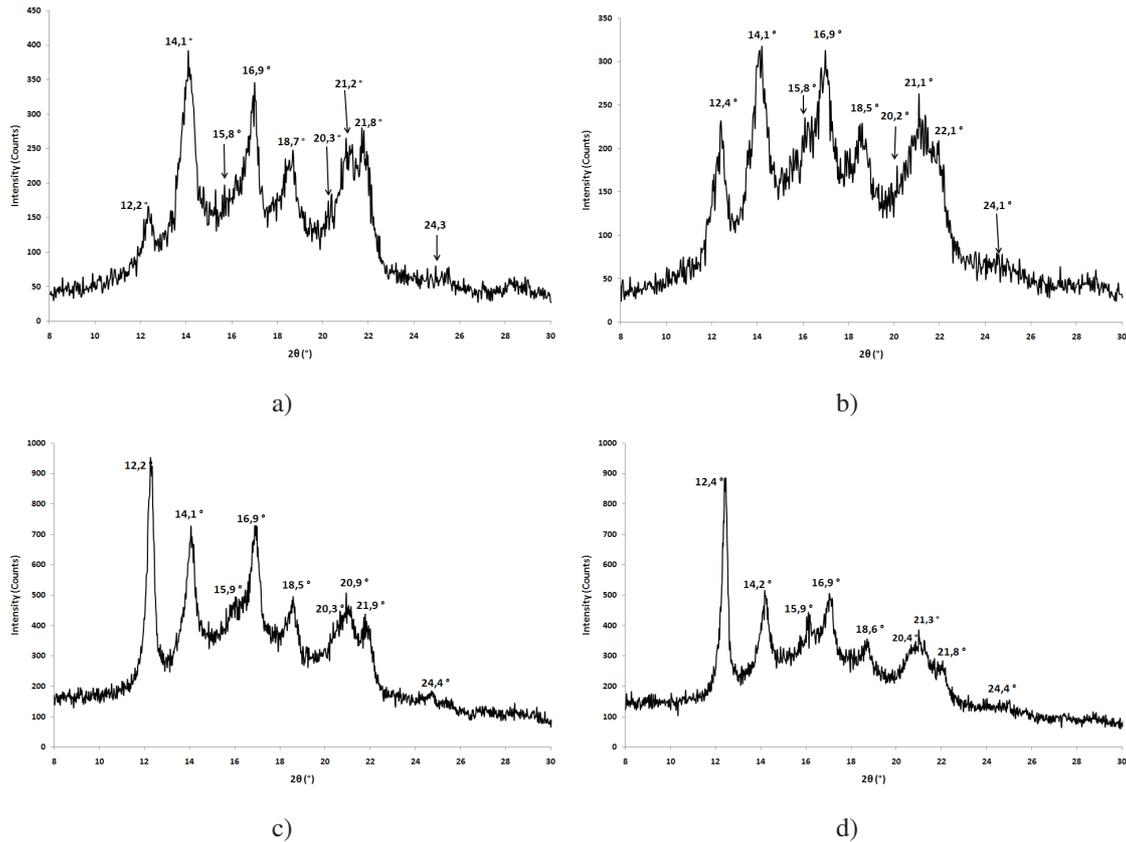


Figure 58: Diffractogrammes RX des mélanges iPP/sPP a) 75/25 b) 50/50 c) 40/60 et d) 30/70

On retrouve sur les différents diffractogrammes les contributions de chacun des composants du mélange. Seules les intensités des raies de chacun des composants varient en fonction de leur concentration dans le mélange. Par exemple, la raie située à $2\theta = 15,8^\circ$ caractéristique de la forme I du sPP est peu visible dans les mélanges 75/25 et 50/50, à cause d'une concentration relativement faible en sPP conjuguée au faible taux de cristallinité qui caractérise naturellement cette polyoléfine.

Par conséquent, les diffractogrammes DRX montrent que l'iPP cristallise sous la forme α et le sPP sous la forme I dans tous les mélanges étudiés quelle que soit la composition (avec néanmoins présence de défauts dans l'arrangement des chaînes des mailles orthorhombiques de la forme I). Ainsi, le fait de mélanger de l'iPP avec du sPP ne semble pas avoir d'influence significative sur leurs structures cristallines respectives. Les résultats des analyses par diffraction des rayons X confirment bien les informations obtenues à partir des spectres de RMN du ^{13}C et des thermogrammes DSC. Par ailleurs, les diffractogrammes ne présentent pas de raies caractéristiques des formes cristallines III et mésomorphiques (où les chaînes présentent des conformations *trans*-planaires) alors que les thermogrammes DSC ont montré lors du premier cycle de fusion la présence d'une faible proportion de chaînes cristallines de sPP en conformation *trans*-planaire. Cependant, leur faible proportion, associée au bruit de fond important des diffractogrammes ne permet pas d'exclure l'éventualité de la présence de raies caractéristiques des formes III et/ou mésomorphique.

III.4. Etude des propriétés thermomécaniques des mélanges iPP/sPP

L'analyse des propriétés thermomécaniques des mélanges iPP/sPP a été réalisée par DMA. Ces mesures vont nous permettre en particulier de mesurer la ou les transitions α (T_α) au sein des

mélanges dans le but d'obtenir des informations sur les miscibilités entre les différentes phases amorphes.

Les courbes représentant l'évolution du module de conservation E' des mélanges iPP/sPP ainsi que de l'iPP pur et du sPP pur en fonction de la température sont présentées sur la Figure 59. La Figure 60 présente en revanche l'évolution de la tangente de l'angle de perte ($\tan\delta$) pour chacun des mélanges.

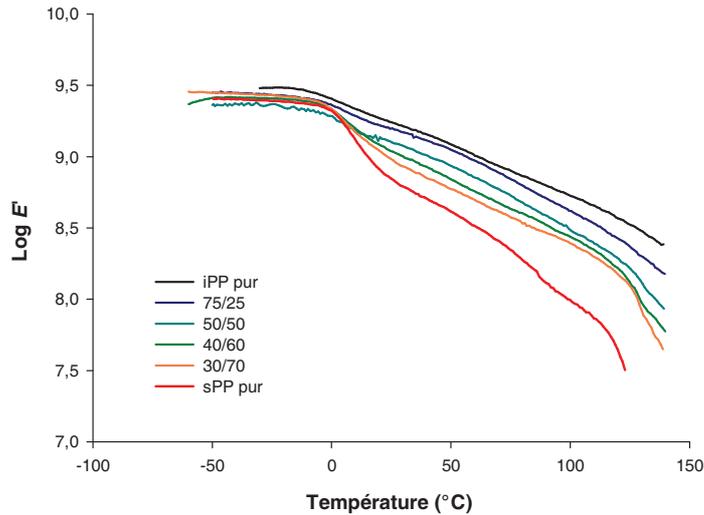


Figure 59: Evolution du module de conservation E' en fonction de la température pour les mélanges iPP/sPP et pour les composés purs

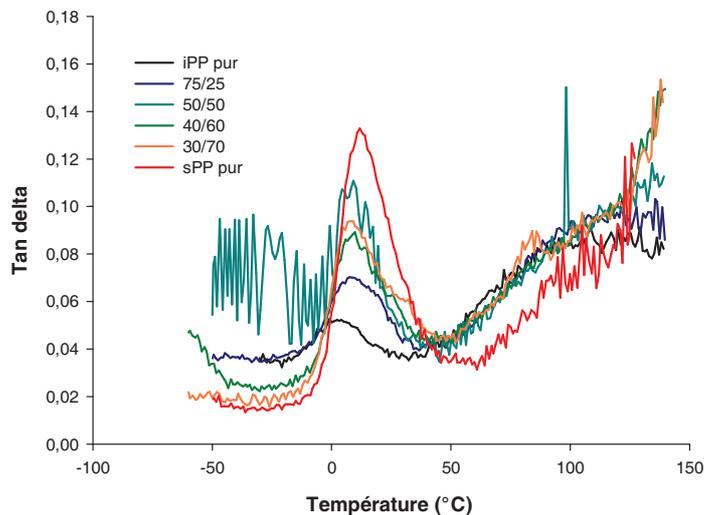


Figure 60: Evolution de la tangente de l'angle de perte en fonction de la température pour les mélanges iPP/sPP et pour les composés purs

Chacune des courbes de la Figure 59 peut être décomposée en plusieurs zones.

- Pour les températures $T < 0$ °C, il y a présence d'un plateau avec des valeurs de $\log E'$ situées entre 9,4 et 9,5 selon les mélanges ce qui correspond à des valeurs de E' comprises entre 2,5 GPa et 3,2 GPa. La valeur de E' la plus élevée est obtenue pour l'iPP tandis que la plus faible est obtenue pour le mélange 50/50 juste inférieure à celle du sPP pur. Néanmoins, les écarts

sont très faibles et peu significatifs du fait que les chaînes amorphes et cristallines présentent des mobilités très restreintes à ces températures. De même, on n'observe aucune variation significative de $\tan\delta$ sur cet intervalle de température et ce, pour l'ensemble des mélanges iPP/sPP et des composants purs.

- Pour les températures comprises entre 0 °C et 20 °C, on assiste à une chute du module E' qui correspond à la transition principale (T_α) du matériau. Il est par ailleurs intéressant d'observer qu'il n'y a qu'une seule chute de module pour tous les mélanges. Cependant, il faut tenir compte du fait que les transitions principales de l'iPP et du sPP ont lieu à des températures très proches ce qui les rend difficiles à distinguer dans les mélanges. Il est par conséquent impossible à ce stade d'obtenir des informations sur les interactions et une éventuelle miscibilité des zones amorphes. Les mesures de $\tan\delta$ confirment par ailleurs cette observation avec la présence d'un seul pic dans tous les mélanges.
- Pour les températures $20\text{ °C} < T < T_f\text{ °C}$, il y a présence sur l'ensemble des courbes $\log E' = f(T)$ d'une zone intermédiaire dans laquelle la chute du module est beaucoup moins importante et qui correspond à la zone caoutchoutique. Par ailleurs, l'écart entre les valeurs de E' pour les différents matériaux s'intensifie dans cette zone et ceci car les chaînes amorphes ont gagné en mobilité suite à la transition α .
- Pour chacun des matériaux, la zone caoutchoutique est suivie d'une chute irréversible du module E' . Cette chute correspond au phénomène d'écoulement de l'éprouvette sous l'effet de la température. La température à laquelle la chute irréversible du module E' se produit augmente progressivement avec la teneur en iPP, c'est-à-dire avec le taux de cristallinité du mélange. Cette chute de module s'accompagne d'une forte augmentation des valeurs de $\tan\delta$.

D'autre part, les résultats montrent que de manière générale les mélanges iPP/sPP adoptent progressivement une évolution caractéristique des matériaux élastiques au fur et à mesure que la concentration en sPP augmente. En effet, le module adopte peu à peu une évolution de type sigmoïdale avec une accentuation des différentes transitions. On remarque à ce titre que pour les températures supérieures à la transition α , les valeurs de $\log E'$ diminuent avec l'augmentation de la concentration en sPP jusqu'à être minimales pour le sPP pur, ce qui signifie que la rigidité du matériau diminue avec la teneur en sPP. Ce résultat s'explique en partie par la diminution de la cristallinité du mélange avec l'augmentation de la concentration en sPP.

Afin de mieux identifier les différentes transitions, l'évolution du module d'élasticité E'' des mélanges iPP/sPP ainsi que de l'iPP pur et du sPP pur est présentée sur la Figure 61.

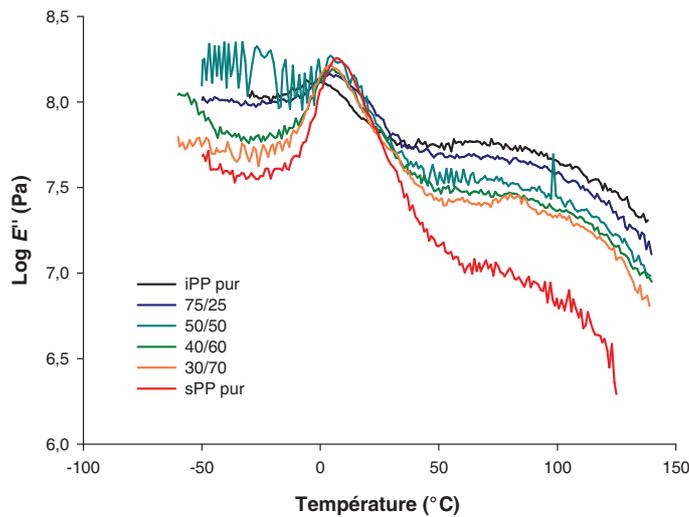


Figure 61: Evolution du module élastique E'' en fonction de la température pour les mélanges iPP/sPP et pour les composés purs

On remarque la présence d'une transition supplémentaire pour l'iPP pur, centrée autour de 80 °C-90 °C et caractérisée par un pic de E'' très large et peu intense. Ce pic est caractéristique de la transition caoutchoutique α^* . Cette transition correspond à la gamme de température à partir de laquelle les chaînes des zones cristallines deviennent capables de glisser les unes par rapport aux autres. Cette transition peut également être observée dans les mélanges, même si celle-ci est moins marquée en présence de sPP pur.

Tous les mélanges ainsi que les composants purs présentent un pic de E'' situé entre 0 °C et 10 °C qui correspond à leur transition α . Par conséquent, les mesures de E'' confirment que les mélanges iPP/sPP ne présentent qu'une transition principale dont la valeur est intermédiaire à celle de l'iPP et à celle du sPP. Cette observation, de même que la chute unique de E' observée simultanément, semble indiquer une miscibilité entre les phases amorphes de ces deux polyoléfinés. Cependant, cette miscibilité ne peut être affirmée simplement à l'aide de ces mesures car le faible écart entre les transitions α de l'iPP pur et du sPP pur peut éventuellement entraîner un recouvrement des deux pics de E'' au sein des mélanges. Ce recouvrement peut également être causé par un rapprochement des pics de T_{α} de l'iPP et du sPP dans les mélanges, synonyme d'interactions entre les phases amorphes des mélanges. L'hypothèse de la présence d'interactions entre les phases amorphes est par ailleurs renforcée par le fait que les valeurs de module E' des mélanges sont intermédiaires entre celles de l'iPP pur et celles du sPP pur [4].

Il semble donc clair d'après les résultats de DMA ainsi que des mesures de T_g par DSC (voir paragraphe III.1.3.) qu'il existe un certain nombre d'interrogations concernant les relations entre les phases amorphes des composants des mélanges. L'étude de la structure des mélanges, en particulier l'étude de la dynamique moléculaire par RMN, devrait permettre de répondre à ces interrogations.

III.5. Etude de la dynamique moléculaire des mélanges iPP/sPP par RMN du solide

Afin de compléter les résultats précédents, des mesures de temps de relaxation par RMN du solide ont été réalisées. Ces mesures vont nous permettre non seulement de mettre en évidence l'existence éventuelle de zones de mobilités différentes mais aussi d'évaluer les temps de relaxation associés à chaque type de mobilité moléculaire au sein des matériaux. Ces mesures devraient permettre par ailleurs de préciser les interactions entre les différentes phases des mélanges et éventuellement de mettre en évidence leur miscibilité partielle.

III.5.1. Etude des temps de relaxation spin-réseau dans le repère du laboratoire T_1 (^1H)

Les temps de relaxation spin-réseau T_1 (^1H) sont sensibles aux mouvements moléculaires qui se produisent sur une gamme de fréquence de l'ordre du MHz. Les mesures de T_1 (^1H) sont donc très intéressantes dans l'optique de caractériser les mouvements localisés au sein des matériaux. Les informations apportées par ces mesures peuvent permettre une meilleure compréhension des propriétés macroscopiques des matériaux, en particulier leurs propriétés mécaniques et thermomécaniques [160].

Les temps de relaxation T_1 (^1H) ont été déterminés pour les différents mélanges iPP/sPP à 25 °C. Pour chacun de ces mélanges, une seule valeur de T_1 (^1H) a été trouvée ce qui indique qu'il n'existe pas d'hétérogénéités de mobilité donc les longueurs de diffusion sont supérieures à 100 Å (10 nm) à la température ambiante [161]. Ce résultat peut s'expliquer d'une part par le phénomène de diffusion de spin qui tend à homogénéiser la relaxation des différentes zones de mobilité et par la proximité des valeurs de T_α de l'iPP et du sPP avec la température ambiante. En effet, les T_α de l'iPP et du sPP se situent entre 0 °C et 10 °C d'après les résultats des analyses DMA donc la différence de mobilité entre les différentes chaînes du mélange est peu importante à la température ambiante et contribue à la mesure d'une seule valeur de T_1 (^1H) pour les mélanges iPP/sPP. La Figure 62 présente l'évolution des valeurs de T_1 (^1H) mesurées dans les mélanges iPP/sPP en fonction de la concentration en sPP.

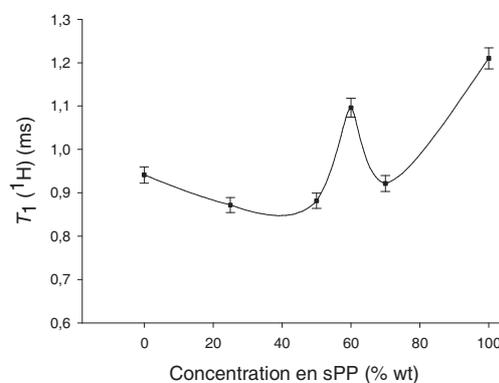


Figure 62: Evolution des valeurs de T_1 (^1H) des mélanges iPP/sPP en fonction de la concentration en sPP

Le sPP présente la valeur de T_1 (^1H) la plus élevée. Une augmentation de la valeur de T_1 (^1H) correspondant à une réduction de la mobilité moléculaire, le sPP présente ainsi la mobilité moléculaire la plus faible parmi tous les matériaux analysés. Les mélanges 75/25, 50/50 et 30/70

présentent des valeurs de T_1 (^1H) similaires à celles obtenues pour l'iPP pur, si l'on considère l'erreur expérimentale.

Le mélange 40/60 présente quant à lui une valeur de T_1 (^1H) intermédiaire entre celle de l'iPP pur et celle du sPP pur. La mobilité moléculaire est ainsi beaucoup moins élevée au sein de cette composition que dans les autres mélanges. Ce résultat est vraisemblablement lié à la morphologie de ce mélange, proche de deux phases co-continues, comme mis en évidence par les analyses MEB et MET. Dans ce mélange, il y a en effet une très forte concentration de nodules d'iPP ce qui a pour conséquence d'augmenter l'étendue de l'interphase matrice-nodule dont la rigidité doit être importante de par le caractère immiscible des mélanges iPP/sPP. Ainsi, étant donné que le phénomène de diffusion de spin conduit à la mesure d'une seule composante moyenne de T_1 (^1H), il n'est pas surprenant d'obtenir une résultante moyenne plus importante que dans les autres mélanges.

III.5.2. Mesures du temps de relaxation dans le repère tournant $T_{1\rho}$ (^1H)

Les temps de relaxation spin-réseau dans le repère tournant $T_{1\rho}$ (^1H) sont sensibles aux mouvements moléculaires se produisant dans la gamme de fréquence du kHz. Ces mouvements sont associés aux réarrangements coopératifs du squelette du polymère qui comprend les mouvements d'un grand nombre d'unité monomères. Ces mouvements coopératifs à longue distance définissent la réponse du polymère aux perturbations mécaniques [160]. La technique de mesure de $T_{1\rho}$ (^1H) est par ailleurs plus sensible au changement structuraux que la mesure de T_1 (^1H) grâce à la limitation dans le temps de la diffusion de spin [157].

Afin de limiter le nombre de mesures, les temps de relaxation $T_{1\rho}$ (^1H) ont été déterminés à 25 °C pour seulement un seul mélange iPP/sPP à savoir le mélange 30/70 ainsi que pour l'iPP pur et le sPP pur. D'après les essais mécaniques, seuls les mélanges iPP/sPP possédant une matrice sPP présentent des propriétés élastiques intéressantes. Le choix du mélange 30/70 s'explique par le fait que celui-ci présente une matrice sPP et des propriétés élastiques intéressantes, ce qui en fait un matériau potentiellement exploitable pour la réalisation de filaments élastiques. Trois valeurs distinctes de $T_{1\rho}$ (^1H) ont été trouvées pour le mélange 30/70 ainsi que pour l'iPP pur et le sPP pur, contre une seule valeur de T_1 (^1H) précédemment. Cette différence s'explique par le phénomène de diffusion de spin. En effet, la diffusion de spin homogénéise de manière plus ou moins importante la relaxation des différentes zones de mobilité et sur une distance d'autant plus grande qu'elle se produit pendant un temps long. La durée de la mesure de $T_{1\rho}$ (^1H) est relativement courte (de l'ordre de la ms) comparée à celle du T_1 (^1H) (de l'ordre de la seconde) ce qui explique pourquoi une seule valeur de T_1 (^1H) permet une bonne simulation du signal à 25 °C.

Compte tenu du fait qu'une augmentation des valeurs du $T_{1\rho}$ (^1H) correspond à une diminution de la mobilité moléculaire, le $T_{1\rho}$ (^1H) le plus long a été attribué aux régions cristallines, le plus court aux régions amorphes libres et le temps intermédiaire aux zones amorphes contraintes. Dans les matériaux semi-cristallins, les zones amorphes contraintes correspondent généralement aux zones amorphes à l'interface phase amorphe/phase cristalline située entre les lamelles [157, 162]. Cependant, le caractère immiscible et la morphologie des mélanges iPP/sPP justifient l'hypothèse

que la zone amorphe contrainte peut englober également des chaînes amorphes situées à l'interphase matrice-nodule. Cette affirmation est à ce stade hypothétique et devra être considérée avec attention lors de l'analyse des mesures de T_2 (^1H) et $T_{1\rho}$ (C). La Figure 63 présente l'évolution des valeurs de $T_{1\rho}$ (^1H) ainsi que le pourcentage de protons associés pour l'iPP pur, le sPP pur et le mélange 30/70 en fonction de la concentration en sPP.

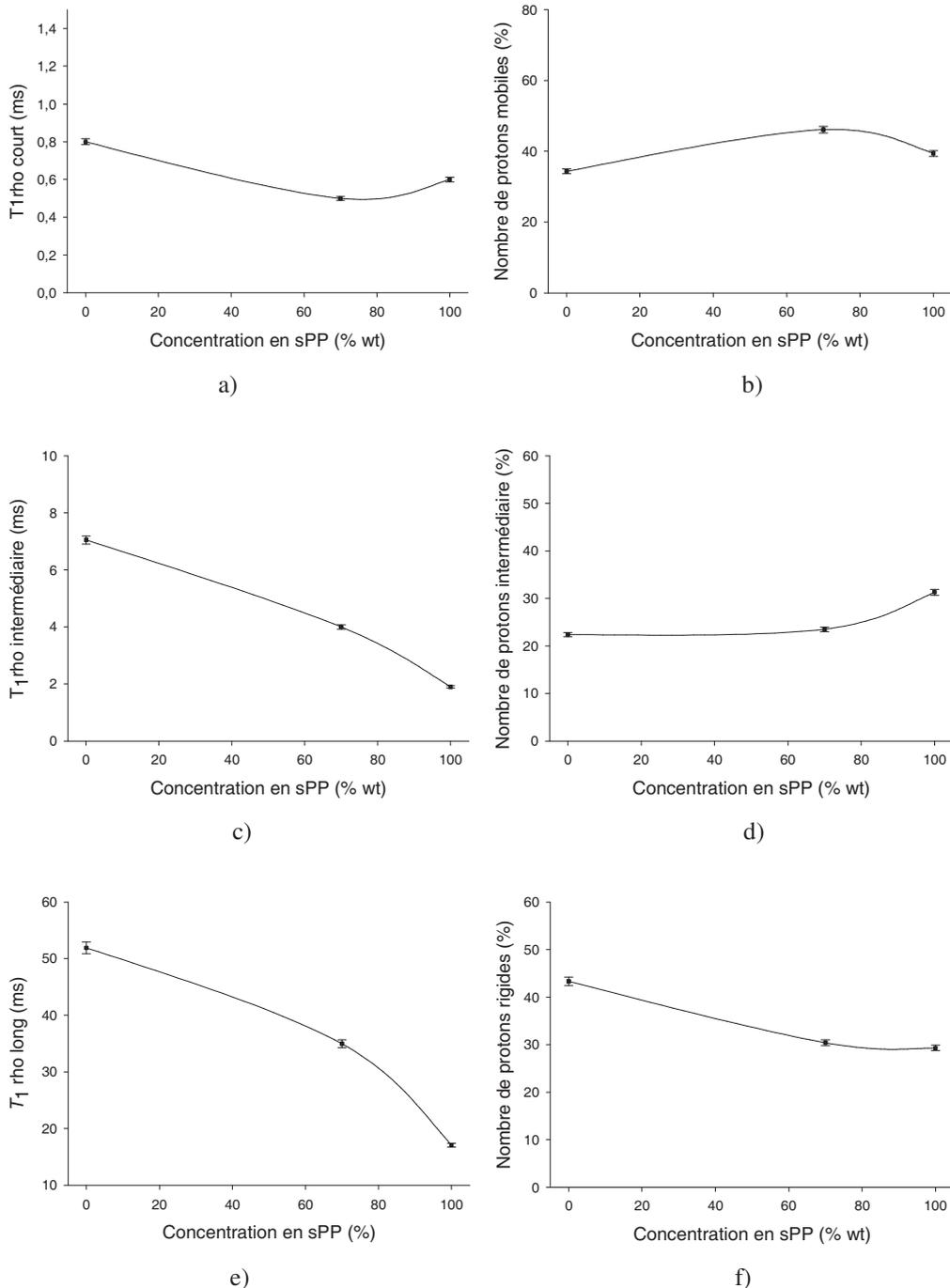


Figure 63: Evolution des valeurs de $T_{1\rho}$ (^1H) en fonction de la concentration en sPP dans les mélanges iPP/sPP a) $T_{1\rho}$ court b) nombre de protons mobiles c) $T_{1\rho}$ intermédiaire d) nombre de protons intermédiaires e) $T_{1\rho}$ long f) nombre de protons rigides

On observe une diminution des valeurs de $T_{1\rho}$ (^1H) intermédiaire et long avec l'augmentation de la concentration en sPP ce qui traduit une augmentation de la mobilité des zones cristallines et amorphes contraintes avec la concentration en sPP dans le mélange. On observe en revanche que la

valeur de T_{1p} (^1H) court pour le mélange 30/70 est légèrement inférieure à celle des composants purs alors que les valeurs de T_{1p} (^1H) intermédiaire et long du mélange 30/70 sont au contraire situées entre les valeurs trouvées pour les composants purs. Ce résultat traduit une mobilité moléculaire légèrement plus importante des zones amorphes libres dans le mélange 30/70 que dans l'iPP pur et le sPP pur. On peut émettre à ce stade l'hypothèse de la présence d'interactions particulières entre les phases amorphes de l'iPP et du sPP au sein du mélange qui aboutissent à une amélioration de la mobilité moléculaire des chaînes amorphes du mélange. On constate également une diminution du nombre de protons associés aux zones cristallines avec l'augmentation de la concentration en sPP, ce qui est accord avec l'évolution du taux de cristallinité des mélanges mesuré par DSC.

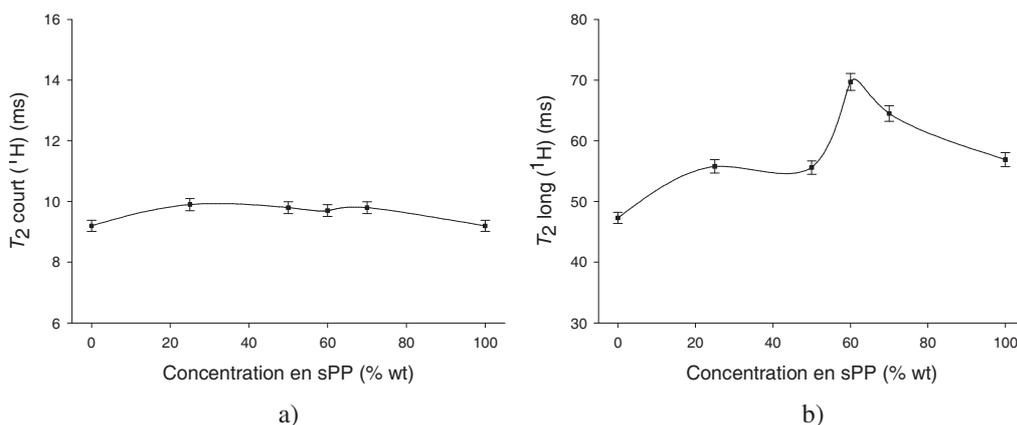
III.5.3. Etude de la relaxation spin-spin : mesures de T_2 (^1H)

III.5.3.a. Mesures de T_2 (^1H) en fonction de la composition du mélange

Les mesures précédentes de T_1 (^1H) ont permis d'obtenir des informations sur les mouvements intramoléculaires des composants des mélanges iPP/sPP. Cependant, ces mesures subissent plus ou moins les effets du phénomène de diffusion de spin ce qui rend délicat la mesure de plusieurs composants dans le cas du T_1 (^1H) et la quantification des phases dans le cas du T_{1p} (^1H). Au contraire, l'étude de la relaxation spin-spin par des mesures de T_2 (^1H) permet d'accéder de manière précise à ces informations. En effet, du fait des très faibles durées des précessions libres, le transport de l'aimantation par diffusion de spin ne peut se produire et par conséquent les mesures de T_2 (^1H) permettent de mesurer de manière quantitative les différentes phases présentes dans un échantillon [157, 163-165].

Les temps de relaxation spin-spin T_2 (^1H) des mélanges iPP/sPP et des composants purs ont été déterminés à 25 °C et deux temps distincts ont été obtenus. Une réduction de la valeur de T_2 (^1H) étant associée à une réduction de la mobilité moléculaire, la composante longue est attribuée aux zones de grande mobilité tandis que la composante courte est attribuée aux zones de mobilité réduites, parmi lesquelles se trouvent en particulier les zones cristallines [166].

La Figure 64 présente l'évolution des valeurs de T_2 (^1H) dans les mélanges en fonction de la concentration en sPP ainsi que l'évolution du nombre de protons rigides associés aux valeurs de T_2 (^1H) court.



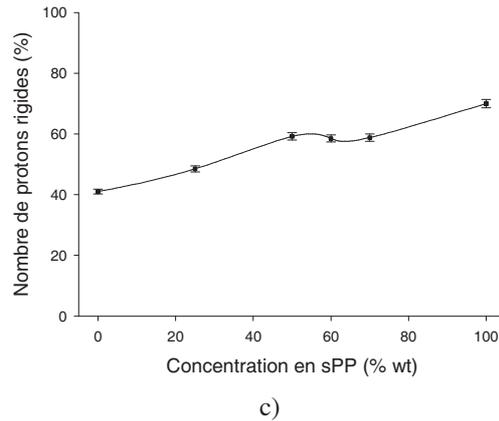


Figure 64: Evolution des valeurs de T_2 (^1H) en fonction de la concentration en sPP dans les mélanges iPP/sPP a) T_2 (^1H) court b) T_2 (^1H) long c) nombre protons rigides

L'évolution du T_2 (^1H) court en fonction de la concentration en sPP est peu importante : on observe une légère augmentation de ces valeurs dans les mélanges en comparaison de l'iPP pur et du sPP pur, ce qui traduit une très légère augmentation de la mobilité moléculaire des zones rigides dans les mélanges. Une forte augmentation du nombre de protons associé aux zones de mobilité réduite avec la concentration en sPP est également observée.

En revanche, les valeurs de T_2 (^1H) long augmentent de façon significative avec la concentration en sPP, en partie car la composante longue de T_2 (^1H) pour le sPP pur est nettement plus élevée que celle de l'iPP pur. Il est intéressant de noter que l'on observe également une cassure dans l'évolution de la composante longue entre la composition 50/50 et 40/60. Ainsi, le changement de morphologie au sein des mélanges modifie de manière importante la mobilité moléculaire des zones de grande mobilité au sein des mélanges. De plus, le maximum de mobilité moléculaire est obtenu pour les mélanges 40/60 et 30/70. Ainsi, l'amélioration significative de la mobilité moléculaire des zones mobiles au sein des mélanges 40/60 et 30/70 par rapport aux composants purs traduit la présence d'interactions importantes au sein de cette phase. Ce résultat confirme ceux obtenus aux cours des mesures de $T_{1\rho}$ (^1H) à propos des interactions importantes entre les phases amorphes libres des deux composants, et ce au sein du mélange 30/70 en particulier. Ces interactions expliquent les résultats des essais de traction à la rupture où les maxima d'allongement ont été obtenus pour les mélanges 40/60 et 30/70, soit ceux présentant des maxima de mobilité moléculaire.

Les mesures de T_2 (^1H) montrent qu'une augmentation de la concentration en sPP dans les mélanges entraîne une augmentation de la mobilité moléculaire des zones de grande mobilité tout en réduisant la proportion de ces zones au profit des zones de mobilité réduite. Le changement de morphologie, intervenant entre la composition 50/50 et 40/60 d'après les images MEB et MET, entraîne une rupture dans cette évolution et une très forte augmentation de la mobilité moléculaire des chaînes au sein des zones de grande mobilité. La mobilité moléculaire des zones amorphes semble ainsi dépendre majoritairement de la mobilité des zones amorphes de la matrice. Enfin, les résultats confirment la présence d'interactions fortes entre les phases amorphes des deux composants du mélange au sein des compositions 40/60 et 30/70 qui se traduisent par des maxima d'allongement à la rupture lors des essais de traction à la rupture.

III.5.3.b. Mesures de $T_2(^1\text{H})$ en fonction de la température

L'intérêt d'effectuer des mesures de $T_2(^1\text{H})$ en fonction de la température est de mettre en évidence les phénomènes de relaxation intervenant dans la gamme de température étudiée (type relaxation α , β ...) et ce, dans le but d'expliquer l'évolution de certaines propriétés macroscopiques avec la température. Dans notre cas, les mesures de $T_2(^1\text{H})$ en température ont été réalisées dans le but d'expliquer les propriétés thermomécaniques et mécaniques des mélanges iPP/sPP.

Alors que 2 composantes avaient été trouvées à 25 °C, 3 composantes ont été mesurées pour le $T_2(^1\text{H})$ à 50 °C, 80 °C et 100 °C. Les composantes courtes, intermédiaires et longues à partir de 50 °C ont été attribuées respectivement aux zones cristallines, amorphes contraintes et amorphes libres. La présence d'une composante supplémentaire pour les températures supérieures ou égales à 50 °C s'explique par le fait que la différence entre la température de mesure et les T_α de l'iPP et du sPP est alors significative et par conséquent les différences de mobilité entre les chaînes des différentes phases amorphes et cristallines sont suffisamment importantes pour aboutir à la mesure de 3 composantes.

Les valeurs des temps de relaxation des différentes phases ainsi que le pourcentage de protons associé pour l'iPP pur, le sPP pur et les mélanges 30/70 sont présentées respectivement dans le Tableau 16, le Tableau 17 et le Tableau 18.

Tableau 16: Pourcentage et $T_2(^1\text{H})$ des différentes phases pour l'iPP pur en fonction de la température

Température (° C)	Composantes					
	Courte		Intermédiaire		Longue	
	%	$T_2(^1\text{H})$ (μs)	%	$T_2(^1\text{H})$ (μs)	%	$T_2(^1\text{H})$ (μs)
25	41	9,2	-	-	59	47,3
50	12,9	13,6	40,1	92	47	1420
80	14,9	7,3	33,1	120	52	1194
100	22,7	29,4	39,7	273	37,6	2038

Tableau 17: Pourcentage et $T_2(^1\text{H})$ des différentes phases pour le sPP pur en fonction de la température

Température (° C)	Composantes					
	Courte		Intermédiaire		Longue	
	%	$T_2(^1\text{H})$ (μs)	%	$T_2(^1\text{H})$ (μs)	%	$T_2(^1\text{H})$ (μs)
25	70	9,2	-	-	30	57
50	12,6	3,4	67,2	55	20,2	722
80	11,1	7,7	29,5	175	59,4	1047
100	10,9	11,8	17	354	72,1	2800

Tableau 18: Pourcentage et T_2 (^1H) des différentes phases pour le mélange 30/70 en fonction de la température

Température (° C)	Composantes					
	Courte		Intermédiaire		Longue	
	%	T_2 (^1H) (μs)	%	T_2 (^1H) (μs)	%	T_2 (^1H) (μs)
25	58,8	9,8	-	-	41,2	64
50	25,5	12,6	46,2	75	28,3	1091
80	19,4	13,9	33,4	188	47,2	1350
100	12,7	20,6	20,8	236	66,5	2576

L'élévation de température entraîne une augmentation importante des composantes courtes, intermédiaires et longues du T_2 (^1H) dans tous les échantillons, traduisant une augmentation importante de la mobilité moléculaire des zones cristallines, amorphes contraintes et amorphes libres. Pour l'iPP pur, l'augmentation s'accélère rapidement au-delà de 80 °C pour la composante courte. Ce phénomène s'explique par le phénomène de relaxation cristalline α^* , centrée autour de 80 °C–100°C pour l'iPP d'après les analyses DMA. On observe cependant une légère diminution de la mobilité moléculaire des chaînes cristallines entre 50 °C et 80 °C que nous attribuons à de probables changements de conformations de chaînes à l'approche de la transition α^* .

L'augmentation des différentes composantes est de même particulièrement importante au-delà de 80 °C pour le sPP pur. Ces augmentations s'accompagnent d'une forte augmentation du nombre de protons mobiles au détriment des protons rigides et intermédiaires. Ces résultats ont pour origine la forte proximité avec la température de fusion du sPP (environ 130 °C d'après les analyses DSC).

L'évolution des composantes du T_2 (^1H) du mélange 30/70 à partir de 50 °C suit de manière générale les mêmes tendances en fonction de la température que l'iPP pur et le sPP pur, avec des valeurs de T_2 (^1H) comprises entre celles obtenues pour l'iPP pur et le sPP pur. On remarque cependant qu'à 80 °C la mobilité moléculaire des trois zones au sein du mélange 30/70 est supérieure aux composants purs. L'hypothèse la plus probable est que ce phénomène est la résultante simultanée de la relaxation α^* ayant lieu pour l'iPP à cette température et de la proximité avec la température de fusion du sPP qui tend à favoriser la mobilité moléculaire des chaînes des différentes zones de mobilité.

En revanche, on remarque que le T_2 (^1H) long du mélange 30/70 est supérieur à celui mesuré dans les composants purs à 25 °C, ce qui traduit une mobilité moléculaire des zones amorphes plus élevée dans le mélange. Les mesures de T_2 (^1H) en fonction de la température semblent donc indiquer que les interactions entre les phases amorphes de chaque composant diminuent fortement avec l'élévation de la température puisque les valeurs de T_2 (^1H) long pour le mélange 30/70 sont alors intermédiaires à celles mesurés pour l'iPP pur et le sPP pur (sauf à 80 °C).

A 50 °C et 80 °C, le nombre de protons rigides dans le mélange 30/70 est supérieur à celui mesuré dans l'iPP pur et le sPP pur. Il est probable que la présence de nodules d'iPP dans la matrice sPP entraîne l'apparition de zones amorphes très contraintes. Ces protons ne peuvent donc pas être

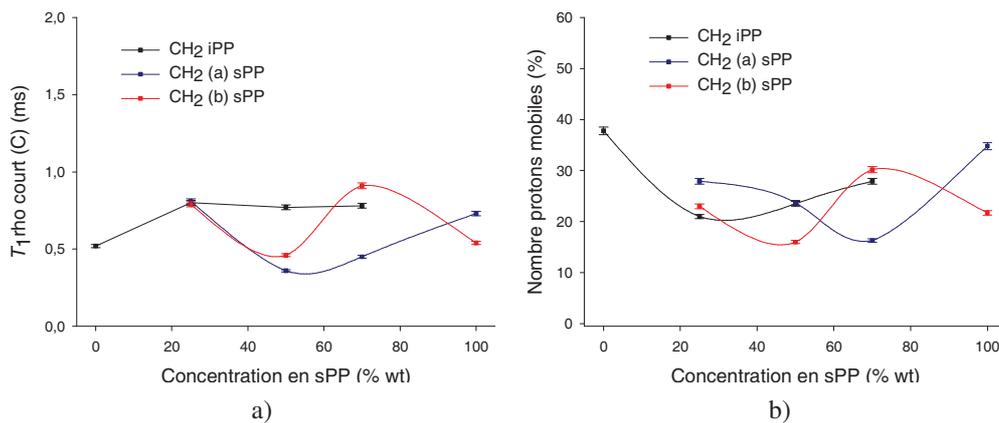
distingués des protons des zones cristallines par l'intermédiaire d'une mesure de T_2 (^1H) et cela entraîne l'augmentation du nombre de protons rigides.

