UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

MESURE DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DE PVC PLASTIFIÉS ET RÉTICULÉS

par

Louis Michel CARON
DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU GRADE DE MAÎTRE ES SCIENCES APPLIQUÉES (M.Sc.A.)

Juin 1989

c Louis Michel Caron 1989

ıtional Library
Canada

ınadian Theses Service

awa, Canada
A 0N4

Bibliothèque nationale
du Canada

Service des thèses canadiennes

The author has granted an irrevocable non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of his/her thesis by any means and in any form or format, making this thesis available to interested persons.

The author retains ownership of the copyright in his/her thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without his/her permission.

L'auteur a accordé une licence irrévocable et non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de sa thèse de quelque manière et sous quelque forme que ce soit pour mettre des exemplaires de cette thèse à la disposition des personnes intéressées.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège sa thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

ISBN 0-315-52717-X

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Ce mémoire intitulé:

MESURE DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DE PVC PLASTIFIÉS ET RÉTICULÉS

présenté par: Louis Michel CARON

en vue de l'obtention du grade de: M.Sc.A.

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

M. Pierre Bataille,	Ph.D., président
M. Henry P. Schreiber,	Ph.D.
M. Pierre Lafleur,	Ph.D.

SOMMAIRE

Nous présentons l'analyse du comportement mécanique d'un polychlorure de vinyle (pvc) plastifié par un plastifiant polymérique le poly(∈-caprolactone) (pcl) et réticulé en présence d'un agent réticulant, le trimethylol propane trimethacrylate (tmptma). Un même matériau mais plastifié par un plastifiant plus courant, le tri(2-ethylhexyl) trimellitate (totm), est analysé pour fin de comparaison.

Le but de l'analyse était:

- d'évaluer l'efficacité de réticulation du pvc en fonction du type de plastifiant,
- de vérifier la participation possible du pcl à la réticulation,
- de voir quels types de propriétés mécaniques seraient obtenus après irradiation.

A partir des mesures des propriétés mécaniques dynamiques et de tests en traction, nos résultats montrent que le pcl favorise une réticulation rapide du pvc et qu'il interagirait avec le tmptma dans la formation du réseau tridimensionnel. Le matériau obtenu est aussi résistant en traction que le pvc non-plastifié tout en demeurant plus souple. La souplesse dépend de la concentration en plastifiant.

Dans un deuxième temps, nous avons exploré la capacité du tmptma de se greffer aux chaînes polymériques lors de la réticulation, en ana-

lysant le comportement mécanique d'un composite pvc-cellulose contenant l'agent réticulant. Le but de cette analyse était de vérifier la possibilité de créer des liaisons entre la matrice de pvc et les fibres de cellulose sans recourir à un pré-traitement de celles-ci.

Nos résultats suggèrent que des liens ont effectivement été créés, mais nous ne pouvons l'affirmer avec certitude.

ABSTRACT

We present the analysis of dynamic and static mechanical testing performed on samples made of polyvinyl chloride (pvc) plasticized with poly-∈-caprolactone (pcl) and crosslinked under gamma irradiation with a crosslinking agent the trimethylol propane trimethacrylate (tmptma). The same blends but plasticized with tri-(2-ethylhexyl) trimellitate (totm) were analysed for comparison.

The objectives of analysis were:

- to evaluate the efficiency of crosslinking of pvc in relation with plasticizer type,
- to verify if pcl take part to the crosslinking network,
- to see the kind of mechanical properties we could obtain after crosslinking.

Results have shown that pvc plastisized with pcl crosslink faster than the one plasticized with totm, and that pcl may take part to the crosslinking process. The material obtained gave tensile strength as large as for unplasticized pvc but with lower Young's modulus due to the presence of pcl.

On a second part we tested the possibility of creating links between cellulose fibers and pvc chains by using crosslinking agent (tmptma). After gamma irradiation, linking may have appended as dynamic and static mechanical testing showed but confirmation is needed.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier l'Institut de recherche en pâte et papier du Canada (PAPRICAN) et le Département de génie chimique de l'École Polytechnique de Montréal pour leur soutien financier à la réalisation de ce projet.

Nous tenons également à remercier M. H.P. Schreiber du Département de génie chimique de l'École Polytechnique de Montréal, M. S. Sapieha de PAPRICAN ainsi que M. J. Nantel, Mme S. Giroux et M. M. Sokolos du Département de médecine du travail et hygiène du milieu de l'Université de Montréal pour leur soutien technique et leurs conseils judicieux.

TABLE DES MATIÈRES

	page
Sommaire	iv
Abstract	vi
Remerciements	vii
Liste des figures	xi
Liste des tableaux	xvi
Liste des symboles	xviii
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1. PLASTIFICATION DU PVC	4
1.1 Effet de la plastification sur les propriétés mécaniques	6
1.1.1 Propriétés dynamiques	6
1.1.2 Propriétés en traction	13
1.2 Antiplastification	17
1.3 Compatibilité et hétérogénéité	21
1.4 Conclusion	25
Description des figures du chapitre 1	26
CHAPITRE 2. RÉTICULATION DU PVC	46
2.1 Intéraction pvc-tmptma	48
2.2 Intéraction pvc-plastifiant	58
2.3 Intéraction pvc-plastifiant-tmptma	62
2.4 Dégradation	70

2.5 Conclusion 71

Description des figures du chapitre 2 73

CHAPITRE 3. COMPOSITE PVC-CELLULOSE 112

3.1 Propriétés dynamiques du composite 113

3.2 Effet de l'irradiation sur les propriétés du composite ... 116

3.3 Conclusion 120

Description des figures du chapitre 3 122

CHAPITRE 4. CONCLUSION GÉNÉRALE 139

RÉFÉRENCES 142

BIBLIOGRAPHIE 155

ANNEXES 156

A. TRAITEMENTS ET MESURES 157

A.1 Mesures dynamiques 157

A.1.1 Valeurs mesurées 158

A.1.2 Choix du Rhéovibron 162

A.1.3 Principes et mode d'opération 163

A.1.4 Ajustement de l'appareil en cours de test 167

A.1.5 Paramètres pour mesures et calculs 170

A.2 Tests en traction 170

A.3 Transitions principales et secondaires 172

A.3.1 Définition de la température de transition vitreuse T_g 172

A.3.2 Transitions secondaires 175

A.4 Préparation des échantillons 176

A.4.1 Mélange et formage 180

A.4.2 Dimension des échantillons pour les tests dynamiques 183

A.4.3 Particularité des échantillons contenant la cellulose 190

A.5 Irradiation 191

A.5.1 Description de la Gammacell-220 192

A.5.2 Support à échantillons 193

A.5.3 Calculs des durées et doses d'irradiation 198

A.5.4 Paramètres d'irradiation 201

B. RÉSULTATS DES TESTS EN TRACTION 204

LISTE DES FIGURES

page

Figure 1.1.1a) Tanδ vs température (pvc + totm) 27

b) Module dynamique vs température (pvc + totm) 28

c) Tanδ vs température (pvc + pcl) 29

d) Module dynamique vs température (pvc + pcl) 30

e) Tanδ vs température (pvc + tmptma) 31

f) Module dynamique vs température (pvc + tmptma) ... 32

g) Tanδ vs température (pvc + 20% tmptma + totm) 33

h) Module dynamique vs température (pvc + 20% tmptma + totm) 34

i) Tanδ vs température (pvc + 20% tmptma + pcl) 35

j) Module dynamique vs température) (pvc + 20% tmptma + pcl) 36

Figure 1.1.2 Température de transition vs % pvc (% volumique).. 37

Figure 1.1.3a) Module Young vs % pvc (% volumique) 38

b) Allongement à la rupture vs % pvc (% volumique) .. 39

c) Contrainte à la rupture vs % pvc (% volumique) ... 40

d) Contrainte maximum vs % pvc (% volumique) 41

Figure 1.1.4 Module Young vs transition vitreuse (T = 26 ± 1°C) 42

Figure 1.1.5a) Module dynamique vs % pvc (% volumique) 43

b) Module dynamique vs transition vitreuse (T = 26°C) 44

Figure 1.2.1 Module dynamique vs température (région de la transition secondaire) 45

Figure 2.1.1a) Tanδ vs température (pvc + 15% tmptma) 75

b) Module dynamique vs température (pvc + 15% tmptma) 76

c) Module de perte vs température (pvc + 15% tmptma) 77

d) Tanδ vs température (pvc + 35% tmptma) 78

e) Module dynamique vs température (pvc + 35% tmptma) 79

f) Module de perte vs température (pvc + 35% tmptma) 80

Figure 2.1.2 % gel vs % tmptma (dose = 3.5 Mrad) 81

Figure 2.2.1a) Tanδ vs température (pvc + 15% totm) 82

b) Module dynamique vs température (pvc + 15% totm) . 83

c) Module de perte vs température (pvc + 15% totm) .. 84

d) Tanδ vs température (pvc + 35% totm) 85

e) Module dynamique vs température (pvc + 35% totm) . 86

f) Module de perte vs température (pvc + 35% totm) .. 87

g) Tanδ vs température (pvc + 15% pcl) 88

h) Module dynamique vs température (pvc + 15% pcl) .. 89

i) Module de perte vs température (pvc + 15% pcl) ... 90

j) Tanδ vs température (pvc + 35% pcl) 91

k) Module dynamique vs température (pvc + 35% pcl) .. 92

l) Module de perte vs température (pvc + 35% pcl) ... 93

Figure 2.3.1a) Tanδ vs température (pvc + 15% totm + 20% tmptma) 94

b) Module dynamique vs température
(pvc + 15% totm + 20% tmptma) 95

c) Module de perte vs température
(pvc + 15% totm= 20% tmptma) 96

d) Tanδ vs température (pvc + 35% totm + 20% tmptma) 97

e) Module dynamique vs température
(pvc + 35% totm +20% tmptma) 98
f) Module de perte vs température
(pvc + 35% totm +20% tmptma) 99
g) Tanδ vs température (pvc + 15% pcl + 20% tmptma) . 100
h) Module dynamique vs température
(pvc + 15% pcl + 20% tmptma) 101
i) Module de perte vs température
(pvc + 15% pcl + 20% tmptma) 102
j) Tanδ vs température (pvc + 35% pcl + 20% tmptma) . 103
k) Module dynamique vs température
(pvc + 35% pcl + 20% tmptma) 104
l) Module de perte vs température
(pvc + 35% pcl + 20% tmptma) 105

Figure 2.3.2 Variation de T_g vs dose d'irradiation
(séries 3 et 5) 106

Figure 2.3.3 Module dynamique vs dose d'irradiation
(séries 3 et 5) 107

Figure 2.3.4 Taux de variation de T_g vs % tmptma
(séries 3 et 5) 108

Figure 2.3.5 Contrainte max. vs dose d'irradiation
(séries 3 et 5) 109

Figure 2.3.6 Allongement vs dose d'irradiation (séries 3 et 5) . 110

Figure 2.4.1 Photographie des échantillons de la série 3 avant
et après irradiation 111

Figure 3.1.1a) Tanδ vs température (pvc + cellulose) 123

b) Module dynamique vs température (pvc + cellulose) 124

c) Module de perte vs température (pvc + cellulose) 125

Figure 3.1.2a) Tanδ vs température (pvc + 35% pcl + cellulose) .. 126

b) Module dynamique vs température (pvc + 35% pcl + cellulose) 127

c) Module de perte vs température (pvc + 35% pcl + cellulose) 128

Figure 3.1.3a) Tanδ vs température (pvc + 20% cellulose + plastifiant) 129

b) Module dynamique vs température (pvc + 20% cellulose + plastifiant) 130

c) Module de perte vs température (pvc + 20% cellulose + plastifiant) 131

Figure 3.2.1 Résultats possibles de l'irradiation de la cellulose 132

Figure 3.2.2a) Tanδ vs température (pvc + 20% cellulose + 35% tmptma) 133

b) Module dynamique vs température (pvc + 20% cellulose + 35% tmptma) 134

c) Module de perte vs température (pvc + 20% cellulose + 35% tmptma) 135

Figure 3.2.3a) Tanδ vs température (pvc + 35% tmptma + cellulose) 136

b) Module dynamique vs température
(pvc + 35% tmptma + cellulose) 137
c) Module de perte vs température
(pvc + 35% tmptma + cellulose) 138
Figure A.1.1 Variation des propriétés dynamiques tanδ, E′ et E" du pvc en fonction de la température 160
A.1.2 Schéma du Rheovibron 163
A.1.3 Mesure de la constante d'appareil K du Rheovibron. 166
A.2.1 Types de comportement en contrainte observés au cours des tests 172
A.3.1 Exemple de définition de T_g par la courbe du module dynamique 174
A.4.1 Schéma du moule de formage des matériaux 182
A.5.1a) Schéma d'ensemble du support à échantillon pour irradiation 194
b) Schéma des principales composantes du support 195
A.5.2 Représentation des isodoses à l'intérieur de la chambre à irradiation 196