III.5.4. RMN du carbone : Mesures de $T_{1\rho}$ (C)

III.5.4.a. Mesures de $T_{1\rho}$ (C) en fonction de la composition

Les mesures de $T_{1\rho}$ (C) présentent l'avantage d'être des mesures de RMN haute résolution ce qui les rend plus sélectives que les mesures de RMN du proton en statique. Ces mesures permettent par conséquent d'obtenir des informations très localisées, en particulier en ce qui concerne les protons au voisinage de chaque atome de carbone. Une courbe d'évolution du $T_{1\rho}$ (C) est obtenue pour chaque atome de carbone qui peut être décomposée en plusieurs composantes ce qui permet d'étudier la dynamique moléculaire associée à chaque atome de carbone des chaînes du polymère ou du mélange de polymère. Ces mesures s'avèrent particulièrement intéressantes dans le cadre de l'étude des mélanges iPP/sPP puisque la présence de signaux différents pour les groupements CH_2 de l'iPP et du sPP sur les spectres de RMN du ^{13}C va nous permettre de différencier les environnements associés à chacun des deux composants du mélange.

Trois composantes de $T_{1\rho}$ (C) ont été mesurées pour chaque atome de carbone. Les composantes courtes, intermédiaires et longues ont été attribuées respectivement aux zones amorphes libres, amorphes contraintes et aux zones rigides (principalement les zones cristallines). La Figure 65 présente les évolutions des différentes composantes du $T_{1\rho}$ (C) pour chacun des atomes de carbones en fonction de la concentration en sPP ainsi que l'évolution du nombre de protons associés à chaque composante. Pour rappel, le CH_2 (a) du sPP correspond au CH_2 situé sur le site à la périphérie de l'hélice 4_1 tandis que CH_2 (b) du sPP correspond au CH_2 situé sur l'axe principal de l'hélice.



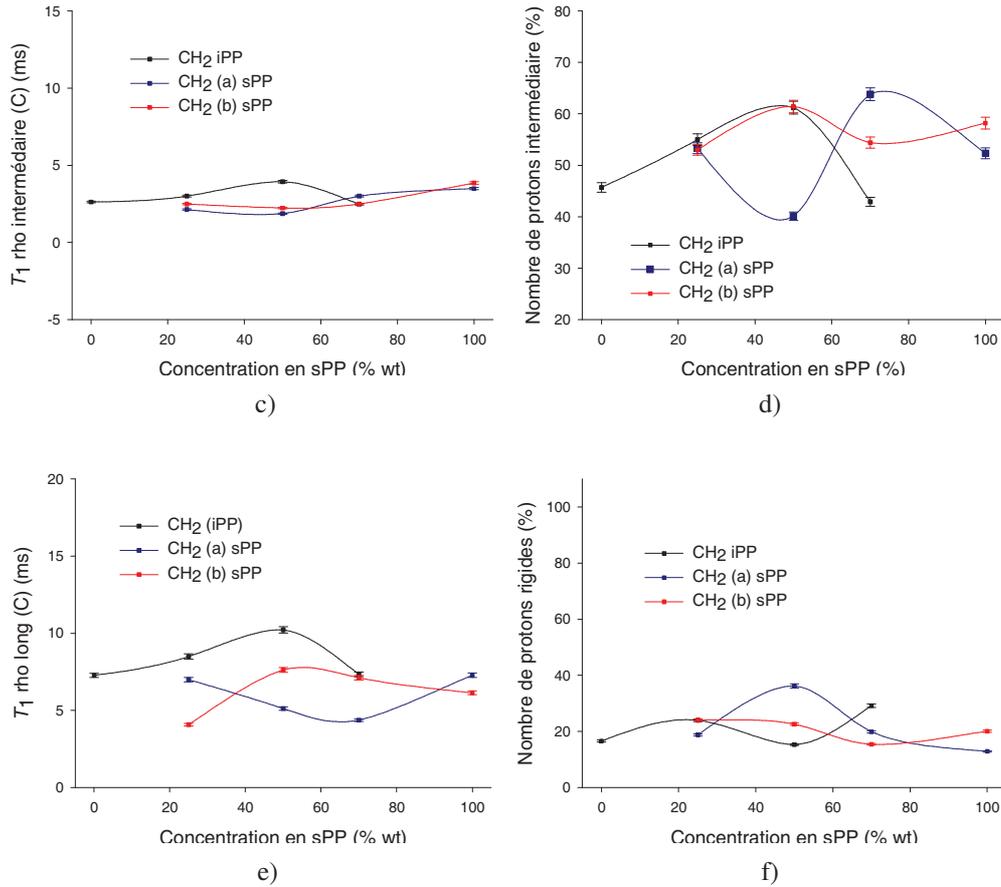


Figure 65: Evolution des différentes composantes de $T_{1\rho}(C)$ pour chacun des atomes de carbones de l'iPP et du sPP en fonction de la concentration en sPP dans les mélanges a) $T_{1\rho}(C)$ court b) nombre protons mobiles c) $T_{1\rho}(C)$ intermédiaire d) Nombre protons intermédiaires e) $T_{1\rho}(C)$ long f) nombre protons rigides

Les valeurs de $T_{1\rho}(C)$ des carbones des groupes CH₂ du sPP présentent des évolutions différentes en fonction de la composition ce qui montre les différences significatives de dynamique selon la position du groupement au sein de la conformation hélice 4₁.

Au sein du mélange 75/25 (25 % de sPP), les groupements CH₂ de l'iPP et les groupements CH₂ (a) et CH₂ (b) présentent des valeurs de $T_{1\rho}(C)$ court à peu près identiques (en tenant compte de l'erreur expérimentale) et proches de la valeur obtenue pour le CH₂ (a) du sPP pur. Ces résultats traduisent une miscibilité des zones amorphes libres au voisinage de l'ensemble des groupements CH₂ du mélange [151, 167]. Les composantes intermédiaires sont également proches et comprises entre les valeurs obtenues pour le CH₂ de l'iPP pur et le CH₂ (b) du sPP pur ce qui traduit également une miscibilité des zones amorphes contraintes. En revanche, les composantes longues de $T_{1\rho}(C)$ pour les différentes fonctions CH₂ du mélange sont différentes ce qui confirme l'immiscibilité des zones cristallines. De plus, les valeurs obtenues pour les carbones CH₂ (iPP) et CH₂(a) sont très proches de celles obtenues dans l'iPP pur et le sPP pur ce qui signifie que la présence d'un second composant ne modifie quasiment pas la mobilité moléculaire des zones cristallines de l'iPP et du sPP au voisinage des carbones méthyléniques. Ce phénomène traduit l'absence d'interactions notables entre les zones cristallines du mélange 75/25.

Au sein du mélange 30/70, les valeurs de $T_{1\rho}(C)$ court du CH₂ de l'iPP et du CH₂ (b) du sPP sont supérieures de celles des composants purs. Ce résultat montre la présence d'interactions fortes

entre les zones amorphes libres au voisinage des carbones méthyléniques du mélange [168]. Il semble en revanche qu'il n'y a pas de miscibilité entre les phases amorphes libres puisque les valeurs de T_{1p} (C) court du CH₂ de l'iPP et du CH₂ (b) du sPP sont différentes. La valeur de T_{1p} (C) court pour le groupe CH₂ (a) du sPP est plus faible que celle obtenue dans le sPP pur. Cette augmentation de la mobilité moléculaire est sans doute une conséquence des interactions existant entre les autres fonctions qui autorisent plus de mobilité aux zones amorphes situées autour du CH₂ (a) située à la périphérie de l'hélice. En ce qui concerne les valeurs de T_{1p} (C) intermédiaire, celles-ci sont identiques d'une fonction à l'autre et proches des valeurs mesurées dans l'iPP pur et le sPP pur. Il est par conséquent difficile d'établir une interprétation valide quant à une éventuelle miscibilité ainsi qu'à la présence d'interactions entre les zones amorphes contraintes. Il en est de même pour les valeurs de T_{1p} (C) longs des groupements CH₂ (iPP) et CH₂ (b) et il est donc également délicat d'obtenir des informations sur la présence d'interactions entre les zones cristallines au voisinage de ces fonctions.

Au sein du mélange 50/50, les trois fonctions CH₂ présentent des valeurs de T_{1p} (C) courts, intermédiaires et longs différentes ce qui traduit l'absence de miscibilité entre les phases amorphes contraintes, amorphes libres et cristallines des différents environnements au voisinage de ces fonctions CH₂. Les valeurs de T_{1p} (C) court pour le CH₂ de l'iPP et le CH₂ (a) du sPP en périphérie de l'hélice 4₁ sont respectivement supérieure et inférieure aux valeurs trouvées pour les composants purs ce qui suggère de possibles interactions entre les phases amorphes libres au voisinage de ces deux groupes méthylènes. De même, les valeurs de T_{1p} (C) intermédiaire pour le CH₂ de l'iPP est supérieure à la valeur dans le composant pur tandis que les valeurs pour les deux types de CH₂ du sPP sont légèrement inférieures aux valeurs mesurées dans le sPP pur. Ces résultats indiquent la présence d'interactions non-négligeables entre les zones amorphes contraintes de l'iPP et du sPP. Il semble donc que la proximité avec la morphologie co-continue empêche la miscibilité des zones amorphes libres tout en conservant une partie des interactions présentes dans les autres mélanges.

Les mesures de T_{1p} (C) montrent qu'il existe des interactions importantes entre les phases amorphes libres et amorphes contraintes au sein des mélanges 75/25 et 30/70 dont les morphologies sont constituées d'une matrice dans laquelle sont dispersés des nodules constitués par le composant minoritaire. De plus, les résultats montrent qu'il y a une miscibilité partielle des zones amorphes de l'iPP et du sPP dans les mélanges 75/25. En revanche, la détermination de la miscibilité des zones amorphes dans le cas du mélange 30/70 est plus délicate. Concernant le mélange équimassique 50/50, il y a également une perte de la miscibilité des phases amorphes libres très probablement à cause de la proximité avec la morphologie de phases co-continues. Il semble néanmoins qu'il subsiste un certain nombre d'interactions entre les phases amorphes au sein de cette composition.

III.5.4.b. Mesures de T_{1p} (C) en fonction de la température

L'intérêt d'effectuer des mesures de T_{1p} (C) en fonction de la température est, de même que pour les mesures de T_2 (¹H), de mettre en évidence les phénomènes de relaxation intervenant dans la gamme de température étudiée (type relaxation α , β ...) et ce, dans le but d'expliquer l'évolution de certaines propriétés macroscopiques avec la température. Le principal intérêt des mesures de T_{1p} (C) par rapport aux mesures de T_2 (¹H) en température est de pouvoir accéder à l'évolution des environnements distinctifs de l'iPP et du sPP au sein des mélanges avec la température tandis que les

mesures de T_2 (^1H) ne donnent que des informations sur l'évolution des différentes zones de mobilité du mélange moyennées parmi les différents composants des mélanges. Les évolutions des valeurs de T_{1p} (C) au voisinage des groupements CH_2 pour l'iPP pur, le sPP pur et le mélange 30/avec la température sont présentées respectivement dans le Tableau 19, le Tableau 20 et le Tableau 21.

Tableau 19: Valeurs de T_{1p} (C) des différentes phases au voisinage du CH_2 pour l'iPP pur

Température (° C)	CH_2 (iPP)		
	Composantes		
	T_{1p} (C) court (ms)	T_{1p} (C) intermédiaire (ms)	T_{1p} (C) long (ms)
25	0,2	2,7	7,2
50	0,2	3,1	15,1
80	0,7	-	7,9
100	9	-	11,1

Tableau 20: Valeurs de T_{1p} (C) au voisinage des CH_2 (a) et CH_2 (b) pour le sPP pur

Température (° C)	CH_2 (a) (sPP)			CH_2 (b) (sPP)		
	Composantes					
	T_{1p} (C) court (ms)	T_{1p} (C) intermédiaire (ms)	T_{1p} (C) long (ms)	T_{1p} (C) court (ms)	T_{1p} (C) intermédiaire (ms)	T_{1p} (C) long (ms)
25	0,3	3	7,1	0,2	1,6	7,6
50	0,2	2,9	21,7	0,2	4,3	21
80	0,8	3,5	7,1	0,2	3,9	20,9
100	0,2	6	23,7	3,3	-	38,4

Tableau 21: Valeurs de T_{1p} (C) au voisinage des différents CH_2 pour le mélange 30/70

Température (° C)	CH_2 (iPP)			CH_2 (a) (sPP)			CH_2 (b) (sPP)		
	Composantes								
	T_{1p} (C) court (ms)	T_{1p} (C) interm (ms)	T_{1p} (C) long (ms)	T_{1p} (C) court (ms)	T_{1p} (C) interm (ms)	T_{1p} (C) long (ms)	T_{1p} (C) court (ms)	T_{1p} (C) interm (ms)	T_{1p} (C) long (ms)
25	0,3	4,5	16,2	0,2	2,8	37,2	0,15	4,6	7,3
50	0,2	3,5	17,1	0,2	3,6	8,2	0,2	4,5	15,1
80	0,5	4,8	19,6	0,08	2,3	12,5	0,15	3,5	12,2
100	0,3	5,5	20,4	0,5	4,2	13,8	0,2	4,6	27,4

En ce qui concerne l'iPP pur, l'élévation de température produit de nombreux changements dans le nombre de composantes associées au CH_2 de l'iPP. La composante intermédiaire des carbones des

groupements CH_2 disparaît au-delà de $50\text{ }^\circ\text{C}$. Il est possible de supposer que la disparition des zones amorphes contraintes est liée à la transition α^* qui entraîne l'augmentation de la mobilité des chaînes cristallines les unes par rapport aux autres. Etant donné que les zones amorphes contraintes concernent, dans le cas des matériaux semi-cristallins, les zones amorphes comprises entre les lamelles cristallines, il est probable que l'augmentation de la mobilité des chaînes cristallines élimine la plupart des contraintes auxquelles sont soumises ces zones amorphes inter-lamellaires. Par conséquent ces zones apparaissent alors comme libres vis-à-vis des mesures de $T_{1\rho}$ (C). Pour le sPP pur, tous les carbones présentent trois composantes de $T_{1\rho}$ (C) à $25\text{ }^\circ\text{C}$. Avec la montée en température, la composante intermédiaire du CH_2 (b) disparaît à partir de $80\text{ }^\circ\text{C}$. On observe alors deux composantes. La disparition des zones amorphes contraintes au voisinage du CH_2 (b) est sans doute liée à la proximité avec la température de fusion du sPP qui entraîne progressivement la disparition des zones cristallines et par conséquent celle des zones amorphes contraintes.

Pour le mélange 30/70, la température ne modifie pas le nombre de zones de mobilité différentes. L'absence de disparition de la composante intermédiaire pour tous les carbones lors de la montée en température suggère que les protons intermédiaires ne concernent plus uniquement les zones amorphes contraintes entre les lamelles cristallines puisque celles-ci tendent à disparaître lors de la montée en température pour l'iPP pur et le sPP pur. Il est fort probable que les protons intermédiaires au sein du mélange 30/70 concernent également certaines zones amorphes soumises à des contraintes particulières liées à la présence de nodules. Etant donné que les nodules au sein des mélanges de polymères immiscibles présentent généralement une faible adhérence avec la matrice [91] et que la conservation de la composante intermédiaire concerne aussi bien l'iPP que le sPP, on peut raisonnablement émettre l'hypothèse que ces zones amorphes contraintes concernent les chaînes amorphes de sPP et d'iPP situées à l'interphase matrice - nodule.

La Figure 66 présente une illustration de ces zones amorphes contraintes à l'interphase matrice-nodule.

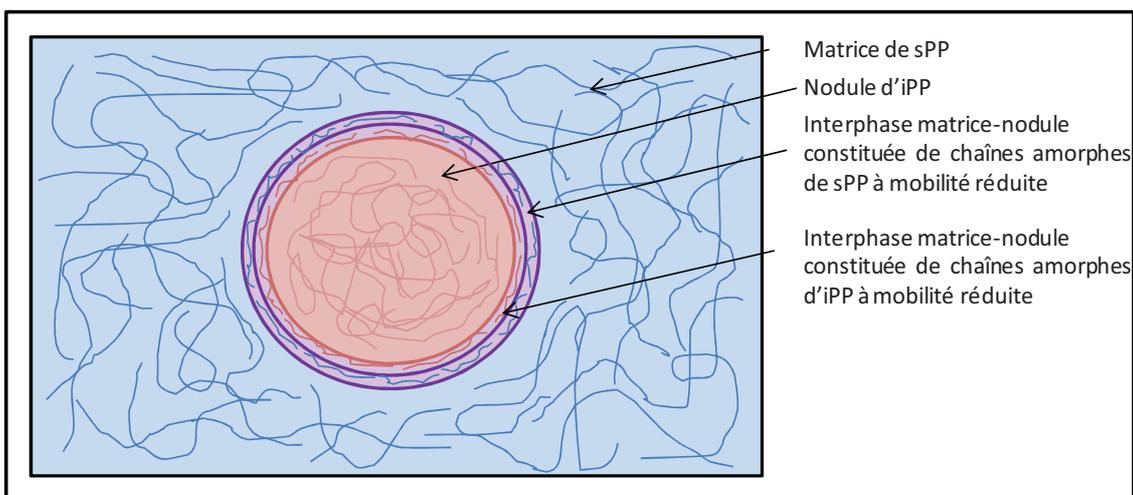


Figure 66: Représentation des zones amorphes contraintes situées à l'interphase matrice-nodule dans le mélange 30/70

Etant donné qu'il est difficile d'établir une interprétation valide quant à la miscibilité des zones amorphes contraintes à partir des mesures de $T_{1\rho}$ (C) à $25\text{ }^\circ\text{C}$ (voir paragraphe précédent), les zones amorphes contraintes de l'iPP et du sPP situées à l'interphase matrice-nodule sont présentées

immiscibles sur la Figure 66. La possibilité d'une miscibilité partielle des zones amorphes contraintes au sein de l'interphase n'est cependant pas à exclure.

Les valeurs de $T_{1\rho}$ (C) court des carbones méthyléniques au sein du mélange 30/70 évoluent peu au-delà de 80 °C en comparaison de ce qui est observé dans les composés purs où ces valeurs évoluent de manière importante. Il semble donc que la mobilité des zones amorphes au voisinage des différents groupes CH₂ de l'iPP et du sPP soit moins sensible à la température au sein du mélange 30/70 qu'au sein des composants purs où les variations sont plus importantes.

Enfin, au sein du mélange 30/70, la mobilité moléculaire des zones cristallines au voisinage des groupements CH₂ de l'iPP et CH₂ (b) du sPP (situé sur l'axe de l'hélice) diminuent légèrement avec l'augmentation de la température. La mobilité du CH₂ (a) du sPP (à la périphérie de l'hélice) reste constante à partir de 50 °C mais on observe au préalable une forte augmentation de la mobilité entre 25 °C et 50 °C.

Les zones amorphes contraintes au voisinage des carbones du mélange 30/70 présentent des évolutions différentes. Au voisinage du CH₂ de l'iPP, elles présentent un maximum de mobilité à 50 °C et un minimum à 100 °C. La mobilité des zones amorphes contraintes au voisinage du CH₂(b) reste constante sur la gamme de température avec néanmoins un maximum à 80 °C. Enfin, pour les zones amorphes contraintes au voisinage du CH₂ (a), un minimum de mobilité est observé à 50 °C et 100 °C tandis que la mobilité maximale est obtenue à 25 °C et 80 °C. Le maximum de mobilité obtenu pour les environnements des deux groupes CH₂ du sPP à 80 °C ne peut pas être uniquement justifié par la proximité avec la température de fusion du sPP. En effet, en supposant que ce maximum soit uniquement justifié par la proximité avec la température de fusion du sPP, la mobilité moléculaire devrait être encore plus élevée à 100 °C, ce qui n'est pas le cas. En revanche, en se basant sur l'hypothèse qu'une partie des zones amorphes contraintes concerne des zones amorphes situées à l'interphase matrice-nodule, on peut raisonnablement formuler l'hypothèse que la relaxation cristalline au sein de l'iPP, intervenant également autour de 80 °C, diminue la rigidité des nodules d'iPP et limite par conséquent les contraintes auxquelles sont soumises ces zones amorphes. Ce phénomène contribuerait alors à améliorer la mobilité des zones amorphes situées à l'interphase matrice-nodule et par conséquent à augmenter la valeur de mobilité moléculaire moyennée sur l'ensemble des chaînes amorphes contraintes du sPP dans le mélange 30/70 autour de 80 °C. Cette hypothèse expliquerait alors pourquoi la mobilité moléculaire des zones amorphes contraintes apparaît inférieure autour de 100 °C alors que de la température de fusion du sPP est encore plus proche.

III.5.5. Etude de la dynamique moléculaire par RMN du solide : conclusions

A partir de l'étude de la dynamique moléculaire par RMN du solide, nous pouvons souligner les résultats rassemblés dans le Tableau 22 et le Tableau 23.

D'après les observations issues des analyses à la température ambiante, nous pouvons conclure à la présence de trois zones de mobilité différentes au sein des mélanges iPP/sPP, correspondant aux zones cristallines, aux zones amorphes contraintes et aux zones amorphes libres. En effet, les mesures de $T_{1\rho}$ (¹H) et $T_{1\rho}$ (C) montrent l'existence de trois zones de mobilité différentes contre deux

pour les mesures de T_2 (^1H) et une seule pour les mesures de T_1 (^1H). Ces observations faites pour les mesures de T_2 (^1H) et de T_{1p} (C) sont dues respectivement à la proximité avec la température de relaxation principale et au phénomène de diffusion de spin.

Tableau 22: Récapitulatif des observations réalisées par RMN du solide sur les mélanges iPP/sPP à température ambiante

Temps de relaxation	Nombre de composantes	Evolution des valeurs avec la concentration en sPP	Résultats
T_1 (^1H)	1	- → pour iPP, 75/25,50/50 et 30/70 - Maximum pour le sPP - Intermédiaire pour 40/60	- Influence de la morphologie co-continue sur la mobilité moléculaire - Effets de diffusion important
T_{1p} (^1H)	3	- Composante courte : minimum pour 30/70 - Composante intermédiaire : ↓ - Composante longue : ↓	- 3 zones de mobilité (cristallines, amorphes, amorphes contraintes) - Mobilité moléculaire des zones cristallines et amorphes contraintes maximale dans le sPP - Interactions entre les zones amorphes libres dans le mélange 30/70
T_2 (^1H)	2	- Composante courte : → - Composante longue : ↑ avec maximum pour les mélanges 40/60 et 30/70 - Nombre protons rigides : ↑	- 2 zones de mobilité - Maximum de mobilité pour les mélanges 40/60 et 30/70 : existence d'interactions entre les phases amorphes - Forte influence de la morphologie sur la mobilité moléculaire
T_{1p} (C)	3	- Valeurs identiques de T_{1p} (C) court et intermédiaire dans le mélange 75/25 - Valeurs de T_{1p} (C) court et intermédiaire supérieures dans les autres mélanges par rapport aux composants purs	- 3 zones de mobilité différentes - Miscibilité des zones amorphes contraintes et libre dans 75/25 - Interactions entre les phases amorphes libres et contraintes dans tous les mélanges

Les résultats montrent qu'il existe des interactions entre les zones amorphes contraintes et libres des différents composants au sein des mélanges ainsi qu'une miscibilité des zones contraintes et libres de l'iPP et du sPP dans le mélange 75/25. Enfin, les résultats mettent en évidence la forte influence de la morphologie sur la mobilité moléculaire au sein des mélanges.

Tableau 23: Récapitulatif des observations réalisées par RMN du solide en fonction de la température

Temps de relaxation	Nombre de composantes	Evolution des valeurs avec la température	Résultat
$T_2 (^1\text{H})$	3	<ul style="list-style-type: none"> - 1 composante supplémentaire par rapport à 25 °C - iPP et sPP purs : augmentation des valeurs de $T_2 (^1\text{H})$ à partir de 80 °C - Composantes de $T_2 (^1\text{H})$ de 30/70 intermédiaires à celles des composants purs 	<ul style="list-style-type: none"> - Phénomène de relaxation identifiée à 80 °C pour l'iPP - Augmentation de la mobilité moléculaire du sPP à 80 °C due à la proximité de sa température de fusion - Pas de relaxation supplémentaire pour le mélange 30/70
$T_{1\rho} (\text{C})$	Variable	<ul style="list-style-type: none"> - Disparition de la composante intermédiaire à 80 °C pour l'iPP pur et 100 °C pour le sPP pur - 3 composantes pour le mélange 30/70 sur toute la gamme de température 	<ul style="list-style-type: none"> - Existence de zones amorphes contraintes liée à la présence de nodules et située à l'interphase matrice -nodule

Les analyses en fonction de la température ont permis de mettre en évidence la transition α^* au sein de l'iPP pur ainsi que dans le mélange 30/70. Ces analyses n'ont par ailleurs pas mis en évidence de transition supplémentaire dans le mélange 30/70 par rapport aux composants purs. Enfin, d'après les observations issues des analyses en fonction de la température, nous pouvons conclure à l'existence de zones amorphes contraintes situées à l'interphase matrice-nodule dont la mobilité moléculaire se confond avec celle des zones amorphes contraintes situées naturellement entre les lamelles cristallines des composants du mélange.

IV. Discussion

Les études réalisées au cours de ce chapitre ont permis d'analyser les propriétés morphologiques, structurales, thermiques, thermomécaniques et mécaniques des mélanges iPP/sPP.

Les analyses DSC réalisées ont mis en évidence la cristallisation séparée de l'iPP et du sPP au sein des mélanges. Cette immiscibilité des constituants en ce qui concerne leurs phases cristallines a été confirmée par les études réalisées en microscopie (MEB et MET) qui montrent que les mélanges iPP/sPP présentent des structures biphasées constituées d'une matrice (composant majoritaire) dans laquelle sont dispersés des nodules (composant minoritaire). En revanche, les compositions 50/50 et 40/60 se rapprochent d'une structure constituée de phases co-continues, caractéristique des compositions équimassiques de mélange de polymères immiscibles. Cette observation suggère que la structure co-continue est obtenue pour une composition intermédiaire entre 50/50 et 40/60.

La séparation des phases cristallines de chaque constituant a également été confirmée par des analyses RX et RMN du ^{13}C . Les diffractogrammes RX obtenus pour les différents mélanges

présentent en effet les contributions des formes cristallines de chaque constituant, identiques à celles trouvées dans les constituants purs. Ainsi, les constituants des mélanges cristallisent sous leurs formes cristallines les plus stables, à savoir la forme I pour le sPP avec néanmoins la présence de défauts dans l'empilement des chaînes et la forme α pour l'iPP. De même, les spectres RMN du ^{13}C présentent également les contributions de chacun des composants avec les pics caractéristiques de la forme α pour l'iPP et de la forme I pour le sPP. La présence de défauts dans la forme I du sPP a été confirmée par DSC sous la forme d'un double endotherme de fusion pour le sPP dont le premier endotherme correspond à la fusion des défauts de cristallisation de la forme I. L'analyse des spectres RMN CP/MAS du ^{13}C et des premiers cycles de fusion enregistrés en DSC mettent cependant en évidence la présence d'une faible proportion de chaînes cristallines initialement en conformation *trans*-planaire dans le sPP pur et les mélanges iPP/sPP. Ainsi, bien que la forme I soit la forme cristalline majoritairement obtenue sous les conditions de cristallisation appliquées, il y a visiblement présence d'une faible proportion de chaînes cristallines en conformation *trans*-planaire, caractéristiques des formes cristallines métastables (forme III et mésophase) et liée vraisemblablement aux conditions de cristallisation lors de la mise en forme des matériaux (refroidissement rapide à l'air). Les analyses DSC, RX et RMN du ^{13}C montrent donc qu'en plus de cristalliser séparément, l'iPP et le sPP voient leurs formes cristallines respectives très peu ou pas affectées par la présence du second composant. Cependant, les analyses DSC montrent également que la présence du composant minoritaire (nodules) favorise la cristallisation du composant majoritaire (matrice) grâce à un rôle nucléant qui se traduit par une légère augmentation de la température de cristallisation du composant majoritaire vers les hautes températures. Ce résultat montre qu'il existe tout de même des interactions entre les phases cristallines malgré leur immiscibilité.

Les spectres RMN CP/MAS du ^{13}C présentent des épaulements à la base des principaux pics attribuables aux conformations de chaînes variées au sein de la phase amorphe du sPP. Par ailleurs, les analyses DMA montrent l'existence d'interconnexions et d'interactions entre les phases amorphes de l'iPP et du sPP. En effet, l'obtention d'un seul pic de $\tan\delta$ autour de 0 °C-10 °C peut être attribuée soit à une miscibilité des zones amorphes, soit à un recouvrement des deux pics initialement proches de l'iPP et du sPP. Cette deuxième hypothèse suppose un déplacement des T_{α} de l'iPP et du sPP dans les mélanges vers des valeurs intermédiaires à celles mesurées dans les composants purs, ce qui est caractéristique de la présence d'interactions fortes entre les phases amorphes de l'iPP et du sPP.

Les mesures de temps de relaxation $T_{1\rho}$ (^1H), T_2 (^1H) et $T_{1\rho}$ (C) confirment la présence d'interactions fortes entre les phases amorphes des composants des mélanges, qui aboutissent à des modifications importantes de la mobilité moléculaire au sein de ces phases. Ces mesures permettent d'avancer l'hypothèse d'une miscibilité des zones amorphes dans le mélange 75/25. En revanche, la présence de cette miscibilité est beaucoup moins évidente au sein de la composition 30/70 où la phase continue est à l'inverse composée de sPP. La miscibilité des phases amorphes disparaît clairement au sein de la composition 50/50 de même qu'une partie des interactions. Ce phénomène s'explique sans doute par la morphologie particulière aux alentours de cette composition.

Ces deux derniers résultats sont en contradiction avec l'obtention d'une seule T_{α} par DMA. Il est donc possible de supposer que l'obtention d'une seule T_{α} pour les mélanges par DMA est probablement due à un recouvrement des T_{α} de l'iPP et du sPP qui sont relativement proches dans les mélanges.

Les mesures de temps de relaxations par RMN montrent que la miscibilité ainsi que l'importance des interactions entre les phases amorphes de l'iPP et du sPP dépendent de la morphologie et par conséquent de la composition du mélange.

Les mesures de temps de relaxation montrent également la présence pour l'ensemble des matériaux d'une zone amorphe contrainte située à l'interphase zone amorphe/zone cristalline entre les lamelles cristallines. La composante associée aux chaînes amorphes contraintes dans l'iPP et le sPP pur, où il n'y a pas de nodules, disparaissent lors de la montée en température, respectivement du fait du phénomène de relaxation α^* dans l'iPP à 80 °C et de l'approche de la fusion du sPP. D'autre part, la conservation de la composante associée aux zones amorphes contraintes dans les mélanges lors de la montée en température permet d'émettre d'hypothèse de l'existence de chaînes amorphes contraintes liée à la présence de nodules et situées à l'interphase matrice/nodule.

Les essais de traction à la rupture réalisés sur les mélanges iPP/sPP montrent que tous les matériaux possèdent un comportement caractéristique des matériaux thermoplastiques avec la présence d'un seuil d'élasticité et d'un phénomène de striction de l'éprouvette. Une augmentation de l'allongement à la rupture est observée avec la concentration en sPP dans le mélange. Cependant, les mélanges 30/70 et 40/60 présentent des allongements à la rupture supérieurs à celui du sPP pur. Ce résultat est directement en rapport avec le maximum de mobilité moléculaire observé au sein des zones rigides et mobiles pour ces mélanges (valeurs de T_2 (^1H) élevées et de $T_{1\rho}$ (C) faibles). De même, l'écart important entre l'allongement à la rupture du mélange 50/50 et celui du mélange 40/60 est en relation avec l'écart importante entre la mobilité moléculaire dans le mélange 50/50 et dans le mélange 40/60. Ce résultat est également à rapprocher du phénomène d'inversion de phases qui se produit dans cette gamme de composition. Ces résultats démontrent l'influence de la morphologie sur la mobilité moléculaire au sein du mélange et également sur l'allongement à la rupture du matériau. Une diminution importante des valeurs de contrainte et du module d'Young entre le mélange 50/50 et le mélange 40/60, liée au changement de nature de la matrice du mélange et à l'augmentation de la mobilité moléculaire au sein des zones amorphes, est également observée. Il y a donc une rupture très marquée dans l'évolution des performances mécaniques des mélanges iPP/sPP entre la composition 50/50 et 40/60, liée à une augmentation de la mobilité moléculaire au sein des mélanges pour les concentrations en sPP supérieures à 50 % et au changement de morphologie intervenant à partir de la composition 50/50 (le sPP devient la phase continue).

Les propriétés élastiques des mélanges iPP/sPP ont été également évaluées à l'aide d'essais de traction cycliques. Pour l'ensemble de ces essais, les courbes contrainte-allongement présentent un effet Mullins, caractérisé par un endommagement significatif du matériau au cours du premier cycle de chargement. Les essais de traction cyclique à 10 % d'allongement montrent une diminution progressive de la déformation rémanente avec l'augmentation de la concentration en sPP dans le mélange. Cette diminution traduit une amélioration des propriétés élastiques des mélanges avec la concentration en sPP. L'écart de déformation rémanente entre l'iPP et le sPP n'est cependant pas très important du fait que la gamme d'allongement appliquée se situe dans le domaine de

déformation élastique de l'ensemble des matériaux. La réalisation de 300 cycles à 10 % d'allongement montre que le recouvrement élastique tend à devenir proche de 100 % au fur et à mesure des cycles de déformation sans toutefois être parfaitement réversible, y compris pour le sPP pur. Les essais cycliques réalisés à 300 % d'allongement confirment l'amélioration des propriétés élastiques des mélanges avec la concentration en sPP. Cependant, les valeurs de déformation rémanente restent importantes en grande partie à cause de l'orientation progressive et irréversible des chaînes cristallines et du phénomène de striction se produisant lors du premier cycle de charge. En effet, lors du premier cycle de charge se produit l'orientation progressive des chaînes cristallines des mélanges et la transition réversible de conformation des chaînes cristallines de sPP vers les conformations *trans*-planaires. Lors du cycle de décharge se produit en revanche uniquement la transition réversible de conformation des chaînes cristallines de sPP vers les conformations hélices (ainsi que le retour des chaînes amorphes en conformations aléatoires) tandis que les chaînes cristallines des mélanges restent orientées, entraînant ainsi l'apparition d'une déformation rémanente importante. Au cours des cycles de charge-décharge suivants, les chaînes cristallines sont déjà orientées donc il se produit uniquement la transition réversible de conformation des chaînes cristallines de sPP (ainsi que des chaînes amorphes des mélanges), ce qui se traduit par des cycles quasi-réversibles.

Ainsi, quel que soit l'allongement appliqué, on observe une amélioration du recouvrement élastique avec l'augmentation de la concentration en sPP dans le mélange, en particulier lorsque la concentration en sPP est supérieure à 50 % (le sPP constituant alors la matrice). Cependant, l'amélioration n'est pas très importante dans la zone de déformation élastique des matériaux. Au contraire, cette amélioration est plus importante pour les déformations hors de la zone élastique mais les valeurs de déformations rémanentes restent très importantes à cause du phénomène d'orientation irréversible des chaînes cristallines se produisant au cours du premier cycle. Les cycles de charge-décharge suivants présentent au contraire un caractère quasi-réversible. Il semble donc que les propriétés élastiques prometteuses des mélanges iPP/sPP sur des allongements importants ne puissent être réellement mises en valeur que dans le cadre d'échantillons préalablement orientés tels que les films ou de filaments, d'où l'utilité de la mise en œuvre de filaments d'iPP/sPP.

V. Conclusion

L'objectif de l'étude présentée dans ce chapitre était de caractériser dans un premier temps une partie des propriétés macroscopiques des mélanges iPP/sPP, en particulier leurs propriétés thermiques, thermomécaniques et mécaniques puis ensuite d'expliquer ces phénomènes à l'aide d'une étude sur l'organisation structurale et la morphologie des mélanges. Les études ont montré une influence majeure de la morphologie sur l'organisation structurale et sur les propriétés macroscopiques des mélanges. Les résultats montrent une influence de la morphologie sur certaines propriétés thermiques comme les températures de transitions thermiques et les taux de cristallinité. Ainsi, le taux de cristallinité du mélange diminue avec le taux de sPP et le composant minoritaire sous forme de nodule joue un rôle nucléant sur le matériau majoritaire constituant la matrice (léger déplacement de l'endotherme de cristallisation du composant majoritaire vers les hautes

températures). Par ailleurs, le changement de morphologie, intervenant autour de la composition 50/50, entraîne une forte augmentation de la mobilité moléculaire au sein des zones amorphes qui génère une rupture dans le comportement mécanique du mélange. L'augmentation de la concentration en sPP, en particulier au-delà de 50 %, entraîne également une amélioration significative des propriétés élastiques du mélange par rapport à l'iPP pur, puisque le sPP devient la phase continue du système.

Cette amélioration des propriétés élastiques, bien que significative, reste marginale dans le cadre de déformations cycliques situées hors de la zone de déformation élastique des mélanges. En effet, des déformations rémanentes importantes sont obtenues à la fin du premier cycle de charge-décharge et ce, en grande partie à cause du phénomène d'orientation progressive des chaînes cristallines se produisant lors du premier cycle. Les cycles de charge-décharge suivants présentent au contraire un caractère quasi-réversible. Ainsi, l'utilisation des mélanges iPP/sPP pour la réalisation de matériaux élastiques préalablement orientés, tels que les films et les fils, apparaît comme particulièrement prometteuse et justifie l'étude de la production de filaments élastiques à base de mélanges iPP/sPP au cours du chapitre suivant.

CHAPITRE IV

APPLICATION DES MELANGES iPP/sPP POUR LA REALISATION DE FILS ELASTIQUES

Les travaux présentés au cours du chapitre précédent concernaient exclusivement l'étude des propriétés structurales, morphologiques, thermiques et mécaniques des mélanges iPP/sPP mis en œuvre sous forme massive et ce, dans l'optique de caractériser le plus précisément possible les relations structure-propriétés au sein de ces mélanges immiscibles. Néanmoins, le but final du projet Memoti dans lequel ce travail de doctorat s'inscrit, concerne la production de fils élastiques à base de mélanges iPP/sPP. Les domaines d'application visés pour ces fils concernent principalement l'habillement mais également la réalisation de non-tissés pour les secteurs automobile, ferroviaire et du bâtiment, le but étant de remplacer les mousses polyuréthanes par des non-tissés résilients à base de mélanges iPP/sPP aux propriétés similaires (en particulier de résilience). Comme expliqué en introduction de ce mémoire, l'intérêt du remplacement des mousses polyuréthane par des non-tissés à base de fils polyoléfines consiste à s'affranchir des problèmes de toxicité lié à la combustion des mousses polyuréthanes lors d'incendie ou lors de leur incinération en fin de vie. De plus, les polyoléfines présentent l'avantage de pouvoir être plus facilement revalorisables que le polyuréthane, par exemple par un recyclage mécanique. Enfin, l'habillement non-tissé représente également un marché potentiel pour ces fils.

Les résultats des essais mécaniques réalisés au cours du chapitre précédent montrent que les mélanges caractérisés par une matrice sPP présentent les propriétés élastiques les plus intéressantes. Par conséquent, le filage des mélanges iPP/sPP devra idéalement concerner les mélanges riches en sPP mais devra cependant être effectué avec précaution. En effet, le filage des mélanges iPP/sPP représente un défi particulièrement délicat compte tenu des études sur le sPP reportées dans la littérature qui font état de la très grande difficulté à le filer à grande échelle (voir chapitre I). Ces difficultés sont en grande partie dues à sa vitesse de cristallisation particulièrement lente [80, 130].

Au cours de ce chapitre, une évaluation préliminaire de la filabilité des mélanges iPP/sPP sous forme de monofilaments à l'échelle du laboratoire est réalisée puis le filage des mélanges sous forme de multifilaments à l'échelle pilote est ensuite étudié. Les propriétés thermiques, structurales et mécaniques des multifilaments produits sont analysées, en particulier leurs propriétés élastiques, afin d'identifier le ou les compositions susceptibles de correspondre à un multifilament élastique pouvant être produit à l'échelle industrielle.

I. Etude du filage des mélanges iPP/sPP à l'échelle du laboratoire

I.1. Etude du procédé de filage des mélanges iPP/sPP à l'échelle du laboratoire

Afin d'évaluer dans un premier temps de manière simple et rapide la filabilité des mélanges iPP/sPP, les mélanges ont été filés à l'échelle du laboratoire sous forme de monofilaments à l'aide d'une micro-extrudeuse et d'une mini-fileuse. Le principal intérêt de cette technique est de ne nécessiter qu'une faible quantité de matériau lors de chaque essai. Etant donné que la filabilité de l'iPP est bien connue et que l'étude des propriétés élastiques des mélanges iPP/sPP sous forme d'éprouvettes

haltères a montré que les mélanges riches en sPP présentent les propriétés élastiques les plus intéressantes, nous nous sommes concentrés sur l'étude de la filabilité à l'échelle du laboratoire des mélanges iPP/sPP dont la composition a pour phase continue le sPP. Le Tableau 24 présente les différents mélanges soumis à ces essais, le taux d'étirage réel maximum qui a pu être appliqué et le diamètre moyen du monofilament obtenu.

Tableau 24: Récapitulatif des essais de filage des mélanges iPP/sPP à l'échelle du laboratoire

Mélange iPP/sPP	Taux d'étirage maximum	Diamètre minimum (μm)
40/60	12	$42 \pm 2,5$
30/70	10	$47,5 \pm 3,5$
20/80	12,5	$40 \pm 2,5$
10/90	5	$104,5 \pm 13$
sPP pur	-	-

Nous remarquons que tous ces mélanges ont pu être filés sous forme de monofilaments à l'exception du sPP pur. Cependant, ainsi que les taux d'étirage maximum peuvent le suggérer, certains mélanges se sont révélés particulièrement délicats à filer. C'est le cas du mélange 10/90 dont le taux d'étirage maximum est nettement inférieur à ceux des autres mélanges. L'impossibilité de filer le sPP pur et les difficultés pour filer le mélange 10/90 sont liées au fait que le jonc en sortie d'extrudeuse présente une très faible résistance mécanique et colle de manière importante au rouleau d'étirage. Ces phénomènes sont liés à la vitesse de cristallisation particulièrement lente de ces deux matériaux principalement à cause de la très forte concentration en sPP. Ainsi, pour le mélange 10/90, seuls des taux d'étirage modérés ont pu être appliqués afin d'éviter une rupture prématurée du jonc lors du filage. Dans le cas du sPP pur, aucun monofilament n'a pu être obtenu, y compris avec des vitesses de rouleaux particulièrement lentes.

Les autres mélanges, caractérisés au contraire par des vitesses de cristallisation plus élevées, forment un jonc en sortie d'extrudeuse présentant à la fois une meilleure résistance mécanique et une faible tendance à l'adhésion sur le rouleau d'étirage. Ces mélanges ont donc pu être filés aisément avec des taux d'étirage maximum relativement intéressants pour des monofilaments. Les diamètres mesurés sont en conséquence relativement faibles ce qui est favorable aux applications textiles visées.

I.2. Analyses DSC des monofilaments formés à l'échelle du laboratoire

Les monofilaments des différents mélanges iPP/sPP ont été analysés par DSC dans le but de caractériser leur cristallinité puisqu'il s'agit d'un paramètre important pour l'obtention de bonnes propriétés élastiques. Par ailleurs, les analyses DSC peuvent fournir des informations intéressantes sur les formes cristallines présentes dans les filaments, ce qui est également un paramètre important régissant l'élasticité du sPP, comme cela a été présenté au cours des chapitres précédents.

I.2.1. Analyse des transitions thermiques

La Figure 67 présente les thermogrammes DSC obtenus pour les monofilaments les plus étirés de chaque mélange iPP/sPP filé à l'échelle du laboratoire tandis que le Tableau 25 présente les différentes températures de transition observées sur ces thermogrammes.

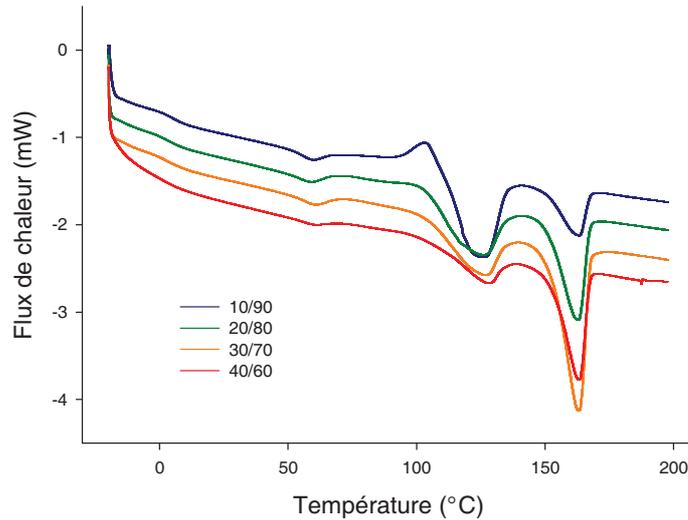


Figure 67: Thermogrammes DSC des monofilaments iPP/sPP filés à l'échelle du laboratoire

Tableau 25: Températures de transition des monofilaments de mélanges iPP/sPP déterminées par DSC

Mélange	T_g (°C)	$T_{1er\ endotherme}$ (°C)	$T_{f, sPP}$ (°C)	$T_{f, iPP}$ (°C)
40/60	9,2	59,0	126,9	162,8
30/70	8,6	60,1	125,6	162,9
20/80	9,1	58,2	124,4	162,5
10/90	8,9	59,1	53,4	163,0

Les thermogrammes présentent des allures relativement similaires. Il y a présence sur ces thermogrammes de trois endothermes: un endotherme important autour de 160 °C correspondant à la fusion de l'iPP et un endotherme autour de 125 °C correspondant à la fusion du sPP. Enfin, il y a présence d'un léger endotherme autour de 60 °C dont l'intensité augmente avec la concentration du sPP dans le mélange, ce qui indique que cet endotherme est lié au sPP. Par ailleurs, les températures de cet endotherme correspondent à la température limite de stabilité des formes III et mésomorphique [69, 71, 76, 169]. D'après la littérature, la présence d'un endotherme autour de 60 °C peut être attribuée à la fusion de chaînes cristallisées lors du filage en conformation *trans*-planaire [39, 79]. Cet endotherme est similaire à celui observé lors du premier cycle de fusion réalisé sur les échantillons sous forme de poudre. Dans le cas des monofilaments, la cristallisation d'une partie des chaînes en conformation *trans*-planaire est favorisée par la présence de contraintes d'étirage importantes appliquées sur les filaments au cours du procédé de filage.

On observe également la présence d'un léger exotherme autour de 90 °C-100 °C. L'intensité de cet exotherme augmente également avec la concentration en sPP dans l'échantillon et l'exotherme est à

peine visible pour les mélanges 40/60 et 30/70. Cet exotherme correspond en fait à la recristallisation des chaînes fondues à 60 °C dans des conformations plus stables, ce qui se traduit par la présence d'un exotherme peu intense et très large autour de 90 °C-100 °C. D'après la littérature sur le polymorphisme du sPP, ces conformations plus stables concernent les conformations hélices caractéristiques du sPP (formes I et/ou II) [39, 79]. A ce titre, les températures relevées pour le second endotherme sont quasiment identiques à celles mesurées dans les échantillons sous forme de poudre dans lesquels la forme cristalline I est présente.

Par conséquent, il semble que ces chaînes cristallisées lors du filage en conformation *trans*-planaire se réorganisent dans des conformations hélices lors du chauffage et fondent avec les chaînes initialement en conformations hélices autour de 125 °C. Ces observations ont déjà été mentionnées dans la littérature dans le cadre d'études sur le sPP [74, 170]. Les analyses DSC indiquent donc qu'une partie des chaînes de sPP présentes dans les mélanges iPP/sPP cristallise en conformation *trans*-planaire lors du filage à l'échelle du laboratoire. Le filage ne semble en revanche n'avoir aucune influence sur la cristallisation de l'iPP.

Enfin, de même que pour les mélanges iPP/sPP étudiés sous forme de poudre, on remarque la présence d'une seule transition vitreuse pour chaque mélange située autour de 8,5-9 °C. Les valeurs de T_g dans les monofilaments sont cependant légèrement supérieures à celles mesurées dans les mélanges de même composition étudiés sous forme de poudre, ce qui indique que les chaînes amorphes sont plus contraintes dans les monofilaments que dans les mélanges mis en œuvre sous forme de poudre. Par ailleurs, la T_g mesurée dans les monofilaments ne présente pas de variation significative avec la concentration en sPP dans le mélange.

1.2.2. Détermination des taux de cristallinité

Les taux de cristallinité déterminés pour ces échantillons à l'aide des thermogrammes DSC sont présentés dans le Tableau 26.

Tableau 26: Taux de cristallinité des monofilaments de mélanges iPP/sPP

Mélange	χ_c , iPP (%)	χ_c , sPP (%)	χ_c , mélange (%)
40/60	36,4	10,9	21,2
30/70	44,5	10,1	20,2
20/80	36,4	13,5	18
10/90	44	17,1	19,8

De même que pour les mélanges étudiés sous forme de poudre, le taux de cristallinité du sPP diminue avec sa concentration dans le mélange tandis que l'on n'observe pas de tendance particulière pour le taux de cristallinité de l'iPP en fonction de la concentration en sPP dans le mélange. Le taux de cristallinité du mélange diminue légèrement avec l'augmentation de la concentration en sPP ce qui est intéressant dans l'optique de promouvoir les propriétés élastiques du mélange.

Il est intéressant de noter que pour les compositions 40/60 et 30/70, les taux de cristallinité mesurés sont légèrement inférieurs à ceux obtenus pour les mélanges sous forme de poudre. Bien que les écarts entre ces valeurs soient peu élevés, on peut supposer qu'une partie des zones cristallines est endommagée lors de l'étirage. En effet, celui-ci s'effectue à la température ambiante et par conséquent les chaînes sont moins facilement orientables que dans le cas d'étirage avec des rouleaux chauffés, ce qui augmente les contraintes appliquées sur les zones les plus rigides. Ces contraintes doivent endommager les zones cristallines ce qui se traduit par des valeurs de taux de cristallinité légèrement diminués.

I.3. Mesure de l'élasticité des monofilaments iPP/sPP

Les mesures d'élasticité ont été réalisées par l'intermédiaire d'essais de traction cyclique. La Figure 68 présente à titre d'exemple les courbes contrainte-allongement obtenues lors d'un essai de traction cyclique sur un monofilament de composition 30/70.

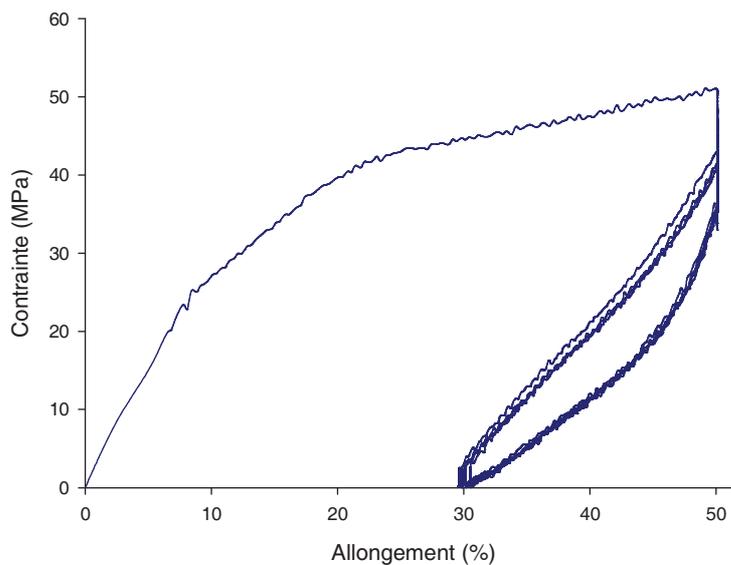


Figure 68: Courbes contrainte-allongement enregistrées lors d'un essai de traction cyclique du monofilament 30/70

Les courbes contrainte-allongement enregistrées lors de l'essai de traction cyclique présentent des tendances caractéristiques d'un effet Mullins important. En effet, on observe une forte diminution de la rigidité de la fibre après un premier cycle de chargement avec des valeurs de contraintes nettement plus faibles au cours des 2^{èmes}, 3^{èmes}, 4^{èmes} et 5^{èmes} cycles que lors du premier cycle. Par ailleurs, les courbes enregistrées au cours des quatre derniers cycles présentent des allures différentes du premier cycle avec un phénomène de rigidification du filament en cours d'allongement qui se traduit par une allure concave de la courbe contrainte-allongement. De plus, il y a apparition d'une déformation résiduelle en fin de cinquième cycle, lorsque la contrainte redevient nulle, correspondant à la déformation rémanente. Cette déformation caractérise les propriétés élastiques du monofilament puisque le monofilament est d'autant plus élastique que la déformation rémanente est faible.

Le Tableau 27 présente les déformations rémanentes obtenues pour les monofilaments les plus étirés de chaque mélange iPP/sPP.

Tableau 27: Déformations rémanentes obtenues pour les monofilaments des mélanges 40/60, 30/70, 20/80 et 10/90

Echantillon	Déformation rémanente (%)	Ecart type (%)
40/60	36,2	1,4
30/70	30,0	1,2
20/80	31,2	1,4
10/90	27,5	3,9

La déformation rémanente diminue avec l'augmentation de la concentration en sPP dans le mélange. La diminution est particulièrement significative entre le mélange 40/60 et 30/70, c'est-à-dire lorsque l'on passe d'une morphologie proche d'un système constitué de deux phases co-continues à une morphologie constituée d'une matrice sPP dans laquelle sont dispersés des nodules d'iPP (voir clichés MEB et MET chapitre III paragraphes II.1. et II.2.). La présence d'une matrice sPP importante semble donc être un élément indispensable à l'obtention de propriétés élastiques significatives. Concernant les valeurs de déformations rémanentes, celles-ci sont encore importantes puisque la plus faible d'entre elles (27,5 % pour le mélange 10/90) correspond à la moitié de la valeur de d'allongement appliquée lors des cycles de tractions (50 %). Ces résultats sont liés en partie à la proportion non-négligeable de chaînes cristallines de sPP en conformation trans-planaire dans les monofilaments iPP/sPP. En effet, ces chaînes ne peuvent pas subir de transition de conformation réversible lors d'un l'allongement ce qui diminue les performances élastiques finales des monofilaments. Ces valeurs restent néanmoins intéressantes étant donné les difficultés généralement rencontrées pour produire des filaments élastiques à base de polyoléfinés et justifient l'étude de filabilité de ces mélanges à l'échelle pilote.

I.4. Bilan de l'étude de filage des mélanges iPP/sPP à l'échelle du laboratoire

Les essais de filage à l'échelle du laboratoire ont montré que plusieurs compositions riches en sPP pouvaient être filées sous forme de monofilaments. Néanmoins, les essais ont confirmés les difficultés à filer le sPP déjà mentionnées dans la littérature [4, 98]. De plus, les essais ont montré que les mélanges iPP/sPP possédant une concentration en sPP supérieure ou égale à 90 % étaient délicats à filer à l'échelle du laboratoire. Enfin, une amélioration significative de l'élasticité des monofilaments a été observée pour des concentrations en sPP supérieures ou égales à 70 % dans le mélange. Les propriétés élastiques des monofilaments sont modérées mais constituent néanmoins une base de départ intéressante pour la production de fibres élastiques à base de polyoléfinés.

Les résultats prometteurs concernant le filage des mélanges iPP/sPP à l'échelle du laboratoire ainsi que les propriétés élastiques intéressantes mais encore perfectibles des monofilaments formés nous ont permis d'envisager des essais de filage des mélanges à l'échelle pilote sous forme de

multifilaments. Le choix des mélanges iPP/sPP pour ces essais sera bien entendu guidé par les résultats obtenus lors des essais à l'échelle du laboratoire.

II. Filage des mélanges iPP/sPP à l'échelle pilote

II.1. Etude du procédé de filage des mélanges iPP/sPP à l'échelle pilote

Le Tableau 28 présente l'ensemble des mélanges qui ont pu être filés à l'échelle pilote sous forme de multifilaments ainsi que les conditions de filage associées.

Tableau 28: Différents échantillons obtenus lors du filage des mélanges iPP/sPP à l'échelle pilote

Echantillon	Mélange	Vitesse de la pompe d'alimentation (tr/min)	Taux d'étirage théorique	Diamètre des filaments (μm)
100/0-28-2	100/0 (iPP pur)	28	2	63,4 \pm 3,1
75/25-28-2	75/25	28	2	67,1 \pm 4,6
75/25-15-2	75/25	15	2	48,4 \pm 2,6
75/25-15-2,5	75/25	15	2,5	40,2 \pm 3,1
50/50-28-2	50/50	28	2	64,5 \pm 1,5
50/50-15-2	50/50	15	2	45,2 \pm 4,6
40/60-28-2	40/60	28	2	83,7 \pm 3,5
40/60-15-2	40/60	15	2	64,6 \pm 4,3
40/60-15-2,5	40/60	15	2,5	57,4 \pm 3,5
30/70-28-2	30/70	28	2	83,5 \pm 8,4

Les compositions 20/80 et 10/90 ne figurent pas dans ce tableau. En effet, le mélange 10/90 n'a pas été testé compte tenu des difficultés à le filer à l'échelle du laboratoire. Quant au mélange 20/80, aucun multifilament n'a pu être obtenu. En effet, la faible vitesse de cristallisation du mélange combinée à la quantité de matière importante à filer entraîne une faible résistance mécanique des joncs en sortie de filière et il est alors impossible de les engager autour des rouleaux d'étirage.

De même, la composition 30/70 s'est avérée très difficile à filer pour des raisons similaires et par conséquent un seul échantillon filé à 28 tr/min et avec un taux d'étirage théorique de 2 a pu être obtenu. Devant les difficultés rencontrées pour filer les compositions iPP/sPP majoritaires en sPP nous avons décidé d'étudier également le filage de compositions plus riches en iPP ainsi que de l'iPP pur dans le but de compléter l'étude des propriétés des multifilaments iPP/sPP. L'objectif est donc d'obtenir le maximum d'informations sur le filage des mélanges iPP/sPP en vue d'une application industrielle.

On constate que pour une valeur de vitesse de pompe et de taux d'étirage théorique donnée, le diamètre des filaments constituant le multifilament augmente avec le taux de sPP dans le mélange, indiquant une diminution de la capacité d'étirage des filaments avec l'augmentation du taux de sPP.

II.2. Analyse DSC des multifilaments des mélanges iPP/sPP

Les différents multifilaments ont été analysés par DSC dans le but de caractériser leur cristallinité ainsi que les formes cristallines présentes dans ces multifilaments, en particulier les formes cristallines du sPP.

II.2.1. Analyses des thermogrammes des échantillons filés à 28 tr/min

II.2.1.a. Analyse des transitions thermiques présentes dans les échantillons

La Figure 69 présente les thermogrammes DSC obtenus pour les échantillons filés avec une vitesse de pompe égale à 28 tr/min.

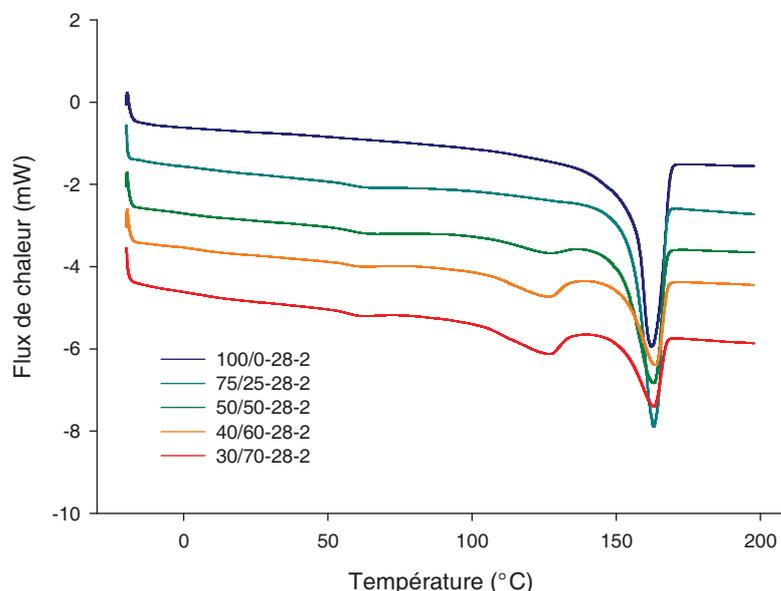


Figure 69: Thermogrammes DSC des multifilaments d'iPP/sPP filés avec une vitesse de pompe égale à 28 tr/min

Le thermogramme de l'échantillon 100/0-28-2 présente un endotherme autour de 160 °C correspondant à la fusion de l'iPP. Les thermogrammes des échantillons 75/25-28-2, 50/50-28-2, 40/60-28-2 et 30/70-28-2 présentent des allures similaires aux thermogrammes enregistrés pour les mélanges iPP/sPP sous forme de monofilaments. Il y a en effet présence sur ces thermogrammes des mêmes transitions : un léger endotherme situé autour de 60 °C, correspondant à la disparition des conformations *trans*-planaires formées lors du filage, un exotherme peu intense et très large situé autour de 90 °C-100 °C correspondant à la recristallisation des chaînes initialement en conformation *trans*-planaire dans des conformations hélices puis enfin un endotherme plus important situé autour de 125 °C, correspondant à la fusion de l'ensemble des chaînes de sPP en conformation hélice. L'intensité de ces trois transitions augmente également avec la concentration en sPP dans l'échantillon et l'exotherme est à peine visible pour les échantillons 75/25-28-2 et 50/50-28-2. Enfin, l'endotherme de fusion de l'iPP située autour de 160 °C est présent dans tous ces échantillons.

Au-delà de ces observations, on peut supposer que la cristallisation de chaînes de sPP en conformation *trans*-planaire est plus limitée que dans le cas des monofilaments puisque les rouleaux d'étirage sont chauffés à 70 °C et 80 °C or à ces températures peu de chaînes cristallines de sPP en conformation *trans*-planaire ne sont en théorie formées en raison de la limite de stabilité des formes mésomorphiques et III situées autour de 60 °C-80 °C [69]. Afin de confirmer cette hypothèse, le Tableau 29 compare les aires des endothermes à 60 °C pour le monofilament 30/70 et le multifilament 30/70-28-2.

Tableau 29: Aire de l'endotherme à 60 °C pour le monofilament 30/70 et le multifilament 30/70-28-2

Echantillon	Aire de l'endotherme à 60 °C (J/g)
Monofilament 30/70	3,6
30/70-28-2	2,5

On remarque que l'on a bien une valeur de l'aire de l'endotherme à 60 °C supérieure dans le cas du monofilament, ce qui indique un nombre plus important de chaînes cristallines en conformation *trans*-planaire. Cette information est importante car la diminution du nombre de chaînes en conformation *trans*-planaire dans les multifilaments aura très probablement une influence non-négligeable sur leurs propriétés élastiques. En effet, les propriétés élastiques du sPP sont liées à la transition de conformation réversible au sein de sa phase cristalline, et par conséquent la présence d'un grand nombre de chaînes en conformation *trans*-planaire, incapables de subir cette transition réversible au cours d'une elongation, aura tendance à limiter les propriétés élastiques de l'échantillon considéré. Etant donné la plus faible proportion de chaînes cristallines en conformation *trans*-planaire dans les multifilaments, on peut raisonnablement s'attendre à observer des propriétés élastiques supérieures pour ces échantillons par rapport à celles des monofilaments.

Le Tableau 30 récapitule les différentes températures caractéristiques enregistrées à l'aide des thermogrammes DSC.

Tableau 30: Températures caractéristiques mesurées par DSC des échantillons filés avec une vitesse de pompe égale à 28 tr/min

Echantillon	$T_{1er\ endotherme}$ (°C)	$T_{f, sPP}$ (°C)	$T_{f, iPP}$ (°C)
100-28-2	-	-	164,1
75/25-28-2	63,3	121	162,6
50/50-28-2	63,4	125,5	162,8
40/60-28-2	61,1	125,3	163,4
30/70-28-2	60,1	121,6	159,6

Les températures caractéristiques sont également très proches de celles obtenues pour les mélanges mis en œuvre sous forme de monofilaments (cf. Tableau 25).

II.2.1.b. Détermination des taux de cristallinité

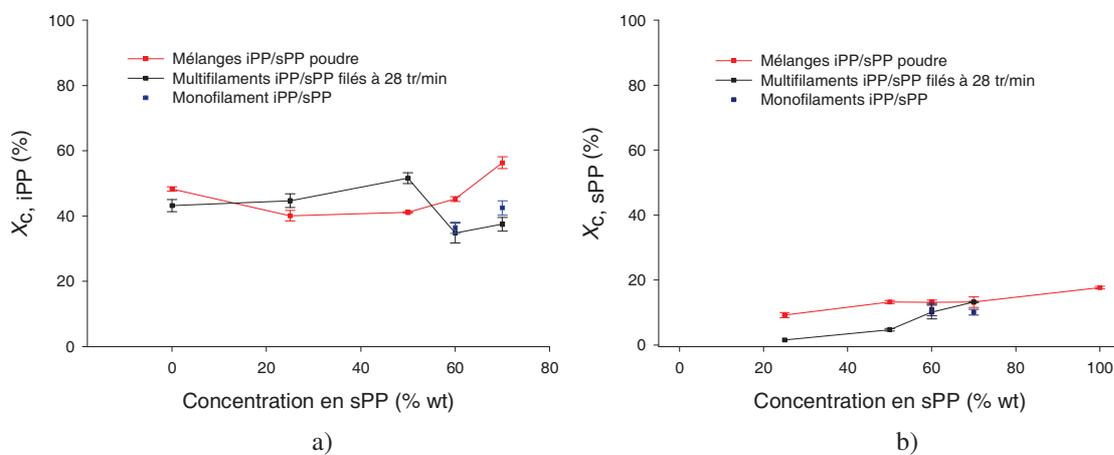
Le Tableau 31 présente les taux de cristallinité mesurés par DSC des multifilaments d'iPP/sPP filés avec une vitesse de pompe égale à 28 tr/min.

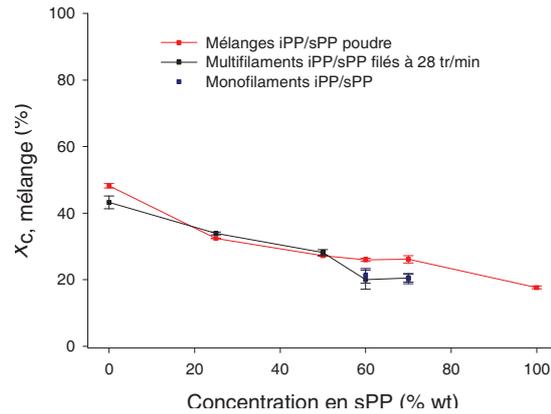
Tableau 31: Taux de cristallinité des échantillons filés avec une vitesse de pompe égale à 28 tr/min

Echantillon	$\chi_{c, iPP}$ (%)	$\chi_{c, sPP}$ (%)	$\chi_{c, \text{échantillon}}$ (%)
100/0-28-2	43,5 ± 1,9	-	43,5 ± 1,9
75/25-28-2	44,6 ± 2,1	1,5 ± 0	33,9 ± 0,4
50/50-28-2	51,6 ± 1,7	4,7 ± 0,4	28,1 ± 0,9
40/60-28-2	38,7 ± 3	11,7 ± 2,1	22,5 ± 2,9
30/70-28-2	36 ± 2,1	14,1 ± 0,2	20,6 ± 1,3

A l'instar de ce qui a été observé pour les mélanges étudiés sous forme de poudre, le taux de cristallinité des échantillons diminue avec l'augmentation de la concentration en sPP dans le mélange. De même, le taux de cristallinité du sPP diminue avec la concentration en sPP dans le mélange. La chute de $\chi_{c, sPP}$ est même particulièrement brutale lorsque le sPP constitue la phase dispersée du mélange (multifilaments 75/25-28-2 et 50/50-28-2). De même, le taux de cristallinité de l'iPP diminue sensiblement quand l'iPP constitue la phase dispersée du mélange, alors que l'inverse a été observé dans les mélanges étudiés sous forme de poudre.

Afin de comparer ces valeurs à celles obtenues pour les mélanges iPP/sPP mis en œuvre sous forme de poudre, la Figure 70a), la Figure 70b) et la Figure 70c) présentent respectivement les évolutions des taux de cristallinité de l'iPP, du sPP et du mélange mesurés pour multifilaments filés à 28 tr/min ainsi que pour les mélange iPP/sPP sous forme de poudre en fonction de la concentration en sPP. Les taux de cristallinité des mélanges 40/60 et 30/70 mis en œuvre sous forme de monofilaments ont également été ajoutés sur les figures.





c)

Figure 70: Evolution des taux de cristallinité en fonction de la concentration en sPP dans les mélanges mis en œuvre sous forme de poudre, dans les multifilaments filés à 28 tr/min et dans les monofilaments :

a) $\chi_{c,iPP}$ b) $\chi_{c,sPP}$ c) $\chi_{c,mélange}$

Il n'y a pas de différence significative entre les taux de cristallinité mesurés dans les multifilaments iPP/sPP et les monofilaments iPP/sPP ce qui indique que les taux de cristallinité sont peu affectés par les procédés de filage utilisés dans le cadre de cette étude.

La différence entre les valeurs de taux de cristallinité du sPP mesurées dans les multifilaments et celles mesurées dans les mélanges sous forme de poudre n'est significative que pour les concentrations en sPP inférieures ou égales à 50 %, c'est-à-dire lorsque le sPP constitue les nodules du mélange. D'autre part, les taux de cristallinité de l'iPP dans les multifilaments et dans les mélanges sous forme de poudre présentent un comportement complexe en fonction de la concentration en sPP. Cependant, on remarque que, de manière similaire au sPP, les taux de cristallinité de l'iPP dans les multifilaments et les monofilaments sont nettement inférieurs à ceux mesurés dans les mélanges étudiés sous forme de poudre lorsque l'iPP constitue la phase dispersée.

Ainsi, la cristallinité du matériau constituant la phase dispersée du mélange apparaît particulièrement affectée lors du filage. La déformation importante des nodules lors du filage pourrait être à l'origine de ce phénomène en modifiant l'alignement des chaînes de manière beaucoup plus importante que dans la phase continue. Il en résulterait alors une diminution significative de la cristallinité du matériau constituant la phase nodulaire.

D'autre part, les valeurs des taux de cristallinité des multifilaments et des mélanges étudiés sous forme de poudre sont proches en particulier pour les concentrations en sPP inférieures à 60 %. En revanche, les taux de cristallinité des multifilaments et des monofilaments sont légèrement inférieurs à celui des mélanges étudiés sous forme de poudre pour les concentrations en sPP supérieures ou égales à 60 %. Ce résultat n'est que la conséquence des résultats obtenus pour $\chi_{c,iPP}$ et $\chi_{c,sPP}$. En effet, l'iPP étant beaucoup plus cristallin que le sPP, la nette diminution de $\chi_{c,iPP}$ dans les multifilaments où l'iPP constitue la phase dispersée entraîne inévitablement une diminution significative de la cristallinité du multifilament. Il est intéressant de constater que la diminution de la cristallinité des multifilaments 40/60-28-2 et 30/70-28-2 par l'intermédiaire d'une forte diminution $\chi_{c,iPP}$ devrait être un élément favorable à la promotion de leur élasticité.

II.2.2. Influence du diamètre des filaments sur la cristallinité des mélanges

Comme cela a été expliqué dans la partie expérimentale, les multifilaments ont été filés avec deux vitesses de pompe volumétrique différentes afin de varier le diamètre des filaments constituant les multifilaments sans modifier la valeur d'étirage théorique. En théorie, le diamètre d'un multifilament est d'autant plus petit que la vitesse de pompe est faible à taux d'étirage constant. La Figure 71 présente les thermogrammes DSC des multifilaments 40/60-28-2 et 40/60-15-2.

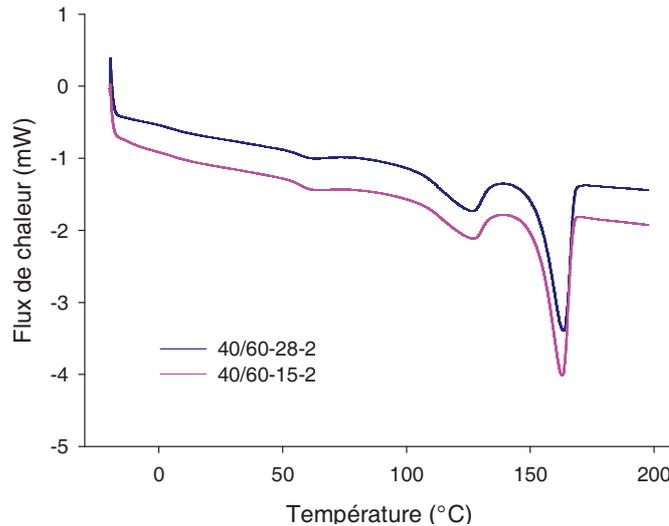


Figure 71: Thermogrammes DSC des échantillons 40/60-28-2 et 40/60-15-2

Les thermogrammes de ces deux échantillons sont très similaires. Les mêmes transitions sont observées et les températures associées sont identiques. Le diamètre des filaments iPP/sPP a donc peu d'influence sur leurs transitions thermiques. On retrouve un nombre significatif de chaînes cristallines en conformation *trans*-planaire dans l'échantillon le plus fin (40/60-15-2) comme l'atteste la présence d'un endotherme autour de 60 °C. Le Tableau 32 présente les taux de cristallinité déterminés dans les échantillons 40/60-28-2 et 40/60-15-2 ainsi que l'aire sous l'endotherme à 60 °C.

Tableau 32: Taux de cristallinité mesurés par DSC pour les multifilaments 40/60-28-2 et 40/60-15-2

Echantillon	Aire du 1 ^{er} endotherme (J/g)	$\chi_{c, iPP}$ (%)	$\chi_{c, sPP}$ (%)	$\chi_{c, \text{mélange}}$ (%)
40/60-28-2	2,8	38,7	11,7	22,5
40/60-15-2	2,9	42,4	10,4	23,3

Les résultats montrent qu'il y a une légère augmentation du taux de cristallinité de l'échantillon lorsque le diamètre des filaments diminue. Cependant l'écart est relativement faible et peu significatif pour espérer une conclusion fiable sur une modification des propriétés thermiques avec la diminution du diamètre des filaments. De même, l'aire du premier endotherme est quasiment identique pour les deux échantillons ce qui indique que la proportion de chaînes en conformation *trans*-planaire formées pendant le filage n'est pas modifiée suite à la diminution du diamètre des filaments.

II.2.3. Influence du taux d'étirage théorique sur la cristallinité des mélanges

Le mélange 40/60 filé avec une vitesse de pompe volumétrique de 15 tr/min a été filé avec différentes vitesses de rouleaux d'étirage afin d'étudier l'influence de l'étirage théorique sur les propriétés thermiques et mécaniques des multifilaments. Afin d'illustrer l'influence sur les propriétés thermiques des multifilaments, la Figure 72 présente les thermogrammes DSC des échantillons 40/60-15-2 et 40/60-15-2,5.

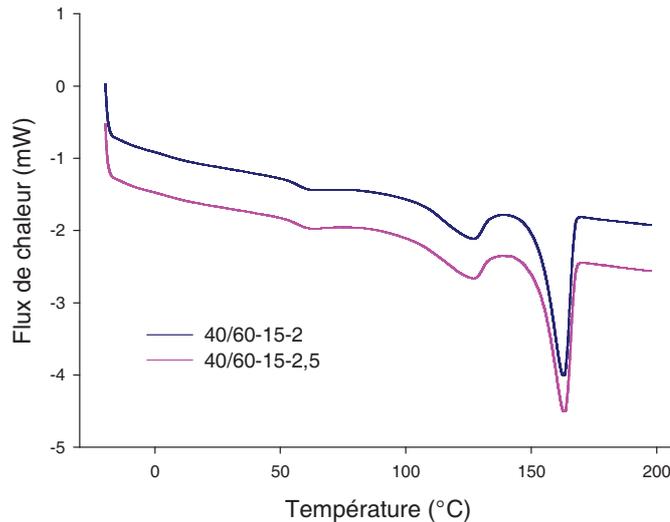


Figure 72: Thermogrammes DSC des multifilaments 40/60-15-2 et 40/60-15-2,5

On retrouve les mêmes transitions thermiques sur les thermogrammes DSC des multifilaments 40/60-15-2 et 40/60-15-2,5. La variation du taux d'étirage théorique ne semble donc pas induire de modifications des transitions thermiques au sein du multifilament. Le Tableau 33 présente les taux de cristallinités mesurés à l'aide des thermogrammes ainsi que l'aire sous l'endotherme à 60 °C.

Tableau 33: Taux de cristallinité mesurés par DSC pour les multifilaments 40/60-15-2 et 40/60-15-2,5

Echantillon	Aire du 1 ^{er} endotherme (J/g)	$\chi_{c, iPP}$ (%)	$\chi_{c, sPP}$ (%)	$\chi_{c, \text{mélange}}$ (%)
40/60-15-2	2,9	42,4	10,4	23,3
40/60-15-2,5	3,3	44,2	12,2	25

Les résultats indiquent que l'on a une augmentation de l'ensemble des taux de cristallinité lorsque le taux d'étirage augmente. Cette augmentation des taux de cristallinité est une conséquence de l'intensification de l'orientation des chaînes dans la direction de l'élongation avec l'augmentation du taux d'étirage. L'élasticité du sPP étant fortement liée à la taille et la structure de sa partie cristalline, il est probable que ce taux de cristallinité plus important du sPP et du mélange entraîne des conséquences non négligeables sur les propriétés élastiques de l'échantillon 40/60-15-2,5.

Par ailleurs, la légère augmentation du pic de l'endotherme à 60 °C pour l'échantillon 40/60-15-2,5 indique que l'augmentation du taux d'étirage entraîne la formation d'un nombre de chaînes en

conformation *trans*-planaire légèrement plus important. Ce plus grand nombre de chaînes en conformation *trans*-planaire aura également des conséquences néfastes sur les propriétés élastiques du sPP dans les mélanges (et par conséquent sur les propriétés élastiques des mélanges mis en œuvre sous forme de multifilaments) puisque celles-ci sont liées à la transition réversible de conformation de chaînes cristallines.

III. Analyse structurale des multifilaments d'iPP/sPP

III.1. Analyses par RMN du ^{13}C

Les multifilaments iPP/sPP filés à 28 tr/min ont été analysés par RMN du ^{13}C à l'aide d'une séquence CP/MAS. De même que pour les mélanges étudiés sous forme de poudre, les analyses CP/MAS permettent de préciser les analyses DSC en fournissant des informations intéressantes sur les formes cristallines présentes dans les multifilaments. Par ailleurs, les spectres CP/MAS peuvent aussi donner des indications sur la structure et l'importance de la phase amorphe au sein du multifilament.

Les spectres de RMN du ^{13}C CP/MAS des multifilaments 100/0-28-2, 75/25-28-2, 50/50-28-2, 40/60-28-2 et 30/70-28-2 sont présentés sur la Figure 73.

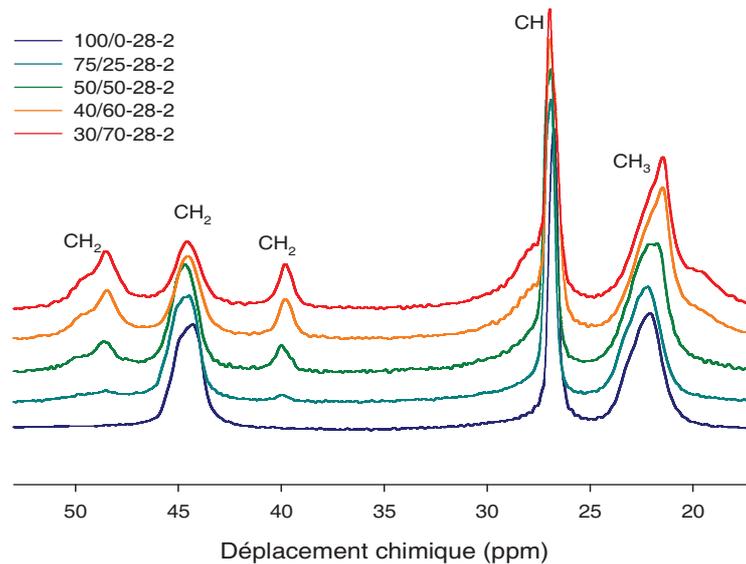


Figure 73: Spectres de RMN du ^{13}C CP/MAS des multifilaments filés à 28 tr/min

Le spectre du multifilament 100/0-28-2 présente les raies caractéristiques de la forme cristalline β de l'iPP. A ce titre, les déplacements chimiques restent identiques à ceux du spectre de la forme α enregistré pour l'iPP pur étudié sous forme de poudre (voir chapitre III paragraphe III.2) mais on n'observe plus de dédoublements au sommet des pics. En effet, le dédoublement des pics sur le spectre de la forme α est d'origine intramoléculaire et provient de la présence de deux sites distincts pour les groupes CH_2 et CH_3 . Il n'existe en revanche pas de sites différents au sein de la forme β , d'où la disparition des dédoublements. Comme expliqué dans le chapitre I, la forme β est généralement

obtenue lors de cristallisations induites par cisaillement. Or, dans le cas de l'échantillon 100/0-28-2, la cristallisation a lieu sous une contrainte d'étirage lors du filage ce qui doit entraîner la formation de la forme cristalline β . Les autres échantillons présentent également les pics caractéristiques de la forme β de l'iPP auxquels s'ajoutent les pics correspondants à la contribution du sPP.