LISTE DES TABLEAUX

		page
Tableau 1.1.1	Température de transition vitreuse des séries non-irradiées selon trois méthodes	9
1.1.2	Comparaison des modules dynamiques à T = 100°C des séries non-irradiées	12
1.1.3	Résultats des tests en traction des séries non-irradiées	15
1.1.4	Valeurs des modules dynamiques des séries non-irradiées à T = 26°C	16
1.2.1	Valeurs de modules dynamiques dans la région de transition secondaire pour les séries non-irradiées	19
Tableau 2.1.1	Variation des températures et amplitudes de transition des échantillons de la série 5t après irradiation	51
Tableau 2.1.2	Variation des modules dynamiques des échantillons de la série 5t après irradiation	52
Tableau 2.1.3	Variation des propriétés mécaniques en traction des échantillons de la série 5t après irradiation	54
Tableau 2.1.4	Valeurs des poids moléculaires moyens en nombre entre les points de réticulation, M_c, pour les échantillons de la série 5t	55
Tableau 2.1.5	Estimation du degré de réticulation des échantillons de la série 5t	58

Tableau 2.2.1 Valeurs des températures de transition et des M_c pour les échantillons des séries 1a et 1b 60

Tableau 2.2.2 Variations des propriétés mécaniques en traction des échantillons des séries 1a et 1b 61

Tableau 2.3.1 Variations des propriétés dynamiques des échantillons de la série 3 après irradiation 64

Tableau 2.3.2 Variations des propriétés mécaniques en traction des échantillons de la série 3 pour trois doses d'irradiation 68

Tableau 3.2.1 Comparaison des résultats des tests en traction pour les séries 2ct20, 5t2 et pvc 118

Tableau A.2.1 Dimensions des échantillons et conditions expérimentales des tests en traction 171

Tableau A.4.1 Composition des mélanges 186

Tableau A.5.1 Intensité relative d'exposition par rapport au centre géométrique de la chambre d'irradiation pour des positions pré-établies du support à échantillons 201

Tableau A.5.2 Doses reçues par les échantillons 202

Tableau A.5.3 Évolution de l'activité de la source dans le temps 203

LISTE DES SYMBOLES

A	:	Activité de la source radioactive
A_o	:	Activité de réféfence
D	:	Dose d'irradiation
D_o	:	Constante d'appareil du Rheovibron
E	:	Module Young
E'	:	Module d'élasticité dynamique
E"	:	Module de perte dynamique
F	:	Contrainte
k	:	Constante
L	:	Longueur
La	:	Largeur
L_o	:	Longueur initiale
M_c	:	Poids moléculaire moyen entre les points de réticulation ou d'enchevêtrement
M_N	:	Poids moléculaire moyen en nombre
M_W	:	Poids moléculaire moyen en poids
phr	:	Partie pour 100 de résine (per hundred resin)
R	:	Constante des gaz
s	:	Écart-type
t	:	Temps
T	:	Température
$\tan\delta$	:	Amortissement dynamique
Te	:	Temps écoulé

T_g : Température de transition vitreuse

T_{gg} : Température de transition secondaire

T_{test} : Température à laquelle un résultat a été obtenu

$T_{1/2}$: Demie-vie

v : Vitesse

w : Fréquence

β : Particule beta

δ : Angle de déphasage

$\in$: Déformation

$\in_o$: Déplacement initial

$\in_r$: Déformation à la rupture

$\in_y$: Déformation au point de striction (yield)

σ : Contrainte

σ_o : Contrainte initiale

σ_r : Contrainte à la rupture

σ_y : Contrainte au point de striction

γ : Longueur d'onde

ρ : Densité

τ : Rayon gamma

υ : Fraction volumique

Δ : Différence relative

Δ_{pvc} : Différence relative aux propriétés du pvc

INTRODUCTION

Le polychlorure de vinyle (pvc) possède d'excellentes propriétés électriques, mais son utilisation à l'état plastifié pour l'isolation de câbles électriques comporte deux inconvénients majeurs. D'abord, le matériau souffre d'une mauvaise résistance à la chaleur et à l'abrasion. Ensuite, le manque de permanence de la plastification dû à l'exsudation des additifs entraîne avec le temps une modification générale des propriétés physiques initiales du matériau.

La réticulation du pvc plastifié à l'aide d'additif monomérique polyfonctionnel améliore de façon substantielle les propriétés citées [6,35,41], mais la possibilité d'exsudation des plastifiants demeure. Pour y remédier, on aura recours aux plastifiants polymériques.

Cette approche apporte cependant des interrogations quant aux intéractions qu'auront entre eux les composants du mélange pvc-agent réticulant et plastifiant polymérique lors de la réticulation.

Donc, en s'inspirant des travaux de Bowner, Vroom et al.[6,9,41,47] et ceux de C. Degrendele [86], nous avons entrepris l'étude de l'évolution des propriétés mécaniques dynamiques et mécaniques en traction d'un pvc plastifié par le poly(ϵ-caprolactone) (pcl) et réticulé par irradiation gamma en présence de trimethylol propane trimethacrylate (tmptma).

Parallèlement à cette étude, la capacité du tmptma de se greffer aux chaînes polymériques pour créer un réseau tridimensionnel nous a amené à nous intéresser à l'étude d'un composite pvc-cellulose en sachant que la cellulose qui est un polymère très sensible au rayonnement gamma, possède sur ses chaînes plusieurs sites réactifs [59]. Les liens directs qui seraient créés entre les chaînes de pvc et celles de la cellulose, permettraient d'optimiser les propriétés mécaniques du composite sans à avoir recours à un pré-traitement des fibres pour maximiser l'adhésion fibre-matrice.

Conservant la même méthodologie que pour les chapitres précédents, nous avons entrepris l'étude des propriétés mécaniques d'un composite pvc-cellulose contenant l'agent réticulant.

Le contenu du mémoire se présente de la façon suivante:

Au premier chapitre, nous comparons les effets plastifiants de nos additifs combinés ou non, afin d'obtenir une base de départ à l'analyse de l'évolution des propriétés mécaniques qui aura lieu après réticulation. Nous y développons, à partir de la littérature, des critères d'interprétation pour l'analyse des différents résultats obtenus de nos mesures.

Dans le deuxième chapitre, nous reprenons après irradiation, l'analyse des matériaux vus au chapitre premier. Pour différentes doses d'irradiation, nous observons l'effet des plastifiants sur l'évolution

de la réticulation et des propriétés mécaniques. Nous tentons de déterminer s'il y a intéraction entre l'agent réticulant, le tmptma et les plastifiants.

Au troisième chapitre, nous analysons les propriétés mécaniques d'un composite pvc-cellulose à partir des résultats obtenus aux deux premiers chapitres.

A l'annexe A, nous avons réuni toutes les informations concernant la préparation et le conditionnement des échantillons, les conditions expérimentales, les appareils de mesure et les définitions importantes. Une lecture préalable de cette annexe est essentielle à la compréhension des analyses développées dans les trois chapitres précédents.

Finalement, l'annexe B présente la compilation des résultats des tests en traction avec les écarts-types.

CHAPITRE 1

PLASTIFICATION DU PVC

1. PLASTIFICATION DU PVC

A des températures acceptables pour la transformation et la mise en forme du polymère (150 - 200 °C), le pvc pur est extrêmement visqueux. A 200 °C et plus, la température serait suffisamment élevée pour obtenir un bon écoulement, mais alors le pvc se décompose très rapidement. L'utilisation de plastifiants a rendu possible le travail du pvc à des températures plus acceptables.

Un plastifiant est un agent chimique employé dans la transformation de polymères thermoplastiques (amorphes) pour [1,2]:

1) améliorer la transformabilité de polymères très visqueux;
2) rendre plus flexibles certains polymères en réduisant leur rigidité.

Le plastifiant agit à l'échelle moléculaire sur les segments des chaînes polymériques en les distançant les unes des autres [3]. Ceci a pour effet d'accroître la vitesse de réponse viscoélastique du polymère [1], ou en d'autres termes d'améliorer la mobilité moléculaire des chaînes. Cette augmentation de mobilité se traduit par un abaissement de la température de transition vitreuse.

Pour le pvc, deux types de plastifiants sont fréquemment rencontrés: les plastifiants liquides formés de grosses molécules ou de

macromolécules de bas poids moléculaires et les plastifiants polymériques. Ce dernier type fut développé pour palier au manque général de permanence des premiers. La permanence étant associée à la forme des molécules du plastifiant, au degré d'affinité de ces dernières pour le polymère plastifié et à l'environnement du polymère avec lequel les molécules du plastifiant peuvent interagir. Le degré de non-permanence dépendra de la vitesse de diffusion des molécules de plastifiants de la masse vers la surface et de la vitesse à laquelle elles pourront la quitter [1].

Outre l'assurance d'une plastification permanente [1,4], l'ajout d'un plastifiant polymérique au pvc par rapport aux plastifiants liquides, améliore sa résistance à l'impact [5] ainsi que sa résistance à basse température [1] en plus d'offrir de meilleurs propriétés électriques.

1.1 Effet de la plastification sur les propriétés mécaniques

1.1.1 Propriétés dynamiques

Les effets généralement reconnus de la plastification d'un polymère sont l'abaissement de la température de transition vitreuse, le décalage des courbes de modules et des pics d'amortissement vers les basses températures, et l'élargissement de la région de transition accompagné d'une diminution de la pente de la courbe du module y correspondant. Les figures 1.1.1 illustrent ces effets sur les propriétés mécaniques dynamiques de nos échantillons.

Comme citées dans la littérature [6], nous découvrons d'abord les qualités plastifiantes du tmptma. Mais plus important encore, nous constatons qu'à proportion égale les plastifiants n'agissent pas tous de façon égale.

L'élargissement de la région de transition en est un bon exemple. On sait sur ce point que les effets sont plus prononcés lorsque le plastifiant est un mauvais solvant pour le polymère. Ainsi, à proportions égales, un plastifiant bon solvant donnera un pic d'amortissement moins large et plus prononcé en intensité que le mauvais solvant [2,7].

L'étroitesse et l'intensité des pics d'amortissement des mélanges 5t (pvc + tmptma) qui même à 35% restent très près de la forme de celui du pvc seul, en font le meilleur solvant des trois. L'ordre de qualité solvante de nos plastifiants est donc:

tmptma > totm > pcl

quoique le totm et le pcl soient très semblables sur ce point.

Il ne faudrait pas confondre ici, la qualité solvante d'un plastifiant avec son efficacité plastifiante. En effet, l'efficacité est reliée à l'abilité du plastifiant d'abaisser la température de transition vitreuse T_g du polymère pour une proportion donnée [1]. Le tableau 1.1.1 présente les T_g de nos différents mélanges. Ici qualité solvante et efficacité plastifiante se suivent. A titre de comparaison, Shur and Ranby [8] ont obtenu pour leur pvc pur, T_g = 95 °C mesurée sur un Rheovibron à 110 Hz. Ils n'ont cependant pas indiqué si cette valeur prove-

nait du pic tanδ ou du pic de E". Elle est tout de même pratiquement égale à notre valeur du pic E" de 94.5 °C.