Il est intéressant de remarquer que les analyses DSC n'ont pas permis de mettre en évidence la présence de la forme β dans les multifilaments d'iPP pur et les multifilaments iPP/sPP. En effet, il n'y a pas de différences notables entre les endothermes de fusion de l'iPP enregistrés sur les thermogrammes DSC des multifilaments (voir paragraphe II.2.1.) et ceux enregistrés sur les thermogrammes DSC des mélanges iPP/sPP mis en œuvre sous forme de poudre (voir paragraphe III.1 du chapitre III). Les analyses par RMN du ^{13}C permettent donc d'obtenir des informations très précises sur la structure cristalline des composants des multifilaments d'iPP/sPP.

Dans les multifilaments iPP/sPP, les pics du CH et du CH_3 de l'iPP et du sPP se recouvrent, à l'instar de ce qui a été observé sur les spectres de RMN du ^{13}C enregistrés pour les mélanges étudiés sous forme de poudre. Les spectres présentent également les deux pics distincts du CH_2 du sPP à 39,8 ppm et 48,5 ppm qui correspondent respectivement aux deux sites distincts que peuvent occuper les carbones des groupes méthylènes au sein de conformations hélices de type 4_1 . On retrouve également l'écart de déplacement chimique égal à 8,7 ppm entre ces deux pics correspondant aux deux effets γ -gauche associés à ces conformations. Par conséquent, ces deux pics révèlent la présence de chaînes cristallines en conformations hélices 4_1 (formes cristallines I et/ou II). Du fait de la présence de chaînes en conformations hélices 4_1 dans les formes I et II, les spectres RMN du ^{13}C des formes I et II sont très difficilement dissociables. Cependant, comme décrit dans le chapitre I au paragraphe II.3.2.c., relatif au polymorphisme du sPP, la forme II est généralement obtenue dans les fibres après suppression de la contrainte. Ainsi, il est possible de supposer que les signaux observés sur les spectres des échantillons 75/25-28-2, 50/50-28-2, 40/60-28-2 et 30/70-28-2 correspondent aux spectres de la forme II. Afin de mieux identifier les éventuelles différences entre les mélanges iPP/sPP sous forme de poudre et sous forme de multifilament, la Figure 74 présente la superposition des spectres RMN du ^{13}C CP/MAS du mélange 30/70 étudié sous forme de poudre (voir chapitre III paragraphe III.2.) et du multifilament 30/70-28-2.

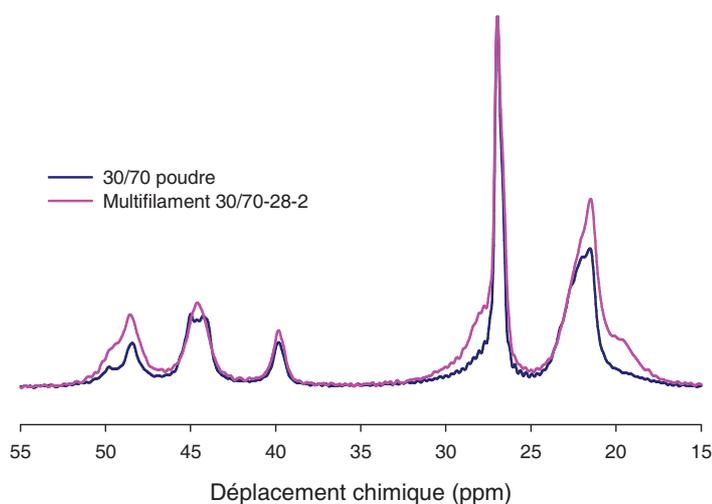


Figure 74: Spectres de RMN du ^{13}C CP/MAS du mélange 30/70 étudié sous forme de poudre et du multifilament 30/70-28-2

Comme expliqué précédemment, le spectre RMN de l'échantillon 30/70-28-2 présente les mêmes signaux que le mélange 30/70 étudié sous forme de poudre. Cependant, on remarque que les signaux des groupements CH et du CH_3 présentent des épaulements importants respectivement à 27,8 ppm et 20,1 ppm. De même, il existe un épaulement à 50,2 ppm. Ces épaulements sont également présents dans le mélange 30/70 étudié sous forme de poudre mais ils sont nettement plus faibles. Ces épaulements peuvent être attribués, en partie, à la contribution des chaînes des zones amorphes.

Cependant, dans le cas de l'échantillon 30/70-28-2, l'augmentation de l'intensité de ces épaulements ne peut plus être simplement expliquée par la contribution des chaînes amorphes puisque d'après les analyses DSC les taux de cristallinité, et par conséquent les taux de phase amorphe, sont très peu différents de ceux mesurés dans le mélange 30/70 étudié sous forme de poudre. En revanche, la présence de chaînes cristallines en conformation *trans*-planaire, formées sous l'effet des contraintes appliquées lors du filage, a été observée dans les multifilaments par DSC. L'augmentation importante de l'intensité de ces épaulements peut alors s'expliquer par la présence de ces chaînes cristallines en conformation *trans*-planaire dont les signaux se recouvrent avec ceux de la phase amorphe [158]. Ainsi, la présence de ces chaînes est confirmée par les analyses RMN du ^{13}C grâce à une nette augmentation de l'intensité des épaulements caractéristiques des conformations *trans*-planaires au sein des multifilaments.

Les mêmes différences ont été observées entre les spectres RMN du ^{13}C des multifilaments 75/25-28-2, 50/50-28-2 et 40/60-28-2 et respectivement les spectres des mélanges 75/25, 50/50 et 40/60 étudiés sous forme de poudre. L'augmentation de l'intensité des épaulements est cependant moins importante du fait de la concentration plus faible en sPP par rapport au multifilament 30/70-28-2.

III.2. Etude de la dynamique moléculaire des multifilaments d'iPP/sPP

III.2.1. Etude des temps de relaxation spin-réseau dans le repère du laboratoire T_1 (^1H)

Il convient de rappeler, comme détaillé dans le paragraphe III.5.1. du chapitre III, que les temps de relaxation spin-réseau T_1 (^1H) sont sensibles aux mouvements moléculaires qui se produisent sur une gamme de fréquence de l'ordre du MHz. Les mesures de T_1 (^1H) sont donc intéressantes dans l'optique de caractériser les mouvements localisés au sein des multifilaments. Les informations apportées par ces mesures peuvent permettre une meilleure compréhension des propriétés macroscopiques des multifilaments, en particulier leurs propriétés mécaniques et thermomécaniques.

Les temps de relaxation T_1 (^1H) des multifilaments 100/0-28-2, 75/25-28-2, 50/50-28-2, 40/60-28-2 et 30/70-28-2 ont été déterminés. De même que pour les mélanges iPP/sPP étudiés sous forme de poudre, un seul temps de relaxation a été mesuré pour ces multifilaments. Ce résultat suppose donc qu'il n'existe pas d'hétérogénéités de mobilité dont les longueurs de diffusion sont supérieures à 100 Å au sein de ces multifilaments à la température ambiante. Ce résultat s'explique par le phénomène de diffusion de spin et par le fait que les T_g de l'iPP et du sPP ne sont que très légèrement inférieures à la température ambiante ce qui implique que les chaînes amorphes soient très peu mobiles à 25 °C. Par conséquent, les différences de mobilité entre les chaînes cristallines et les chaînes amorphes ne sont pas très importantes à température ambiante.

La Figure 75 présente l'évolution des valeurs de T_1 (^1H) avec la concentration en sPP. L'évolution des valeurs de T_1 (^1H) des mélanges étudiés sous forme de poudre a été ajoutée sur le graphique afin de mieux évaluer l'impact du filage sur les valeurs de T_1 (^1H) mesurées.

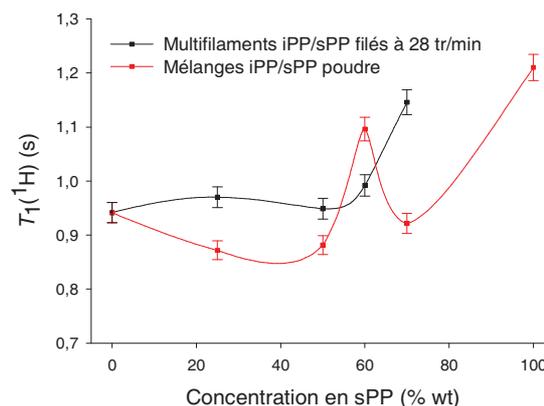


Figure 75: Evolution des valeurs de T_1 (^1H) pour les multifilaments filés à 28 tr/min ainsi que pour les mélanges iPP/sPP étudiés sous forme de poudre en fonction de la concentration en sPP

On remarque que les valeurs de T_1 (^1H) mesurées pour les multifilaments restent à peu près constantes avec l'augmentation de la concentration en sPP jusqu'à ce que se produise l'inversion de phase. En effet, pour l'échantillon 30/70-28-2 on observe une augmentation de la valeur de T_1 (^1H), indiquant une réduction de la mobilité moléculaire pour ce multifilament. L'absence de valeur de T_1 (^1H) pour un multifilament de sPP pur nous empêche d'avancer une explication à ce phénomène.

L'évolution des valeurs de T_1 (^1H) des multifilaments est relativement proche de celle des valeurs de T_1 (^1H) mesurées pour les échantillons analysés sous forme de poudre avec cependant des valeurs supérieures pour les multifilaments, traduisant ainsi une réduction de la mobilité moléculaire des mélanges suite au filage. Seul l'échantillon 40/60-28-2 présente une valeur de T_1 (^1H) inférieure à celle mesurée pour le mélange 40/60, traduisant une augmentation de la mobilité moléculaire suite au filage. L'explication d'un tel résultat est fort complexe mais il est fortement probable que la morphologie particulière au voisinage de cette composition est à l'origine de ce résultat particulier.

III.2.2. Etude de la relaxation spin-spin : mesures de T_2 (^1H)

Les temps de relaxation spin-spin T_2 (^1H) des multifilaments 100/0-28-2, 75/25-28-2, 50/50-28-2, 40/60-28-2 et 30/70-28-2 ont été déterminés à température ambiante et deux temps distincts ont été mesurés pour ces échantillons. Ainsi, les multifilaments, de même que les mélanges sous forme de poudre, ne présentent que deux zones de mobilité différentes à température ambiante : une zone de grande mobilité associée à la composante longue et une zone de mobilité réduite associée à la composante courte.

La Figure 76 présente les évolutions des T_2 courts et longs en fonction de la concentration en sPP dans le mélange. Les évolutions des T_2 courts et longs mesurés pour les mélanges analysés sous forme de poudre ont été ajoutées afin d'évaluer l'évolution de la mobilité moléculaire à la suite du filage.

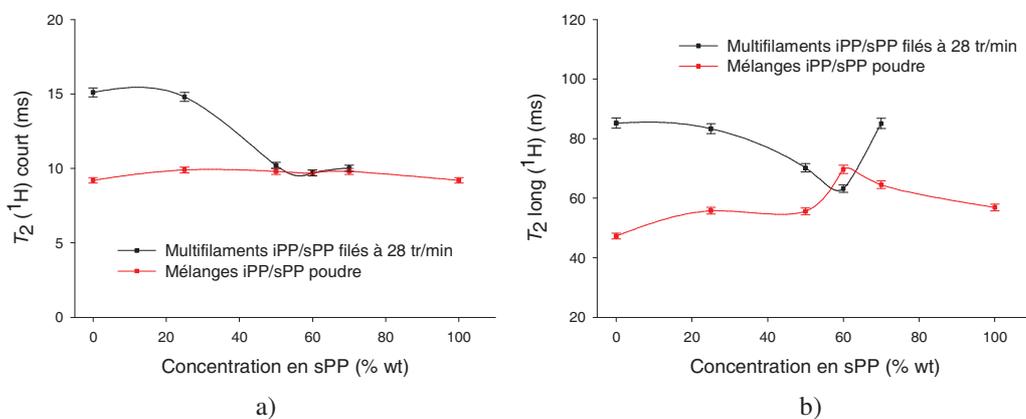


Figure 76: Evolution des temps de relaxation spin-spin T_2 (^1H) courts (a) et longs (b) des multifilaments filés à 28 tr/min ainsi que des mélanges iPP/sPP mis en œuvre sous forme de poudre en fonction de la concentration en sPP

Les valeurs de T_2 (^1H) courts et longs mesurées pour les mélanges sous forme de poudre sont inférieures à celles mesurées pour les multifilaments quelle que soit la concentration en sPP, mis à part la composition 40/60. Ces résultats indiquent que l'on assiste à une légère augmentation de la mobilité moléculaire au sein des zones rigides et mobiles suite au filage.

Les valeurs de T_2 (^1H) court diminuent avec l'augmentation de la concentration en sPP dans le mélange constituant les multifilaments ce qui traduit une diminution de la mobilité moléculaire des zones rigides avec l'augmentation de la concentration en sPP. Ce résultat est par ailleurs différent de ce qui a été observé pour les échantillons sous forme de poudre. L'absence de multifilaments de sPP

pur empêche d'avancer une explication à ces résultats. En effet, il se peut par exemple que la valeur de T_2 (^1H) correspondant à un multifilament de sPP pur soit inférieure à celle du multifilament 100/0-28-2. Dans ce cas, la diminution progressive des valeurs de T_2 (^1H) avec l'augmentation de la concentration en sPP constituerait une évolution naturelle.

Les valeurs de T_2 (^1H) long restent constantes pour les échantillons 100/0-28-2, 75/25-28-2 et 30/70-28-2. Cependant, on observe un minimum de mobilité moléculaire pour les échantillons 50/50-28-2 et 40/60-28-2 présentant une morphologie proche d'un système de phases co-continues. Il est fort probable que les propriétés mécaniques de ces multifilaments soient fortement affectées par cette réduction de mobilité moléculaire.

La Figure 77 présente l'évolution du nombre de protons associés aux T_2 (^1H) courts des multifilaments 100/0-28-2, 75/25-28-2, 50/50-28-2, 40/60-28-2 et 30/70-28-2 en fonction de la concentration en sPP. Sur cette figure a également été ajoutée l'évolution du nombre de protons associé aux T_2 (^1H) courts pour les mélanges étudiés sous forme de poudre. Ces protons rigides concernent généralement la phase cristalline ainsi que la phase amorphe contrainte (par exemple la phase amorphe comprise entre les lamelles cristallines) tandis que les protons mobiles, associé au T_2 (^1H) long, concernent la phase amorphe libre.

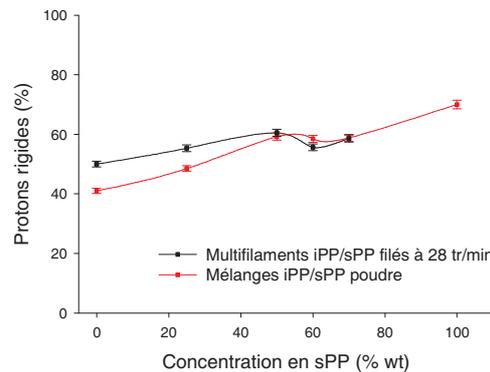


Figure 77: Evolution du nombre de protons rigides associés aux valeurs de T_2 (^1H) court pour les multifilaments filés à 28 tr/min ainsi que les mélanges iPP/sPP mis en œuvre sous forme de poudre en fonction de la concentration en sPP

On remarque une augmentation du nombre de protons rigides dans les multifilaments lorsque la concentration en sPP augmente jusqu'à l'échantillon 50/50-28-2 où le nombre de protons rigides se stabilise jusqu'à l'échantillon 30/70-28-2. Ces tendances sont les mêmes que celles observées dans les mélanges iPP/sPP étudiés sous forme de poudre.

Néanmoins, pour chaque composition, le nombre de protons rigides dans les multifilaments est toujours supérieur à celui mesuré dans le mélange sous forme de poudre, mis à part lorsque la concentration en sPP est égale à 60 % où le phénomène inverse est observé. Les mesures de T_2 (^1H) démontrent l'augmentation de la proportion des zones de mobilité réduite au sein de l'échantillon suite au filage.

Les analyses DSC ont montré que le taux de cristallinité des mélanges 75/25 et 50/50 ainsi que de l'iPP pur est peu modifié par le filage et par conséquent, les mesures de T_2 (^1H) suggèrent que

l'augmentation de nombre de protons rigides dans ces mélanges lors du filage concerne principalement l'augmentation de la proportion de zones amorphes contraintes. Ce phénomène est principalement la conséquence de l'orientation des chaînes dans la direction de l'étirage lors du filage.

Comme indiqué précédemment, le nombre de protons rigides dans le mélange 40/60 diminue au contraire lors du filage. De plus, lorsque la concentration en sPP est égale à 70 %, il y a également une très forte diminution de l'écart entre le nombre de protons rigides dans la poudre et au sein du multifilament 30/70-28-2. La diminution du nombre de protons rigides dans le multifilament 40/60-28-2 par rapport au mélange 40/60 sous forme de poudre s'explique par le fait que l'on a observé par DSC une diminution significative de la cristallinité du mélange 40/60 lors du filage (échantillon 40/60-28-2). De même, une diminution du taux de cristallinité lors du filage a été mesuré pour le mélange 30/70 ce qui explique également la suppression de l'écart entre le nombre de protons rigides du mélange 30/70 sous forme de poudre et celui du multifilament 30/70-28-2.

En conclusion, les mesures de T_2 (^1H) montrent que le filage entraîne une augmentation de la proportion de zones de mobilité réduite tout en entraînant une légère augmentation de la mobilité moléculaire au sein des différentes zones de mobilité. Ces modifications entraînent vraisemblablement de nombreux changements dans les propriétés macroscopiques des mélanges sous forme de multifilaments. Parmi ces propriétés macroscopiques, les propriétés mécaniques et élastiques sont particulièrement importantes dans le cadre des applications visées et nécessitent des essais de traction pour être évaluées.

IV. Analyse des propriétés mécaniques des multifilaments d'iPP/sPP

IV.1. Essais de traction à la rupture

Avant de caractériser à l'aide d'essais de traction cycliques les propriétés élastiques des multifilaments obtenus, les mélanges iPP/sPP filés à l'échelle pilote ont été soumis dans un premier temps à des essais de traction à la rupture afin de caractériser leurs propriétés mécaniques et en particulier leur élongation à la rupture.

IV.1.1. Essais de traction à la rupture des échantillons filés à 28 tr/min

La Figure 78 présente l'évolution de l'allongement à la rupture et du module d'Young mesurés pour les multifilaments 100/0-28-2, 75/25-28-2, 50/50-28-2, 40/60-28-2 et 30/70-28-2.

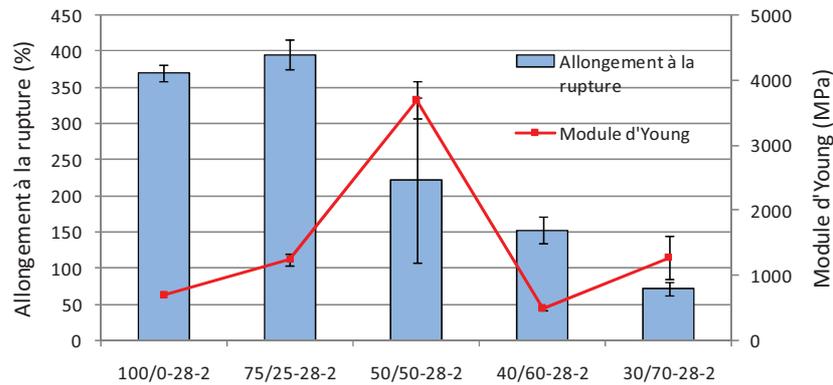


Figure 78: Allongement à la rupture et module d'Young pour les multifilaments filés à 28 tr/min

L'allongement à la rupture diminue avec l'augmentation de la concentration du sPP dans le mélange iPP/sPP composant le multifilament. Ce phénomène est l'inverse de ce qui a été observé dans le cas des mélanges massifs. Quelques études ont déjà montré que les fibres orientées de sPP présentent des allongements à la rupture beaucoup plus faibles que les échantillons de sPP non-orientés [69, 85, 171, 172]. De même, les fibres d'iPP présentent généralement une ductilité plus importante que les échantillons mis en œuvre sous forme d'éprouvette haltère [173]. La faible ductilité des fils de sPP est attribuée à l'absence de relaxation cristalline contrairement à l'iPP [174]. Cette hypothèse est renforcée par la diminution de mobilité moléculaire des zones rigides avec l'augmentation de la concentration en sPP au sein des multifilaments, observée précédemment par l'intermédiaire des mesures de T_2 (^1H). Il n'est donc pas surprenant d'observer une diminution de l'élongation à la rupture des mélanges iPP/sPP avec l'augmentation de la concentration en sPP. Par ailleurs, des évolutions similaires ont déjà été observées avec des filaments d'iPP pur, de sPP pur et de mélange iPP/sPP de composition 50/50 [4].

Quant au module d'Young, celui-ci présente des variations complexes avec la concentration en sPP. En particulier, un optimum est obtenu pour l'échantillon 50/50-28-2. Cette valeur de module d'Young particulièrement importante s'explique par la morphologie particulière de la composition 50/50. La présence de deux phases co-continues d'iPP et de sPP entraîne inévitablement une forte inhomogénéité dans la répartition des contraintes lors de l'élongation qui est à l'origine de valeurs particulières pour certains paramètres mécaniques mesurés lors de ces essais. De plus, un minimum de mobilité moléculaire des zones mobiles a été observé pour ce multifilament, ce qui justifie l'obtention d'une valeur de module d'Young maximale. Par ailleurs, cette hypothèse est renforcée par le fait qu'un endommagement progressif de l'échantillon 50/50-28-2 est observé tout au long de la traction, tandis que l'endommagement des autres multifilaments intervient uniquement à l'approche de la rupture.

IV.1.2. Essais de traction à la rupture sur les échantillons filés à 15 tr/min

La Figure 79 présente les valeurs d'allongement à la rupture et du module d'Young pour les échantillons 75/25-15-2, 50/50-15-2 et 40/60-15-2 filés avec une vitesse de pompe de 15 tr/min.

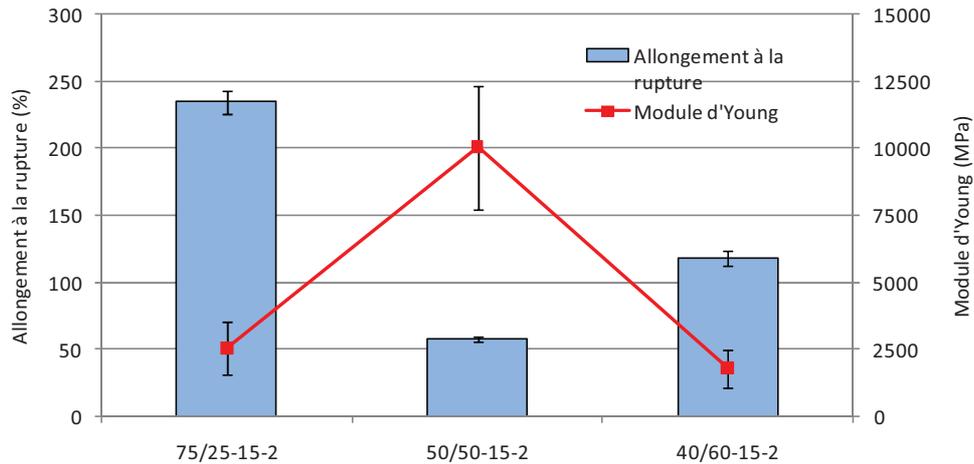


Figure 79: Allongement à la rupture et module d'Young pour les multifilaments 75/25-15-2, 50/50-15-2 et 40/60-15-2

Les évolutions observées pour ces multifilaments sont quasiment identiques à celles observées pour les multifilaments filés à 28 tr/min. Néanmoins, on constate que le mélange 50/50 présente le plus faible allongement à la rupture, légèrement supérieur à 50 %. De même que pour le multifilament 50/50-28-2, la principale raison est liée à la morphologie particulière de ce mélange qui doit être à l'origine de la création d'inhomogénéités dans la répartition des contraintes le long du multifilament, entraînant un endommagement progressif de ce dernier au cours de l'allongement. Etant donné que le diamètre moyen des filaments constituant le multifilament 50/50-15-2 est plus faible que celui des filaments constituant le multifilament 50/50-28-2 (45,2 μm contre 64,5 μm), ces inhomogénéités et par conséquent l'endommagement progressif des filaments ont abouties à la rupture prématurée du multifilament.

Par ailleurs, les valeurs de modules sont plus élevées que celles obtenues pour les mêmes compositions filées à 28 tr/min. Malgré un taux d'étirage théorique identique, le taux d'étirage réel est plus important pour les multifilaments filés avec une vitesse de pompe d'alimentation de 15 tr/min. En effet, la force appliquée par les rouleaux est identique mais la contrainte d'étirage est plus élevée car le diamètre des joncs en sortie est plus fin. Par conséquent, le taux d'étirage réel est plus élevé et s'accompagne inévitablement d'une orientation des chaînes dans la direction de l'élongation plus importante qui se traduit par des valeurs de module d'Young plus élevées.

IV.2. Essais de traction cycliques

Les multifilaments dont les allongements à la rupture sont supérieurs à 50 % ont été soumis à des essais de traction cycliques afin d'évaluer leurs propriétés élastiques.

IV.2.1. Etude des propriétés élastiques des multifilaments filés à 28 tr/min

IV.2.1.a. Analyse des courbes contrainte-allongement

La Figure 80 présente les courbes contrainte-allongement pour les échantillons 100/0-28-2, 75/25-28-2, 50/50-28-2, 40/60-28-2 et 30/70-28-2.

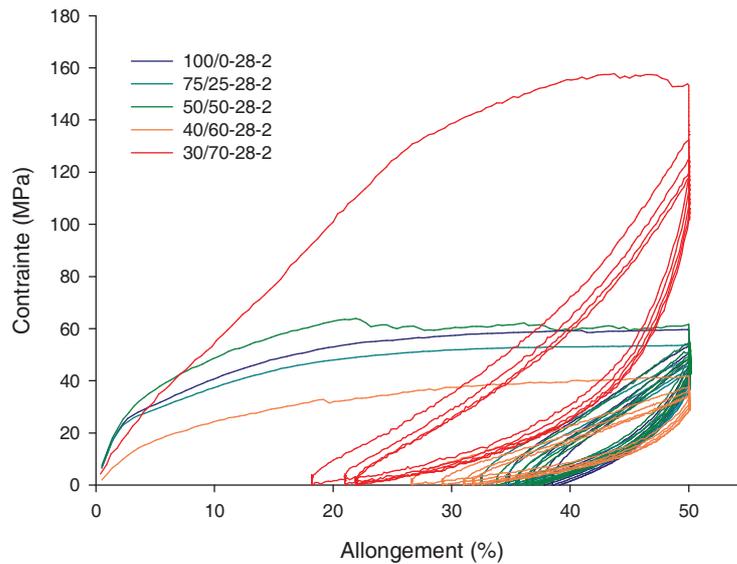


Figure 80 : Courbes contrainte-allongement enregistrées au cours d'essais de traction cycliques pour les multifilaments filés à 28 tr/min

On remarque que ces courbes présentent des allures similaires d'un échantillon à l'autre. En particulier, toutes les courbes traduisent un effet Mullins important, à l'image de ce qui a été observé pour les monofilaments. Seul l'échantillon 30/70-28-2, c'est-à-dire le mélange avec la plus forte proportion en sPP, présente des courbes d'hystérésis légèrement différentes des autres multifilaments lors des quatre derniers cycles. En effet, sur ces courbes, la contrainte augmente plus rapidement avec l'allongement que pour les autres multifilaments. Cette différence s'explique par une augmentation de la rigidité de la fibre en cours d'élongation, marquée par une augmentation de la valeur du module élastique. On peut supposer qu'au-delà d'une certaine valeur d'allongement se produit la transformation entre la forme II et la forme III du sPP. Cette transformation s'accompagne d'une augmentation de 38 % de la taille des cristallites dans la direction de l'élongation [39]. Par conséquent, la rigidité des fibres augmente ce qui se traduit par une augmentation plus importante de la contrainte appliquée. Cette augmentation est plus importante dans l'échantillon 30/70-28-2 car ce multifilament présente la concentration en sPP la plus élevée. De même, une diminution importante de la contrainte est également observée pour le multifilament 30/70-28-2 lors des cycles de relaxation et ce, pour des valeurs d'allongement situées autour de 40 % - 43 %. Dans le cas où l'hypothèse précédente est vérifiée, ce phénomène est dû au fait que lorsque l'allongement diminue en dessous d'une valeur critique, la forme métastable III se transforme en forme II (voir polymorphisme du sPP au chapitre I) et cette transformation s'accompagne d'une diminution de 38 % de la taille des cristallites [39].

La Figure 81 présente les valeurs de contrainte à 50 % d'allongement et du module d'Young déterminés lors du premier cycle de traction ainsi que les valeurs de contrainte à 50 % d'allongement lors du cinquième cycle de traction.

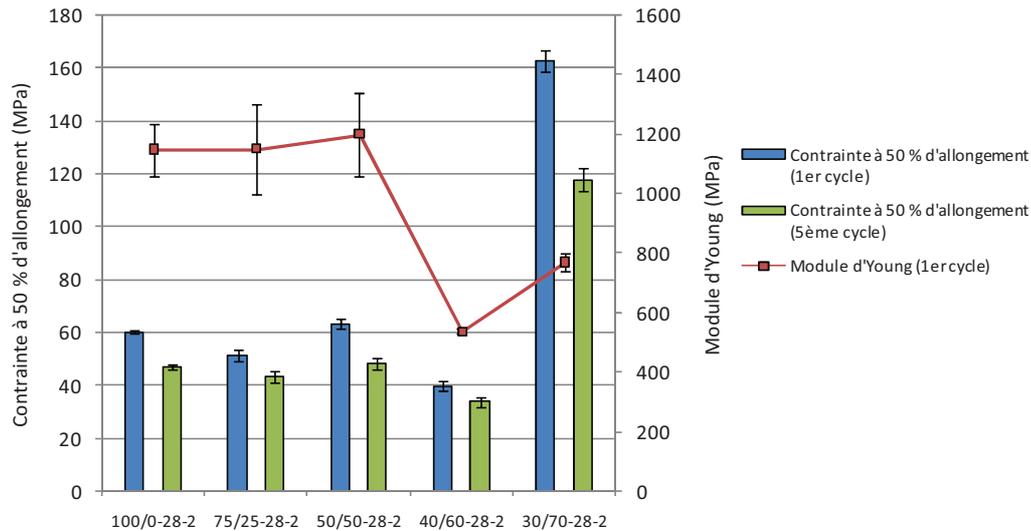


Figure 81: Valeurs des contraintes à 50 % d'allongement et du module d'Young des multifilaments filés avec une vitesse de pompe égale à 28 tr/min lors des essais de traction cycliques

Les contraintes à 50 % d'allongement et les valeurs de module d'Young diminuent avec l'augmentation de la concentration en sPP jusqu'au multifilament 40/60-28-2, montrant ainsi l'augmentation de la souplesse des fibres avec la concentration en sPP. Cette évolution est identique à celle observée lors des essais de traction à la rupture et à ce titre on retrouve un léger maximum de contrainte et de module d'Young pour le multifilament 50/50-28-2. En revanche, les valeurs de module d'Young et de contraintes pour l'échantillon 30/70-28-2 ne suivent pas la même tendance avec des valeurs de contraintes beaucoup plus élevées et un module d'Young légèrement supérieur à celui du multifilament 40/60-28-2. La raison est vraisemblablement liée au fait que le multifilament 30/70-28-2 présente une morphologie matrice sPP-nodules d'iPP (contrairement au multifilament 40/60-28-2). En effet, la faible vitesse de cristallisation de la matrice sPP induit un « collage » de l'ensemble des filaments constituant le multifilament lors du filage, ce collage ayant été observé visuellement. Par conséquent, ces filaments présentent une certaine solidarité au sein du multifilament ce qui peut expliquer que des valeurs de contraintes plus élevées doivent être appliquées pour déformer le multifilament et que des valeurs de module élastique plus importantes soient obtenues. Cette explication est par ailleurs renforcée par le fait que les analyses par RMN et par DSC n'ont pas mis en évidence une rigidité particulière liée à la nature même de cette composition.

Le multifilament 40/60-28-2 présente des valeurs de contrainte plus faibles que celles obtenues pour le multifilament 30/70-28-2 car sa concentration en sPP est inférieure et surtout ce mélange ne présente pas clairement une morphologie type matrice-nodules mais plutôt une morphologie intermédiaire entre deux phases co-continues et des nodules d'iPP dispersés dans une matrice sPP (voir cliché MEB et MET aux paragraphes II.1. et II.2. du chapitre III). Ainsi, on observe que les filaments constituant le multifilament 40/60-28-2 collent beaucoup moins entre eux et ne présentent pas de solidarité. Les valeurs de contrainte suivent alors la tendance générale qui montre une diminution de ces valeurs avec l'augmentation de la concentration en sPP dans le mélange.

Concernant les multifilaments 100/0-28-2, 75/25-28-2 et 50/50-28-2, majoritairement à base d'iPP, les filaments ne présentent pas de solidarité du fait de la cristallisation plus rapide de l'iPP lors du filage. Par conséquent, les valeurs de contraintes et de module d'Young suivent également la même évolution en fonction de la composition du mélange que celle observée lors des essais de traction à la rupture. Les valeurs de module élastique et de contraintes sont légèrement supérieures pour le multifilament 50/50-28-2 du fait de la morphologie particulière du mélange 50/50, comme cela a été expliqué précédemment au cours des essais de traction à la rupture sur les multifilaments d'iPP/sPP.

IV.2.1.b. Evolution des déformations rémanentes avec la composition des multifilaments

La déformation rémanente de chaque mélange en fin de cinquième cycle est déterminée à partir des courbes contrainte-allongement présentées sur la Figure 80. Celle-ci correspond à l'allongement résiduel observé lorsque la contrainte est ramenée à 0 en fin de cinquième cycle. L'évolution de la déformation rémanente en fonction de la concentration en sPP est présentée sur la Figure 82.

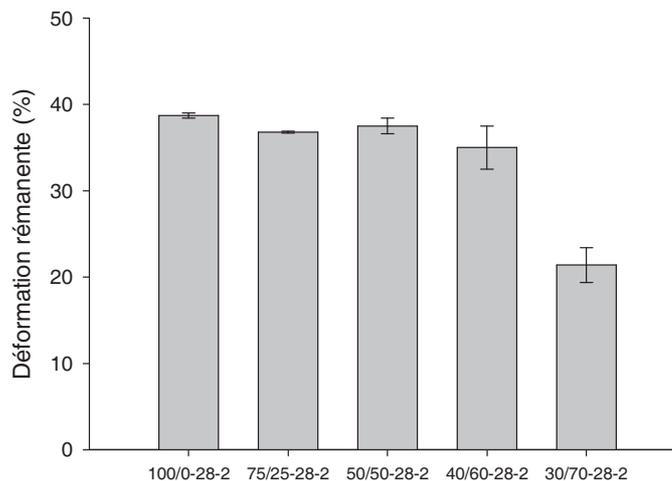


Figure 82: Evolution de la déformation rémanente en fonction de la concentration en sPP dans les multifilaments iPP/sPP filés avec une vitesse de pompe égale à 28 tr/min

La déformation rémanente diminue lorsque la quantité de sPP dans le mélange augmente, à l'image de ce qui a été observé pour les mélanges iPP/sPP étudiés sous forme de monofilaments. L'évolution de la déformation rémanente des multifilaments en fonction de la concentration en sPP peut être divisée en deux zones principales.

- Jusqu'à une valeur de 60 % de sPP dans le multifilament, la déformation rémanente diminue très lentement. Une légère augmentation de la déformation rémanente est même observée pour le multifilament à base du mélange 50/50. Cette observation peut être expliquée de même que pour l'ensemble des propriétés mécaniques par la morphologie particulière de ce mélange. Le multifilament du mélange 50/50 présente des inhomogénéités dans la dispersion des phases qui sont sans aucun doute à l'origine de ces propriétés mécaniques et élastiques particulières.
- Une diminution importante de la déformation rémanente au-delà de 60 % de sPP, ce qui indique une nette amélioration des propriétés élastiques du multifilament.

Les écarts types mesurés sont relativement peu importants ce qui traduit une bonne reproductibilité des mesures et la bonne représentativité des variations observées.

Les résultats montrent donc que les propriétés élastiques des multifilaments augmentent de manière significative lorsque la matrice est composée de sPP. Les propriétés élastiques sont d'autant plus importantes que la concentration en sPP dans le mélange est importante. A cet égard, la chute importante de la déformation rémanente entre le multifilament 40/60-28-2 et le multifilament 30/70-28-2 s'explique par le fait que dans le mélange 40/60 la morphologie est proche de celle observée pour une composition équimassique (voir clichés MEB et MET aux paragraphes II.1. et II.2. du chapitre III) tandis que le mélange 30/70 présente clairement une matrice sPP dans laquelle sont dispersés des nodules d'iPP. Une dispersion homogène des phases et la présence d'une matrice constituée de sPP semblent donc nécessaires à l'obtention de propriétés élastiques optimales pour les multifilaments à base de mélanges iPP/sPP. Néanmoins, la déformation rémanente du multifilament 30/70 est non-négligeable après cinq cycles de traction-relaxation à 50 %, ce qui indique que les propriétés élastiques des multifilaments iPP/sPP sont correctes mais néanmoins perfectibles.

Par ailleurs, il est intéressant de noter que les longueurs initiales des échantillons 40/60-28-2 et 30/70-28-2 ont été totalement recouvertes au bout de deux heures après la fin de l'expérience. Il semble donc que la relaxation des zones amorphes sur des temps suffisamment longs permet d'observer de bonnes propriétés élastiques pour les multifilaments 40/60-28-2 et 30/70-28-2.

Les déformations rémanentes obtenues pour le multifilament 40/60-28-2 sont proches de celles obtenues pour le monofilament 40/60 le plus étiré. En revanche, les déformations rémanentes obtenues pour le multifilament 30/70-28-2 sont inférieures à celles obtenues pour le monofilament 30/70 le plus étiré. Ainsi, les multifilaments dont la composition est majoritairement constituée de sPP présentent des propriétés élastiques légèrement supérieures à celles des monofilaments. L'explication vient visiblement des conditions de filage différentes. Dans le cas des multifilaments, l'étirage est réalisé à l'aide de rouleaux chauffés à 70 °C et 80 °C ce qui limite la cristallisation de chaînes de sPP en conformations *trans*-planaire (sans toutefois l'éliminer complètement comme mis en évidence par les analyses DSC) puisque les formes III et mésomorphique ne sont stables que jusqu'aux alentours de 60 °C quel que soit le taux d'étirage appliqué [69]. Au contraire, dans le cas des monofilaments, l'étirage s'effectue à froid et la cristallisation de chaînes de sPP en conformation *trans*-planaire est par conséquent plus importante à partir d'un certain taux d'étirage (observé par DSC) [159]. Or, l'élasticité du sPP, et par conséquent des filaments, est liée en grande partie à la transition réversible forme I et/ou II → forme III/forme mésomorphique. Par conséquent, la présence dans le cas des monofilaments d'un plus grand nombre de chaînes cristallines de sPP en conformation *trans*-planaire a tendance à nuire à l'élasticité de ces derniers puisque ces chaînes sont incapables de subir cette transition de conformation réversible.

IV.2.2. Etude des propriétés élastiques des multifilaments filés à 15 tr/min

Les multifilaments filés avec une vitesse de pompe d'alimentation égale à 15 tr/min présentent des courbes contrainte-allongement similaires dont les évolutions en fonction de la concentration en sPP

sont identiques à celles enregistrées pour les multifilaments filés avec une vitesse de pompe égale à 28 tr/min. Les déformations rémanentes mesurées pour les échantillons 75/25-15-2, 50/50-15-2 et 40/60-15-2 sont présentées dans le Tableau 34.

Tableau 34: Déformations rémanentes pour les multifilaments filés avec une vitesse de pompe égale à 15 tr/min

Multifilament	Déformation rémanente (%)	Déformation rémanente sur les 4 derniers cycles (%)
75/25-15-2	33,8 ± 0,3	3,2 ± 0,5
50/50-15-2	-	-
40/60-15-2	27,4 ± 0,3	4,3 ± 0,3

La déformation rémanente du multifilament 50/50-15-2 n'a pu être mesurée car celui-ci casse avant d'atteindre 50 % d'allongement ce qui coïncide avec les remarques faites lors des essais de traction à la rupture sur l'inhomogénéité de la répartition des contraintes au sein de la composition 50/50. La déformation rémanente de la fibre 30/70 filée à 15 tr/min n'est également pas présente dans ce tableau tout simplement car cette fibre n'a pas pu être filée (voir paragraphe II.1).