L'habilité plastifiante d'un additif est reliée à sa fraction volumique dans le polymère et non pas à sa fraction en poids [2,9]. La figure 1.1.2 illustre la relation entre les T_g et la fraction volumique de pvc pour nos mélanges. Bien que nous ayons peu de points à relier, il semble que nous ayons une relation linéaire à l'instar d'autres chercheurs pour l'intervalle étudiée [6,9].

De plus, et telle que relatée par ces derniers, cette figure nous montre que la combinaison de deux plastifiants agit de façon additive. On n'a qu'à comparer les mélanges 3a1 (totm, tmptma) et 3b1 (pcl, tmptma) avec les mélanges 1a2 (totm), 1b2 (pcl) et 5t2 (tmptma). L'efficacité de la paire, cependant, se situe entre celles des plastifiants seuls, selon leurs proportions en fraction volumique dans le mélange. A partir des tableaux A.4.1 et 1.1.1 nous avons:

$$3a1 : \frac{14.20\% \times 63.5\ °C}{(14.20 + 17.55)\%} + \frac{17.55\% \times 54.\ °C}{(14.20 + 17.55)\%} = 58.3\ °C$$

Mesuré : 58.5 °C

$$3b1 : \frac{12.99\% \times 66.5\ °C}{(12.99 + 17.80)\%} + \frac{17.80\% \times 54.\ °C}{(12.99 + 17.80)\%} = 59.3\ °C$$

Mesuré : 59.0 °C

Série	T_g Tan δ	T_g E''	T_g E'
1a1	81.5	63.0	56.1
1a2	63.5	35.5	35.5
1b1	88.5	68.5	61.9
1b2	66.5	43.5	31.1
5t1	77.5	62.5	56.4
5t2	54.0	32.5	28.4
3a1	58.5	31.0	32.5
3a2	43.0	6.5	1.7
3b1	59.0	36.5	31.6
3b2	44.5	13.0	6.1
pvc	108.0	94.5	88.3

Tableau 1.1.1: Températures de transitions vitreuses des séries non-irradiées selon trois méthodes(voir tableau A.4.1 pour la composition des séries).

Plusieurs relations sont citées [1,2,10] sur la prédiction de la température de transition vitreuse d'un polymère plastifié d'après les T_g de ses composantes. Les plus connues sont celles de Fox [11] et Gordon-Taylor [12]. Pour la présente étude, elles ne sont pas vraiment utiles. Nous ne les mentionnons qu'à titre d'information.

Sous T_g, nous remarquons, en plus du décalage, une atténuation du pic secondaire variable selon la proportion et le type de plastifiant (figures 1.1.1). Nous voyons aussi que l'amplitude du module après avoir diminuée avec le début d'atténuation du pic, remonte même si le pic continue de baisser. Les variations d'amplitude du module sont très différentes d'un type de mélange à l'autre. Le tableau 1.2.1 de la section 1.2 présente les valeurs du modules dynamiques des mélanges pour cette région.

On sait que le pic secondaire, dit pic-β, est généralement associé à une plus grande ductilité et à une meilleure résistance à l'impact de polymères comme le pvc [13,14]. Ainsi, une remontée d'amplitude du module, couplée à une atténuation du pic secondaire rendrait le matériau plus fragile. Considérant ces faits, nos mesures (tableau 1.1.3) nous donneraient comme ordre de fragilité:

5t (tmptma) > 1a (totm) > 1b (pcl)

Cette observation serait appuyée par la mention que nous avons enoncée plutôt, à savoir qu'un plastifiant polymérique améliore la résistance à basse température [1] par rapport à d'autres types de plastifiants. Malheureusement, nous ne pourrons le vérifier, nos tests en traction ayant été effectués à des températures bien au-dessus de celles de cette région.

Dans la région de transition, nous observons des épaulements sur les courbes de tanδ dans la portion ascendante du pic principal. Ces épaulements sont très visibles sur les figures 1.1.1 c, g et i). Nous discuterons de ce phénomène à la section 1.3.

Au dessus de T_g, la plastification du pvc allonge la région du plateau caoutchoutique tout en abaissant la valeur du module. L'abaissement du module vient de la dilution du polymère et de l'augmentation du poids moléculaire entre les enchevêtrements [15]. La longueur du plateau caoutchoutique est augmentée parce que le

plastifiant abaisse plus T_g qu'il ne le fait pour le point de fusion de ce polymère légèrement cristallin [2].

En effet, on a déterminé l'existence d'un 5 à 10% de cristallinité dans le pvc [16,17,18]. Cette cristallinité agit comme la réticulation en liant ensemble des segments de plusieurs molécules [10,19,25]. De plus, en ayant un module très grand, les cristaux se comportent comme des charges dans une matrice amorphe et le module augmente rapidement avec le degré de cristallinité [19]. La plastification du pvc ne détruit pas sa cristallinité, à moins de chauffer jusqu'à des températures approchant le point de fusion [2]. C'est pourquoi le pvc conserve une forte cohésion même très plastifié. Le plateau caoutchoutique résulte de cette cohésion.

Le pcl est un polymère hautement cristallin (>50%). Cette cristallinité en fait un polymère relativement rigide (voir tableau 1.1.3). Mais alors comment peut-il agir comme plastifiant? En fait cette cristallinité est détruite lorsque le pcl est mélangé au pvc. Jusqu'à 30-40% en poids, le pcl demeure complètement amorphe. Comme à température ambiante, le pcl est bien au-dessus de sa transition vitreuse (202 °K) et trop près de sa température de fusion (~-60 °C), il n'a plus sa cohésion et agit comme plastifiant en facilitant le glissement des chaînes du pvc [20,21].

Ceci dit, nous remarquons que nos deux plastifiants et l'agent réticulant agissent différemment sur la région du plateau caoutchoutique

(figure 1.1.1 b, d, f, h et j). Le totm et le tmptma abaissent beaucoup plus le module dynamique que le pcl. Le tableau 1.1.2 nous montre ces différences à 100 °C.

Nous nous attendions à ce résultat puisque les macromolécules du pcl se retrouvent enchevêtrées dans plusieurs chaînes moléculaires du pvc. Ceci assure une plus grande cohésion que les molécules des deux autres qui ne se trouvent en contact qu'avec quelques segments de molécules du pvc.

Série	E' MPa	Δ %
1b1	16.6	-
1a1	9.0	-45.5
5t1	9.2	-44.3
1b2	7.0	-
1a2	5.7	-17.6
5t2	4.9	-29.1
3b1	6.1	-
3a1	4.7	-23.5
3b2	5.0	-
3a2	3.2	-36.5
pvc	197.	-

Tableau 1.1.2: Comparaison par rapport aux séries contenant le pcl (1b,3b), des modules dynamiques à T = 100 °C des séries non-irradiées (voir tableau A.4.1 pour la composition des séries).

L'augmentation d'amplitude du creux après T_g pour le mélange pvc-pcl (figure 1.1.1 c et i), serait due à une diminution du poids moléculaire moyen en nombre [22]. Nous y reviendrons au chapitre 2.

1.1.2 Propriétés en traction

Lorsqu'un plastifiant dilue la phase amorphe d'un polymère, il agit sur les propriétés mécaniques en traction en diminuant généralement le module d'élasticité, le point de striction, et la contrainte à la rupture tandis que l'élongation à la rupture tendra à augmenter [2].

Le tableau 1.1.3 présente les résultats des tests de traction pour nos différents mélanges et les figures 1.1.3 illustrent l'évolution des principales propriétés en fonction de la fraction volumique du pvc. Pour fins de comparaison, nous avons ajouté des résultats pris dans la littérature [23,24] pour le pvc et le pcl, et nous avons relevé dans le tableau 1.1.4 les valeurs des modules dynamiques à 26 °C qui sont illustrées à la figure 1.1.5 a).

Pour le pvc, la contrainte à la striction, le module et la contrainte à la rupture sont très semblables aux valeurs rapportées. Cependant, les élongations à la striction et à la rupture de nos échantillons de pvc sont beaucoup plus élevées.

Pour le pcl, mise à part la contrainte à la rupture, aucune valeur n'est semblable. Cela est probablement dû au fait que nos échan-

tillons de pcl purs ont été gardés à la température de la pièce près d'une année avant d'être testés, tandis que tous les autres mélanges ont été conservés au réfrigérateur et testés dans les 3 mois suivant leur fabrication. On sait que le pcl cristallise très rapidement et qu'après quelques jours à la température de la pièce, un échantillon préalablement trempé, atteindra les 50% de cristallinité [21]. Nos résultats de tests, modules élevés et allongements réduits, suggèrent donc un haut degré de cristallinité de ces échantillons.

Comme nous l'avons observé pour les propriétés dynamiques, les effets varient d'un plastifiant à l'autre. Nous remarquons d'abord que l'évolution des propriétés des mélanges peu plastifiés (1a1,1b1 et 5t1) ne respectent pas toujours les principes énoncés plus haut. Nous y reviendrons à la section 1.2. Pour l'analyse qui suit, les observations seront généralisées aux comportements normalement anticipés. De plus, certains auteurs qui ont travaillé sur des systèmes semblables [9], ont analysé l'évolution des propriétés mécaniques en fonction de la fraction en poids du pvc. Pour notre part, la corrélation avec la fraction volumique nous a semblé qualitivement meilleure. Notre analyse se fera donc en fonction de celle-çi.

Les figures 1.1.3 a et b) montrent que la diminution du module et l'augmentation de l'allongement qui sont modérées au début, se font soudainement brusques lorsqu'on atteint une concentration d'environ 15%. Cependant, les deux propriétés ne semblent pas obéir tout à fait aux mêmes paramètres. En effet, la variation de l'élongation ne semble liée

qu'à la fraction volumique du pvc (plastifiant) dans le mélange alors que la variation du module semble en plus, dépendre du type de plastification, à moins que cette différence ne soit due qu'à l'influence du tmptma dans le système car comme on peut le voir, le totm et le pcl suivent la même évolution.

Série	σ_y MPa	ε_y %	E MPa	σ_r MPa	ε_r %
1a1	58.	3.7	1940	37	90
1a2	-	-	320	31	260
1b1	58.	3.4	2040	44	130
1b2	-	-	450	30	220
5t1	55.	3.2	2920	41	130
5t2	-	-	180	26	220
3a1	-	-	170	27	230
3a2	-	-	16	21	330
3b1	-	-	230	30	230
3b2	-	-	27	23	330
pvc	53.	4.8	2570	53	110
pcl (4t1)	23.	9.8	500	26	590
pvc[23]	48	3	2600	50	30
pcl[24]	11	-	345	24	750

Tableau 1.1.3: Résultats des test en traction des série non-irradiées avec L_o = 25.4 mm et T = 26 ± 1 °C (pour les écarts-types voir annexe B).

Nous avons déjà observé à la section précédente que le tmptma était plus efficace pour abaisser la température de transition vitreuse (figure 1.1.2 et tableau 1.1.1) que les plastifiants des mélanges 1a2 et 1b2 qui eux avaient sensiblement la même efficacité. De plus, à

l'abaissement de T_g est associé un déplacement des courbes du module (figures 1.1.1 b,d,f,h et j). Module et T_g sont donc intimement liés et la différence observée à la figure 1.1.3 serait due aux T_g. Pour le vérifier nous avons représenté graphiquement les modules Young en fonction de T_g à la figure 1.1.4. Comme nous pouvons le constater, notre hypothèse semble juste.

Série	Module E' (MPa)
1a1	1760
1a2	1105
1b1	1660
1b2	1200
5t1	1940
5t2	1145
3a1	1105
3a2	230
3b1	1215
3b2	340
pvc	2430

Tableau 1.1.4: Valeurs des modules dynamiques des série non-irradiées à T = 26 °C.

Cette dernière analyse n'aurait pu être initiée à partir des résultats dynamiques car comme l'indique la figure 1.1.5 a), tous les points semblent suivre la même courbe. La comparaison de cette figure avec la figure 1.1.3 a), montre d'ailleurs la différence d'évolution des deux propriétés.