En ce qui concerne les multifilaments dont les déformations rémanentes ont pu être mesurées, on remarque que ces valeurs sont légèrement inférieures à celles mesurées pour les multifilaments de même composition filés à 28 tr/min. Ce résultat indique que les performances élastiques des multifilaments de mélange iPP/sPP peuvent être légèrement améliorées en diminuant leur diamètre. Cette amélioration est liée à la légère augmentation des taux de cristallinité observé par DSC pour les multifilaments filés à 15 tr/min. En effet, l'élasticité du sPP étant en partie liée à la taille et à la structure de ses parties cristallines, l'augmentation du taux de cristallinité du sPP dans les mélanges avec la diminution du diamètre des filaments favorise l'élasticité du sPP et par conséquent celle du multifilament. De plus, comme expliqué lors des essais de traction à la rupture, la diminution du diamètre des filaments implique une augmentation du taux d'étirage réel. Par conséquent, il y a un plus grand nombre de chaînes cristallines préalablement orientées dans la direction de l'élongation dans le cas des multifilaments filés à 15 tr/min ce qui a pour conséquence d'améliorer les propriétés élastique du sPP lors du premier cycle de traction-relaxation (et par conséquent lors des essais de traction cycliques) comme cela a été expliqué lors de l'étude bibliographique (voir paragraphe III.4 du chapitre I). Un recouvrement total de la longueur initiale a par ailleurs été observé au bout de deux heures pour le multifilament 40/60-15-2.

IV.2.3. Influence du taux d'étirage théorique sur les propriétés élastiques

Les courbes contrainte-allongement des multifilaments 40/60-15-2 et 40/60-15-2,5 sont présentées sur la Figure 83 afin d'illustrer l'influence du taux d'étirage théorique sur les propriétés élastiques.

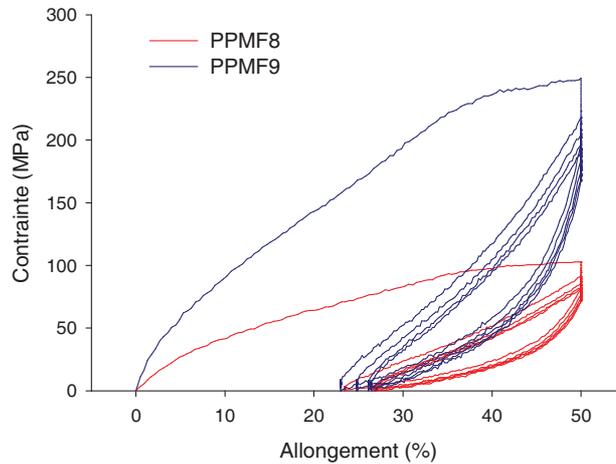


Figure 83: Influence du taux d'étirage sur les courbes contrainte-allongement des multifilaments 40/60-15-2 et 40/60-15-2,5

L'augmentation du taux d'étirage théorique ne modifie pas l'allure générale des courbes contrainte-allongement enregistrées lors des essais de traction cyclique. En revanche, l'augmentation du taux d'étirage lors du filage entraîne une nette augmentation des valeurs de contraintes appliquées lors des essais de traction cyclique, du fait de l'orientation plus importante des chaînes dans la direction de l'élongation. Les valeurs de déformation rémanente obtenues sont résumées dans le Tableau 35.

Tableau 35 : Valeurs de déformation rémanente pour les multifilaments 40/60-15-2 et 40/60-15-2,5

Multifilament	Déformation rémanente (%)	Déformation sur les quatre derniers cycles (%)
40/60-15-2	27,4 ± 0,3	4,3 ± 0,3
40/60-15-2,5	26,9 ± 0,3	3,9 ± 0,2

Les valeurs de déformation rémanente varient peu avec le taux d'étirage théorique. En effet, l'écart de déformation rémanente entre les deux multifilaments est relativement faible. Néanmoins, la déformation rémanente globale et sur les quatre derniers cycles est légèrement inférieure pour le multifilament le plus étiré. Le taux d'étirage théorique semble ainsi améliorer très légèrement les propriétés élastiques des multifilaments. Cette amélioration des propriétés élastiques est sans doute liée à l'augmentation de la cristallinité du sPP et du mélange avec le taux d'étirage théorique (voir analyses DSC), ainsi qu'à l'augmentation du nombre de chaînes cristallines préalablement orientées dans la direction de l'étirage. Par ailleurs, l'augmentation du taux d'étirage théorique induisant une légère diminution du diamètre des filaments, il n'est pas surprenant d'observer des phénomènes similaires à ceux obtenus lors de l'étude de l'influence du diamètre des filaments sur leurs propriétés élastiques (voir paragraphe précédent).

V. Discussion

L'objectif de l'étude présentée dans ce chapitre consistait à produire des multifilaments élastiques à base de mélanges iPP/sPP.

La filabilité des mélanges iPP/sPP a été étudiée dans un premier temps à l'échelle du laboratoire sous forme de monofilaments préparés à l'aide d'une micro-extrudeuse et d'une mini-fileuse. L'étude a mis en avant les difficultés à filer les mélanges iPP/sPP riches en sPP, en particulier pour des concentrations de sPP supérieures à 80 %. Les difficultés pour filer ces mélanges sont dues à la faible vitesse de cristallisation du sPP qui entraîne un phénomène de « collage » important du jonc autour du rouleau d'étirage et une faible résistance mécanique des filaments, provoquant leur rupture prématurée lors du filage. La présence d'iPP pour compenser la mise en œuvre délicate du sPP n'est pas suffisante pour permettre de filer des mélanges très riches en sPP.

Les difficultés pour filer les mélanges iPP/sPP riches en sPP ont été retrouvées et accentuées lors du filage à l'échelle pilote sous forme de multifilaments. Ainsi, le mélange le plus riche en sPP ayant pu être filé (non sans difficulté) est le mélange 30/70. Les mélanges contenant plus de 70 % de sPP n'ont pu être filés pour les mêmes raisons que celles évoquées lors du filage à l'échelle du laboratoire.

Les analyses RMN du ^{13}C et DSC ont montré que la majorité des chaînes cristallines de sPP au sein des multifilaments présentent des conformations hélices correspondant à la forme cristalline II d'après les études réalisées sur le polymorphisme du sPP, et que l'iPP présente la forme cristalline β . Cependant, ces analyses ont également révélés la présence d'un certain nombre de chaînes cristallines de sPP en conformation *trans*-planaire, correspondant vraisemblablement à une fraction de forme cristalline mésomorphe formée au cours du filage. La présence d'un certain nombre de chaînes de sPP en conformation *trans*-planaire est susceptible de nuire aux propriétés élastiques des multifilaments iPP/sPP puisque celles-ci sont liées à la transition réversible forme I/II \rightarrow forme III/mésomorphe au sein de la forme cristalline du sPP.

Les études de mobilité moléculaire sur les multifilaments iPP/sPP ont montré que le filage induit une augmentation de la mobilité moléculaire au sein des mélanges. Comme pour les mélanges iPP/sPP sous forme de poudre, les multifilaments iPP/sPP ne présentent pas d'hétérogénéités de mobilité moléculaire supérieures à 100 Å et présentent deux zones de mobilité différentes. A ce titre, le filage entraîne une légère augmentation de la taille de la zone de mobilité réduite. Les évolutions de la mobilité moléculaire dans les filaments en fonction de la concentration en sPP sont relativement différentes de celles mesurées dans les mélanges étudiés sous forme de poudre ce qui confirme que le filage entraîne de nombreuses modifications quant à la microstructure des mélanges. En particulier, les valeurs de T_1 (^1H) pour les multifilaments augmentent avec la concentration en sPP dans le mélange, ce qui traduit une diminution de la mobilité moléculaire. L'évolution des valeurs de T_2 (^1H) est en revanche plus complexe avec des valeurs de T_2 (^1H) court minimales pour les multifilaments 50/50-28-2, 40/60-28-2 et 30/70-28-2, traduisant une diminution de la mobilité moléculaire des zones rigides dans ces multifilaments. Les valeurs de T_2 (^1H) long restent en revanche constantes pour les multifilaments 100/0-28-2, 75/25-28-2 et 30/70-28-2 tandis que les valeurs sont minimales pour les multifilaments 50/50-28-2 et 40/60-28-2, ce qui traduit un minimum de mobilité moléculaire des zones mobiles. La faible mobilité moléculaire des zones mobiles des multifilaments

50/50-28-2 et 40/60-28-2 peut s'expliquer par le fait que la morphologie des mélanges est proche d'un système de phases co-continues d'après les analyses MEB. Les phases sont particulièrement étendues dans ces mélanges et par conséquent les interactions entre les chaînes d'une même phase sont probablement plus importantes ce qui nuit à la mobilité de ces chaînes. En particulier, le multifilament 50/50-28-2 présente les mobilités moléculaires les plus faibles parmi les échantillons étudiés. Les modifications de mobilité moléculaire induites par le procédé de filage ont inévitablement des conséquences sur les propriétés mécaniques des multifilaments.

Les essais de traction à la rupture réalisés sur les multifilaments iPP/sPP ont mis en évidence une diminution de la ductilité et de la rigidité des multifilaments avec l'augmentation de la concentration en sPP dans le mélange constituant le multifilament. La diminution de la ductilité des multifilaments peut être expliquée par la diminution de la mobilité moléculaire des zones rigides avec l'augmentation de la concentration en sPP dans le mélange. Les multifilaments 30/70 ne suivent pas cette tendance et présentent une rigidité plus importante que les autres multifilaments. Ce résultat peut s'expliquer en partie par le fait que ces multifilaments présentent une mobilité moléculaire de leurs zones rigides minimale parmi les échantillons étudiés dans ce chapitre. Cependant, la forte rigidité s'explique également par le phénomène de collage important des filaments entre eux au sein des multifilaments 30/70 lié à la faible vitesse de cristallisation de la matrice sPP. Les filaments présentent alors une certaine solidarité entre eux et il est par conséquent plus difficile d'étirer le multifilament. Enfin, les multifilaments constitués du mélange 50/50 présentent des propriétés mécaniques particulières caractérisées par une forte rigidité et un fort endommagement au cours de la traction. Ce résultat est à mettre en relation avec la morphologie particulière de ce mélange qui doit entraîner inévitablement des inhomogénéités dans la répartition des contraintes au sein du mélange. Ce résultat est par ailleurs lié à l'observation d'une mobilité moléculaire minimale des zones mobiles dans ces multifilaments. Les essais de traction montrent également que la diminution du diamètre des filaments augmente leur rigidité et diminue leur ductilité.

Les essais de traction cycliques sur les multifilaments montrent une forte diminution de la déformation rémanente lorsque la matrice est composée de sPP. Ainsi, la déformation rémanente minimale est obtenue pour le multifilament 30/70. Néanmoins, la déformation rémanente du multifilament 30/70 est non-négligeable après cinq cycles de traction-relaxation à 50 %, ce qui indique que les propriétés élastiques des multifilaments iPP/sPP sont correctes mais néanmoins perfectibles. Par ailleurs, les essais de traction cycliques mettent en évidence le fait que le recouvrement élastique de tous les multifilaments est proche de 100 % à partir du deuxième cycle de traction-relaxation et tend à devenir total au fur et à mesure des cycles. De ce fait, tous les multifilaments étudiés présentent de bonnes propriétés élastiques au-delà du premier cycle de traction. Les propriétés élastiques des multifilaments iPP/sPP sont donc principalement dépendantes du recouvrement élastique obtenu à la fin du premier cycle et à ce titre le multifilament 30/70 présente les meilleurs résultats concernant le recouvrement élastique lors du premier cycle de traction-relaxation.

Ce résultat est à mettre en relation avec l'évolution des taux de cristallinité dans les multifilaments mesurés par DSC. En effet, les analyses DSC ont montré que dans le cas du multifilament 30/70 il y avait simultanément un taux de cristallinité du sPP ($\chi_{c, sPP}$) élevé et une diminution des taux de

crystallinité de l'iPP ($\chi_{c, \text{iPP}}$) et du mélange ($\chi_{c, \text{mélange}}$) pour cette composition. Les matériaux thermoplastiques élastiques semi-cristallins, dont fait partie le multifilament 30/70, sont composés d'un réseau de chaînes amorphes dans lequel sont dispersées des petites fractions cristallines qui jouent le rôle de nœuds dans le réseau amorphe. Les chaînes amorphes subissent des transitions de conformations réversibles depuis les conformations stables et désordonnées vers les conformations étirées au cours de cycles de traction-relaxation qui sont généralement à l'origine des propriétés élastiques du matériau. Ces transitions sont guidées par des variations d'entropie [4, 39]. La diminution de $\chi_{c, \text{mélange}}$ permet donc d'augmenter l'importance de ces transitions et par conséquent de favoriser la souplesse et les propriétés élastiques du multifilament 30/70. Cependant, dans le cas du sPP il a été expliqué que du fait de sa cristallinité importante et de sa T_g élevée pour un élastomère thermoplastique, les propriétés élastiques ne peuvent pas être seulement expliquées par ce phénomène mais également par la présence de transition de conformations de chaînes au sein des zones cristallines. Ces transitions sont au contraire contrôlées par des variations d'enthalpie, puisque l'on observe pour le sPP pur une augmentation de l'enthalpie lorsque la contrainte est supprimée [4, 39, 171, 172]. Ainsi, l'augmentation de $\chi_{c, \text{sPP}}$ pour le multifilament 30/70 permet d'augmenter le gain d'enthalpie associé à ces transitions réversibles. On observe donc pour le multifilament 30/70 à la fois une augmentation des variations d'entropie associées aux transitions réversibles des chaînes amorphes d'iPP et de sPP et des variations d'enthalpie associées aux transitions de conformations réversibles dans la phase cristalline du sPP. Comme expliqué dans le chapitre I, le gain d'enthalpie associé au retour des chaînes cristallines de sPP en conformation hélice lorsque la contrainte est supprimée est fortement suspecté d'assister le retour des chaînes amorphes en conformation désordonnées, favorisant ainsi l'élasticité du matériau [69, 79, 171, 172]. L'augmentation des variations d'entropie et d'enthalpie contribuent ainsi à la promotion de l'élasticité du multifilament 30/70, ce qui explique que cet échantillon présente les meilleures propriétés élastiques parmi les échantillons étudiés dans ce chapitre. De plus, contrairement aux autres mélanges filés sous forme de multifilaments, le mélange 30/70 présente une morphologie constituée d'une matrice sPP dans laquelle sont dispersés des nodules d'iPP. Ainsi, la morphologie joue également un rôle important dans les propriétés élastiques des multifilaments.

Les autres multifilaments présentent des valeurs de $\chi_{c, \text{iPP}}$ et de $\chi_{c, \text{mélange}}$ plus élevées et de $\chi_{c, \text{sPP}}$ plus faibles ce qui implique que les variations d'entropie associées aux transitions réversibles de conformations des chaînes amorphes d'iPP et de sPP et l'enthalpie associée aux transitions réversibles de conformation des chaînes cristallines de sPP soient moins importantes. Par conséquent, il est cohérent que ces multifilaments présentent des propriétés élastiques plus faibles que le multifilament 30/70. Cette hypothèse est renforcée par le fait que les propriétés élastiques des multifilaments iPP/sPP augmentent progressivement avec la concentration en sPP et que simultanément l'augmentation de la concentration en sPP entraîne une diminution progressive de $\chi_{c, \text{mélange}}$ et une augmentation de $\chi_{c, \text{sPP}}$. Les propriétés élastiques des multifilaments semblent donc augmenter avec la diminution de $\chi_{c, \text{mélange}}$ en parallèle à l'augmentation de $\chi_{c, \text{sPP}}$. De plus, les mélanges constituant ces multifilaments 100/0-28-2, 75/25-28-2, 50/50-28-2 et 40/60-28-2 ne présentent pas de matrice sPP (le mélange 40/60 présente une morphologie proche de deux phases co-continues). Ce résultat confirme l'hypothèse de l'influence de la morphologie des mélanges sur les

propriétés élastiques des multifilaments d'iPP/sPP, conjointement à l'influence des taux de cristallinité et de la mobilité moléculaire.

VI. Conclusion

L'objectif de l'étude menée dans ce chapitre consistait à produire des multifilaments élastiques à base de mélanges iPP/sPP. Les essais de filage ont permis de mettre en avant une composition présentant à la fois certaines propriétés élastiques tout en restant filable sans trop de difficulté par l'intermédiaire d'une voie de filage en voie fondue classique. Cette composition correspond au mélange 30/70. Les propriétés élastiques du multifilament sont correctes mais il reste néanmoins une déformation rémanente non-négligeable après cinq cycles de traction-relaxation à 50 %. Les propriétés élastiques de ce matériau sont nettement meilleures à partir du second cycle de traction avec des taux de recouvrement proches de 100 %.

Bien que les déformations rémanentes des multifilaments 30/70 soient non-négligeables, celles-ci sont encourageantes compte tenu des difficultés à produire généralement des multifilaments élastiques à base de polyoléfines. L'optimisation de l'élasticité des multifilaments iPP/sPP passe inévitablement par une augmentation de la concentration du sPP dans le mélange. Cependant, la production à l'échelle industrielle ou semi-industrielle de multifilaments contenant plus de 70 % de sPP à l'aide d'un procédé classique en voie fondue s'est révélée impossible. Ainsi, il semblerait que l'augmentation de la concentration en sPP nécessite une modification des procédés traditionnels de production de multifilaments de façon à accélérer au maximum la cinétique de cristallisation lente du sPP. A ce titre, la caractérisation de la cinétique de cristallisation du sPP pur ainsi que des mélanges iPP/sPP apparaît comme une condition nécessaire pour la compréhension et l'optimisation des capacités de mise en œuvre des mélanges iPP/sPP.

Par conséquent, la cinétique de cristallisation non-isotherme des mélanges iPP/sPP, en particulier la cinétique de cristallisation non-isotherme du sPP dans les mélanges, a été caractérisée. Celle-ci fait l'objet de l'étude présentée dans le chapitre suivant.

CHAPITRE V

CINETIQUE DE CRISTALLISATION NON-ISOTHERME DES MELANGES iPP/sPP

Les études menées au cours du chapitre précédent sur la filabilité des mélanges iPP/sPP ont montré qu'il était impossible de filer à l'échelle industrielle ou semi-industrielle des mélanges iPP/sPP dont la composition en sPP dépasse 70 %. De plus, l'étude des propriétés mécaniques des multifilaments formés ont montré que l'élasticité du mélange le plus riche en sPP ayant pu être filé, à savoir le mélange 30/70, présente des propriétés élastiques prometteuses mais encore limitées. Par conséquent, l'optimisation des propriétés élastiques des multifilaments d'iPP/sPP passe par une augmentation de la teneur en sPP dans les mélanges filés, ce qui nécessite une optimisation des systèmes de filage traditionnels de façon à compenser suffisamment la mise en œuvre délicate des mélanges.

Comme expliqué lors de l'étude bibliographique, la mise en œuvre du sPP est délicate en raison d'une cinétique de cristallisation particulièrement lente. En effet, la cinétique de cristallisation des polymères semi-cristallins est un facteur dont l'influence sur leur mise en œuvre est déterminante. Dans le cas du sPP, sa cinétique de cristallisation lente rend impossible son filage à grande échelle ainsi que celui d'une gamme de mélanges iPP/sPP riches en sPP (voir chapitre précédent).

Ainsi, l'optimisation des systèmes de filage traditionnels devrait logiquement viser l'augmentation de la vitesse de cristallisation du sPP au sein des mélanges iPP/sPP. Dans le but de proposer des solutions adaptées, la cinétique de cristallisation non-isotherme des mélanges iPP/sPP mis en œuvre sous forme de poudre, sujets de l'étude présentée dans le chapitre III, a été étudiée et est exposée dans ce chapitre. L'objectif de ce travail est de quantifier la vitesse de cristallisation des mélanges iPP/sPP afin d'identifier des conditions de refroidissement susceptibles d'accélérer leur cinétique de cristallisation de manière suffisamment importante pour pouvoir produire des multifilaments iPP/sPP dont la composition en sPP dépasse 70 %. L'interprétation des résultats expérimentaux à l'aide de modèles cinétiques connus devrait en outre permettre d'identifier les mécanismes impliqués lors de la cristallisation des mélanges iPP/sPP.

I. Etude des vitesses de cristallisation non-isotherme des mélanges iPP/sPP par analyses DSC

I.1. Influence de la composition des mélanges iPP/sPP

La Figure 84 présente les thermogrammes obtenus lors des cycles de cristallisation (refroidissement) avec une vitesse de refroidissement égale à 10 °C/min pour l'ensemble des mélanges iPP/sPP étudiés ainsi que pour l'iPP pur et le sPP pur.

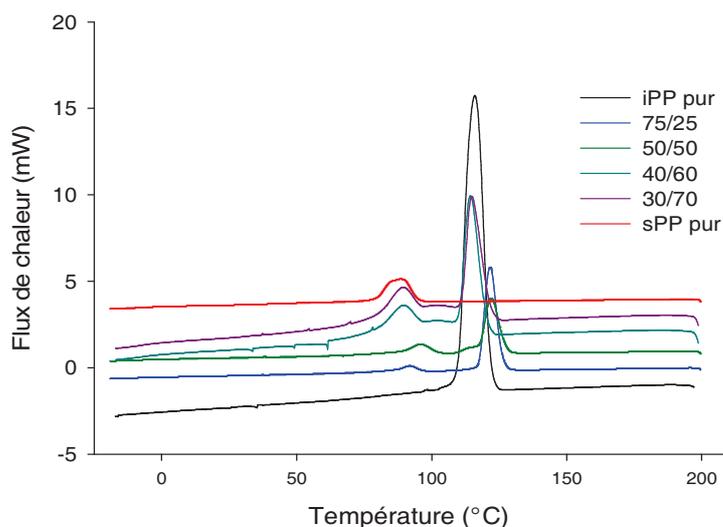


Figure 84: Thermogrammes DSC des mélanges iPP/sPP ainsi que des composés purs lors du cycle de refroidissement

A l'aide de ces thermogrammes, l'évolution de la cristallinité relative de chacun des composants des mélanges en fonction de la température peut être déterminée. Celle-ci permet de déterminer l'intervalle de température nécessaire à la cristallisation de chaque composant des mélanges, ce qui correspond à la largeur à la base des exothermes de cristallisation.

L'évolution de la largeur à la base des exothermes de cristallisation de l'iPP et du sPP en fonction de la composition du mélange est ainsi présentée dans le Tableau 36.

Tableau 36: Largeur à la base des exothermes de cristallisation de l'iPP et du sPP dans les mélanges iPP/sPP

Composition du mélange	Largeur à la base de l'exotherme de l'iPP (° C)	Largeur à la base de l'exotherme du sPP (° C)
100/0 (iPP pur)	30,2	-
75/25	27,3	35,5
50/50	29,4	34,7
40/60	23,8	26,3
30/70	24,9	23,8
0/100 (sPP pur)	-	40,1

Pour chaque mélange, la largeur à la base de l'exotherme de cristallisation du sPP est toujours supérieure à celle de l'iPP, ce qui indique que la vitesse de cristallisation du sPP est plus faible que celle de l'iPP dans les mélanges iPP/sPP. La même différence entre l'exotherme de cristallisation du sPP pur et celui de l'iPP pur est observée. Néanmoins, l'écart entre les largeurs à la base des pics de cristallisation de l'iPP et du sPP diminue lorsque l'on passe des composants purs aux mélanges iPP/sPP. Ainsi, l'écart entre les vitesses de cristallisation semble se réduire dans les mélanges ce qui représente un élément favorable à la mise en œuvre des ces derniers.

Enfin, on constate que la largeur à la base du pic de cristallisation de l'iPP diminue lorsque l'on passe de l'iPP pur aux mélanges iPP/sPP. La même tendance est observée pour la largeur à la base du pic de cristallisation du sPP quand on passe du sPP pur aux mélanges iPP/sPP. Cette observation est une indication sur l'augmentation des vitesses de cristallisation de l'iPP et du sPP lorsque ces deux polymères sont mis en présence l'un de l'autre, probablement grâce à des effets nucléants réciproques. En effet, d'après les résultats trouvés dans la littérature (voir le chapitre I) et les études présentées au cours du chapitre III, les cristallisations séparées de l'iPP et du sPP n'excluent pas une éventuelle influence d'un des composants sur la cristallisation du second. A ce titre, un effet nucléant de l'iPP sur le sPP a déjà été reporté [4, 97].

I.2. Influence de la température de refroidissement

Les premiers résultats obtenus en DSC à vitesse de refroidissement constante permettent de supposer que la présence d'iPP favorise la cristallisation du sPP. Afin de mieux caractériser ce phénomène ainsi que les mécanismes de cristallisation impliqués dans les mélanges, la cinétique de cristallisation non-isotherme en fonction de la vitesse de refroidissement des mélanges iPP/sPP a été étudiée.

I.2.1. Analyses des thermogrammes DSC

A titre d'illustration, la Figure 85 présente les exothermes de cristallisation obtenus pour le mélange 75/25 à différentes vitesses de refroidissement comprises entre 1 °C/min et 25 °C/min.

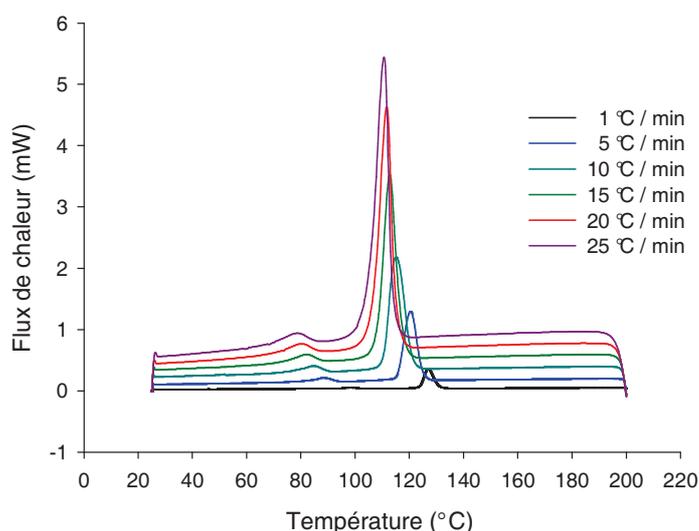


Figure 85: Thermogrammes DSC lors du refroidissement du mélange 75/25 à différentes vitesses

Lors de chaque expérience à une vitesse de refroidissement donnée, un seul pic de cristallisation est obtenu pour chaque polymère composant le mélange (iPP et sPP). Le pic à basse température (autour de 80 °C) correspond à la cristallisation du sPP tandis que le pic à haute température (autour de 120 °C) correspond à la cristallisation de l'iPP. On observe un léger déplacement des exothermes

de cristallisation de l'iPP et du sPP vers les basses températures lorsque la vitesse de refroidissement augmente.

1.2.2. Détermination de l'évolution des cristallinités relatives χ_t dans les mélanges en fonction de la température

A partir des données obtenues par DSC, l'évolution des cristallinités relatives de l'iPP et du sPP dans les mélanges iPP/sPP en fonction de la température peut être tracée. A titre d'illustration, la Figure 86 et la Figure 87 présentent respectivement la variation de cristallinité relative de l'iPP et du sPP dans le mélange 50/50 en fonction de la température.

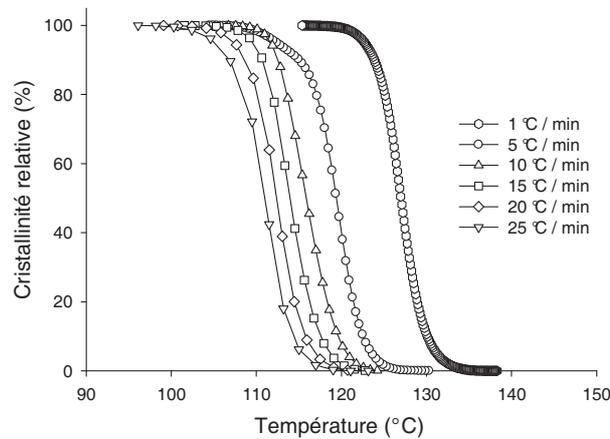


Figure 86: Evolution de la cristallinité relative de l'iPP en fonction de la température dans le mélange 50/50

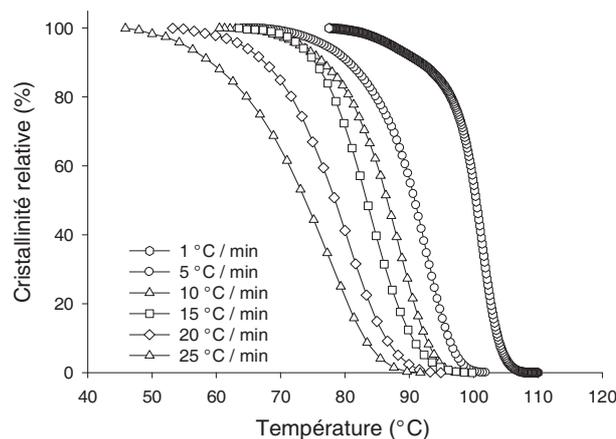


Figure 87: Evolution de la cristallinité relative du sPP en fonction de la température dans le mélange 50/50

Comme cela a été mentionné précédemment avec l'analyse des thermogrammes DSC, la gamme de températures à laquelle la cristallisation a lieu a tendance à se déplacer vers les basses températures lorsque la vitesse de refroidissement augmente et ce, aussi bien pour l'iPP que pour le sPP. Une diminution de la pente de la courbe $\chi_t = f(T)$ sur l'intervalle $\chi_t \in [80-20]$ est également observée lorsque la vitesse de refroidissement augmente. Cet effet est d'ailleurs plus prononcé dans le cas du sPP. $T_{0,01}$, $T_{0,99}$ et T_{max} pour l'iPP et le sPP ont été déterminées à partir des courbes $\chi_t = f(T)$. Le Tableau

37 et le Tableau 38 présentent respectivement les valeurs obtenues pour l'iPP et le sPP dans tous les mélanges.

Tableau 37: $T_{0,01}$, $T_{0,99}$ et T_{max} pour l'iPP pur et l'iPP dans les mélanges 75/25, 50/50, 40/60 et 30/70 en fonction de la vitesse de refroidissement

Φ (°C/min)	iPP pur			75/25			50/50		
	$T_{0,01}$ (° C)	$T_{0,99}$ (° C)	T_{max} (° C)	$T_{0,01}$ (° C)	$T_{0,99}$ (° C)	T_{max} (° C)	$T_{0,01}$ (° C)	$T_{0,99}$ (° C)	T_{max} (° C)
1	134,5	119,7	127,1	134,1	121,8	126,7	135,7	120,5	126,7
5	128,7	109,2	121,1	128,0	112,3	120,7	128,0	107,5	119,4
10	125,3	105,9	116,3	124,5	106,9	115,2	124,1	110,0	115,1
15	123,3	97,4	113,4	121,9	104,0	112,8	122,6	107,3	113,2
20	121,5	97,1	112,2	119,9	101,2	111,7	119,1	104,6	112,0
25	119,5	95,5	111,1	118,4	98,8	110,7	117,6	101,8	110,9
	40/60			30/70					
Φ (°C/min)	$T_{0,01}$ (° C)	$T_{0,99}$ (° C)	T_{max} (° C)	$T_{0,01}$ (° C)	$T_{0,99}$ (° C)	T_{max} (° C)			
1	136,7	120,8	128,5	135,3	120,2	127,1			
5	130,5	109,4	120,9	129,1	109,1	120			
10	126,9	102,9	116,9	124,9	101,8	116,3			
15	124,9	99,3	113,9	123,5	98,9	114,0			
20	123,7	99,3	112,4	121,3	98,5	112,1			
25	122,7	100,9	111,1	117,9	102,4	110,0			

Tableau 38: $T_{0,01}$, $T_{0,99}$ et T_{max} pour le sPP pur et le sPP dans les mélanges 75/25, 50/50, 40/60 et 30/70 en fonction de la vitesse de refroidissement

Φ (° C/min)	sPP pur			75/25			50/50		
	$T_{0,01}$ (° C)	$T_{0,99}$ (° C)	T_{max} (° C)	$T_{0,01}$ (° C)	$T_{0,99}$ (° C)	T_{max} (° C)	$T_{0,01}$ (° C)	$T_{0,99}$ (° C)	T_{maz} (° C)
1	105,9	84,9	98,8	104,7	89,8	98,1	107,9	81,7	101,2
5	94,1	68,5	92,2	95,4	73,6	88,1	101,3	72,6	92,3
10	87,6	60,3	87,8	91,9	64,8	84,3	96,2	67,3	88,4
15	83,7	55,4	84,1	88,2	68,9	81,7	98,3	68,8	83,3
20	81,1	51,7	82,1	88,6	65,1	79,8	93,6	56,6	80,2
25	78,8	47,4	81,1	86,3	65,1	78,7	90,3	48,6	76,8
Φ (° C/min)	40/60			30/70					
	$T_{0,01}$ (° C)	$T_{0,99}$ (° C)	T_{max} (° C)	$T_{0,01}$ (° C)	$T_{0,99}$ (° C)	T_{max} (° C)			
1	108,5	91,8	101,4	108,1	82,2	98,4			
5	101,4	73,9	92,2	101,3	74,6	92,4			
10	96,6	70,5	87,8	96,4	72,8	88,1			
15	92,8	69,8	84,1	93,2	70,7	85,1			
20	91,5	67,8	82,1	91,4	68,8	82,6			
25	91,3	59,8	81,1	92,4	65,3	80,5			

On peut observer que pour un mélange donné, $T_{0,01}$, $T_{0,99}$ et T_{max} diminuent quand la vitesse de refroidissement augmente. Cependant, la composition du mélange semble ne pas avoir d'effet particulier sur $T_{0,01}$, $T_{0,99}$ et T_{max} à l'exception du sPP pur où les valeurs de $T_{0,01}$ et $T_{0,99}$ sont légèrement plus faibles que celles du sPP dans les mélanges iPP/sPP. Ce dernier résultat confirme les observations faites précédemment, à savoir que la présence d'iPP favorise la cristallisation du sPP en déplaçant légèrement les températures caractéristiques de la cristallisation du sPP vers les hautes températures. Par conséquent, l'iPP joue bien le rôle d'agent nucléant vis-à-vis du sPP.

1.2.3. Détermination de l'évolution des cristallinités relatives χ_t dans les mélanges en fonction du temps

Comme cela a été mentionné lors de la présentation des techniques expérimentales dédiées à l'étude de la cinétique de cristallisation non-isotherme (chapitre II), les courbes $\chi_t = f(T)$ peuvent être transformées en courbes $\chi_T = f(t)$ par l'intermédiaire de l'équation (5). A titre d'exemple, les courbes $\chi_T = f(t)$ pour l'iPP et le sPP dans le mélange 50/50 sont présentées respectivement sur la Figure 88 et la Figure 89.

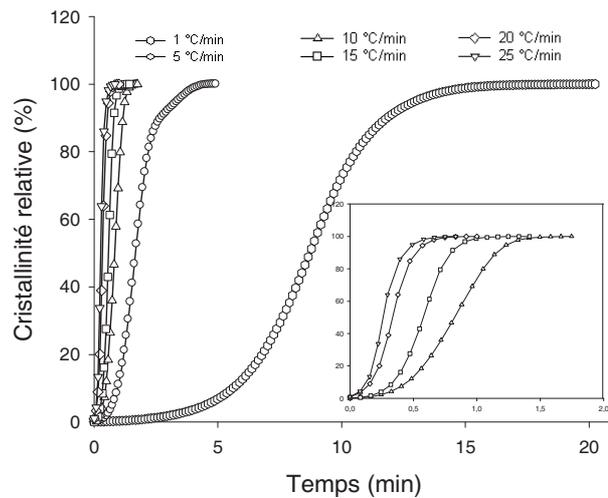


Figure 88: Evolution de la cristallinité relative de l'iPP en fonction du temps dans le mélange 50/50

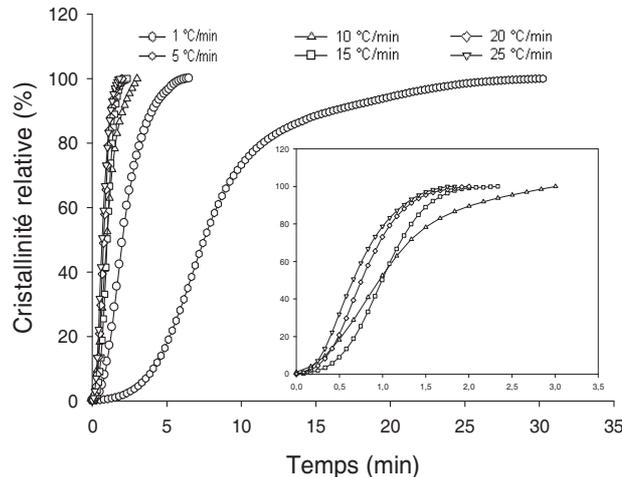


Figure 89: Evolution de la cristallinité relative du sPP en fonction du temps dans le mélange 50/50

Chaque courbe présente une allure sigmoïdale caractérisée par une augmentation rapide et linéaire entre 20 % et 80 % de cristallinité relative. La pente diminue fortement au-delà de 80 % de cristallinité relative. Cette diminution est due à l'apparition d'un phénomène de cristallisation secondaire correspondant principalement à une perfection des cristallites et caractérisée par une vitesse plus lente [175]. De même, la pente est très faible entre 0 % et 20 % et correspond à la période d'induction de la cristallisation. Les courbes montrent clairement que pour les vitesses de refroidissement faibles (1 °C/min à 10 °C/min), le temps mis par le sPP pour atteindre 100 % de cristallinité relative est plus long que celui mis par l'iPP. Par conséquent, le sPP cristallise plus lentement que l'iPP dans ce mélange, comme l'avait suggéré précédemment les exothermes plus larges du sPP comparé à l'iPP. Cependant, la différence entre les vitesses de cristallisation du sPP et de l'iPP semble s'atténuer lorsque la vitesse de refroidissement augmente au-delà de 10 °C/min. Cette information est relativement importante lorsque l'on s'intéresse à la mise en œuvre du mélange. Des résultats similaires ont été observés pour les différents mélanges ainsi que pour l'iPP pur et le sPP pur. Le Tableau 39 et le Tableau 40 présentent respectivement les valeurs de t_{100} pour

l'iPP et le sPP dans les composés purs et dans les différents mélanges en fonction de la vitesse de refroidissement.

Tableau 39: Valeurs de t_{100} pour l'iPP pur et l'iPP dans les mélanges 75/25, 50/50, 40/60 et 30/70 en fonction de la vitesse de refroidissement

Vitesse de refroidissement Φ (° C/min)	t_{100} (min)				
	iPP pur	75/25	50/50	40/60	30/70
1	31,2	19,9	19,3	19,8	18,6
5	6,0	4,6	4,9	5,1	4,8
10	2,9	2,8	1,8	2,8	2,8
15	2,4	1,8	1,4	1,9	1,9
20	1,9	1,4	1,0	1,5	1,4
25	1,6	1,1	0,9	1,2	0,8

Tableau 40: Valeurs de t_{100} pour le sPP pur et le sPP dans les mélanges 75/25, 50/50, 40/60 et 30/70 en fonction de la vitesse de refroidissement

Vitesse de refroidissement Φ (° C/min)	t_{100} (min)				
	75/25	50/50	40/60	30/70	sPP pur
1	18,4	26,3	19,4	25,5	36,8
5	4,8	6,6	6,5	6,2	6,4
10	2,7	3,0	3,3	2,8	3,4
15	1,4	2,3	1,8	1,8	2,3
20	1,3	2,0	1,5	1,4	1,7
25	0,9	1,8	1,3	1,3	1,5

Une diminution de t_{100} pour l'iPP et le sPP lorsque la vitesse de refroidissement augmente est observée dans tous les mélanges étudiés. Comme cela a pu être observé sur la Figure 88 et la Figure 89, la valeur de t_{100} pour un mélange et une vitesse de refroidissement donné est généralement plus grande pour le sPP que pour l'iPP. Ceci est particulièrement observé pour les vitesses de refroidissement faibles. En effet, lorsque la vitesse de refroidissement augmente, la différence entre les valeurs de t_{100} pour l'iPP et le sPP diminue jusqu'à devenir quasiment nulle pour les vitesses de refroidissement les plus élevées (20 °C/min et 25 °C/min). On observe même quelques cas où t_{100} pour le sPP est légèrement inférieur à celui de l'iPP. Par conséquent, la vitesse de cristallisation du sPP semble dépendre plus fortement de la vitesse de refroidissement que celle de l'iPP.

De plus, pour une vitesse de refroidissement donnée, les valeurs de t_{100} pour l'iPP et le sPP pur sont plus grandes que ne le sont les valeurs de t_{100} pour l'iPP et le sPP dans les mélanges iPP/sPP. Ceci montre que le mélange d'iPP et de sPP tend à accélérer leur cristallisation respective ce qui doit faciliter la mise en œuvre du matériau obtenu. Enfin, on remarque que les valeurs de t_{100} les plus faibles pour le sPP concernent le mélange 75/25. Dans cette composition, le sPP constitue la phase dispersée donc on peut supposer que la présence d'iPP cristallisé autour des nodules de sPP crée des

contraintes sur les nodules qui facilitent la création de sites de nucléation supplémentaires, permettant ainsi l'accélération de la cristallisation du sPP dans ce mélange.

1.2.4. Influence de la vitesse de refroidissement sur la fusion des mélanges iPP/sPP

Les endothermes de fusion obtenus pour le mélange 75/25 consécutivement à ces cristallisations sont présentés sur la Figure 90 (la légende indique la rampe de refroidissement utilisée précédemment pour la cristallisation).

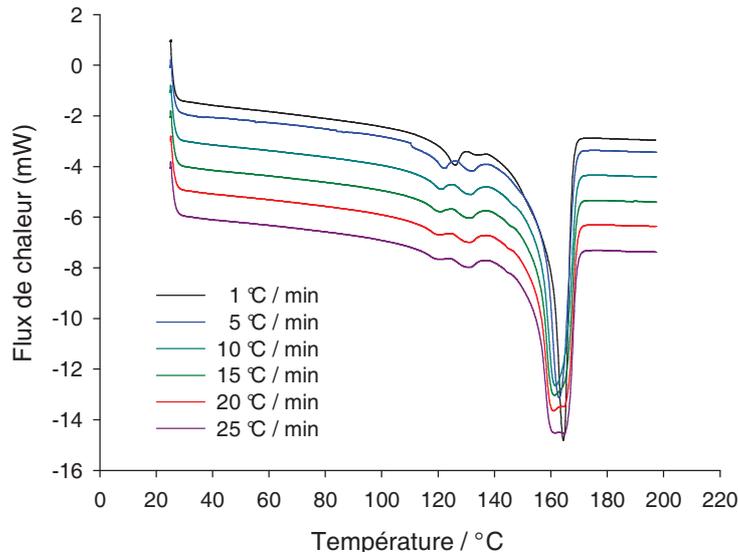


Figure 90: Thermogrammes DSC de fusion du mélange 75/25 préalablement refroidi à différentes vitesses

Pour chaque expérience, l'endotherme de fusion obtenu à haute température (autour de 160 °C) correspond à la fusion des cristallites d'iPP et la température de fusion est indépendante de la vitesse de refroidissement avec laquelle ces cristallites d'iPP ont été obtenues. En revanche, la largeur de l'endotherme de fusion des cristallites d'iPP augmente avec la vitesse de refroidissement appliquée pour la cristallisation du mélange. L'élargissement du pic de fusion s'effectue vers les basses températures ce qui peut s'expliquer par une distribution des tailles de cristallites plus importante lorsque la vitesse de refroidissement appliquée au mélange est élevée.

Au contraire, le double endotherme situé dans l'intervalle 110 °C-140 °C, caractéristique de la fusion du sPP, présente des modifications plus marquées en fonction de la vitesse de refroidissement appliquée au mélange. En effet, la largeur du premier endotherme (à basse température) augmente quand la température de refroidissement augmente ce qui indique une augmentation de la distribution de taille des cristallites primaires. De plus, on observe un léger déplacement de l'endotherme vers les hautes températures avec la diminution de la vitesse de refroidissement, ce qui est en accord avec les résultats trouvés par Supaphol et al. qui indiquent une amélioration de la stabilité des cristallites primaires de sPP avec la diminution de la vitesse de refroidissement [130, 176]. En revanche, l'intensité et la largeur du deuxième endotherme restent inchangées avec la vitesse de refroidissement mis à part après un refroidissement à 1 °C/min où l'endotherme disparaît

quasiment complètement. La disparition du second endotherme après un refroidissement à 1 °C/min a déjà été observé sur des échantillons de sPP [176].

Les autres mélanges, ainsi que l'iPP et le sPP pur, présentent des thermogrammes DSC similaires. Les températures de fusion de l'iPP et du sPP dans les mélanges iPP/sPP étudiés sont présentées respectivement dans le Tableau 41 et le Tableau 42. T_{f1} et T_{f2} font référence respectivement au premier et au deuxième endotherme de fusion du sPP.

Tableau 41: Températures de fusion T_f observées pour l'iPP dans l'iPP pur et les mélanges iPP/sPP de compositions 75/25, 50/50, 40/60 et 30/70

Vitesse de refroidissement Φ (° C/ min)	iPP pur	75/25	50/50	40/60	30/70
	T_f (° C)				
1	164,4	164,1	164,3	164,4	164,2
5	165,0	163,2	162,6	162,0	161,4
10	163,5	161,4	161,7	161,1	160,8
15	161,4	161,1	160,8	161,7	160,8
20	160,8	160,8	160,8	162,3	161,4
25	160,5	162,3	163,8	161,7	161,7

Tableau 42: Températures de fusion T_f observées pour le sPP dans le sPP pur et les mélanges iPP/sPP de compositions 75/25, 50/50, 40/60 et 30/70

Vitesse de refroidissement Φ (° C/min)	sPP pur	75/25	50/50	40/60	30/70
	T_{f1}/T_{f2} (° C)				
1	124,9/132,7	125,9/133,3	122,6/130,9	126,6/133,8	127,3/133,3
5	118,8/130,9	122,3/131,8	124,1/131,5	122,9/131,5	123,2/131,5
10	116,1/130,3	121,1/130,6	122,9/131,8	122,6/131,2	122,6/131,5
15	111,1/129,4	120,5/130,6	120,5/130,3	121,7/130,9	121,1/130,6
20	109,9/130,0	119,4/130,9	119,1/129,8	120,8/130,3	120,5/130,6
25	109,9/129,7	118,8/129,4	118,0/129,8	119,6/130,0	119,9/130,6

Comme indiqué précédemment avec le mélange 75/25, le déplacement de T_{f1} vers les hautes températures lorsque la vitesse de refroidissement diminue peut être observé dans le sPP pur et les autres mélanges iPP/sPP.

II. Modélisation de la cristallisation

Les données expérimentales issues de l'étude des vitesses de cristallisation non isotherme par DSC peuvent être interprétées à l'aide de modèles cinétiques dans le but de caractériser les mécanismes de cristallisation impliqués. Les résultats obtenus pour les mélanges iPP/sPP ont été interprétés à l'aide de trois modèles que sont le modèle d'Avrami, le modèle d'Ozawa et le modèle de Mo.

II.1. Analyse selon le modèle d'Avrami

En utilisant une procédure de modélisation non-linéaire des évolutions des cristallinités relatives en fonction du temps, obtenues pour les différentes vitesses de refroidissement (comme celles présentées sur la Figure 88 et la Figure 89), avec l'équation (6), les paramètres n_A et K_A peuvent être calculés. A titre d'illustration, la Figure 91 et la Figure 92 présentent respectivement les courbes $\chi_T = f(t)$ de l'iPP et du sPP dans le mélange 50/50 (les lignes pleines représentent la courbe modélisée et les points représentent les données expérimentales).

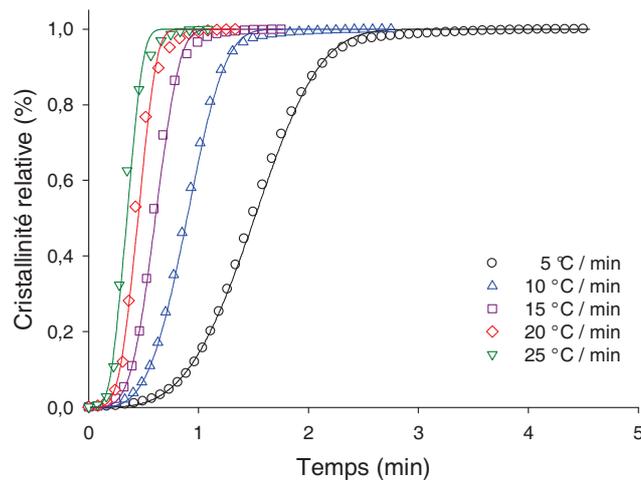


Figure 91: Modélisation des courbes $\chi_t = f(t)$ pour l'iPP dans le mélange 50/50 selon le modèle d'Avrami

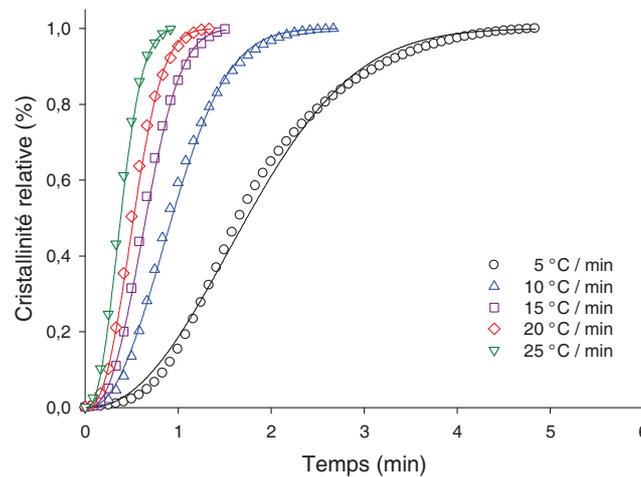


Figure 92: Modélisation des courbes $\chi_t = f(t)$ pour le sPP dans le mélange 50/50 selon le modèle d'Avrami

Les résultats obtenus pour l'iPP et le sPP dans les différents mélanges sont présentés respectivement dans le Tableau 43 et le Tableau 44.

Tableau 43: Résultats obtenus pour la modélisation de la cinétique de cristallisation non-isotherme de l'iPP pur et de l'iPP dans les mélanges iPP/sPP selon le modèle d'Avrami

Φ (° C/min)	iPP pur				75/25				50/50			
	K_A (min ⁻¹)	n_A	r^2	F_{stat}	K_A (min ⁻¹)	n_A	r^2	F_{stat}	K_A (min ⁻¹)	n_A	r^2	F_{stat}
1	0,129	4,22	0,999	2939056	1,034	3,82	0,999	2145687	0,104	4,16	0,999	2303575
5	0,596	3,58	0,998	498223	0,608	3,70	0,999	146528	0,522	2,90	0,995	141376
10	1,017	3,65	0,999	417281	1,052	3,96	0,998	429630	1,095	3,35	0,999	754076
15	1,402	3,76	0,997	137800	1,553	4,23	0,995	11530	1,571	3,73	0,999	630250
20	1,905	3,65	0,996	68684	2,118	4,02	0,979	1946	2,621	2,87	0,999	128298
25	2,542	3,28	0,994	37746	2,743	3,44	0,968	1045	3,293	2,71	0,998	62581
Φ (° C/min)	40/60				30/70							
	K_A (min ⁻¹)	n_A	r^2	F_{stat}	K_A (min ⁻¹)	n_A	r^2	F_{stat}				
1	0,108	3,39	0,998	125601	0,109	3,34	0,998	1240619				
5	0,465	2,83	0,995	144115	0,498	2,51	0,995	104846				
10	0,882	2,80	0,994	59145	0,971	2,39	0,992	39929				
15	1,265	2,79	0,997	77342	1,407	2,92	0,994	37704				
20	1,683	2,93	0,998	125852	1,980	3,08	0,998	77924				
25	2,086	3,06	0,998	85080	2,901	2,86	0,999	141004				

Tableau 44: Résultats obtenus pour la modélisation de la cinétique de cristallisation non-isotherme du sPP pur et du sPP dans les mélanges iPP/sPP selon le modèle d'Avrami

Φ (° C/min)	sPP pur				75/25				50/50			
	K_A (min ⁻¹)	n_A	r^2	F_{stat}	K_A (min ⁻¹)	n_A	r^2	F_{stat}	K_A (min ⁻¹)	n_A	r^2	F_{stat}
1	0,089	3,11	0,999	5650250	0,131	2,97	0,998	282297	0,106	2,06	0,988	199297
5	0,371	2,95	0,999	2200396	0,495	2,17	0,991	30018	0,396	1,93	0,997	342346
10	0,683	2,67	0,999	1008061	0,932	2,22	0,995	31796	0,833	1,71	0,998	239138
15	0,946	2,53	0,997	919069	1,361	2,45	0,997	31950	0,883	2,87	0,999	232010
20	1,184	2,49	0,999	604297	1,704	2,37	0,997	25145	1,116	2,34	0,999	506328
25	1,366	2,50	0,999	395727	2,337	2,27	0,999	120653	1,247	2,02	0,999	340267
Φ (° C/min)	40/60				30/70							
	K_A (min ⁻¹)	n_A	r^2	F_{stat}	K_A (min ⁻¹)	n_A	r^2	F_{stat}	K_A (min ⁻¹)	n_A	r^2	F_{stat}
1	0,137	2,19	0,996	207710	0,109	2,24	0,988	244511				
5	0,411	2,70	0,998	1207668	0,423	2,17	0,996	188599				
10	0,876	2,06	0,999	480155	0,923	2,12	0,999	156159				
15	1,363	2,13	0,999	894016	1,427	2,14	0,999	494551				
20	1,658	2,42	0,999	472903	1,776	2,26	0,999	486204				
25	1,896	2,44	0,999	321400	1,702	2,69	0,999	288675				

Les valeurs de n_A pour le sPP sont comprises entre 2 et 3 dans tous les mélanges étudiés quelle que soit la vitesse de refroidissement, ce qui indique que la croissance des cristallites se fait majoritairement dans deux dimensions (croissance de type disque). Les valeurs de n_A pour l'iPP sont situées entre 3 et 4 dans l'iPP pur ainsi que dans les mélanges 75/25 et 50/50 quelle que soit la vitesse de refroidissement. Ces résultats suggèrent une croissance de type sphérolitique dans ces mélanges. Cependant, les valeurs de n_A diminuent dans les mélanges 40/60 et 30/70 et se trouvent comprises entre 2,4 et 3,4. Dans ces mélanges, l'iPP constitue la phase dispersée et doit être soumis à des contraintes plus importantes qui réduisent la dimensionnalité de la croissance des germes. On peut alors proposer que la majorité des sphérolites d'iPP sont déformés et qu'une part importante d'iPP cristallise de manière bidimensionnelle au lieu de tridimensionnelle.

Par ailleurs, la constante K_A augmente avec la vitesse de refroidissement pour l'iPP et le sPP ce qui est logique puisque la vitesse de cristallisation augmente avec la vitesse de refroidissement d'après la Figure 88 et la Figure 89. La composition des mélanges ne semble pas avoir d'effets particuliers sur les valeurs de K_A mais par contre les valeurs de K_A pour l'iPP et le sPP purs sont inférieures à celles mesurées dans les mélanges. L'analyse d'Avrami suggère que la vitesse de cristallisation est plus lente dans l'iPP pur et le sPP pur que dans les mélanges iPP/sPP. Ce résultat confirme les effets nucléants réciproques de l'iPP et du sPP observés en DSC (voir paragraphe I.1). Les valeurs de coefficients de corrélation (r^2) sont comprises entre 0,979 et 0,999 ce qui montre une bonne

corrélation entre la modélisation selon Avrami et les données expérimentales. De même, les valeurs élevées du coefficient statistique F_{stat} confirment la fiabilité statistique des résultats.

II.2. Analyse selon le modèle d'Ozawa

La modélisation non-linéaire des données expérimentales issues des courbes $\chi_t = f(T)$ comme celles présentées sur la Figure 86 et la Figure 87 selon l'équation (7) pour différentes températures permet de déterminer les coefficients n_0 et K_0 . A titre d'exemple, la Figure 93 et la Figure 94 présentent le bon accord de la modélisation pour l'iPP et le sPP dans le mélange 40/60. Les lignes pleines correspondent à la modélisation selon l'équation (7) et les points aux données expérimentales.

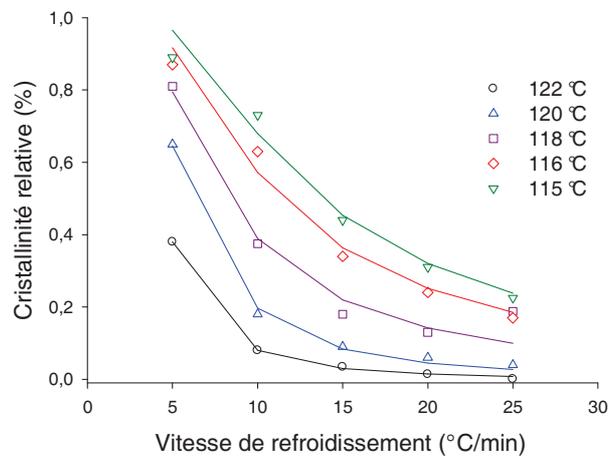


Figure 93: Modélisation des résultats DSC pour l'iPP dans le mélange 40/60 selon le modèle d'Ozawa

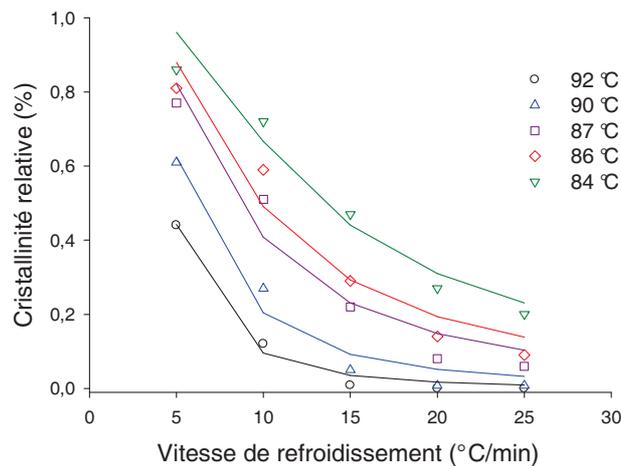


Figure 94: Modélisation des résultats DSC pour le sPP dans le mélange 40/60 selon le modèle d'Ozawa

Les résultats obtenus respectivement pour l'iPP et le sPP dans les différents mélanges sont présentés dans le Tableau 45 et le Tableau 46.

Tableau 45: Résultats obtenus pour la modélisation de la cinétique de cristallisation non-isotherme de l'iPP pur et de l'iPP dans les mélanges iPP/sPP selon le modèle d'Ozawa

iPP pur					75/25					50/50				
T (° C)	K_o (min ⁻¹)	n_o	r^2	F_{stat}	T (° C)	K_o (min ⁻¹)	n_o	r^2	F_{stat}	T (° C)	K_o (min ⁻¹)	n_o	r^2	F_{stat}
117	8,626	4,03	0,996	947	117	7,051	3,12	0,995	594	117	6,364	2,18	0,991	319
116	9,451	3,45	0,996	1089	116	8,888	4,15	0,997	1363	116	7,322	2,19	0,976	120
115	10,677	3,19	0,997	1364	115	9,835	3,69	0,998	1894	115	9,821	2,35	0,969	94
114	12,220	2,83	0,994	731	114	11,126	3,22	0,991	709	114	11,89	2,35	0,968	90
113	14,213	2,43	0,994	654	113	13,241	3,65	0,993	692	113	13,954	2,02	0,946	52
40/60					30/70									
T (° C)	K_o (min ⁻¹)	n_o	r^2	F_{stat}	T (° C)	K_o (min ⁻¹)	n_o	r^2	F_{stat}					
122	3,727	2,51	0,999	3777	117	7,065	1,65	0,867	20					
120	5,086	2,25	0,998	1110	116	8,32	1,62	0,861	18					
118	6,565	1,68	0,968	91	115	10,911	2,04	0,868	19					
116	8,984	1,55	0,981	155	114	12,696	2,17	0,894	25					
115	10,856	1,56	0,973	107	113	13,899	2,04	0,931	40					

Tableau 46: Résultats obtenus pour la modélisation de la cinétique de cristallisation non-isotherme du sPP pur et du sPP dans les mélanges iPP/sPP selon le modèle d'Ozawa

sPP pur					75/25					50/50				
T (° C)	K_o (min ⁻¹)	n_o	r^2	F_{stat}	T (° C)	K_o (min ⁻¹)	n_o	r^2	F_{stat}	T (° C)	K_o (min ⁻¹)	n_o	r^2	F_{stat}
74	9,560	2,97	0,994	540	85	5,405	1,96	0,984	182	90	4,755	1,87	0,976	123
72	10,932	2,61	0,995	632	83	7,059	1,59	0,966	88	88	5,820	1,69	0,951	58
71	11,737	2,47	0,995	660	82	8,267	1,47	0,963	78	86	7,260	1,60	0,921	35
70	12,642	2,35	0,995	640	81	9,758	1,39	0,959	71	85	8,226	1,61	0,911	31
69	13,635	2,25	0,995	641	80	11,69	1,29	0,958	69	84	9,949	1,86	0,904	28
40/60					30/70									
T (° C)	K_o (min ⁻¹)	n_o	r^2	F_{stat}	T (° C)	K_o (min ⁻¹)	n_o	r^2	F_{stat}	T (° C)	K_o (min ⁻¹)	n_o	r^2	F_{stat}
92	4,052	2,54	0,967	87	90	5,126	2,11	0,976	70					
90	4,952	2,1	0,948	54	89	5,703	1,93	0,969	48					
87	6,873	1,71	0,949	55	88	6,394	1,79	0,959	54					
86	7,887	1,65	0,983	245	87	7,267	1,69	0,947	92					
84	10,611	1,56	0,947	54	86	8,446	1,63	0,940	126					

n_o présente des tendances similaires à celles de n_A présentées précédemment et par conséquent des conclusions très similaires en découlent. Dans le mélange 75/25 et dans l'iPP pur, n_o pour l'iPP est compris entre 3 et 4, indiquant ainsi une croissance de type sphérolitique. En revanche, les valeurs de n_o dans le mélange 50/50 sont plus faibles puisque qu'elles sont comprises entre 2 et 3. Par conséquent, une croissance de type disque est observée pour l'iPP dans ce mélange correspondant à une réduction de la dimensionnalité de la croissance des cristallites. Enfin, les valeurs de n_o diminuent davantage jusqu'à être comprises entre 1,6 et 2,5 dans les mélanges 40/60 et 30/70. Ce résultat suggère une croissance majoritairement de type disque avec également la présence d'un certain nombre de cristallites fibrillaires (une dimension) due à une forte déformation des cristallites. Cette réduction de la dimensionnalité de la croissance des germes est probablement due aux contraintes plus importantes auxquelles est soumis l'iPP lorsqu'il cristallise sous forme de nodules comme c'est le cas dans ces compositions. En effet, la présence de sPP fondu autour des nodules d'iPP est susceptible de déformer les cristallites d'iPP.

Le sPP pur présente des valeurs de n_o comprises entre 2 et 3 tandis que dans les mélanges ces valeurs sont plus faibles, comprises entre 1 et 2. Ces résultats indiquent que d'après l'analyse d'Ozawa, le sPP pur cristallise selon un mécanisme de croissance de type disque tandis que dans les mélanges la croissance des germes pour le sPP se fait préférentiellement dans une seule dimension. K_o augmente avec la baisse de la température pour l'iPP et le sPP dans tous les mélanges ce qui indique que la vitesse de cristallisation augmente au fur et à mesure que la température de

cristallisation considérée diminuée. En revanche, la composition du mélange n'a pas d'effet particulier sur les valeurs de K_0 .

Bien que les analyses d'Avrami et d'Ozawa mettent en évidence des tendances similaires, il existe quelques différences entre les résultats de l'analyse d'Ozawa et ceux obtenus avec la méthode d'Avrami. Par exemple, on remarque que l'iPP et le sPP pur présentent des valeurs de K_0 plus importantes que lorsqu'ils se trouvent dans les mélanges iPP/sPP. Ceci indique que selon le modèle d'Ozawa la vitesse de cristallisation est plus élevée pour l'iPP et le sPP pur que pour les mélanges iPP/sPP. L'analyse d'Avrami avait au contraire démontré la tendance inverse.

Les valeurs du coefficient de corrélation r^2 sont comprises entre 0,861 et 0,999 ce qui traduit une bonne modélisation des données expérimentales avec le modèle d'Ozawa même si ces valeurs de r^2 sont légèrement inférieures à celles obtenues avec le modèle d'Avrami. En revanche, les valeurs du coefficient statistique F_{stat} sont clairement inférieures à celles obtenues avec la méthode d'Avrami ce qui démontre une meilleure précision de cette dernière.

II.3. Analyse selon le modèle de Mo

En utilisant une procédure de modélisation non-linéaire des données issues des courbes $\chi_T(t)$ pour différentes valeurs de cristallinité relative avec l'équation (8), les paramètres a et $F(T)$ ont pu être calculés. A titre d'illustration, la Figure 95 et la Figure 96 illustrent respectivement le bon accord de la modélisation pour l'iPP et le sPP dans le mélange 30/70. Les lignes pleines correspondent à la modélisation selon l'équation (8) alors que les données expérimentales sont représentées sous forme de points.

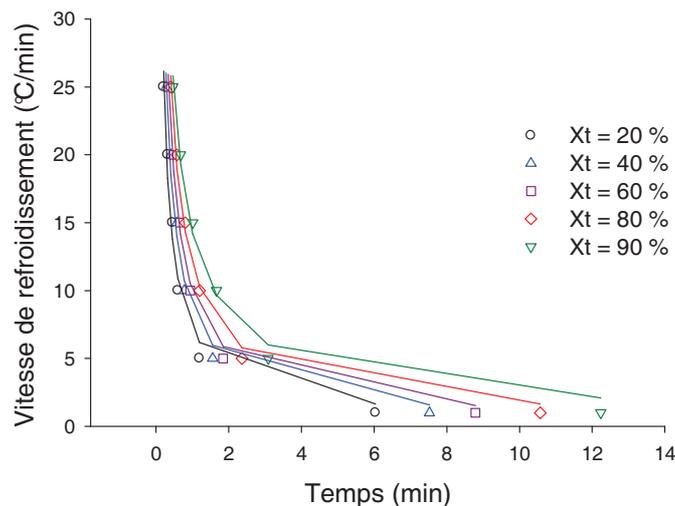


Figure 95: Modélisation des résultats DSC pour l'iPP dans le mélange 30/70 selon modèle de Mo

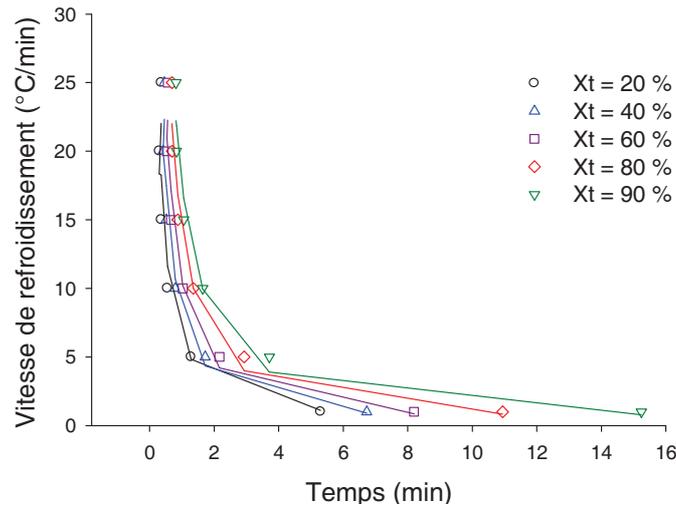


Figure 96: Modélisation des résultats DSC pour le sPP dans le mélange 30/70 selon modèle de Mo

Les résultats obtenus respectivement pour l'iPP et le sPP dans les différents mélanges sont présentés dans le Tableau 47 et le Tableau 48.

Tableau 47: Résultats obtenus pour la modélisation de la cinétique de cristallisation non-isotherme de l'iPP pur et de l'iPP dans les mélanges iPP/sPP selon le modèle de Mo

$\chi(t)$ (%)	iPP pur				75/25				50/50			
	a	$F(T)$	r^2	F_{stat}	a	$F(T)$	r^2	F_{stat}	a	$F(T)$	r^2	F_{stat}
20	0,98	6,986	0,988	344	0,99	6,654	0,993	590	1,34	6,876	0,867	25
40	0,95	8,437	0,988	347	0,94	8,091	0,994	636	1,50	10,445	0,938	60
60	0,98	9,653	0,991	473	0,94	9,193	0,995	941	1,67	15,371	0,970	131
80	1,04	11,421	0,994	777	1,01	11,625	0,998	2464	1,76	24,680	0,980	198
90	1,12	13,28	0,997	1498	1,11	14,108	0,999	10342	1,78	32,450	0,991	452
$\chi(t)$ (%)	40/60				30/70							
	a	$F(T)$	r^2	F_{stat}	a	$F(T)$	r^2	F_{stat}				
20	1,05	6,841	0,999	239795	0,82	7,158	0,980	194				
40	1,1	8,993	0,999	103514	0,84	8,695	0,986	275				
60	1,09	10,897	0,999	19628	0,86	9,982	0,989	362				
80	1,07	13,233	0,999	18987	0,84	11,931	0,992	501				
90	0,95	15,834	0,998	3267	0,77	14,278	0,990	390				

Tableau 48: Résultats obtenus pour la modélisation de la cinétique de cristallisation non-isotherme du sPP pour le sPP pur et les mélanges iPP/sPP selon le modèle de Mo

$\chi(t)$ (%)	sPP pur				75/25				50/50			
	a	$F(T)$	r^2	F_{stat}	a	$F(T)$	r^2	F_{stat}	a	$F(T)$	r^2	F_{stat}
20	1,19	8,223	0,997	1849	1,09	5,668	0,998	3343	0,76	6,802	0,986	282
40	1,26	11,647	0,997	1447	0,99	8,199	0,991	487	0,78	8,170	0,989	370
60	1,32	15,643	0,997	1331	1,02	10,332	0,994	700	0,79	9,247	0,992	472
80	1,33	21,299	0,999	3667	1,00	13,575	0,995	822	0,84	10,499	0,994	747
90	1,29	25,101	0,999	7966	0,97	16,261	0,992	522	0,87	11,658	0,996	977
$\chi(t)$ (%)	40/60				30/70							
	a	$F(T)$	r^2	F_{stat}	a	$F(T)$	r^2	F_{stat}				
20	1,28	4,85	0,975	153	1,04	6,255	0,852	23				
40	1,23	7,703	0,986	289	1,15	8,097	0,910	40				
60	1,19	10,537	0,991	462	1,19	10,498	0,935	58				
80	1,14	14,443	0,992	499	1,19	14,240	0,954	84				
90	1,11	17,388	0,981	207	1,15	17,594	0,964	107				

Les valeurs de $F(T)$ augmentent avec la cristallinité relative. Ceci signifie, d'après la définition de $F(T)$ (voir paragraphe III.2.2.d. du chapitre II), qu'au fur et à mesure que la cristallinité relative augmente, la vitesse de refroidissement devant être appliquée pendant un temps de cristallisation donné de façon à augmenter davantage la cristallinité relative augmente également [129]. Ce résultat traduit une diminution de la vitesse de cristallisation lorsque la cristallinité relative augmente [129]. Le paramètre a reste relativement constant lorsque la cristallinité relative augmente ce qui montre que le rapport entre les coefficients n_A et n_O reste constant quelle que soit la cristallinité relative. De plus, le paramètre a est proche de 1 pour tous les matériaux ce qui montre que les prédictions des mécanismes de nucléation et de croissance selon les modèles d'Avrami et d'Ozawa présentent un certain nombre de similarités. Néanmoins, la présence d'une légère déviation par rapport à 1 confirme que quelques différences non négligeables existent entre les résultats issus des deux modèles. Les valeurs des coefficients de corrélation r^2 montrent une bonne corrélation entre la modélisation selon la méthode de Mo et les données expérimentales. Néanmoins, les valeurs du coefficient statistique F_{stat} sont inférieures à celles obtenues avec le modèle d'Avrami, ce qui indique une meilleure précision de ce dernier.

III. Détermination de l'énergie d'activation de la cristallisation des mélanges iPP/sPP

Le calcul de l'énergie d'activation de la cristallisation de l'iPP et du sPP dans les mélanges iPP/sPP a été réalisé selon la méthode différentielle de Friedman et les résultats ont été utilisés pour la détermination des paramètres d'Hoffman-Lauritzen (cf. paragraphe III.2.2.f. chapitre II).

III.1. Mesures de l'énergie d'activation par la méthode de Friedman

Les valeurs de l'énergie d'activation du processus de cristallisation en fonction de la cristallinité relative pour l'iPP et le sPP dans les mélanges, déterminées à l'aide de la méthode de Friedman, sont présentées respectivement dans le Tableau 49 et le Tableau 50.

Tableau 49: Energie d'activation de la cristallisation non-isotherme de l'iPP dans les mélanges iPP/sPP ainsi que dans l'iPP pur déterminée à l'aide de la méthode iso-conversionnelle de Friedman

$\chi (T) (\%)$	iPP pur			75/25			50/50		
	ΔE_{χ_t} (kJ/mol)	A	r^2	ΔE_{χ_t} (kJ/mol)	A	r^2	ΔE_{χ_t} (kJ/mol)	A	r^2
10	-17,052	-13,107	0,993	-18,485	-14,683	0,986	-18,130	-14,209	0,991
20	-17,692	-13,043	0,989	-19,613	-15,496	0,989	-19,750	-15,578	0,998
30	-17,409	-13,017	0,990	-19,788	-15,550	0,986	-21,334	-17,115	0,999
40	-16,967	-12,532	0,992	-18,952	-14,630	0,993	-21,827	-17,618	0,999
50	-16,326	-11,913	0,993	-18,366	-14,045	0,993	-21,535	-17,366	0,995
60	-15,377	-11,034	0,994	-17,079	-12,790	0,992	-20,350	-16,229	0,987
70	-14,023.	-9,810	0,994	-14,820	-10,588	0,986	-18,898	-14,885	0,972
80	-13,379	-9,487	0,989	-11,492	-7,399	0,955	-16,285	-12,455	0,924
90	-8,448	-5,074	0,908	-8,101	-4,533	0,894	-13,276	-10,016	0,943
$\chi (T) (\%)$	40/60			30/70					
	ΔE_{χ_t} (kJ/mol)	A	r^2	ΔE_{χ_t} (kJ/mol)	A	r^2			
10	-20,976	-21,634	0,989	-16,914	-17,542	0,989			
20	-17,929	-18,383	0,994	-16,138	-16,477	0,984			
30	-16,923	-17,243	0,994	-16,835	-17,096	0,991			
40	-16,708	-16,973	0,994	-16,615	-16,824	0,989			
50	-16,813	-17,115	0,994	-17,090	-17,361	0,991			
60	-17,509	-17,982	0,944	-17,354	-17,734	0,988			
70	-18,198	-18,969	0,991	-19,114	-19,968	0,986			
80	-25,034	-26,915	0,991	-26,643	-28,781	0,977			
90	-24,990	-24,612	0,993	-73,457	-82,708	0,933			

Tableau 50: Energie d'activation de la cristallisation non-isotherme du sPP dans les mélanges iPP/sPP ainsi que dans le sPP pur déterminée à l'aide de la méthode iso-conversionnelle de Friedman

X (T) (%)	sPP pur			75/25			50/50		
	ΔE_{χ_t} (kJ/mol)	A	r^2	ΔE_{χ_t} (kJ/mol)	A	r^2	ΔE_{χ_t} (kJ/mol)	A	r^2
10	-3,717	-1,823	0,986	-9,285	-8,869	0,997	-8,985	-7,883	0,944
20	-3,335	-1,014	0,960	-9,137	-8,349	0,993	-8,223	-6,883	0,969
30	-2,966	0,388	0,949	-8,293	-7,235	0,996	-8,0122	-6,049	0,983
40	-2,665	0,031	0,939	-8,044	-6,892	0,996	-7,892	-6,535	0,994
50	-2,385	0,378	0,929	-7,914	-6,906	0,994	-8,381	-7,429	0,999
60	-2,172	0,562	0,934	-7,894	-8,357	0,991	-8,872	-8,844	0,999
70	-2,128	0,406	0,96	-8,236	-8,135	0,998	-10,578	-11,393	0,997
80	-2,173	0,009	0,98	-8,523	-9,202	0,986	-14,533	-18,138	0,975
90	-2,157	0,506	0,975	-9,044	-11,046	0,991	-10,512	-16,394	0,903
χ (T) (%)	40/60			30/70					
	ΔE_{χ_t} (kJ/mol)	A	r^2	ΔE_{χ_t} (kJ/mol)	A	r^2			
10	-8,777	-12,238	0,978	-7,500	-10,475	0,942			
20	-8,515	-11,728	0,987	-7,176	-9,826	0,959			
30	-8,388	-11,559	0,992	-7,072	-9,660	0,972			
40	-3,164	-11,342	0,995	-6,996	-9,627	0,976			
50	-7,764	-10,935	0,995	-6,664	-9,297	0,969			
60	-7,641	-11,039	0,996	-6,557	-9,388	0,964			
70	-7,511	-11,231	0,991	-6,403	-9,528	0,955			
80	-7,162	-11,283	0,954	-6,285	-9,907	0,938			
90	-7,730	-13,168	0,963	-6,38	-10,995	0,940			

Les valeurs de ΔE_{χ_t} sont plus faibles pour l'iPP que pour le sPP ce qui indique que la barrière énergétique à surmonter pour que la cristallisation de l'iPP ait lieu est plus faible que pour la cristallisation du sPP. Par conséquent, la cristallisation de l'iPP est favorisée du point de vue thermodynamique en comparaison de la cristallisation du sPP. La Figure 97 et la Figure 98 présentent respectivement les évolutions de ΔE_{χ_t} de l'iPP et du sPP dans les différents matériaux en fonction de la cristallinité relative.

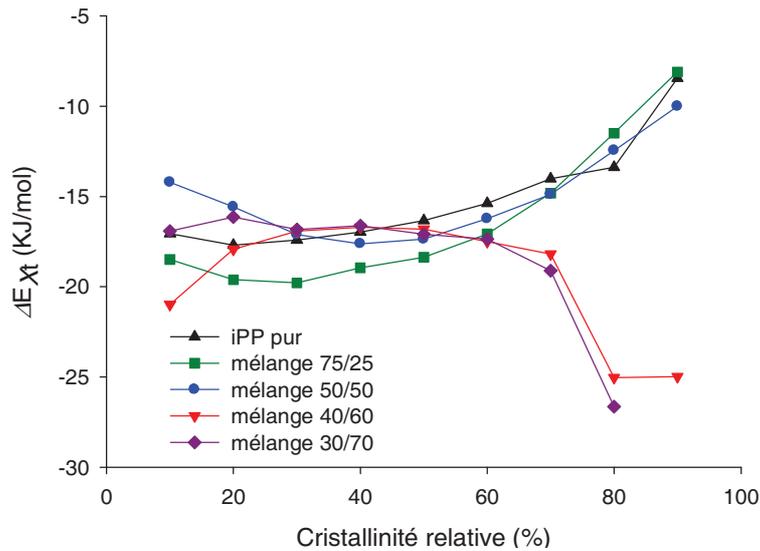


Figure 97: Evolution de ΔE_{xt} de l'iPP dans les différents mélanges et dans l'iPP pur en fonction de la cristallinité relative

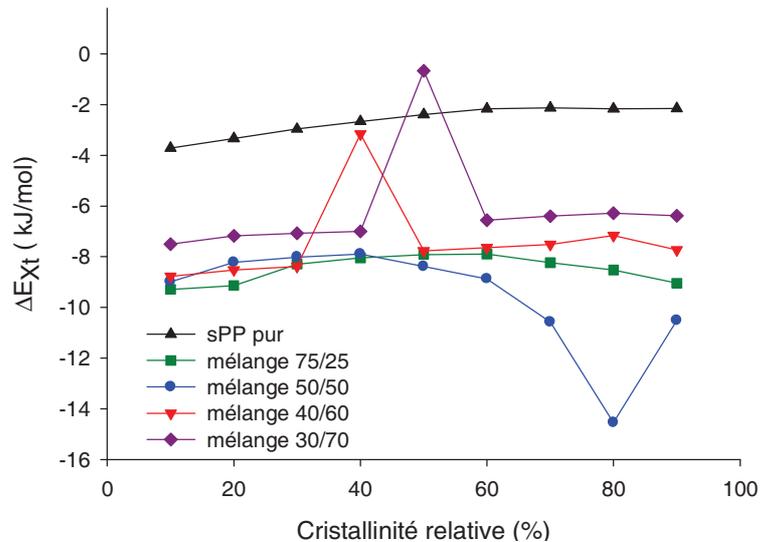


Figure 98: Evolution de ΔE_{xt} du sPP dans les différents mélanges et dans le sPP pur en fonction de la cristallinité relative

L'énergie d'activation de la cristallisation de l'iPP présente différentes variations selon la composition du mélange. En effet, pour l'iPP pur ainsi que pour les mélanges 75/25 et 50/50, ΔE_{xt} augmente lentement avec la cristallinité relative tandis que pour les mélanges 40/60 et 30/70, où l'iPP constitue la phase dispersée, ΔE_{xt} reste à peu près constant jusqu'à 80 % de cristallinité relative puis décroît très rapidement. Il est par ailleurs intéressant de noter que les valeurs de ΔE_{xt} pour des cristallinités relatives comprises entre 20 % et 70 % sont très proches d'une composition à l'autre.

Pour chaque composition, les valeurs de ΔE_{xt} pour le sPP restent relativement constantes lorsque la cristallinité relative augmente. Néanmoins, la valeur moyenne de ΔE_{xt} varie d'une composition à l'autre. La valeur la plus élevée est obtenue pour le sPP pur suivie par les mélanges 30/70 et 40/60. En revanche, les mélanges 50/50 et 75/25 présentent les valeurs les plus faibles de ΔE_{xt} pour la cristallisation du sPP. L'obtention d'une énergie d'activation de cristallisation du sPP pur plus élevée

que celles obtenues pour le sPP dans les différents mélanges semble confirmer le rôle d'agent nucléant de l'iPP vis-à-vis du sPP.