Les figures 1.1.3 c et d) représentent respectivement la contrainte à la rupture et la contrainte maximum en fonction de la fraction volumique du pvc. La seule différence entre ces deux figures vient des contraintes à la striction qui font perdre à la relation de la figure 1.1.3 d), la linéarité observée dans l'autre. Comme il a été mentionné, nous commenterons sur ces valeurs de striction à la section 1.2.

1.2 Antiplastification

Au chapitre précédent, nous avons fait la remarque sur certains résultats de tests qui semblent s'opposer aux attentes que nous avons de la plastification. Nous nous posons donc la question à savoir si nous avons affaire à l'antiplastification.

Celle-çi est un phénomène assoçié à la suppression de transitions secondaires (pic-β) et survient lorsqu'une certaine quantité d'un diluant polaire (liquide ou solide) est ajoutée à un polymère rigide polaire ayant une transition secondaire prononcée. Les résultats sur les propriétés mécaniques du polymère impliquent l'augmentation significative du module et de la résistance en traction, accompagnée d'une diminution de l'élongation à la rupture et de la résistance à l'impact [13,14,26,27].

Si nous consultons le tableau 1.1.3, nous voyons qu'aucun des mélanges 1a1, 1b1 et 5t1 ne remplit toutes ces conditions.

Comme pour la plastification, l'antiplastification a son champ d'application possédant ses propres additifs qui ne sont pas des plastifiants. Les molécules de ces additifs sont en général minces, polaires et rigides [26]. Cependant, il a été démontré que l'addition à base concentration de certains plastifiants ou hydrocarbures donnaient des résultats semblables [14,26]. On rapporte que le pcl exhiberait un maximum d'antiplastification lorsqu'il est ajouté au pvc en proportion de 12% en poids [13], mais basé sur la résistance à l'impact seulement. De même pour le tmptma, on observe l'effet d'antiplastification pour des concentrations de 10% en poids dans le pvc [10].

Lorsque l'additif est ajouté au polymère, on observe pour le mélange une densité plus élevée que celle qui résulterait de la simple addition des volumes de chaque composante [27]. Cette augmentation correspondrait à une perte de volume libre due aux intéractions polaires des molécules de l'additif avec les chaînes principales du polymère et ses groupements latéraux. Comme les transitions secondaires à basse température sont généralement associées aux mouvements moléculaires de ces groupements et chaînes, la perte de volume libre les restreindrait et la suppression des transitions qui s'ensuit, éliminerait la chute du module les accompagnant. L'élimination des transitions secondaires expliquerait donc l'augmentation du module et la diminution de la résistance à l'impact qui leur est associé. Evidemment, ces observations ne seront possibles que si la température de la transition vitreuse du polymère est bien au-dessus de la température à laquelle les tests en traction sont effectués.

Les mesures dynamiques par contre, nous permettent de visualiser l'évolution des propriétés sans restriction de température. La figure 1.2.1 nous donne un agrandissement de l'évolution du module dynamique du pvc et des trois mélanges, cités en début de chapitre, dans la région de transition secondaire. L'élimination de la chute du module observée pour le pvc y est très évidente. Le tableau 1.2.1 donne les valeurs pour les autres mélanges.

Série	Module E' (MPa)						
pvc	3690	3540	3190	2870	2780	2630	2430
1a1	2440	2290	2080	2030	1940	1890	1760
1b1	2200	2040	1970	1880	1830	1770	1660
5t1	2640	2500	2340	2250	2170	2070	1940
1a2	2730	2590	2400	2250	1990	1670	1105
1b2	2240	2160	2030	1960	1800	1660	1200
5t2	2890	2800	2690	2630	2440	2070	1145
3a1	2700	2600	2380	2370	2210	1860	1105
3b1	2730	2570	2440	2300	2170	1880	1215
3a2	2880	2670	2210	1760	1240	703	232
3b2	2910	2770	2500	2170	1700	1010	344
T (°C)	-60.5	-40.5	-20.5	-10.5	-0.5	10.5	25.5

Tableau 1.2.1: Valeurs des modules dynamiques dans la région de transition secondaire pour les séries non-irradiées.

Regardons plus en détails maintenant, les valeurs des propriétés de nos mélanges par rapport à celles du pvc (tableau 1.1.3).

La série 1a1 montre une résistance à la traction plus grande (à la striction), une diminution de l'élongation et une diminution du

module. La valeur de l'élongation est peu significative si on se réfère à son écart-type présenté à l'annexe B. Lors des mesures les élongations avaient varié de 60% à 140%. La série 1b1 montre des augmentations de la résistance à la traction et de l'élongation, tandis que le module a diminué. Mise à part la contrainte à la striction, ces mélanges reflètent donc bien la plastification.

Pour la série 5t1, seule l'élongation suit les principes de la plastification. Cependant, sa contrainte à la striction n'a pas significativement augmenté, seulement 4% de plus par rapport au pvc contre 10% pour 1a1 et 1b1.

Ainsi, d'après la définition donnée au début de ce chapitre, nous n'avons pas affaire à l'antiplastification. Du moins, pas pour les proportions avec lesquelles nous avons travaillées. Les résultats observés ne seraient liés principalement qu'à l'évolution normale de la transition secondaire due à la plastification.

Prenons le module de la série 5t1 qui est 14% plus élevé que celui du pvc. De son pic secondaire (figure 1.1.1 e), il ne reste tout juste qu'un plateau, comparativement aux deux autres (figure 1.1.1 a et c) qui sont encore des pics, surtout pour le mélange 1a1. Dans l'ordre d'atténuation, nous avons:

5t1 > 1b1 > 1a1

Cette relation reflète exactement l'évolution des modules de ces séries.

Nous pouvons donc affirmer que le module élevé de la série 5t1 est dû à la forte atténuation de sa transition secondaire. Nous aurions pu, sur ce point, prévoir l'allure des résultats des tests en traction en examinant la courbe tanδ de la série 5t1 (figure 1.1.1 e), car on rapporte que la faculté qu'a un additif d'augmenter le module est inversement proportionnelle à son habilité d'élargir la transition principale (pic-α) [13]. La série 5t1 a le pic-α le plus étroit des mélanges et son module est le plus élevé. Pour ce qui est des contraintes à la striction, nous ne pouvons affirmer une relation cause à effet avec certitude. Cependant, nous avons observé que la valeur à la striction semble être inversement reliée à l'amplitude de l'amortissement (tanδ) dans la région de transition secondaire.

1.3 Compatibilité et hétérogénéité

On peut juger de la compatibilité de matériaux par l'homogénéité qu'aura un bon mélange de ceux-ci. Mais avant de discuter de mélanges, il serait instructif de présenter le pvc.

On croit que la pvc possède une structure de phase hétérogène [13]. Ces phases consisteraient en:

1) des fluctuations de densité dues à des variations de compaction des chaînes polymériques dans la région amorphe;
2) des régions cristallines et;

3) des particules de pvc [28] probablement formées de chaînes de très haut poids moléculaire [1] qui n'auraient pas le temps de fondre en cours de transformation normale.

Ainsi, à l'incorporation d'un plastifiant au pvc, on devrait obtenir des régions plus plastifiées que d'autres [13]. Ceci expliquerait pourquoi lors de sa plastification, on distinguerait trois phases: deux amorphes et une cristalline [10]. La phase cristalline pour la majeure partie ne serait pas solubilisée par les plastifiants [17,29]. Ces segments agiraient comme la réticulation et permettraient à la résine de pvc d'accepter une grande quantité de plastifiant, jusqu'à quatre parties pour une de pvc [17]. L'intéraction résine-plastifiant ne serait limitée qu'aux régions amorphes seulement. La première absorberait tout le plastifiant jusqu'à saturation avant que la deuxième ne soit affectée.

Si le plastifiant est un bon solvant pour le polymère (grande compatibilité), ses molécules se disperseront rapidement lors du malaxage pour former une masse relativement homogène. Dans le cas contraire, les molécules de plastifiant et celles du pvc auront chacune tendance à s'agglomérer entre elles pour former des microstructures riches en plastifiant d'une part et riche en pvc d'autre part [2,3].

Tous ces points ci-haut mentionnés seraient responsable de l'élargissement de la région de transition vitreuse du pvc. Un mélange de matériaux compatibles donnera une transition fine. Un mélanges de

matériaux moins compatibles donnera une transition élargie. Des matériaux non-compatibles donnera deux transitions séparées [30]. Comparativement à l'hétérogénéité de phase, on n'attribut pas à l'hétérogénéité des molécules d'un mélange une grande participation à l'élargissement de la transition [1].

Concernant les mélanges de plastifiant polymérique avec pvc, on ne pourra s'attendre à une diffusion rapide des macro-molécules du plastifiant dans la masse, même si l'on a une grande compatibilité. Dans ce cas, pour obtenir un degré d'homogénéisation satisfaisant il est nécesaire de mélanger plus longtemps, et autant que possible à une température de transformation plus élevée. Un mélange de polymères compatibles donnera une température de transition vitreuse intermédiaire entre celles de chacun des homopolymères seuls [1,2,31].

Le pvc et le pcl sont considérés très compatibles même si dans certains cas (à l'échelle du nm) on parlera de compatibilité partielle [13]. Leur mélange en toute proportion donnera un pic d'amortissement principale unique [4,8,23]. Nos résultats sont parfaitement en accord avec cet énoncé (figure 1.1.1 c).

Les courbes d'amortissement (tanδ) de nos mélanges semblent montrer certains signes de non-homogénéité. Ces signes sont des épaulements, une assymétrie des pics et des différences de largeurs de pics entre les différentes séries.

La comparaison des pics des mélanges pvc/totm (1a) avec ceux du pvc/pcl (1b) montre que ces derniers sont plus larges (figures 1.1.1 a et c). Puisqu'il nous a fallu réduire certains temps de malaxage pour éviter la dégradation thermique des échantillons, cette différence de la série 1a par rapport à la série 1b serait-elle due à un mauvais mélange de cette dernière? Nous soulevons cette hypothèse par l'observation d'un épaulement très visible sur la partie ascendante du pic de 1b1 (figure 1.1.1 c) et en sachant que ce mélange peu plastifié fut difficile à mélanger. Par contre, la superposition des pics des mélanges pvc/tmptma/totm (3a) et pvc/tmptma/pcl (3b) montre des largeurs presque identiques (figure 1.1.1 g et i).

Le tmptma qui est un bon solvant du pvc (figure 1.1.1 e), est beaucoup moins visqueux que le pcl fondu. Il pourrait avoir agi comme lubrifiant lors du malaxage et ainsi améliorer la qualité du mélange [1]. Une amélioration pourrait aussi être due au fait que les chaînes de pvc en étant plus distancées les unes des autres par le tmptma, faciliterait la diffusion des chaînes du pcl dans la masse. Cette amélioration bien que moins évidente, serait aussi applicable au cas du totm. Si on compare les courbes des mélanges 1a2 et 1b2 avec celles des mélanges 3a1 et 3b1 qui sont tous les quatres plastifiés dans la même proportion, nous constatons que les pics de ces dernières sont plus étroits.

Pour ce qui est des courbes des mélanges 3a2 et 3b2, la largeur des pics pourrait être attribuée à la somme des faits exposés au début de cette section. Ces espèces d'épaulement ou assymétries très apparen-

tes sur la portion ascendante des pics de 3a2 et 3b2 pourraient être dus à la trempe des échantillons qui tendrait à élargir le côté basse température des pics d'amortissement [2].

Finalement, l'ensemble des mélanges effectués n'a montré aucun signe extérieur (visuel) d'incompatibilité, sauf pour le mélange 3b2 duquel, après plusieurs mois à température ambiante, des échantillons ont laissé exsuder un léger voile à leur surface. Cette exsudation n'a pas été analysée.

1.4 Conclusion

Les pcl, totm et tmptma ont démontré leur excellente compatibilité avec le pvc, malgré des signes de non-homogénéité. Les effets plastifiants de ces adjuvants, sur les propriétés mécaniques du pvc se sont avérés, dans l'ensemble, conformes aux attentes. Pour certains mélanges dont la plastification ne semble pas donner les résultats escomptés, des comportements identifiés à l'antiplastification seraient dus aux faibles concentrations en plastifiants. Le tmptma, même s'il n'est pas un plastifiant a démontré les meilleurs qualités plastifiantes.

Description des figures du chapitre 1

Figures 1.1.1: Illustration de l'effet de la plastification sur les propriétés dynamiques des échantillons des séries 1, 3 et 5 par représentation graphique en fonction de la température. Les % exprime des phr (voir tableau A.4.1).

1a1,2: a) tanδ et b) E'
1b1,2: c) tanδ et d) E'
5t1,2: e) tanδ et f) E'
3a1,2: g) tanδ et h) E'
3b1,2: i) tanδ et j) E'

Figure 1.1.2: Illustration de la variation de la température de transition T_g en fonction de la fraction volumique de pvc.
Légende: □ 1a , + 1b , ◇ 5t , △ 3a , x 3b , ▽ pvc

Figures 1.1.3: Illustration de la variation a) du module Young; b) de l'allongement; c) de la contrainte à la rupture et; d) de la contrainte maximum en fonction de la fraction volumique de pvc.
Légende: □ 1a , + 1b , ◇ 5t , △ 3a , x 3b , ▽ pvc

Figure 1.1.4: Illustration de la variation du module Young en fonction de la température de transition T_g (T_{test} = 26 ± 1 °C).
Légende: □ 1a , + 1b , ◇ 5t , △ 3a , x 3b , ▽ pvc

Figures 1.1.5: Illustration de la variation du module d'élasticité dynamique en fonction de a) la fraction volumique de pvc et; b) la température de transition T_g (T_{test} = 26 °C).
Légende: □ 1a , + 1b , ◇ 5t , △ 3a , x 3b , ▽ pvc

Figure 1.2.1: Illustration du module d'élasticité dynamique en fonction de la température dans la région de transition secondaire.

Pour l'identification des séries et leurs compositions, voir le tableau A.4.1 en annexe A.

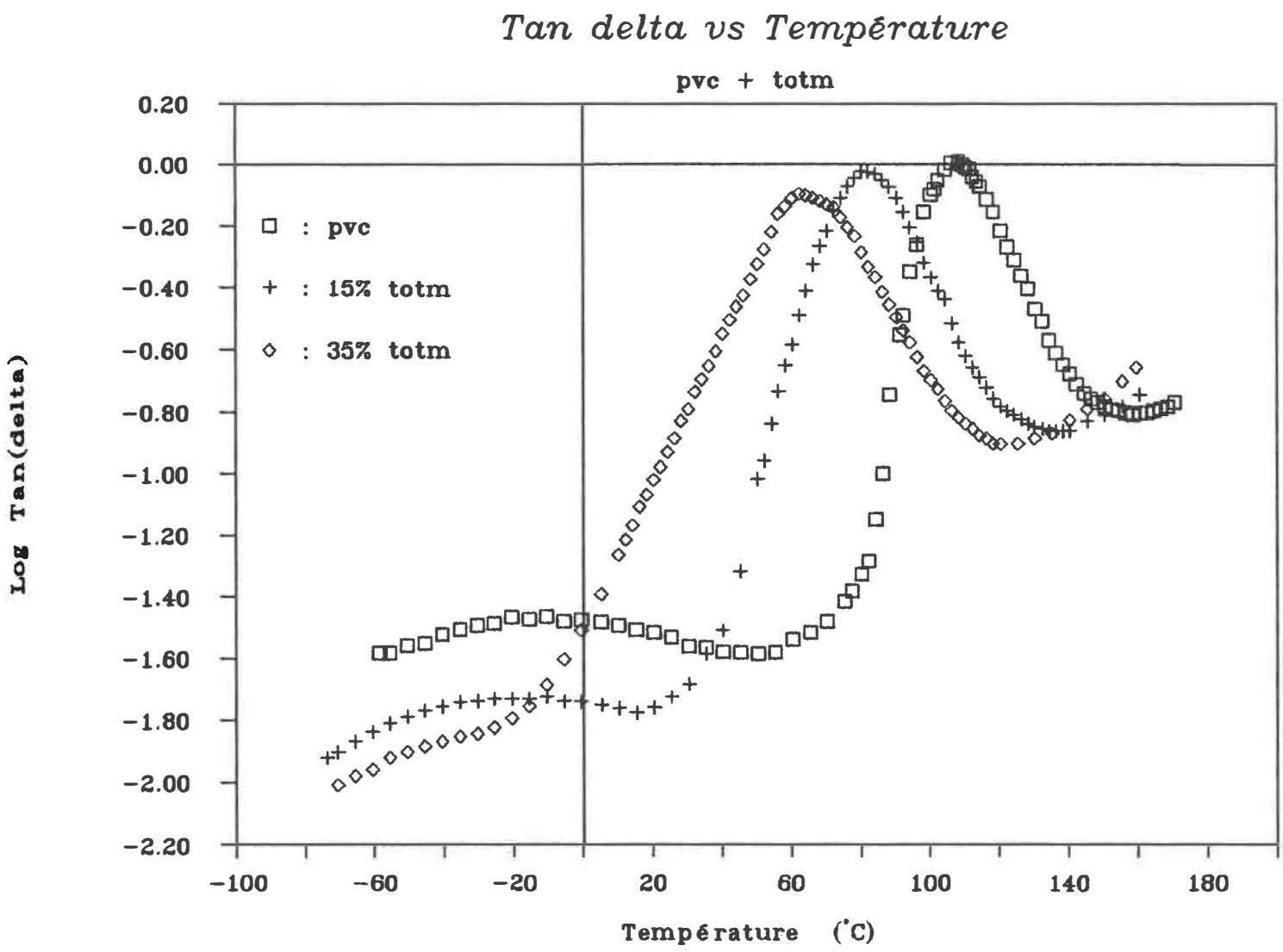

Tan delta vs Température
pvc + totm
0.20
0.00
-0.20
-0.40
-0.60
-0.80
-1.00
-1.20
-1.40
-1.60
-1.80
-2.00
-2.20
Log Tan(delta)
□ : pvc
+ : 15% totm
◇ : 35% totm
-100
-60
-20
20
60
100
140
180
Température (°C)

Figure 1.1.1a)

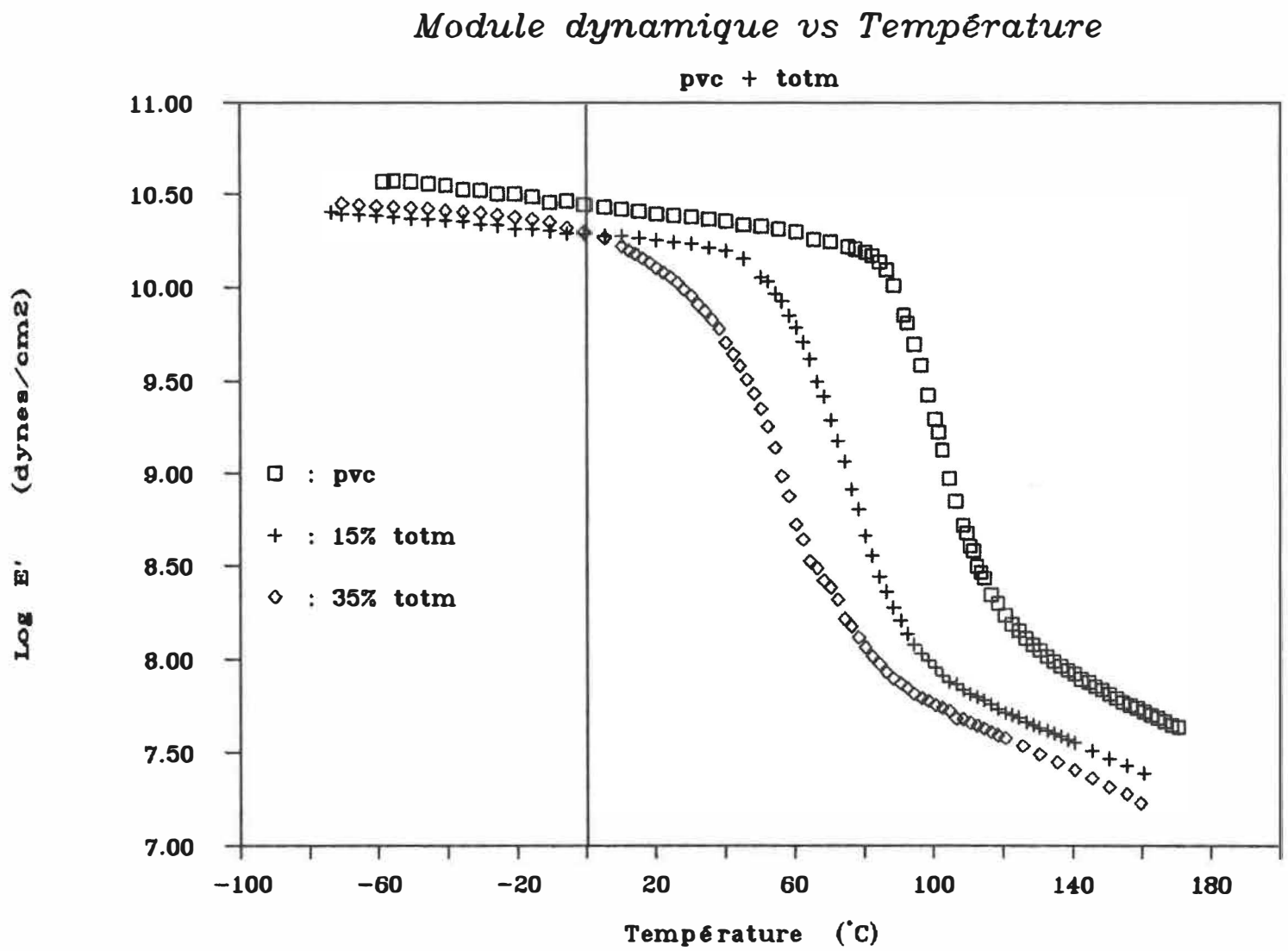

Module dynamique vs Température
pvc + totm
11.00
10.50
10.00
9.50
9.00
8.50
8.00
7.50
7.00
Log E' (dynes/cm2)
□ : pvc
+ : 15% totm
◇ : 35% totm
-100
-60
-20
20
60
100
140
180
Température (°C)

Figure 1.1.1b)