Cependant, deux points particuliers, correspondant au mélange 30/70 à 50 % de cristallinité relative et au mélange 40/60 à 40 % de cristallinité relative, présentent des valeurs très élevées. Etant donné que ces sauts d'énergie ne sont pas présents dans les autres mélanges ni dans le sPP pur, on peut supposer que ceux-ci sont liés à la présence de nodules d'iPP cristallisés dans la matrice sPP. Il a été montré au cours du chapitre III qu'il existe au sein du mélange 30/70 des chaînes amorphes contraintes situées à l'interphase matrice-nodule, ce qui prouve que la présence de nodule d'iPP cristallisé crée des contraintes sur les chaînes, cristallines et amorphes, de sPP situées à proximité des nodules. Il est donc probable que ces contraintes compliquent l'arrangement régulier et la cristallisation des chaînes de sPP situées à proximité des nodules. Etant donné que la cristallisation des chaînes de sPP situées à proximité des nodules d'iPP intervient autour de valeurs ponctuelles de cristallinité relative, on peut émettre l'hypothèse que les difficultés rencontrées par ces chaînes pour cristalliser se traduisent alors par une augmentation de l'énergie d'activation de cristallisation globale du sPP au niveau de ces valeurs de cristallinité relative.

III.2. Calculs des paramètres d'Hoffman-Lauritzen

La relation entre ΔE_{χ_t} et χ_t déterminée grâce à l'analyse de Friedman peut être transformée en une relation entre ΔE et la température en remplaçant le paramètre χ_t par une température moyenne T . Cette température correspond à la moyenne des températures auxquelles une valeur donnée de cristallinité relative est atteinte pour les différentes vitesses de refroidissement. En effet, une valeur donnée de cristallinité relative est obtenue à des températures différentes selon la vitesse de refroidissement. Le calcul est effectué à l'aide des données $\chi_t = f(T)$. La courbe $\Delta E = f(T)$ est alors modélisée par l'équation (11) pour déterminer les paramètres U et K_g . La Figure 99 et la Figure 100 présentent respectivement les évolutions de ΔE en fonction de la température moyenne T pour l'iPP et le sPP dans les différents mélanges et dans les composés purs. Les lignes pleines correspondent à la modélisation avec l'équation (11) tandis que les données expérimentales sont présentées sous forme de points.

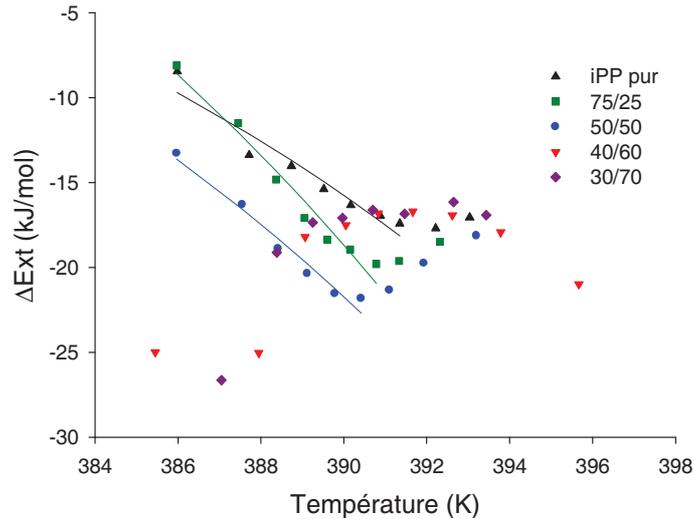


Figure 99: Evolution de ΔE de l'iPP dans les différents mélanges en fonction de la température

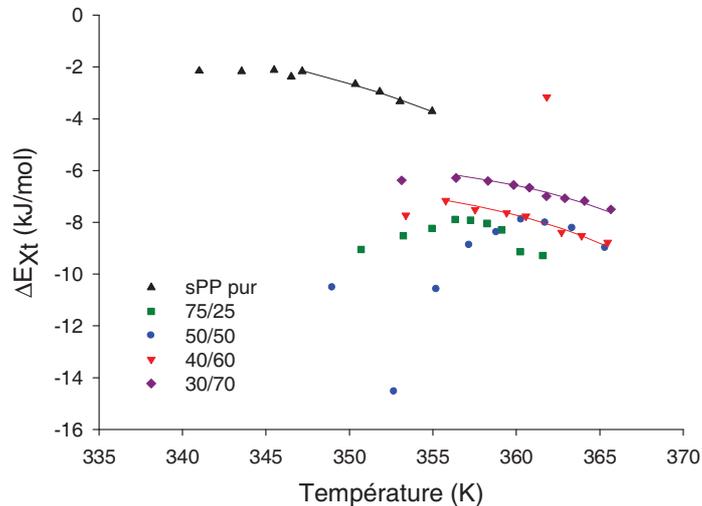


Figure 100: Evolution de ΔE du sPP dans les différents mélanges en fonction de la température

On observe une chute de ΔE lorsque la température T augmente pour la cristallisation de l'iPP dans les mélanges 75/25 et 50/50 ainsi que pour la cristallisation de l'iPP pur et ce, sur la majorité de la gamme de températures étudiée. Par conséquent, la barrière énergétique à surmonter pour qu'intervienne la cristallisation devient de plus en plus élevée au fur et à mesure que la température diminue, rendant ainsi la cristallisation de plus en plus difficile du point de vue thermodynamique. La diminution de ΔE s'arrête autour de 391 K ce qui correspond à un changement dans le régime de cristallisation. En revanche, les valeurs de ΔE pour la cristallisation de l'iPP dans les mélanges 40/60 et 30/70 présentent des variations beaucoup plus complexes avec plusieurs extrema sur la gamme de températures étudiée. Le nombre de points entre deux extrema successifs étant trop faibles, aucune modélisation fiable de ces données avec l'équation (11) n'a pu être réalisée.

On observe également une diminution de ΔE avec l'augmentation de la température pour le sPP pur ainsi que le sPP dans les mélanges 40/60 et 30/70 tandis que dans les mélanges 50/50 et 75/25 les variations de ΔE sont plus complexes. Pour ces deux derniers mélanges, le manque de points entre

deux extrema successifs empêche la réalisation d'une modélisation fiable des données avec l'équation (11).

Les résultats obtenus à partir des modélisations qui ont pu être effectuées avec l'équation (11) pour l'iPP et le sPP sont présentés respectivement dans le Tableau 51 et le Tableau 52.

Tableau 51: Paramètres d'Hoffman-Lauritzen de l'iPP dans les mélanges 75/25 et 50/50 ainsi que de l'iPP pur

Composition du mélange	U (kJ/mol)	$K_g \times 10^{-4}$ (K ²)	r^2	F_{stat}
100/0 (iPP pur)	2,17	2,2	0,9270	63,5
75/25	4,15	3,6	0,9666	144,8
50/50	2,83	2,9	0,9696	127,9

Tableau 52: Paramètres d'Hoffman-Lauritzen du sPP dans les mélanges 40/ 60 et 30/70 ainsi que du sPP pur

Composition du mélange	U (kJ/mol)	$K_g \times 10^{-4}$ (K ²)	r^2	F_{stat}
0/100 (sPP pur)	$8,2 \cdot 10^{-2}$	0,42	0,9936	401,4
40/60	$2,9 \cdot 10^{-1}$	0,22	0,9524	119,9
30/70	$3,3 \cdot 10^{-1}$	0,27	0,9651	123,3

L'énergie d'activation de la diffusion des segments cristallisables U est 10 fois supérieure pour l'iPP que pour le sPP quelle que soit la composition du mélange étudié. La même différence est observée entre les valeurs de K_g pour l'iPP et celles pour le sPP. Ces différences confirment que la vitesse de cristallisation de l'iPP est plus élevée que celle du sPP dans les mélanges considérés, comme cela a pu être observé sur les courbes $\chi_t = f(t)$. Ces différences sont par ailleurs probablement liées à la différence importante entre les valeurs de ΔE mesurées pour l'iPP et celles mesurées pour le sPP (voir Figure 99 et Figure 100).

La valeur de K_g pour l'iPP pur est plus faible que les valeurs de K_g mesurées pour l'iPP dans les mélanges 75/25 et 50/50. Ces résultats indiquent une vitesse de nucléation plus faible de l'iPP pur comparée à la vitesse de nucléation de l'iPP dans les mélanges 75/25 et 50/50. Au contraire, la valeur de K_g du sPP pur est plus élevée que celles du sPP dans les mélanges 40/60 et 30/70. Ce résultat semble contradictoire avec les informations apportées par l'analyse des courbes $\chi_t = f(t)$.

Cependant, il faut bien considérer le fait que la modélisation a été effectuée seulement pour les plus hautes températures en ce qui concerne le sPP pur, du fait d'un manque de points pour les températures plus basses. Au contraire, pour le sPP dans les mélanges 40/60 et 30/70 la modélisation a pu être réalisée sur l'ensemble de la gamme de température. Par conséquent, la valeur de K_g mesurée pour le sPP pur correspond à la vitesse de cristallisation limitée aux plus hautes températures. La mesure de K_g du sPP pur sur l'ensemble de la gamme de température aurait probablement été inférieure car la diminution importante de ΔE , à l'origine de valeurs élevée de K_g ,

n'a lieu que pour les hautes températures. La comparaison entre les valeurs de K_g pour le sPP pur et pour le sPP dans les mélanges 30/70 et 40/60 est donc à considérer avec précaution.

Enfin, les coefficients F_{stat} et r^2 sont suffisamment satisfaisants pour considérer que la modélisation des données expérimentales avec l'équation (11) est acceptable pour les mélanges considérés.

IV. Discussion

Dans le cadre de cette étude, la cinétique de cristallisation non-isotherme des mélanges iPP/sPP a été étudiée au travers de mesures DSC. L'étude a montré que pour les vitesses de refroidissement les plus lentes, l'iPP cristallise plus rapidement que le sPP dans la plupart des mélanges iPP/sPP. Cette observation est également valable pour l'iPP et le sPP pur. Cependant, cette différence s'atténue au fur et à mesure que la vitesse de refroidissement augmente ce qui montre que la vitesse de refroidissement possède une plus grande influence sur la cinétique de cristallisation du sPP que sur celle de l'iPP.

De plus, la valeur de t_{100} de l'iPP et du sPP est plus faible dans les mélanges iPP/sPP que pour chacune de ces polyoléfinés pures. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que mélanger l'iPP ou le sPP avec un autre polymère non-miscible engendre un certain nombre de contraintes qui facilitent la cristallisation en créant notamment des défauts qui jouent le rôle de sites de nucléation supplémentaires. Cette hypothèse est supportée par le fait que pour chaque vitesse de refroidissement, la valeur de t_{100} du sPP est minimale dans le mélange 75/25 où le sPP constitue la phase dispersée. Le sPP constituant la phase dispersée est soumis à des contraintes beaucoup plus importantes lors de sa cristallisation liées à la présence d'iPP déjà cristallisé autour des nodules ce qui doit favoriser la formation de sites de nucléation supplémentaires et ainsi faire chuter la valeur de t_{100} , c'est-à-dire le temps mis pour atteindre 100 % de cristallinité relative. Cet effet n'est en revanche pas mis clairement en évidence pour l'iPP dans le mélange 30/70 (où l'iPP constitue cette fois la phase dispersée) mais on peut raisonnablement supposer que l'iPP est soumis au même phénomène de contraintes dans ce mélange. D'autre part, cette différence peut également être liée au fait que l'iPP cristallise avant le sPP et que par conséquent les contraintes créées par la présence de sPP fondu auxquelles est soumis l'iPP lors de sa cristallisation doivent être moins importantes que les contraintes générées par la présence d'iPP cristallisé auxquelles est soumis le sPP lors de sa cristallisation.

Enfin, il est intéressant de noter que le mélange 50/50 ne présente pas toujours des résultats en accord avec les tendances décrites ci-dessus et ceci est probablement dû à la morphologie particulière de ce mélange, proche d'un système constitué deux phases co-continues.

Les mécanismes de cristallisation intervenant dans les mélanges iPP/sPP ont été étudiés à partir des données DSC et à l'aide de trois modèles différents que sont le modèle d'Avrami, le modèle d'Ozawa et enfin le modèle de Mo. L'étude à l'aide du modèle d'Avrami montre que le mécanisme de cristallisation intervenant principalement lors de la cristallisation de l'iPP dans les mélanges iPP/sPP est une nucléation suivie d'une croissance de type sphérolitique. Cependant, le coefficient n_A décroît légèrement lorsque l'iPP constitue la phase dispersée du mélange, révélant ainsi une réduction

significative de la dimensionnalité de la croissance des cristallites. Pour les mélanges concernés, le mécanisme de croissance est alors un mélange de croissance sphérolitique et de croissance de type disque. Concernant le sPP, le modèle d'Avrami montre au contraire que le mécanisme de cristallisation est principalement de type disque pour tous les mélanges étudiés y compris pour le sPP pur, avec des valeurs de n_A comprises entre 2 et 3.

Les résultats obtenus à l'aide du modèle d'Ozawa montrent quelques différences par rapport à ceux obtenus à l'aide du modèle d'Avrami. Le modèle d'Ozawa montre en effet que la croissance sphérolitique de l'iPP n'intervient totalement que dans l'iPP pur et le mélange 75/25. L'augmentation de la concentration en sPP diminue fortement la dimensionnalité de la croissance des germes jusqu'à obtenir dans les mélanges 40/60 et 30/70, où l'iPP constitue la phase dispersée, un mélange de croissance de type disque et de type fibrillaire (une dimension). Concernant le sPP, la croissance des cristallites est principalement fibrillaire dans les mélanges iPP/sPP, avec des valeurs de n_O comprises entre 1 et 2, et de type disque pour le sPP pur ($2 < n_O < 3$).

Les modèles d'Ozawa et d'Avrami engendrent des résultats différents bien que les évolutions de n_A et n_O soient très similaires. En effet, les valeurs de n_A et n_O de l'iPP diminuent quand l'iPP constitue la phase dispersée. La même évolution avec la composition du mélange est observée pour le sPP puisque les valeurs de n_A et n_O sont plus faibles dans les mélanges que pour le sPP pur. Comme cela a été expliqué en introduction, une diminution des paramètres n_A et n_O est synonyme de réduction de la dimensionnalité de la croissance des cristallites. Cette diminution de la dimensionnalité peut être expliquée par le fait que la phase dispersée est très probablement soumise à des contraintes plus importantes que la matrice. Ces contraintes ont alors tendances à compliquer la croissance des cristallites dans les trois dimensions et à les déformer, augmentant au passage le nombre de défauts dans ces cristallites. La déformation des cristallites induit alors une diminution des coefficients n_A et n_O par rapport aux valeurs obtenues pour l'iPP et le sPP pur qui sont moins contraints.

Les constantes de vitesse de cristallisation K_A et K_O présentent la même évolution en fonction de la vitesse de refroidissement. Cependant, il existe une différence au niveau de leur valeur pour l'iPP pur et le sPP pur ainsi que dans les mélanges iPP/sPP. En effet, les valeurs de K_A sont plus faibles dans le cas de l'iPP et du sPP pur que lorsque ces composants sont associés dans les mélanges iPP/sPP tandis que les valeurs de K_O sont au contraire supérieures pour l'iPP et le sPP pur. Les valeurs des coefficients de corrélation r^2 et des coefficients statistiques F_{stat} montrent qu'à priori K_A est la constante la plus appropriée pour décrire la vitesse de cristallisation des composants des mélanges iPP/sPP. De plus, l'obtention de valeurs de K_A plus faibles pour l'iPP et le sPP pur est l'hypothèse la plus plausible étant donné que les valeurs de t_{100} pour l'iPP pur et le sPP pur, mesurées par DSC, sont supérieures aux valeurs de t_{100} mesurées pour l'iPP et le sPP dans les mélanges.

Les valeurs de n_O sont en revanche inférieures à celle de n_A pour l'iPP et le sPP dans tous les mélanges. Ces résultats indiquent que la croissance des cristallites est plus contrainte d'après le modèle d'Ozawa qu'elle ne l'est selon le modèle d'Avrami. Cette différence a été confirmée par l'analyse des résultats DSC à l'aide la méthode de Mo qui a montré que le rapport n_A/n_O présente des légères déviations par rapport à 1. La déviation la plus importante à la fois pour l'iPP et le sPP a été enregistrée dans le mélange 50/50 et l'origine de ce résultat provient vraisemblablement de la morphologie co-continue unique de ce mélange. Dans les autres mélanges, le paramètre a est dans la

plupart des cas supérieur à 1, confirmant ainsi la supériorité des valeurs de n_A comparées à n_0 . Cependant, l'iPP dans le mélange 30/70 présente un rapport n_A/n_0 inférieur à 1. Ce cas particulier révèle par conséquent la présence de désaccords entre les trois modèles utilisés dans cette étude et qu'ils ne sont pas tous aussi bien adaptés à l'étude de la cinétique de cristallisation non-isotherme des mélanges iPP /sPP.

Concernant les valeurs du coefficient de corrélation r^2 , celles-ci sont relativement élevées pour les trois modèles et par conséquent il est délicat d'avancer quelque conclusion à partir de ces valeurs. Au contraire, la détermination des coefficients F_{stat} qui mesure la fiabilité statistique des modélisations est très utile pour comparer les méthodes. Les valeurs de F_{stat} les plus élevées sont obtenues pour le modèle d'Avrami tandis que la modélisation des résultats avec le modèle d'Ozawa présente des coefficients F_{stat} beaucoup plus faibles. Ces faibles valeurs associées au modèle d'Ozawa montrent clairement que ce modèle est moins adapté à la description de la cristallisation des mélanges iPP/sPP que le modèle d'Avrami. Quelques études ont déjà reporté l'inefficacité du modèle d'Ozawa à caractériser la cristallisation non-isotherme de certains polymères semi-cristallins à cause notamment de la présence de phénomènes de cristallisation secondaire dans les dernières étapes de la cristallisation [138, 177]. La raison est probablement la même dans notre cas puisque une diminution importante de la pente des courbes $\chi_T(t)$, caractéristique d'une cristallisation secondaire, a été observée pour les valeurs de cristallinité relative élevées.

La détermination des énergies d'activation ΔE_{xt} associées à la cristallisation du sPP à l'aide de la méthode iso-conversionnelle différentielle de Friedman montre que la barrière énergétique à surmonter pour cristalliser est plus haute pour le sPP pur et quand le sPP constitue la phase continue du mélange que lorsqu'il constitue la phase dispersée. L'hypothèse la plus probable est que lorsque le sPP constitue la phase dispersée celui-ci est soumis à des contraintes plus nombreuses et plus élevées, liées en partie à la présence d'iPP déjà cristallisé autour des nodules, et ces contraintes locales peuvent alors être à l'origine de la création de sites de nucléation. Ce phénomène favoriserait alors la diminution de la barrière énergétique à surmonter pour cristalliser. Par ailleurs, les valeurs de ΔE_{xt} pour le sPP pur sont plus élevées que les valeurs de ΔE_{xt} pour le sPP dans les mélanges. Ce résultat confirme l'effet nucléant de l'iPP sur le sPP mis en évidence par les thermogrammes DSC (voir paragraphe III.1.1. chapitre III) et qui a déjà été reporté dans la littérature [4, 94, 178].

Cet effet est moins prononcé dans le cas de la cristallisation de l'iPP puisque les valeurs de ΔE_{xt} sont très proches d'une composition à l'autre jusqu'à un taux de cristallinité relative de 60 %. Ceci est probablement dû au fait que la cristallisation de l'iPP est naturellement plus favorisée que celle du sPP et par conséquent l'impact des contraintes appliquées et de sites de nucléation supplémentaires est moins significatif sur l'iPP. De plus, le sPP se trouve à l'état fondu lorsque la cristallisation de l'iPP a lieu. Par conséquent, la présence de sPP fondu doit probablement influencer beaucoup moins l'aptitude à cristalliser de l'iPP par rapport au cas de la cristallisation du sPP où l'iPP présent autour est déjà cristallisé. Au-delà de 60 % de cristallinité relative, les mêmes tendances que celles obtenues pour le sPP sont clairement observées.

Les évolutions de ΔE_{xt} en fonction de la cristallinité relative déterminées selon la méthode de Friedman ont été converties en variations de ΔE en fonction de la température. Ces données ont été modélisées à l'aide de l'équation d'Hoffman-Lauritzen afin de déterminer les coefficients U et K_g . Les

variations de ΔE pour l'iPP dans les mélanges 40/60 et 30/70 sont si complexes que la modélisation n'a pas pu être réalisée. Ces variations complexes sont probablement dues au fait que l'iPP constitue la phase dispersée au sein de ces mélanges et par conséquent subit un nombre de contraintes plus important que lorsqu'il constitue la matrice. Ces contraintes doivent induire de nombreux changements de conformation de chaînes et de régimes de cristallisation. Des tendances similaires ont été observées pour le sPP dans les mélanges 50/50 et 75/25 vraisemblablement pour les mêmes raisons. Par conséquent, les modélisations des résultats obtenus pour le sPP dans les mélanges 50/50 et 75/25 n'ont pas pu être réalisées non plus. Ces observations montrent que la présence d'un constituant du mélange dans la phase dispersée complexifie de façon conséquente ses mécanismes de cristallisation.

Les valeurs de U et de K_g de l'iPP pur et de l'iPP dans les mélanges iPP/sPP sont 10 fois supérieures aux valeurs trouvées pour le sPP pur et le sPP dans les mélanges iPP/sPP. Ce résultat confirme que la vitesse de cristallisation de l'iPP est nettement plus élevée que celle du sPP. Le coefficient K_g est plus faible pour l'iPP pur que pour l'iPP dans les mélanges 75/25 et 50/50, ce qui montre que la vitesse de nucléation de l'iPP dans les mélanges 75/25 et 50/50 est supérieure à celle de l'iPP pur. Comme expliqué précédemment, ce résultat s'explique par le fait que le mélange d'iPP avec du sPP entraîne la formation de défauts de cristallisation et d'inhomogénéités qui présentent un effet nucléant. Au contraire, la valeur de K_g pour le sPP pur est supérieure à celles trouvées pour le sPP dans les mélanges 30/70 et 40/60. Cependant, la valeur de K_g pour le sPP pur a été calculée uniquement pour les températures les plus élevées tandis que pour le sPP dans les mélanges 30/70 et 40/70 les valeurs de K_g ont été calculées sur toute la gamme de température. Il est par conséquent délicat de comparer les valeurs de K_g et d'avancer des conclusions à partir de ce résultat.

Le paramètre de diffusion U est compris entre $0,082 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $0,33 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour le sPP et entre $2,17 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $4,15 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour l'iPP. Bien que U soit généralement fixé à une valeur universelle égale à $6,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$, Hoffman et al. [148] ont montré que lors de modélisation à l'aide de l'équation (11), les valeurs de U se situent généralement entre $4,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $16,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Les valeurs trouvées pour l'iPP sont légèrement inférieures à cet intervalle de valeurs tandis que les valeurs de U pour le sPP sont nettement inférieures. Ces différences vis-à-vis des valeurs prédites par Hoffman peuvent s'expliquer par le fait que les valeurs de ΔE dans le cadre de notre étude sur les mélanges iPP/sPP sont très faibles et que les variations d'énergies d'activation en fonction de la cristallinité relative et de la température s'effectuent sur des intervalles d'énergie assez restreints (ceci est particulièrement vrai pour le sPP). En effet, les études récentes utilisant cette méthode de détermination des paramètres d'Hoffman – Lauritzen et présentant des valeurs de U comprises entre $4,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $16,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ font intervenir des variations d'énergie d'activation beaucoup plus importantes [179-182].

V. Conclusion

Au cours de cette étude, la cinétique de cristallisation non isotherme des mélanges iPP/SPP a été étudiée au travers d'analyses DSC. La cinétique de cristallisation non-isotherme des mélanges iPP/sPP a été analysée à l'aide des modèles d'Avrami, d'Ozawa et de Mo. Les énergies d'activation

ont été déterminées grâce à la méthode iso-conversionnelle de Friedman et les résultats obtenus ont été utilisés pour la détermination des paramètres de nucléation et de diffusion d'Hoffman-Lauritzen.

Les résultats issus des modèles d'Avrami, d'Ozawa et de Mo présentent des tendances générales similaires mais le modèle d'Avrami semble être le modèle le plus adapté à notre cas. D'après le modèle d'Avrami, le mécanisme principal de croissance des germes de l'iPP est de type sphérolitique et ce, quel que soit la composition du mélange (y compris l'iPP pur). Cependant, une partie des germes d'iPP dans les mélanges 40/60 et 30/70 ont une croissance dont la dimensionnalité est réduite et proche de deux dimensions (croissance de type disque). Cette réduction de la dimensionnalité de la croissance des germes, entraînant une déformation des sphérolites, est très probablement la conséquence d'une augmentation des contraintes auxquelles l'iPP est soumis lorsqu'il passe de la phase continue à la phase dispersée (nodules). Concernant le sPP, la croissance de ses cristallites dans les mélanges iPP/sPP et pour le sPP pur s'effectue principalement selon deux dimensions voire pour certains cas particuliers selon une seule dimension (croissance fibrillaire).

Par ailleurs, les évolutions des cristallinités relatives en fonction du temps et le calcul des paramètres d'Hoffman-Lauritzen confirment que la cristallisation du sPP est moins favorisée que celle de l'iPP des points de vue thermodynamiques et cinétiques. Cependant, cet écart peut être atténué en augmentant significativement la vitesse de refroidissement du mélange. A ce titre, les résultats montrent que la cristallisation du sPP est particulièrement sensible à la vitesse de refroidissement et qu'on obtient des vitesses de cristallisation pratiquement identiques pour l'iPP et le sPP avec des vitesses de refroidissement au moins égales à 25 °C/min. Ce résultat est particulièrement intéressant puisque l'utilisation de systèmes de refroidissement plus puissants pourrait permettre de réduire les inhomogénéités de cristallisation au sein des mélanges iPP/sPP durant des procédés de mise œuvre comme le filage et ainsi de produire des multifilaments iPP/sPP aux compositions particulièrement riches en sPP. En particulier, compte tenu des résultats présentés au chapitre IV, des multifilaments iPP/sPP contenant des fractions de sPP supérieures à 70 % pourraient éventuellement être produites à l'échelle industrielle ou semi-industrielle sous réserve d'augmenter la puissance des systèmes traditionnels de refroidissement des filaments en sortie de filière. De part leurs compositions très riches en sPP, ces nouveaux multifilaments devraient présenter des propriétés élastiques supérieures à celles des multifilaments iPP/sPP filés à l'échelle pilote au cours du travail présenté dans ce mémoire.

CONCLUSION

GENERALE

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés aux propriétés de mélanges immiscibles de polypropylène isotactique (iPP) et de polypropylène syndiotactique (sPP) afin de réaliser des fils élastiques à partir de ces mélanges. Cette étude était inscrite dans le cadre du projet Memoti visant à développer des matériaux non-tissés multifonctionnels à base de polyoléfines présentant des propriétés de résilience similaires à la mousse polyuréthane (PU) en vue de sa substitution. En effet, le traitement en fin de vie des mousses PU pose à l'heure actuelle des problèmes.

L'étude des relations structure-propriétés au sein des mélanges iPP/sPP a permis dans un premier temps d'analyser l'organisation structurale et la morphologie des mélanges iPP/sPP afin de pouvoir expliquer leur influence sur les propriétés thermomécaniques, mécaniques et élastiques des mélanges. Les études ont montré une influence majeure de la morphologie sur l'organisation structurale et sur les propriétés macroscopiques des mélanges. Les études morphologiques montrent la séparation des composants avec une matrice constituée par le composant majoritaire dans laquelle sont dispersés des nodules constitués par le composant minoritaire. L'étude des propriétés thermiques des mélanges iPP/sPP par DSC a confirmé ce caractère immiscible des mélanges iPP/sPP avec une séparation évidente des phases cristallines d'iPP et de sPP. La morphologie des mélanges influence de manière importante l'organisation structurale au sein des mélanges. Les analyses DSC ont montré à ce titre qu'il existe des interactions entre les composants entraînant notamment une chute de la cristallinité du mélange avec l'augmentation de la concentration en sPP ainsi qu'un léger déplacement des températures de cristallisation et de fusion des deux composants au sein des mélanges. De plus, les mesures de temps de relaxation par RMN montrent la présence d'interactions variables entre les phases amorphes selon la morphologie et même une miscibilité partielle au sein de la composition 75/25. La présence d'interconnexions est par ailleurs confirmée par analyses thermomécaniques dynamiques. L'inversion de morphologie, intervenant entre la composition 50/50 et la composition 40/60, entraîne une forte augmentation de la mobilité moléculaire qui génère une rupture dans le comportement mécanique du mélange avec en particulier une nette amélioration de l'allongement à la rupture et une diminution du module d'Young. De même, l'augmentation de la concentration en sPP, en particulier au-delà de 50 %, entraîne une amélioration significative des propriétés élastiques du mélange par rapport à l'iPP pur. Cette amélioration des propriétés élastiques, bien que significative, reste marginale pour les allongements importants puisque les déformations rémanentes restent conséquentes et ce, en grande partie à cause du phénomène d'orientation des chaînes cristallines lors du premier cycle de traction. Par conséquent, la réalisation de matériaux élastiques préalablement orientés, tels que les films et les fils, constitués de mélanges iPP/sPP semble particulièrement justifiée au vu de ces résultats.

Suite aux résultats précédents, la production de multifilaments élastiques à base de mélanges iPP/sPP a donc ensuite été étudiée. Une étude préliminaire de production de monofilaments iPP/sPP à l'échelle du laboratoire a mis en évidence la difficulté de filer les compositions très riches en sPP (concentrations du sPP supérieures ou égales à 90 %). L'étude du filage des mélanges iPP/sPP sous forme de multifilaments a ensuite été réalisée par l'intermédiaire d'un procédé de filage en voie fondue classique à l'échelle pilote. Les essais de filage ont mis en évidence une composition optimale correspondant au mélange 30/70. En effet, ce multifilament correspond à la composition la plus riche en sPP ayant pu être filée sans trop de difficulté et présente l'élasticité la plus importante parmi les

autres multifilaments. Les propriétés élastiques du multifilament 30/70 sont correctes mais il reste néanmoins une déformation rémanente significative après cinq cycles de traction-relaxation à 50 % et l'allongement à la rupture de ce multifilament est le plus faible parmi les multifilaments produits au cours de cette étude. Le recouvrement élastique de ce matériau est en revanche nettement supérieur à partir du second cycle de traction et atteint des valeurs proches de 100 %, synonyme d'élasticité parfaite. Pour ce multifilament 30/70, les dimensions initiales ont été entièrement recouvertes au bout de deux heures après la fin des essais cycliques, grâce au phénomène de relaxation des zones amorphes. Bien que les déformations rémanentes des multifilaments 30/70 soient non-négligeables, celles-ci sont néanmoins encourageantes compte tenu des difficultés à produire généralement des multifilaments élastiques à base de polyoléfines. L'augmentation de la concentration en sPP dans les mélanges iPP/sPP pourrait permettre d'optimiser les propriétés élastiques des multifilaments sous réserve d'accélérer suffisamment la cinétique de cristallisation des mélanges qui empêche jusqu'ici le filage à l'échelle semi-industrielle de mélanges iPP/sPP dont la concentration en sPP dépasse 70 %.

Dans l'optique de proposer les meilleures solutions industrielles permettant le filage de compositions iPP/sPP présentant plus de 70 % de sPP, la cinétique de cristallisation non-isotherme des mélanges iPP/sPP a été caractérisée et analysée à l'aide des modèles d'Avrami, d'Ozawa et de Mo. Selon le modèle d'Avrami, qui s'est avéré être le modèle le plus adapté, le mécanisme principal de croissance des germes de l'iPP est de type sphérolitique mis à part dans les mélanges 40/60 et 30/70 où la dimensionnalité de la croissance est réduite et proche de deux dimensions. Cette déformation des sphérolites est très probablement la conséquence d'une augmentation des contraintes auxquelles l'iPP est soumis lorsqu'il passe de la matrice à la phase dispersée. Concernant le sPP, la croissance de ses cristallites dans les mélanges iPP/sPP et pour le sPP pur s'effectue principalement selon deux dimensions voire pour certains cas particuliers selon une seule dimension. Les énergies d'activation ont été déterminées grâce à la méthode différentielle de Friedman et les résultats obtenus ont permis la détermination des paramètres de nucléation d'Hoffman-Lauritzen. Les évolutions des cristallinités relatives en fonction du temps et les coefficients d'Hoffman-Lauritzen confirment que la cristallisation du sPP est moins favorisée que celle de l'iPP des points de vue thermodynamiques et cinétiques. Cependant, l'écart cinétique a tendance à se réduire lorsque la vitesse de refroidissement du mélange augmente jusqu'à obtenir des vitesses de cristallisation pratiquement identiques pour l'iPP et le sPP avec des vitesses de refroidissement au moins égales à 25 °C/min. Ainsi, la cinétique de cristallisation du sPP semble plus sensible à la vitesse de refroidissement que la cinétique de cristallisation de l'iPP. Ce résultat est particulièrement intéressant puisqu'il permet de réduire les inhomogénéités de vitesses de cristallisation au sein des mélanges iPP/sPP et devrait permettre de faciliter le filage de mélanges iPP/sPP présentant des concentrations en sPP supérieures à 70 %.

Cette étude concernant la production de fils élastiques d'iPP/sPP laisse donc place à de nombreuses perspectives.

Au vu des résultats obtenus, une première solution pour l'optimisation de l'élasticité des multifilaments iPP/sPP passe par l'augmentation de la concentration en sPP dans les mélanges. Etant donné les difficultés rencontrées pour produire des multifilaments iPP/sPP riches en sPP, l'augmentation de la concentration en sPP dans les mélanges devra très probablement nécessiter

une optimisation des procédés traditionnels de production de multifilaments. D'après les résultats obtenus sur la cinétique de cristallisation non-isotherme des mélanges iPP/sPP, les modifications devront consister à optimiser le système de refroidissement des filaments en sortie de la zone d'extrusion de façon à accélérer suffisamment la cinétique de cristallisation du sPP et à réduire l'écart entre les vitesses de cristallisation des deux composants des mélanges. Cette optimisation du système de refroidissement pourrait permettre de produire des filaments moins collants et plus résistants aux contraintes d'étirage et ainsi d'augmenter les concentrations en sPP au-delà de 70 % dans les multifilaments iPP/sPP. A ce titre, il serait très utile de s'intéresser au préalable à la mise au point d'une méthode d'extrapolation des résultats cinétiques obtenus dans cette étude pour de très grandes vitesses de refroidissement (supérieures à 25 °C/min) afin de caractériser leur influence sur la cinétique de cristallisation des mélanges iPP/sPP. Cette étude pourrait permettre de préciser les conditions de refroidissement nécessaires à la production de multifilaments iPP/sPP présentant plus de 70 % de sPP et ainsi de mieux évaluer les moyens technologiques requis.

L'utilisation de grades particuliers de sPP, plus cristallins, constitue une solution alternative possible pour l'augmentation de la vitesse de cristallisation des mélanges iPP/sPP et l'augmentation de la concentration en sPP dans les multifilaments. En effet, un grade de sPP plus cristallin sera par définition plus apte à cristalliser et devrait de ce fait présenter une vitesse de cristallisation plus élevée. Cependant, il faut considérer avec attention le fait que la modification de la proportion phase cristalline/phase amorphe a de fortes chances de modifier les propriétés mécaniques et élastiques du sPP puisque l'élasticité du sPP est due aux effets combinés de la relaxation des zones amorphes et des transitions réversibles de conformation au sein de la phase cristalline.

En marge des voies consistant à accélérer la vitesse de cristallisation des mélanges iPP/sPP, une autre solution envisageable consisterait à rechercher des agents susceptibles d'améliorer la compatibilisation entre l'iPP et le sPP et à les incorporer aux mélanges iPP/sPP, ceci dans le but d'accentuer les interactions entre l'iPP et le sPP et d'améliorer ainsi leurs propriétés mécaniques.

Enfin, il est également possible d'envisager de substituer l'iPP par une autre polyoléfine, aisément filable, et dont l'influence sur la vitesse de cristallisation du sPP est plus importante que celle de l'iPP. Cette nouvelle polyoléfine devra idéalement présenter des affinités plus élevées avec le sPP afin d'améliorer également les propriétés mécaniques des mélanges et des multifilaments.

Par ailleurs, concernant l'étude des relations structure-propriétés des mélanges iPP/sPP, il serait intéressant d'appliquer l'étude de dynamique moléculaire par RMN effectuée sur les mélanges mis en œuvre sous forme de poudre aux multifilaments iPP/sPP afin de caractériser plus précisément les modifications structurales induites par le procédé de filage. Cette étude, un temps envisagée dans le cadre de ce travail, n'a pu être réalisée faute de temps.

ANNEXES

Publications

Garnier, L., Duquesne, S., Bourbigot, S., Delobel, R. *Crystallization kinetics of iPP/sPP blends*. Thermochimica Acta, 2009. **481** (1-2): p. 32-45.

Garnier, L., Duquesne, S., Casetta, M., Lewandowski, M., Bourbigot, S. *Melt spinning of silane-water cross-linked polyethylene-octene through a reactive extrusion process*. Polymer Testing, 2009. (soumise).

Communications

Garnier, L., Duquesne, S., Casetta, M., Bourbigot S., Delobel, R. *Réticulation du polyéthylène-octène par extrusion réactive : Influence des conditions d'extrusion sur les propriétés mécaniques du matériau : application au filage*.

JEPO 36 (36^{ème} Journées d'Etudes des Polymères), 14-19 septembre 2008.

Garnier, L., Duquesne, S., Bourbigot, S., Delobel, R. *Elasticité, cinétique de cristallisation et comportement au filage des mélanges iPP/sPP : Du mélange à la fibre*.