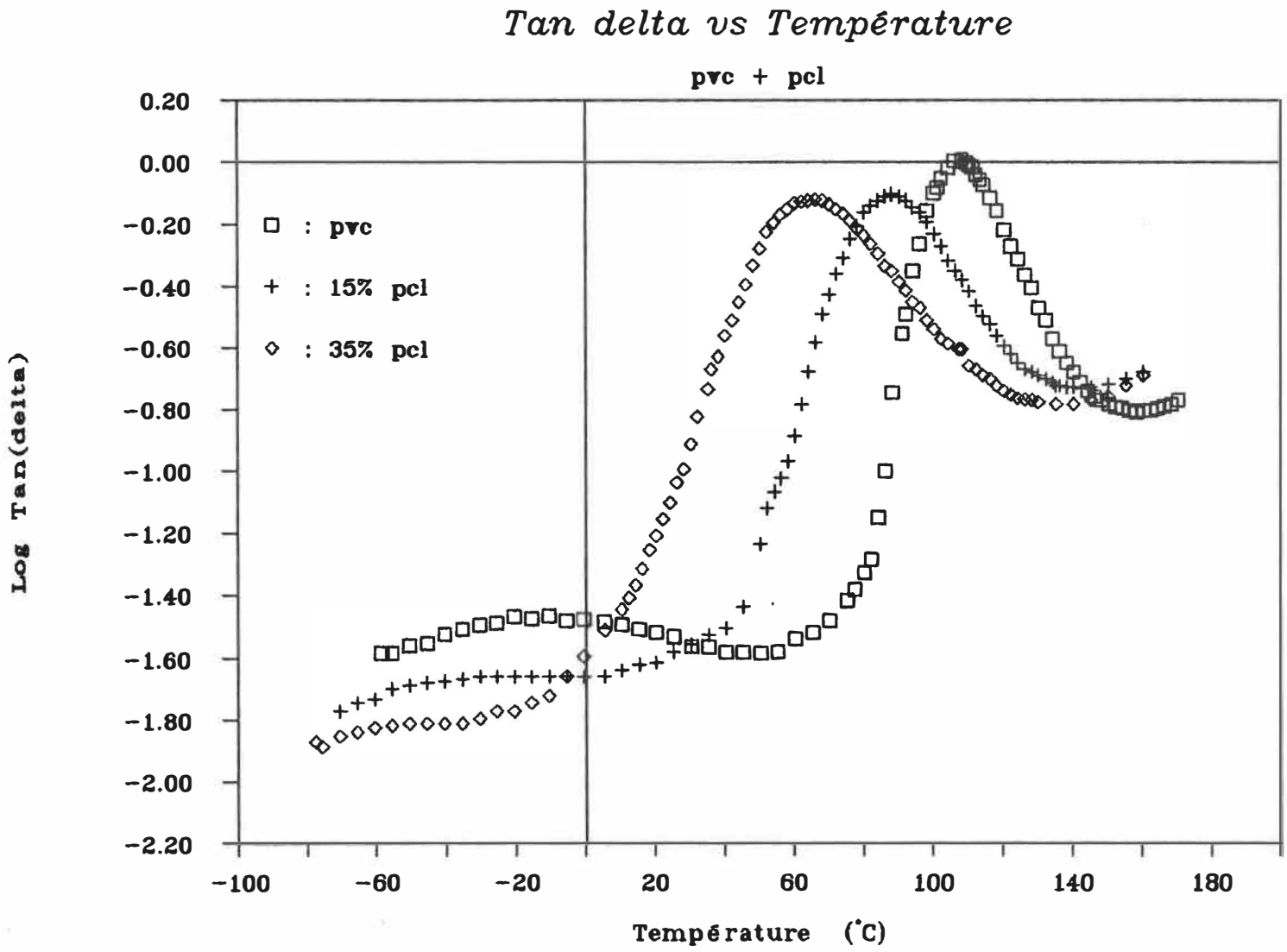

Tan delta vs Température
pvc + pcl
0.20
0.00
-0.20
-0.40
-0.60
-0.80
-1.00
-1.20
-1.40
-1.60
-1.80
-2.00
-2.20
Log Tan(delta)
□ : pvc
+ : 15% pcl
◇ : 35% pcl
-100
-60
-20
20
60
100
140
180
Température (°C)

Figure 1.1.1c)

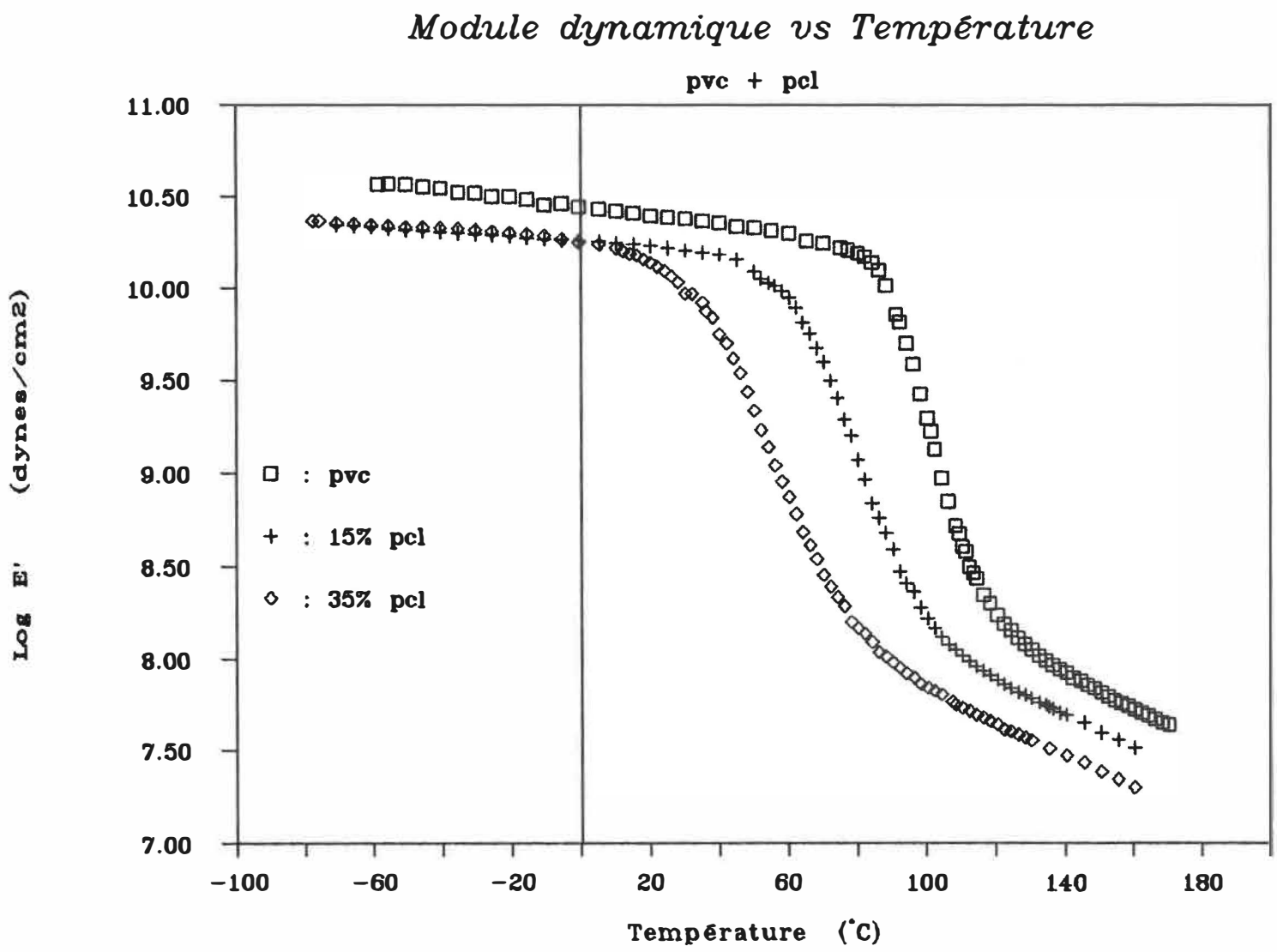

Module dynamique vs Température
pvc + pcl
11.00
10.50
10.00
9.50
9.00
8.50
8.00
7.50
7.00
Log E' (dynes/cm2)
□ : pvc
+ : 15% pcl
◇ : 35% pcl
-100
-60
-20
20
60
100
140
180
Température (°C)

Figure 1.1.1d)

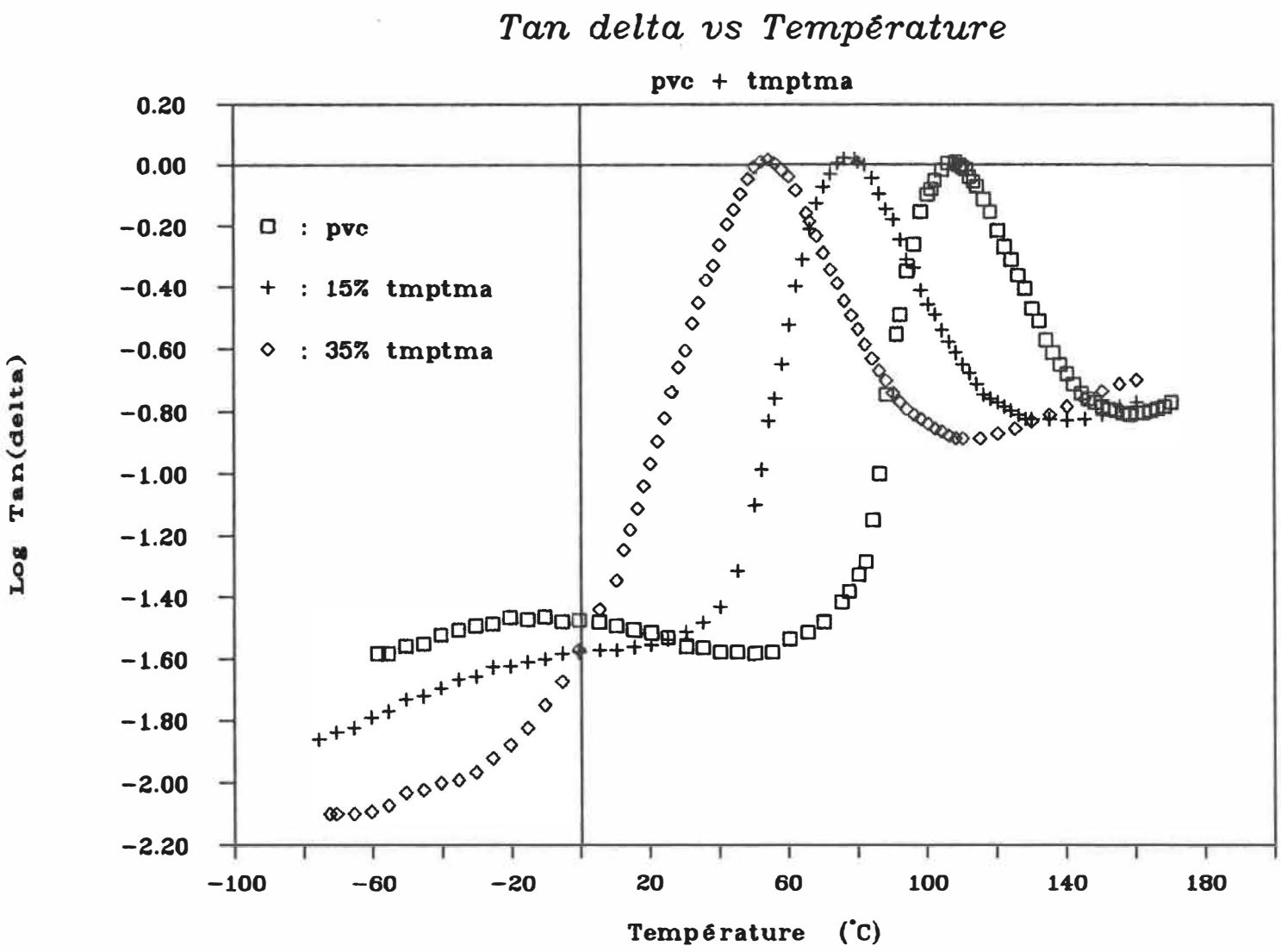

Tan delta vs Température
pvc + tmptma
0.20
0.00
-0.20
-0.40
-0.60
-0.80
-1.00
-1.20
-1.40
-1.60
-1.80
-2.00
-2.20
Log Tan(delta)
□ : pvc
+ : 15% tmptma
◇ : 35% tmptma
-100
-60
-20
20
60
100
140
180
Température (°C)

Figure 1.1.1e)

Module dynamique vs Température

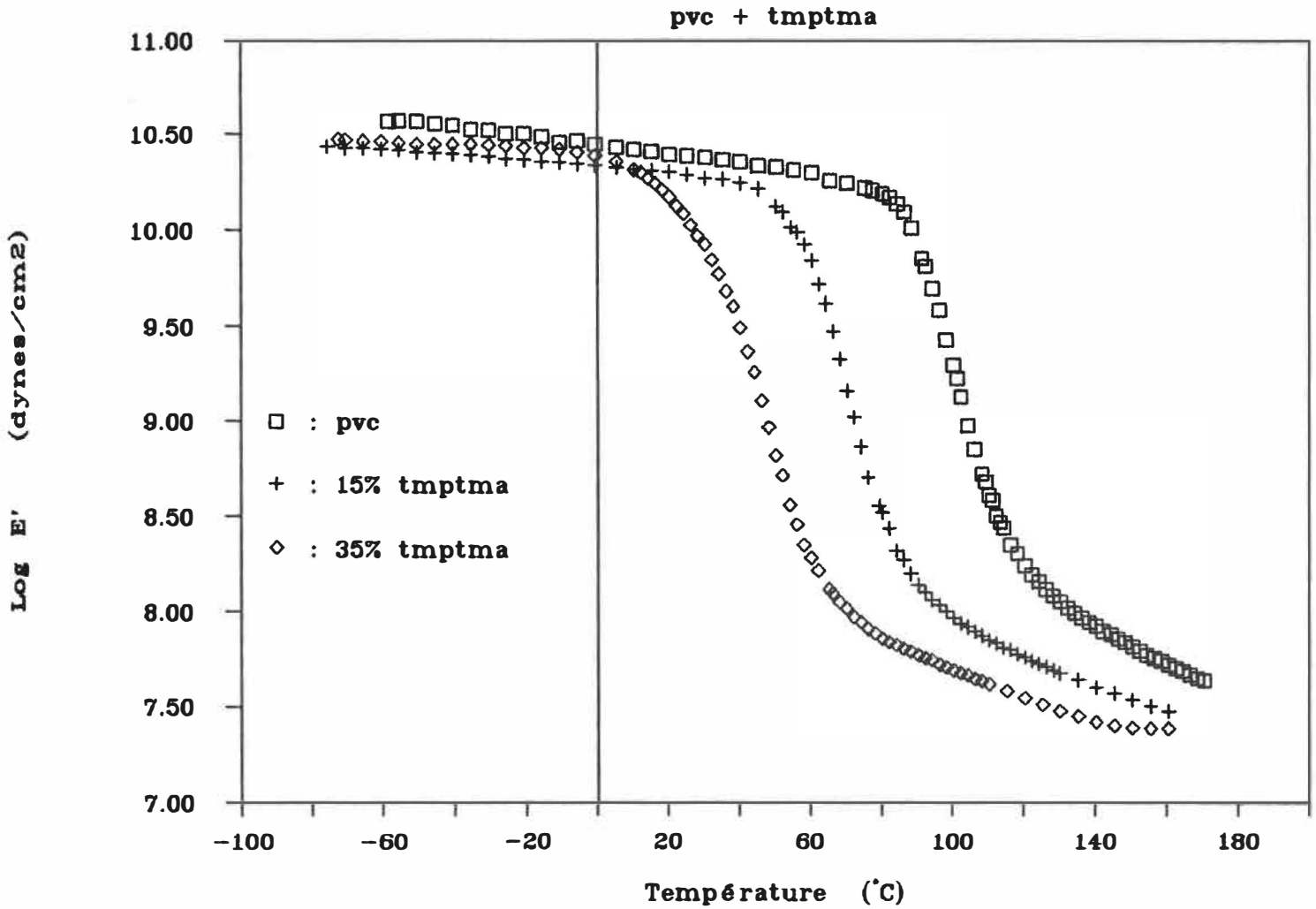


Figure 1.1.1f)

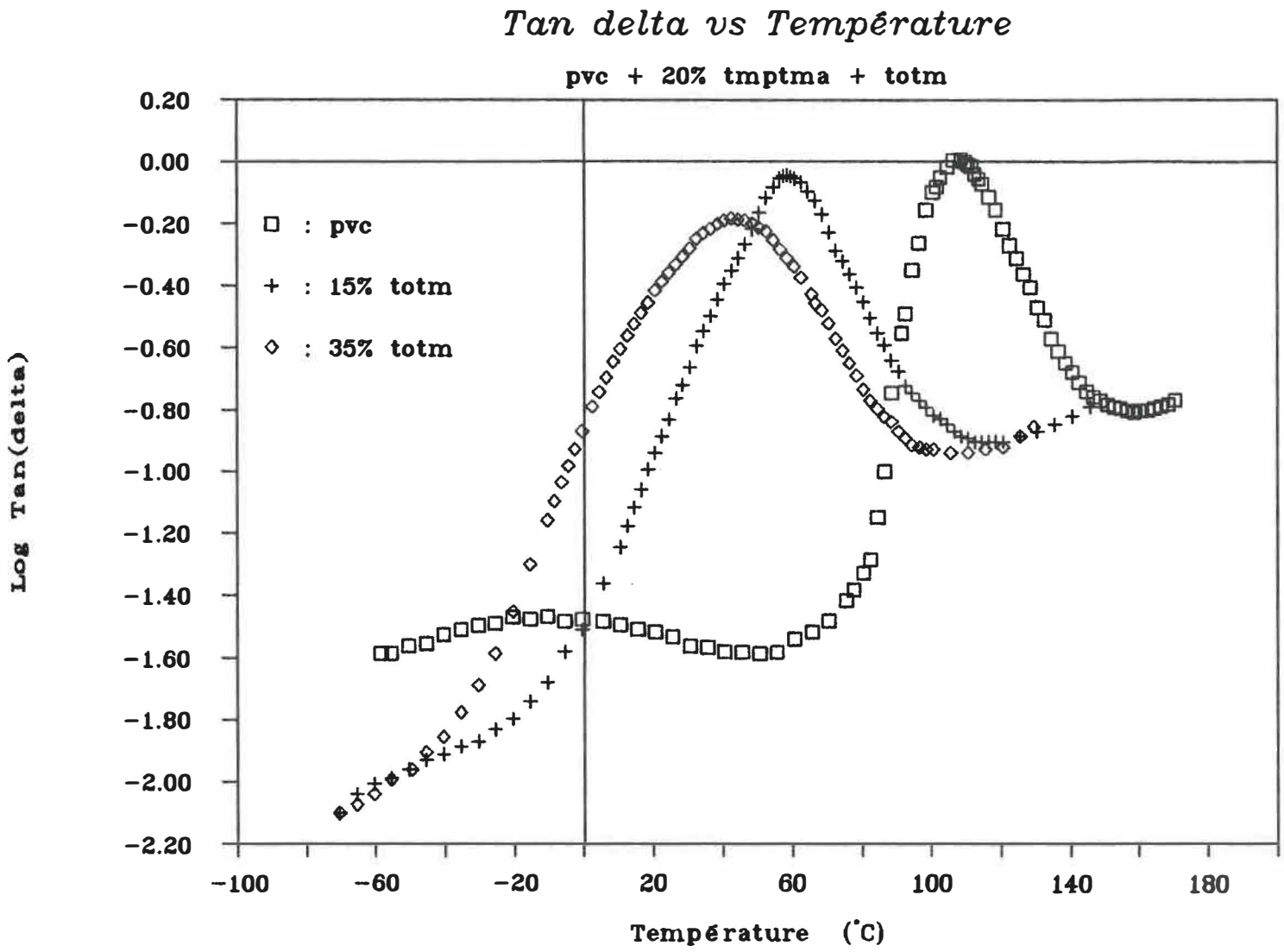

Tan delta vs Température
pvc + 20% tmptma + totm
□ : pvc
+ : 15% totm
◇ : 35% totm
Log Tan(delta)
0.20
0.00
-0.20
-0.40
-0.60
-0.80
-1.00
-1.20
-1.40
-1.60
-1.80
-2.00
-2.20
-100
-60
-20
20
60
100
140
180
Température (°C)

Figure 1.1.1g)

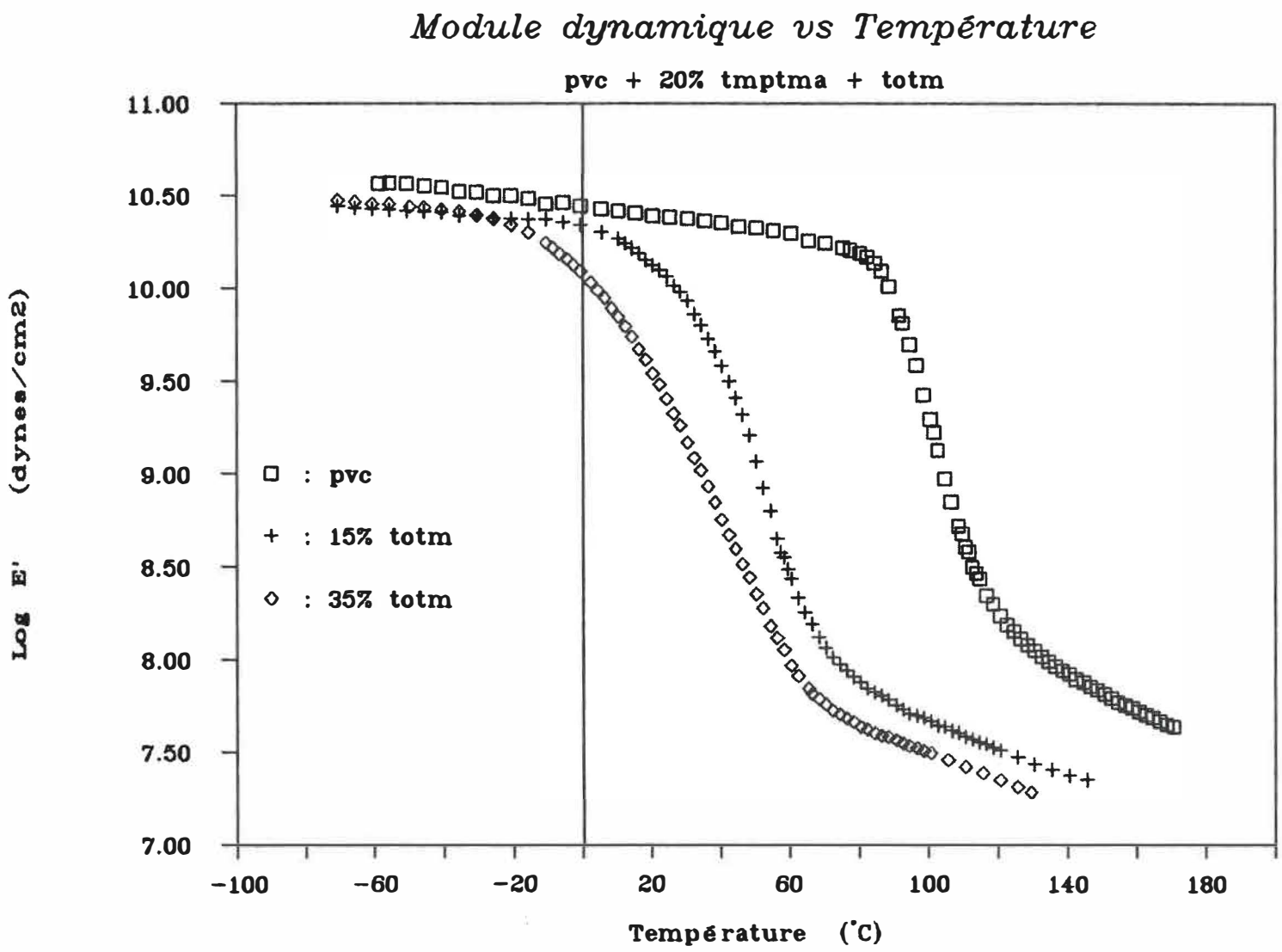

Module dynamique vs Température
pvc + 20% tmptma + totm
11.00
10.50
10.00
9.50
9.00
8.50
8.00
7.50
7.00
Log E' (dynes/cm2)
□ : pvc
+ : 15% totm
◇ : 35% totm
-100
-60
-20
20
60
100
140
180
Température (°C)

Figure 1.1.1h)