JJPN 2007 (Journées des Jeunes Polyméristes du Nord), 13 novembre 2007.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

1. <http://www.proplast.org/chf22.asp#pro>.
2. <http://fr.wikipedia.org/wiki/Polyur%C3%A9thane>.
3. <http://www.industrie.gouv.fr/biblioth/docu/kiosque/cahiers/cahier3.htm>.
4. X. Zhang, Y. Zhao, Z. Wang, C. Zheng, X. Dong, Z. Su, P. Sun, D. Wang, C.C. Han and D. Xu, *Morphology and mechanical behavior of isotactic polypropylene (iPP)/syndiotactic polypropylene (sPP) blends and fibers*. *Polymer*, 2005. **46**(16): p. 5956-5965.
5. M. Biron *Elastomères thermoplastiques (TPE)*. *Technique de l'ingénieur Article AM 3400*.
6. C. Duval (2004) *Polypropylènes (PP)*. *Technique de l'ingénieur, Article, AM3320*.
7. <http://neon.mems.cmu.edu/>.
8. K. Ziegler, *Das mülheimer normaldruck-polyäthylen-verfahren*. *Angewandte Chemie - International Edition*, 1955. **57**: p. 541-547.
9. G. Natta, *Stereospezifische katalysen und isotaktische polymere*. *angewandte Chemie - International Edition*, 1956. **68**: p. 393-403.
10. Senninger *catalyse de polymérisation*. *Technique de l'ingénieur Article J 1260*.
11. W. Kaminsky and A. Laban, *Metallocene catalysis*. *Applied Catalysis A: General*, 2001. **222**(1-2): p. 47-61.
12. A. Lisovskii, M. Shuster, M. Gishvoliner, G. Lidor and M.S. Eisen, *Polymerization of propylene by metallocene and Ziegler-Natta mixed catalytic systems. Study of polypropylene properties*. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 1998. **36**(17): p. 3063-3072.
13. V. Busico, L. Caporaso, R. Cipullo, L. Landriani, G. Angelini, A. Margonelli and A.L. Segre, *Propene polymerization promoted by C2-symmetric metallocene catalysts: From atactic to isotactic polypropene in consequence of an isotope effect*. *Journal of the American Chemical Society*, 1996. **118**(8): p. 2105-2106.
14. G. Natta and P. Corradini, *Structure and properties of isotactic polypropylene*. *Del Nuovo cimento, supplemento*, 1960. **24**: p. 917-950.
15. H.D. Keith, F.J. Padden Jr, N.M. Walter and H.W. Wyckoff, *Evidence for a second crystal form of polypropylene*. *Journal of Applied Physics*, 1959. **30**(10): p. 1485-1488.
16. S.V. Meille, D.R. Ferro, S. Brückner, A.J. Lovinger and F.J. Padden, *Structure of beta-isotactic polypropylene: A long-standing structural puzzle*. *Macromolecules*, 1994. **27**(9): p. 2615-2622.
17. F.J. Padden Jr and H.D. Keith, *Spherulitic crystallization in polypropylene*. *Journal of Applied Physics*, 1959. **30**(10): p. 1479-1484.
18. H. Dragaun, H. Hubeny and H. Muschik, *Shear induced beta - form crystallization in isotactic polypropylene*. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 1977. **15**(10): p. 1779-1789.
19. J. Varga and G.W. Ehrenstein, *Formation of beta-modification of isotactic polypropylene in its late stage of crystallization*. *Polymer*, 1996. **37**(26): p. 5959-5963.
20. P. Jacoby, B.H. Bersted, W.J. Kissel and C.E. Smith, *Studies on the beta -crystalline form of isotactic polypropylene*. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 1986. **24**(3): p. 461-491.
21. J. Kotek, I. Kelnar, J. Baldrian and M. Raab, *Tensile behaviour of isotactic polypropylene modified by specific nucleation and active fillers*. *European Polymer Journal*, 2004. **40**(4): p. 679-684.
22. J. udla, M. Raab, K.J. Eichhorn and A. Strachota, *Formation and transformation of hierarchical structure of ?-nucleated polypropylene characterized by X-ray diffraction, differential*

- scanning calorimetry and scanning electron microscopy*. Polymer, 2003. **44**(16): p. 4655-4664.
23. B. Lotz, S. Graff, C. Straupé and J.C. Wittmann, *Single crystals of β phase isotactic polypropylene: combined diffraction and morphological support for a structure with non-parallel chains*. Polymer, 1991. **32**(16): p. 2902-2910.
 24. J. He and P. Zoller. *Dilatometric study of the crystallization kinetics of polypropylene at pressures to 200 MPa*. in *Annual Technical Conference - ANTEC, Conference Proceedings*. 1991.
 25. P.B. McAllister, T.J. Carter and R.M. Hinde, *Structure of the quenched form of polypropylene*. J Polym Sci Polym Phys Ed, 1978. **16**(1): p. 49-57.
 26. M.L. Di Lorenzo and C. Silvestre, *Non-isothermal crystallization of polymers*. Progress in Polymer Science (Oxford), 1999. **24**(6): p. 917-950.
 27. P.E. Lopes, M.S. Ellison and W.T. Pennington, *In situ X-ray characterisation of isotactic polypropylene during melt spinning*. Plastics, Rubber and Composites, 2006. **35**(6-7): p. 294-300.
 28. H.D. Wagner and J.A. Nairn, *Residual thermal stresses in three concentric transversely isotropic cylinders: Application to thermoplastic-matrix composites containing a transcrystalline interphase*. Composites Science and Technology, 1997. **57**(9-10): p. 1289-1302.
 29. <http://www.totalpetrochemicals.biz/side1/prod.asp?lg=en&biz=b2&sid=1#H-US>.
 30. T. Yovcheva, T. Babeva, K. Nikolova and G. Mekishev, *Refractive index of corona-treated polypropylene films*. Journal of Optics A: Pure and Applied Optics, 2008. **10**(5).
 31. K. Tsobkallo, A. Tikhomirov, A. Bozdogan and A. Tshmel, *Rigidity of heat-treated oriented isotactic polypropylene*. Journal of Applied Polymer Science, 2006. **102**(6): p. 6074-6080.
 32. R. Zheng, C. Hadinata and P.K. Kennedy. *Numerical study on the impact of additives on shrinkage of injection molded polypropylene*. in *AIP Conference Proceedings*. 2008.
 33. K. Wang, S. Liang, P. Zhao, C. Qu, H. Tan, R. Du, Q. Zhang and Q. Fu, *Correlation of rheology-orientation-tensile property in isotactic polypropylene/organoclay nanocomposites*. Acta Materialia, 2007. **55**(9): p. 3143-3154.
 34. D. Ferrer-Balas, M.L. Maspoch, A.B. Martinez and O.O. Santana, *Influence of annealing on the microstructural, tensile and fracture properties of polypropylene films*. Polymer, 2001. **42**(4): p. 1697-1705.
 35. L.S. Remaly and J.M. Schultz, *Time-dependant effect of spherulite size on the tensile behavior of polypropylene* Journal of Applied Polymer Science, 1970. **14**(7): p. 1871-1877.
 36. <http://old.iupac.org/didac/Didac%20Fr/Didac04/Content/POL11.htm>.
 37. G. Natta, I. Pasquon, P. Corradini, M. Peraldo, M. Pegoraro and A. Zambelli, *Propylene linear high polymers with syndiotactic structure* Rend Fisc Acc Lincei, 1960. **28**: p. 539-544.
 38. A. Zambelli and T. C., *stereochemistry of propylene polymerization*. Adv Polym Sci, 1974. **15**: p. 31-60.
 39. C. De Rosa and F. Auriemma, *Structure and physical properties of syndiotactic polypropylene: A highly crystalline thermoplastic elastomer*. Progress in Polymer Science (Oxford), 2006. **31**(2): p. 145-237.
 40. G. Natta, I. Pasquon and A. Zambelli, *Stereospecific catalysts for the head-to-tail polymerization of propylene to a crystalline syndiotactic polymer [5]*. Journal of the American Chemical Society, 1962. **84**(8): p. 1488-1490.

41. Y. Doi, S. Suzuki and K. Soga, "Living" coordination polymerization of propene with a highly active vanadium-based catalyst. *Macromolecules*, 1986. **19**(12): p. 2896-2900.
42. Y. Ma, D. Reardon, S. Gambarotta, G. Yap, H. Zahalka and C. Lemay, *Vanadium-catalyzed ethylene-propylene copolymerization: The question of the metal oxidation state in Ziegler-Natta polymerization promoted by (?-diketonate)₃V*. *Organometallics*, 1999. **18**(15): p. 2773-2781.
43. Y. Doi, J. Kinoshita, A. Morinaga and T. Keii, *Molecular weight distribution and stereoregularity of polypropylenes produced with VCl//4-AlEt//2Cl catalyst* *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1975. **13**(11): p. 2491-2497.
44. J.A. Ewen, R.L. Jones, A. Razavi and J.D. Ferrara, *Syndiospecific propylene polymerizations with group 4 metallocenes*. *Journal of the American Chemical Society*, 1988. **110**(18): p. 6255-6256.
45. A. Razavi and J.A. Ewen. 1990, US Patent 4, 892, 851.
46. A. Razavi and J.A. Ewen. 1994, US Patent 5, 334, 677.
47. A. Razavi, V. Bellia, Y. De Brauwer, K. Hortmann, L. Peters, S. Sirole, S. Van Belle, V. Marin and M. Lopez, *Structural features of bridged cyclopentadienyl-fluorenyl based metallocene catalyst: Origin of syndiospecificity*. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2003. **684**(1-2): p. 206-215.
48. A. Razavi, V. Bellia, Y. De Brauwer, K. Hortmann, L. Peters, S. Sirole, S. Van Belle and U. Thewalt. *Fluorenyl based syndiotactic specific metallocene catalysts structural features, origin of syndiospecificity*. in *Macromolecular Symposia*. 2004.
49. L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait and F. Piemontesi, *Selectivity in propene polymerization with metallocene catalysts*. *Chemical Reviews*, 2000. **100**(4): p. 1253-1345.
50. H.H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger and R.M. Waymouth, *Stereospecific olefin polymerization with chiral metallocene catalysts*. *Angewandte Chemie (International Edition in English)*, 1995. **34**(11): p. 1143-1170.
51. D.D. Giulio Balbontin, Maurizio Galimberti, Guglielmo Paganetto,, *Thermal behaviour of highly stereoregular syndiotactic polypropene from homogeneous catalysts*. *Die Makromolekulare Chemie*, 1992. **193**(3): p. 693-703.
52. A. Razavi, V. Bellia, Y. De Brauwer, K. Hortmann, L. Peters, S. Sirole, S. Van Belle and U. Thewalt, *Syndiotactic- and isotactic specific bridged cyclopentadienyl-fluorenyl based metallocenes; structural features, catalytic behavior*. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2004. **205**(3 SPEC. ISS.): p. 347-356.
53. W.A. Herrmann, J. Rohrmann, E. Herdtweck, W. Spaleck and A. Winter, *The first example of an ethylene-selective soluble Ziegler catalyst of the zirconocene class*. *Angewandte Chemie - International Edition in English*, 1989. **28**(11): p. 1511-1512.
54. T.A. Herzog, D.L. Zubris and J.E. Bercaw, *A new class of zirconocene catalysts for the syndiospecific polymerization of propylene and its modification for varying polypropylene from isotactic to syndiotactic*. *Journal of the American Chemical Society*, 1996. **118**(47): p. 11988-11989.
55. D. Veghini, L.M. Henling, T.J. Burkhardt and J.E. Bercaw, *Mechanisms of stereocontrol for doubly silylene-bridged C(s)- and C1- symmetric zirconocene catalysts for propylene polymerization. Synthesis and molecular structure of a dilithio double silylene-bridged bis(cyclopentadienyl) complex and the corresponding zirconium dichloride complex*. *Journal of the American Chemical Society*, 1999. **121**(3): p. 564-573.
56. A. Razavi and U. Thewalt, *Preparation and crystal structures of the complexes (5-C5H3TMS - CMe2 - 5-C13H8)MCl2 and [3,6-ditButC13H6 - SiMe2 - NtBu]MCl2 (M = Hf, Zr or Ti)*:

- Mechanistic aspects of the catalytic formation of a isotactic-syndiotactic stereoblock.* Journal of Organometallic Chemistry, 2001. **621**(1-2): p. 267-276.
57. C. Grandini, I. Camurati, S. Guidotti, N. Mascellani, L. Resconi, I.E. Nifant'ev, I.A. Kashulin, P.V. Ivchenko, P. Mercandelli and A. Sironi, *Heterocycle-fused indenyl silyl amido dimethyl titanium complexes as catalysts for high molecular weight syndiotactic amorphous polypropylene.* Organometallics, 2004. **23**(3): p. 344-360.
 58. M. Brookhart, L.K. Johnson, C.M. Killian, S. Mecking and D.J. Tempel, *Palladium(II)- and nickel(II)-catalyzed olefin polymerization.* American Chemical Society, Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry, 1996. **37**(1): p. 254-255.
 59. L.T.J. Nelson, E.F. McCord, L.K. Johnson, S.J. McLain, S.D. Ittel, C.M. Killian and M. Brookhart, *Polymerization and 1D and 2D NMR analysis of alpha-olefins from late transition metal catalysts.* American Chemical Society, Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry, 1997. **38**(1): p. 133-134.
 60. J. Saito, M. Mitani, J.I. Mohri, Y. Yoshida, S. Matsui, S.I. Ishii, S.I. Kojoh, N. Kashiwa and T. Fujita, *Living polymerization of ethylene with a titanium complex containing two phenoxy-imine chelate ligands.* Angewandte Chemie - International Edition, 2001. **40**(15): p. 2918-2920.
 61. S. Matsui, M. Mitani, J. Saito, Y. Tohi, H. Makio, N. Matsukawa, Y. Takagi, K. Tsuru, M. Nitabaru, T. Nakano, H. Tanaka, N. Kashiwa and T. Fujita, *A family of zirconium complexes having two phenoxy - imine chelate ligands for olefin polymerization.* Journal of the American Chemical Society, 2001. **123**(28): p. 6847-6856.
 62. G. Natta and P. Corradini, *Structure and properties of isotactic polypropylene.* Il Nuovo Cimento Series 10, 1960. **15**(1 Supplement): p. 40-51.
 63. G. Natta, P. Corradini and I.W. Bassi, *Crystal structure of isotactic polystyrene.* Il Nuovo Cimento Series 10, 1960. **15**(1 Supplement): p. 68-82.
 64. B. Pirozzi and R. Napolitano, *Conformational analysis of the polymorphic forms of syndiotactic polypropylene in the crystalline field.* European Polymer Journal, 1992. **28**(6): p. 703-708.
 65. Y. Chatani, H. Maruyama, T. Asanuma and T. Shiomura, *Structure of a new crystalline phase of syndiotactic polypropylene.* J Polym Sci Polym Phys, 1991. **26**: p. 5711-5718.
 66. B. Lotz, A.J. Lovinger and R.E. Cais, *Crystal structure and morphology of syndiotactic polypropylene single crystals.* Macromolecules, 1988. **21**(8): p. 2375-2382.
 67. A.J. Lovinger, B. Lotz and D.D. Davis, *Interchain packing and unit cell of syndiotactic polypropylene.* Polymer, 1990. **31**(12): p. 2253-2259.
 68. A.J. Lovinger, B. Lotz, D.D. Davis and F.J. Padden Jr, *Structure and defects in fully syndiotactic polypropylene.* Macromolecules, 1993. **26**(14): p. 3494-3503.
 69. C. De Rosa, M.C. Gargiulo, F. Auriemma, O.R. De Ballesteros and A. Razavi, *Elastic properties and polymorphic behavior of fibers of syndiotactic polypropylene at different temperatures.* Macromolecules, 2002. **35**(24): p. 9083-9095.
 70. P. Corradini, G. Natta, P. Ganis and P.A. Temussi, *Crystal structure of syndiotactic polypropylene.* J Polym Sci Part C, 1967. **16**: p. 2477-2484.
 71. C. De Rosa, F. Auriemma and V. Vinti, *On the form II of syndiotactic polypropylene.* Macromolecules, 1998. **31**(21): p. 7430-7435.
 72. S. Rastogi, D. La Camera, F. Van der Burgt, A.E. Terry and S.Z.D. Cheng, *Polymorphism in syndiotactic polypropylene: Thermodynamic stable regions for form I and form II in pressure-temperature phase diagram.* Macromolecules, 2001. **34**(22): p. 7730-7736.

73. Y. Chatani, H. Maruyama, K. Noguchi, T. Asanuma and T. Shiomura, *Crystal structure of the planar zigzag form of syndiotactic polypropylene*. Journal of polymer science. Part C, Polymer letters, 1990. **28**(13): p. 393-398.
74. K.G. Gatos, G. Kandilioti, C. Galiotis and V.G. Gregoriou, *Mechanically and thermally induced chain conformational transformations between helical form I and trans-planar form III in syndiotactic polypropylene using FT-IR and Raman spectroscopic techniques*. Polymer, 2004. **45**(13): p. 4453-4464.
75. Y. Ohira, F. Horii and T. Nakaoki, *Spontaneous crystallization process of the planar zigzag form at 0°C from the melt for syndiotactic polypropylene*. Macromolecules, 2000. **33**(5): p. 1801-1806.
76. V. Vittoria, L. Guadagno, A. Comotti, R. Simonutti, F. Auriemma and C. De Rosa, *Mesomorphic form of syndiotactic polypropylene*. Macromolecules, 2000. **33**(16): p. 6200-6204.
77. C. De Rosa, O.R. De Ballesteros, M. Santoro and F. Auriemma, *Structural Transitions of the Trans-Planar Mesomorphic Form and Crystalline Form III of Syndiotactic Polypropylene in Stretched and Stress-Relaxed Fibers: A Memory Effect*. Macromolecules, 2004. **37**(5): p. 1816-1824.
78. K. Palmo and S. Krimm, *Energetics analysis of forms I-IV syndiotactic polypropylene crystal structures*. Macromolecules, 2002. **35**(2): p. 394-402.
79. F. Auriemma and C. De Rosa, *New Concepts in Thermoplastic Elastomers: The Case of Syndiotactic Polypropylene, an Unconventional Elastomer with High Crystallinity and Large Modulus*. Journal of the American Chemical Society, 2003. **125**(43): p. 13143-13147.
80. P. Charoenphol and P. Supaphol, *Nonisothermal melt-crystallization kinetics of syndiotactic polypropylene compounded with various nucleating agents*. Journal of Applied Polymer Science, 2005. **95**(2): p. 245-253.
81. I. Schwarz, M. Stranz, M. Bonnet and J. Petermann, *Changes of mechanical properties in cold-crystallized syndiotactic polypropylene during aging*. Colloid and Polymer Science, 2001. **279**(5): p. 506-512.
82. C. De Rosa, F. Auriemma, O.R. Ruiz De Ballesteros, L. Resconi, A. Fait, E. Ciaccia and I. Camurati, *Synthesis and characterization of high-molecular-weight syndiotactic amorphous polypropylene*. Journal of the American Chemical Society, 2003. **125**(36): p. 10913-10920.
83. C. De Rosa, F. Auriemma and O. Ruiz De Ballesteros, *The role of crystals in the elasticity of semicrystalline thermoplastic elastomers*. Chemistry of Materials, 2006. **18**(15): p. 3523-3530.
84. J. Loos and H. Schimanski, *Morphology-mechanical property relations in syndiotactic polypropylene(sPP) fibers*. Polymer Engineering and Science, 2000. **40**(3): p. 567-572.
85. C. D'Aniello, L. Guadagno, C. Naddeo and V. Vittoria, *Elastic behaviour of oriented syndiotactic poly(propylene)*. Macromolecular Rapid Communications, 2001. **22**(2): p. 104-108.
86. http://www.totalcareers.us/brochures/FINAPLAS_PP_Folder.pdf.
87. J. Loos, M. Bonnet and J. Petermann, *Morphologies and mechanical properties of syndiotactic polypropylene (sPP)/ polyethylene (PE) blends*. Polymer, 2000. **41**(1): p. 351-356.
88. R.A. Phillips and R.L. Jones, *Melting and crystallization behavior of syndiotactic poly(propylene) homopolymer mixtures with atactic poly(propylene)*. Macromolecular Chemistry and Physics, 1999. **200**(8): p. 1912-1920.
89. R.B. Seymour, ed. *History of Polymer Science and Technology*. R. B. Seymour New York : M Dekker ed. 1982.

90. G.R. Strobl., ed. *The Physics of Polymers Concepts for Understanding Their Structures and Behavior*. 1996: Springer-Verlag. Section 3.2 Polymer Mixtures.
91. L.A. Utracki, *Polymer alloys and blends. State of the art*. Polymer networks & blends, 1991. **1**(2): p. 61-69.
92. V. Everaert, L. Aerts and G. Groeninckx, *Phase morphology development in immiscible PP/(PS/PPE) blends influence of the melt-viscosity ratio and blend composition*. Polymer, 1999. **40**(24): p. 6627-6644.
93. R. Thomann, J. Kressler, B. Rudolf and R. Mülhaupt, *Morphology and phase behaviour of blends of syndiotactic and isotactic polypropylene: 2. Differential scanning calorimetry, light transmission measurements, and PVT measurements*. Polymer, 1996. **37**(13): p. 2635-2640.
94. R. Thomann, J. Kressler, S. Setz, C. Wang and R. Mülhaupt, *Morphology and phase behaviour of blends of syndiotactic and isotactic polypropylene: 1. X-ray scattering, light microscopy, atomic force microscopy, and scanning electron microscopy*. Polymer, 1996. **37**(13): p. 2627-2634.
95. T.C. Clancy, M. Pütz, J.D. Weinhold, J.G. Curro and W.L. Mattice, *Mixing of isotactic and syndiotactic polypropylenes in the melt*. Macromolecules, 2000. **33**(25): p. 9452-9463.
96. E.M. Woo, K.Y. Cheng, Y.F. Chen and C.C. Su, *Experimental verification on UCST phase diagrams and miscibility in binary blends of isotactic, syndiotactic, and atactic polypropylenes*. Polymer, 2007. **48**(19): p. 5753-5766.
97. Z.G. Wang, R.A. Phillips and B.S. Hsiao, *Morphology development during isothermal crystallization. II. isotactic and syndiotactic polypropylene blends*. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 2001. **39**(16): p. 1876-1888.
98. G. Gorrasi, V. Vittoria and P. Longo, *Transport and mechanical properties of iPP-sPP fibers*. Journal of Applied Polymer Science, 2001. **80**(4): p. 539-545.
99. C.X. Zheng, X.Q. Zhang, J. Rottstegge, X. Dong, Y. Zhao, D.J. Wang, S.N. Zhu, Z.G. Wang, C.C. Han and D.F. Xu, *Preliminary investigation on the miscibility of isotactic polypropylene (iPP) and syndiotactic polypropylene (sPP) blends*. Chinese Journal of Polymer Science (English Edition), 2006. **24**(6): p. 569-573.
100. A. Menyhárd, J. Varga, Á. Liber and G. Belina, *Polymer blends based on the β -modification of polypropylene*. European Polymer Journal, 2005. **41**(4): p. 669-677.
101. <http://www.techniques-ingenieur.fr/page/am3740niv10005/filage-par-procedes-speciaux.html#5.2>.
102. <http://www.anniecicatelli.com/fibres.htm>.
103. S. Solarski, *Thèse: Développement de nouveaux filaments de polylactide nanocomposites*. 2006, Université des Sciences et Technologies de Lille: Lille.
104. S.H. Lee and J.R. Youn, *Properties of polypropylene/layered-silicate nanocomposites and melt-spun fibers*. Journal of Applied Polymer Science, 2008. **109**(2): p. 1221-1231.
105. B. Kalantari, R.S. Rahbar, M.R.M. Mojtahedi, S.A. Mousavi Shoushtari and A. Khosroshahi, *Production and characterization of polypropylene fiber upon addition of selective peroxide during melt spinning and comparison with conventional polypropylene fibers*. Journal of Applied Polymer Science, 2007. **105**(4): p. 2287-2293.
106. D. Gregor-Svetec and F. Sluga, *High modulus polypropylene fibers. I. Mechanical properties*. Journal of Applied Polymer Science, 2005. **98**(1): p. 1-8.
107. D. Choi and J.L. White, *Crystallization and orientation development in melt spinning isotactic PP of varying tacticity*. International Polymer Processing, 2002. **17**(3): p. 233-243.

108. F.-M. Lu and J.E. Spruiell, *Influence of resin characteristics on the high speed melt spinning of isotactic polypropylene. II. On-line studies of diameter, birefringence and temperature profiles*. Journal of Applied Polymer Science, 1987. **34**(4): p. 1541-1556.
109. J.E. Spruiell, F.M. Lu, Z. Ding and G. Richeson, *Effect of certain resin variables on the structure and properties of isotactic polypropylene filaments*. Journal of Engineering and Applied Science, 1996. **2**: p. 2305-2311.
110. A. Formhals. **1934**: *US Patent 1, 975, 504*.
111. J. Lyons, C. Li and F. Ko, *Melt-electrospinning part I: Processing parameters and geometric properties*. Polymer, 2004. **45**(22): p. 7597-7603.
112. L. Larrondo and R.S.J. Manley, *Electrostatic fiber spinning from polymer melts -1. Experimental observations on fiber formation and properties*. . Journal of polymer science. Part A-2, Polymer physics, 1981. **19**(6): p. 909-920.
113. L. Larrondo and R.S.J. Manley, *Electrostatic fiber spinning from polymer melts -2. Examination of the flow field in an electrically driven jet*. . Journal of polymer science. Part A-2, Polymer physics, 1981. **19**(6): p. 921-932.
114. L. Larrondo and R.S.J. Manley, *Electrostatic fiber spinning from polymer melts -3. Electrostatic deformation of a pendant drop of polymer melt* Journal of polymer science. Part A-2, Polymer physics, 1981. **19**(6): p. 933-940.
115. S. Lee and S.K. Obendorf, *Developing protective textile materials as barriers to liquid penetration using melt-electrospinning*. Journal of Applied Polymer Science, 2006. **102**(4): p. 3430-3437.
116. P.D. Dalton, D. Grafahrend, K. Klinkhammer, D. Klee and M. Müller, *Electrospinning of polymer melts: Phenomenological observations*. Polymer, 2007. **48**(23): p. 6823-6833.
117. J.M. Deitzel, J. Kleinmeyer, D. Harris and N.C. Beck Tan, *The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles*. Polymer, 2001. **42**(1): p. 261-272.
118. G. Srinivasan and D.H. Reneker, *Structure and morphology of small diameter electrospun aramid fibers*. Polymer International, 1995. **36**(2): p. 195-201.
119. I. Chun, D.H. Reneker, H. Fong, X. Fang, J. Deitzel, N.B. Tan and K. Kearns, *Carbon nanofibers from polyacrylonitrile and mesophase pitch*. Journal of Advanced Materials, 1999. **31**(1): p. 36-41.
120. Z.M. Huang, Y.Z. Zhang, M. Kotaki and S. Ramakrishna, *A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites*. Composites Science and Technology, 2003. **63**(15): p. 2223-2253.
121. <http://festivalenter.wordpress.com>.
122. http://www.totalpetrochemicalsusa.com/brochures/FINAPLAS_PP_Folder.pdf.
123. G. Teyssède and C. Lacabanne (1997) *Caractérisation des polymères par analyses thermiques*. Technique de l'ingénieur, **Article AM3274**.
124. W. Spaleck, M. Antberg, J. Rohrmann, A. Winter, B. Bachmann, P. Kiprof, J. Behm and W.A. Herrmann, *High molecular weight polypropylene through specifically designed zirconocene catalysts*. Angewandte Chemie (International Edition in English), 1992. **31**(10): p. 1347-1350.
125. A. Galambos, M. Wolkowicz and R. Zeigler. *Structure and morphology of highly stereoregular syndiotactic polypropylene from homogeneous catalysts*. in *Polymeric Materials Science and Engineering, Proceedings of the ACS Division of Polymeric Materials Science and Engineering*. 1991.
126. M. Avrami, *Kinetics of phase change. I: General theory*. The Journal of Chemical Physics, 1939. **7**(12): p. 1103-1112.

127. M. Avrami, *Kinetics of phase change. II Transformation-time relations for random distribution of nuclei*. The Journal of Chemical Physics, 1940. **8**(2): p. 212-224.
128. M. Avrami, *Granulation, phase change, and microstructure kinetics of phase change. III*. The Journal of Chemical Physics, 1941. **9**(2): p. 177-184.
129. G.P. Balamurugan and S.N. Maiti, *Nonisothermal crystallization kinetics of polyamide 6 and ethylene-co-butyl acrylate blends*. Journal of Applied Polymer Science, 2008. **107**(4): p. 2414-2435.
130. P. Supaphol, P. Thanomkiat and R.A. Phillips, *Influence of molecular characteristics on non-isothermal melt-crystallization kinetics of syndiotactic polypropylene*. Polymer Testing, 2004. **23**(8): p. 881-895.
131. Q. Zhang, Z. Zhang, H. Zhang and Z. Mo, *Isothermal and nonisothermal crystallization kinetics of nylon-46*. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 2002. **40**(16): p. 1784-1793.
132. X. Liu, C. Li, Y. Xiao, D. Zhang and W. Zeng, *Non-isothermal crystallization kinetics and melting behaviors of poly(butylene succinate) and its copolyester modified with trimellitic imide units*. Journal of Applied Polymer Science, 2006. **102**(3): p. 2493-2499.
133. M. Run, Y. Wang, C. Yao and J. Gao, *Non-isothermal crystallization kinetics of poly(trimethylene terephthalate)/poly(ethylene 2,6-naphthalate) blends*. Thermochimica Acta, 2006. **447**(1): p. 13-21.
134. U.R. Evans, *The laws of expanding circles and spheres in relation to the lateral growth of surface films and the grain-size of metals*. Transactions of the Faraday Society, 1945. **41**: p. 365-374.
135. T. Ozawa, *Kinetics of non-isothermal crystallization*. Polymer, 1971. **12**(3): p. 150-158.
136. Y. Long, R.A. Shanks and Z.H. Stachurski, *Kinetics of polymer crystallisation*. Progress in Polymer Science (Oxford), 1995. **20**(4): p. 651-701.
137. M. Eder and A. Wlochowicz, *Kinetics of non-isothermal crystallization of polyethylene and polypropylene*. Polymer, 1983. **24**(12): p. 1593-1595.
138. Z. Qiu, Z. Mo, H. Zhang, S. Sheng and C. Song, *Crystallization behavior of a novel ether ketone polymer containing meta-phenylene linkage: PEKEKK (T/I)*. Journal of Macromolecular Science - Physics, 2000. **39**.
139. N. Liu, Y. Yu, Y. Cui, H. Zhang and Z. Mo, *Isothermal and nonisothermal crystallization kinetics of nylon-11*. Journal of Applied Polymer Science, 1998. **70**(12): p. 2371-2380.
140. J. Cai, T. Li, Y. Han, Y. Zhuang and X. Zhang, *Nonisothermal crystallization kinetics and morphology of self-seeded syndiotactic 1,2-polybutadiene*. Journal of Applied Polymer Science, 2006. **100**(2): p. 1479-1491.
141. H.E. Kissinger, *Reaction kinetics in differential thermal analysis*. Analytical Chemistry, 1957. **29**(11): p. 1702-1706.
142. S. Vyazovkin, *Evaluation of activation energy of thermally stimulated solid-state reactions under arbitrary variation of temperature*. Journal of Computational Chemistry, 1997. **18**(3): p. 393-402.
143. S. Vyazovkin, *Is the Kissinger equation applicable to the processes that occur on cooling?* Macromolecular Rapid Communications, 2002. **23**(13): p. 771-775.
144. H. Friedman, *Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic*. J Polym Sci, Part C **6**, 1964: p. 183.
145. Z. Ziaee and P. Supaphol, *Non-isothermal melt- and cold-crystallization kinetics of poly(3-hydroxybutyrate)*. Polymer Testing, 2006. **25**(6): p. 807-818.

146. S. Vyazovkin and N. Sbirrazzuoli, *Isoconversional approach to evaluating the Hoffman-Lauritzen parameters (U^* and K_g) from the overall rates of nonisothermal crystallization*. *Macromolecular Rapid Communications*, 2004. **25**(6): p. 733-738.
147. S. Vyazovkin and I. Dranca, *Isoconversional analysis of combined melt and glass crystallization data*. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2006. **207**(1): p. 20-25.
148. J.D. Hoffmann, G.T. Davis and J.I. Lauritzen, *Treatise on Solid State Chemistry*. Plenum, NY, 1976. **Vol. 3**: p. 497.
149. M. Chatain (1993) *Comportement physique et thermomécanique des plastiques*. *Technique de l'ingénieur*, **Article A3110**.
150. P. Tekely, D. Nicole, J. Brondeau and J.J. Delpuech, *Application of carbon-13 solid-state high-resolution NMR to the study of proton mobility. Separation of rigid and mobile components in coal structure*. *Journal of Physical Chemistry*, 1986. **90**(22): p. 5608-5611.
151. N. Parizel, F. Lauprêtre and L. Monnerie, *N.m.r. and d.s.c. investigations of the miscibility of poly(methyl methacrylate)/poly(ethylene oxide) blends*. *Polymer*, 1997. **38**(15): p. 3719-3725.
152. V.M. Russell and J.L. Koenig, *A $T_{1\rho}$ spin lattice relaxation study of the molecular motions of a semicrystalline polyimide matrix*. *Polymer Composites*, 1996. **17**(1): p. 136-141.
153. L. Mullins, *Softening of rubber by deformation*. *Rubber Chemistry and Technology*, 1969. **42**(1): p. 339-362.
154. P. Supaphol, J.E. Spruiell and J.S. Lin, *Isothermal melt crystallization and melting behaviour of syndiotactic polypropylene*. *Polymer International*, 2000. **49**(11): p. 1473-1482.
155. P. Supaphol and J.E. Spruiell, *Application of the Avrami, Tobin, Malkin, and simultaneous Avrami macrokinetic models to isothermal crystallization of syndiotactic polypropylenes*. *Journal of Macromolecular Science - Physics*, 2000. **39**.
156. J. Rodriguez-Arnold, A. Zhang, S.Z.D. Cheng, A.J. Lovinger, E.T. Hsieh, P. Chu, T.W. Johnson, K.G. Honnell, R.G. Geerts, S.J. Palackal, G.R. Hawley and M.B. Welch, *Crystallization, melting and morphology of syndiotactic polypropylene fractions: 1. Thermodynamic properties, overall crystallization and melting*. *Polymer*, 1994. **35**(9): p. 1884-1895.
157. D. Duweltz, *Thèse: Etude de l'organisation en masse du polypropylène isotactique par RMN du solide*. **2002**, Université PARIS XII: Paris.
158. P. Sozzani, R. Simonutti and M. Galimberti, *MAS NMR characterization of syndiotactic polypropylene: Crystal structure and amorphous phase conformation*. *Macromolecules*, 1993. **26**(21): p. 5782-5789.
159. X. Zhang, R. Li, L. Kong and D. Wang, *Stress-induced structure transition of syndiotactic polypropylene via melt spinning*. *Polymer*, 2008. **49**(5): p. 1350-1355.
160. A. Parker, *Solid State NMR of Polymers: a review of Molecular Motions and Morphology*. A. Parker Consulting & Product Development, 2004.
161. F. Lauprêtre, S. Bebelman, D. Daoust, J. Devaux, R. Legras and J.L. Costa, *NMR, differential scanning calorimetry, and fourier transform infrared characterization of the crystalline degree and crystallite dimensions of ethylene runs in isotactic polypropylene/ethylene-propylene copolymer blends (iPP/EP)*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999. **74**(13): p. 3165-3172.
162. V.J. McBrierty, D.C. Douglass and P.J. Barham, *Oriented polymers from solution -3. NMR of polyethylene/propylene blends* *Journal of polymer science*. Part A-2, Polymer physics, 1980. **18**(7): p. 1561-1572.
163. V. Boucher, *Elaboration de Polymères Nanocomposites Transparents - Relations Structure/Propriétés*. **2008**, Université des Sciences et Technologies de Lille: Lille.

164. D. Dadayli, R.K. Harris, A.M. Kenwright, B.J. Say and M.M. Sunnetçioğlu, *Solid-state 1H n.m.r. studies of polypropylene*. *Polymer*, 1994. **35**(19): p. 4083-4087.
165. H. Tanaka and K. Takagi, *Temperature dependence of proton spin-lattice and spin-spin relaxation times of highly stretched isotactic polypropylene film*. *European Polymer Journal*, 1990. **26**(2): p. 153-156.
166. M. Kanekiyo, M. Kobayashi, I. Ando, H. Kurosu, T. Ishii and S. Amiya, *A structural and dynamic study of poly(vinyl alcohol) in the gel state by solid-state 13C NMR and 1H pulse NMR*. *Journal of Molecular Structure*, 1998. **447**(1-2): p. 49-59.
167. J. Wang, M.K. Cheung and Y. Mi, *Miscibility and morphology in crystalline/amorphous blends of poly (caprolactone)/poly(4-vinylphenol) as studied by DSC, FTIR, and 13C solid state NMR*. *Polymer*, 2002. **43**(4): p. 1357-1364.
168. J. Wang, M.K. Cheung and Y. Mi, *Miscibility of poly(ethyl oxazoline)/poly(4-vinylphenol) blends as investigated by the high-resolution solid-state 13C NMR*. *Polymer*, 2001. **42**(5): p. 2077-2083.
169. C. De Rosa and P. Corradini, *Crystal structure of syndiotactic polypropylene*. *Macromolecules*, 1993. **26**(21): p. 5711-5718.
170. L. Guadagno, C. D'Aniello, C. Naddeo, V. Vittoria and S.V. Meille, *Elasticity of the oriented mesomorphic form of syndiotactic polypropylene*. *Macromolecules*, 2002. **35**(10): p. 3921-3927.
171. F. Auriemma, O.R. De Ballesteros and C. De Rosa, *Origin of the elastic behavior of syndiotactic polypropylene*. *Macromolecules*, 2001. **34**(13): p. 4485-4491.
172. C. De Rosa, O. Ruiz De Ballesteros and F. Auriemma, *Mechanical properties of helical and mesomorphic forms of syndiotactic polypropylene at different temperatures*. *Macromolecules*, 2004. **37**(20): p. 7724-7735.
173. H.P. Nadella, H.M. Henson, J.E. Spruiell and J.L. White, *Melt spinning of isotactic polypropylene: Structure Development and Relationship to Mechanical Properties*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1977. **21**(11): p. 3003-3022.
174. H. Uehara, Y. Yamazaki and T. Kanamoto, *Tensile properties of highly syndiotactic polypropylene*. *Polymer*, 1996. **37**(1): p. 57-64.
175. G.Z. Yang, X. Chen, Y. Xu, C.Z. Li, P. Wu and T. Liu, *Nonisothermal crystallization behavior of a luminescent conjugated polymer, poly(9,9-dihexylfluorene-alt-2,5-didodecyloxybenzene)*. *Polymer International*, 2007. **56**(2): p. 245-251.
176. P. Supaphol, *Nonisothermal bulk crystallization and subsequent melting behavior of syndiotactic polypropylenes: Crystallization from the melt state*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000. **78**(2): p. 338-354.
177. T. Liu, Z. Mo and H. Zhang, *Isothermal and nonisothermal melt crystallization kinetic behavior of poly(aryl ether biphenyl ether ketone ketone): PEDEKK*. *Journal of Polymer Engineering*, 1998. **18**(4): p. 283-299.
178. X.X. Zou, W. Yang, G.Q. Zheng, B.H. Xie and M.B. Yang, *Crystallization and phase morphology of injection-molded Isotactic Polypropylene (iPP)/Syndiotactic Polypropylene (sPP) blends*. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2007. **45**(21): p. 2948-2955.
179. W.Y. Zhou, B. Duan, M. Wang and W.L. Cheung, *Crystallization kinetics of poly(L-lactide)/carbonated hydroxyapatite nanocomposite microspheres*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009. **113**(6): p. 4100-4115.
180. I.A. Hussein, *Nonisothermal crystallization kinetics of linear metallocene polyethylenes*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008. **107**(5): p. 2802-2809.

181. J.W. Huang, C.C. Chang, C.C. Kang and M.Y. Yeh, *Crystallization kinetics and nucleation parameters of Nylon 6 and poly(ethylene-co-glycidyl methacrylate) blend*. *Thermochimica Acta*, 2008. **468**(1-2): p. 66-74.
182. M. Martinez-Palau, L. Franco and J. Puiggali, *Nonisothermal crystallization studies on poly(4-hydroxybutyric acid-alt-glycolic acid)*. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2008. **46**(2): p. 121-133.

Relations entre élaboration, structure et propriétés de mélanges de polypropylènes isotactique et syndiotactique - Application aux procédés d'élaboration de fibres élastiques

Cette étude concerne la production de fils élastiques à base de mélanges polypropylène isotactique (iPP) et syndiotactique (sPP) immiscibles ayant pour application finale la production de produits non-tissés destinés à la substitution des mousses PU flexibles. Les relations structure-propriétés d'une série de mélanges iPP/sPP préparés par voie fondue ont été analysées au travers d'études morphologiques, dynamiques et structurales, en particulier à l'aide de la RMN à l'état solide. Les relations entre les performances mécaniques des mélanges et leur morphologie ont été élucidées. La présence d'interactions fortes entre les phases amorphes de l'iPP et du sPP a été mise en évidence.

L'étude du filage des mélanges iPP/sPP à échelle pilote a mis en évidence que les mélanges contenant plus de 70 % de sPP présentent des difficultés à être filés en raison de la cinétique de cristallisation lente du sPP. De manière concomitante, les propriétés élastiques des multifilaments augmentent avec le taux de sPP. Un compromis a donc été trouvé dans le mélange 30/70 dont les multifilaments présentent un recouvrement élastique maximal de 56 %.

Une étude de la cinétique de cristallisation non-isotherme des mélanges iPP/sPP sous forme de poudre a montré une réduction de l'écart entre les vitesses de cristallisation de l'iPP et du sPP avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement. Ainsi, ce paramètre du procédé de filage doit être amélioré pour augmenter le taux maximal de sPP dans les multifilaments et ainsi améliorer leurs propriétés élastiques. L'analyse de modèles cinétiques a précisé l'évolution des mécanismes de cristallisation des composants selon la composition des mélanges.

Mots clés : fils élastiques, polypropylène isotactique, polypropylène syndiotactique, mélange immiscible, relations structure-propriétés, dynamique moléculaire, cinétique de cristallisation, RMN du solide

Relationships between isotactic polypropylene/syndiotactic polypropylene blends elaboration, structure and properties - Application to elastic fibers production through melt-spinning

This study deals with the production of new elastic fibers based on immiscible isotactic polypropylene (iPP)/syndiotactic polypropylene (sPP) blends suitable for textile applications, in particular for the production of resilient non-wovens that could substitute flexible PU foams. Structure-properties relationships of iPP/sPP blends prepared by a melt blending process were investigated through morphological and structural studies, including a molecular dynamics study using solid-state NMR. A strong relationship between the mechanical properties of the iPP/sPP blends and their morphology was evidenced and strong interactions between amorphous and crystalline phases of the components were found.

The study of iPP/sPP blends melt-spinning showed that blends presenting a concentration in sPP higher than 70 % can not be easily melt-spun because of the slow crystallization rate of the sPP. On the other hand, the elastic properties iPP/sPP multifilaments increased with their concentration in sPP and a maximal elastic recovery of 56 % was obtained for 30/70 multifilaments.

In order to go further and to optimize the melt-spinning process, a non isothermal crystallization kinetic study of iPP/sPP blends was carried out. A reduction of the difference between iPP and sPP crystallization rates was shown when the cooling rate increase and thus this parameter has to be optimized in order to process fibers with high sPP content and thus with increased elastic properties. The study of the non-isothermal crystallization kinetics data with kinetics models also led to a characterization of the evolution of crystallization mechanisms for iPP and sPP as a function of iPP/sPP blends composition.

Keywords: elastic fibers, isotactic polypropylene, syndiotactic polypropylene, immiscible blend, structure-properties relationships, molecular dynamics, crystallization kinetics, solid-state NMR

Adresse du Laboratoire:

Laboratoire LSPES-PERF-UMR CNRS 8008
ENSCCL, bât C7, Cité Scientifique
BP90108
59652 Villeneuve d'Ascq Cedex