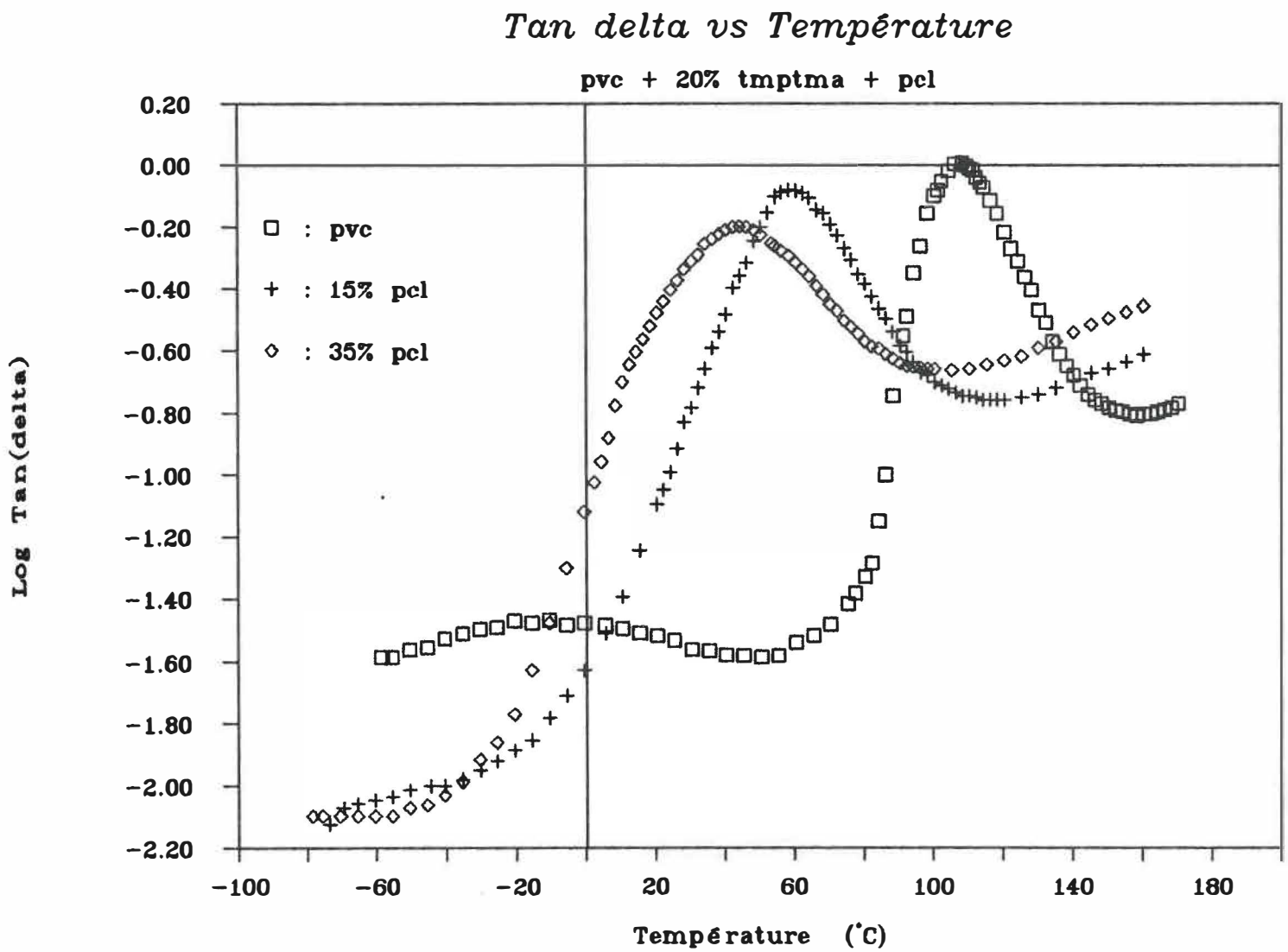

Tan delta vs Température
pvc + 20% tmptma + pcl
0.20
0.00
-0.20
-0.40
-0.60
-0.80
-1.00
-1.20
-1.40
-1.60
-1.80
-2.00
-2.20
Log Tan(delta)
□ : pvc
+ : 15% pcl
◇ : 35% pcl
-100
-60
-20
20
60
100
140
180
Température (°C)

Figure 1.1.1i)

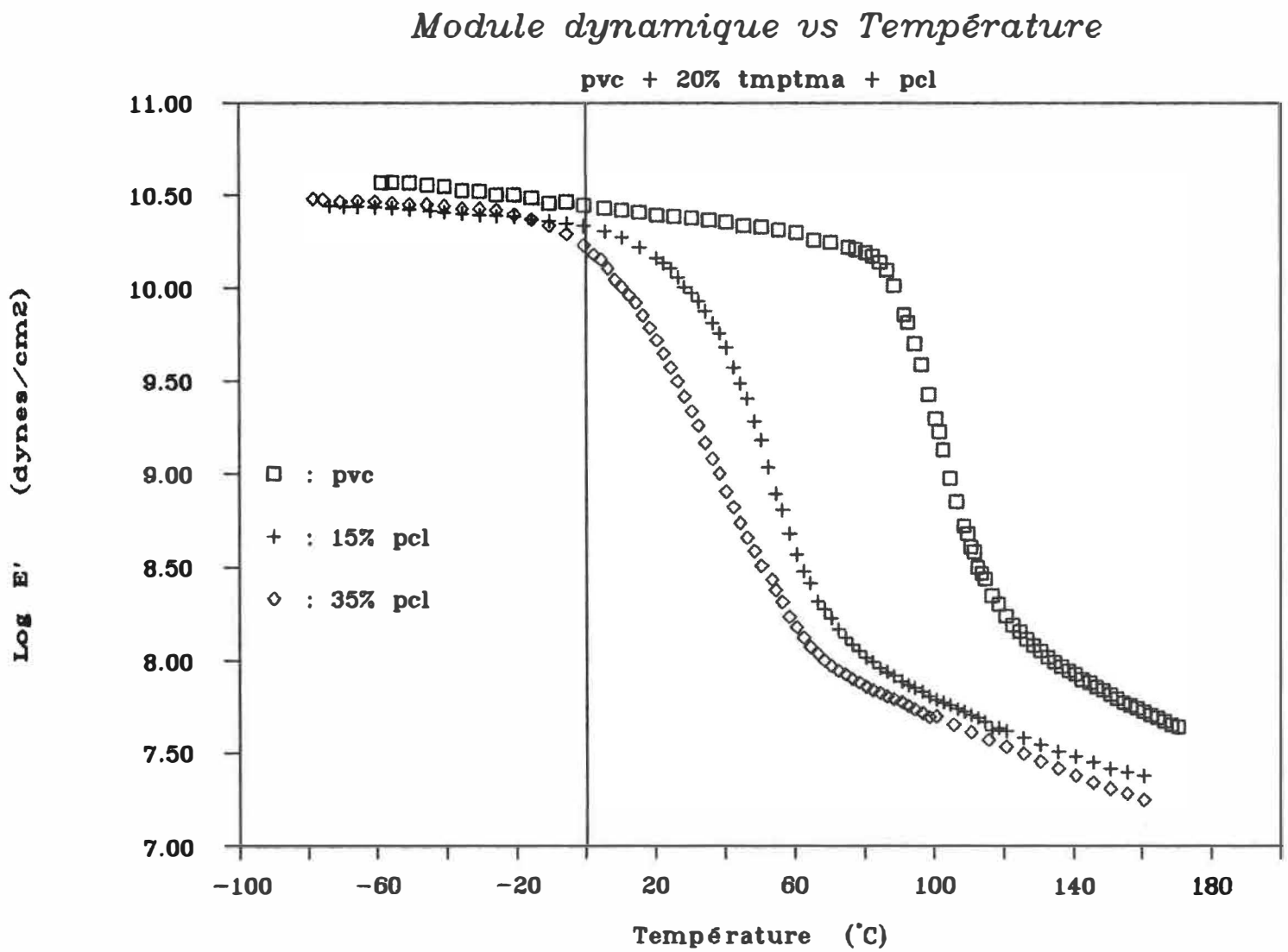

Module dynamique vs Température
pvc + 20% tmptma + pcl
11.00
10.50
10.00
9.50
9.00
8.50
8.00
7.50
7.00
Log E' (dynes/cm2)
□ : pvc
+ : 15% pcl
◇ : 35% pcl
-100
-60
-20
20
60
100
140
180
Température (°C)

Figure 1.1.1j)

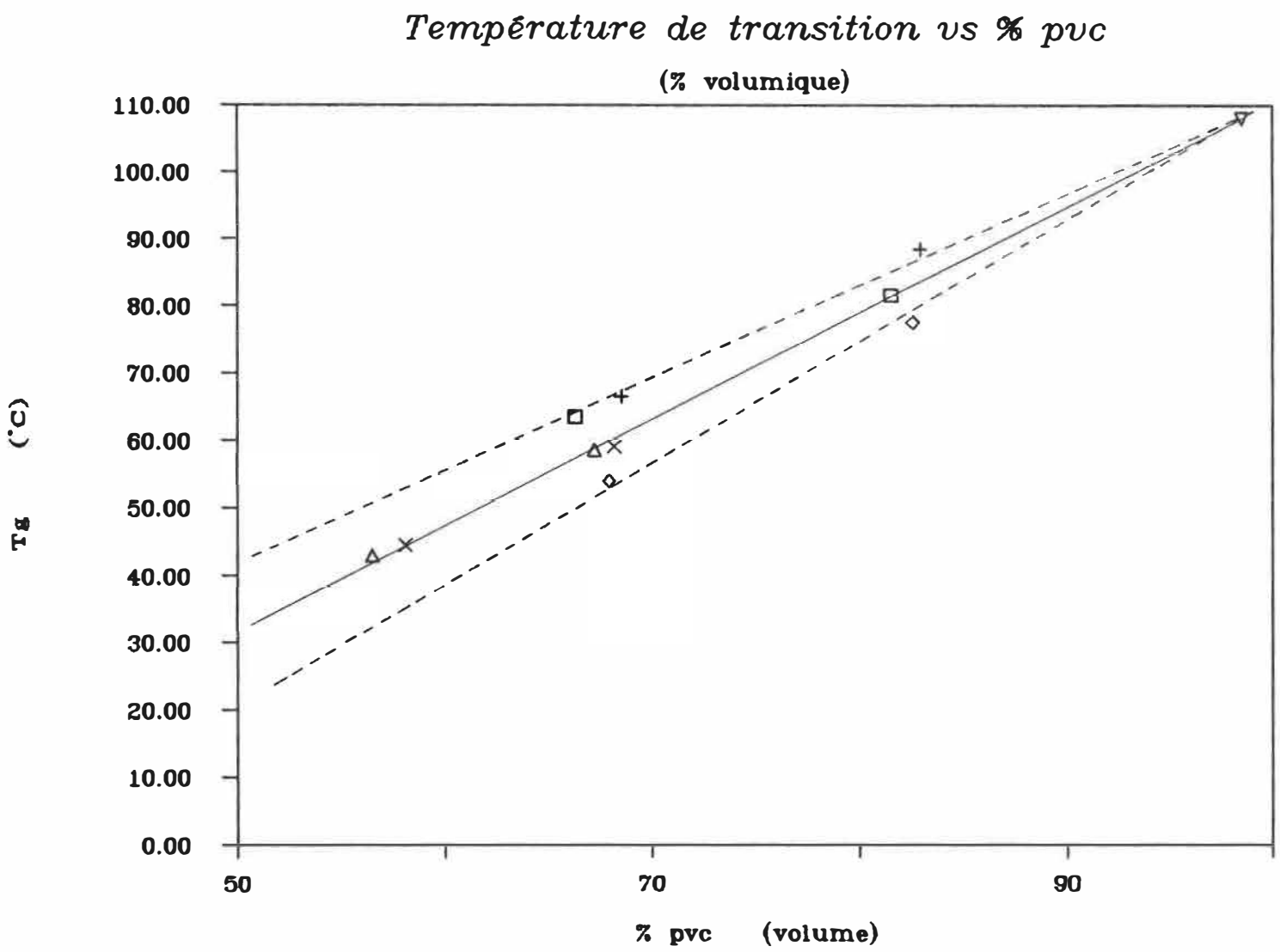


Figure 1.1.2 Légende: □ 1a , + 1b , ◇ 5t , △ 3a , x 3b , ▽ pvc

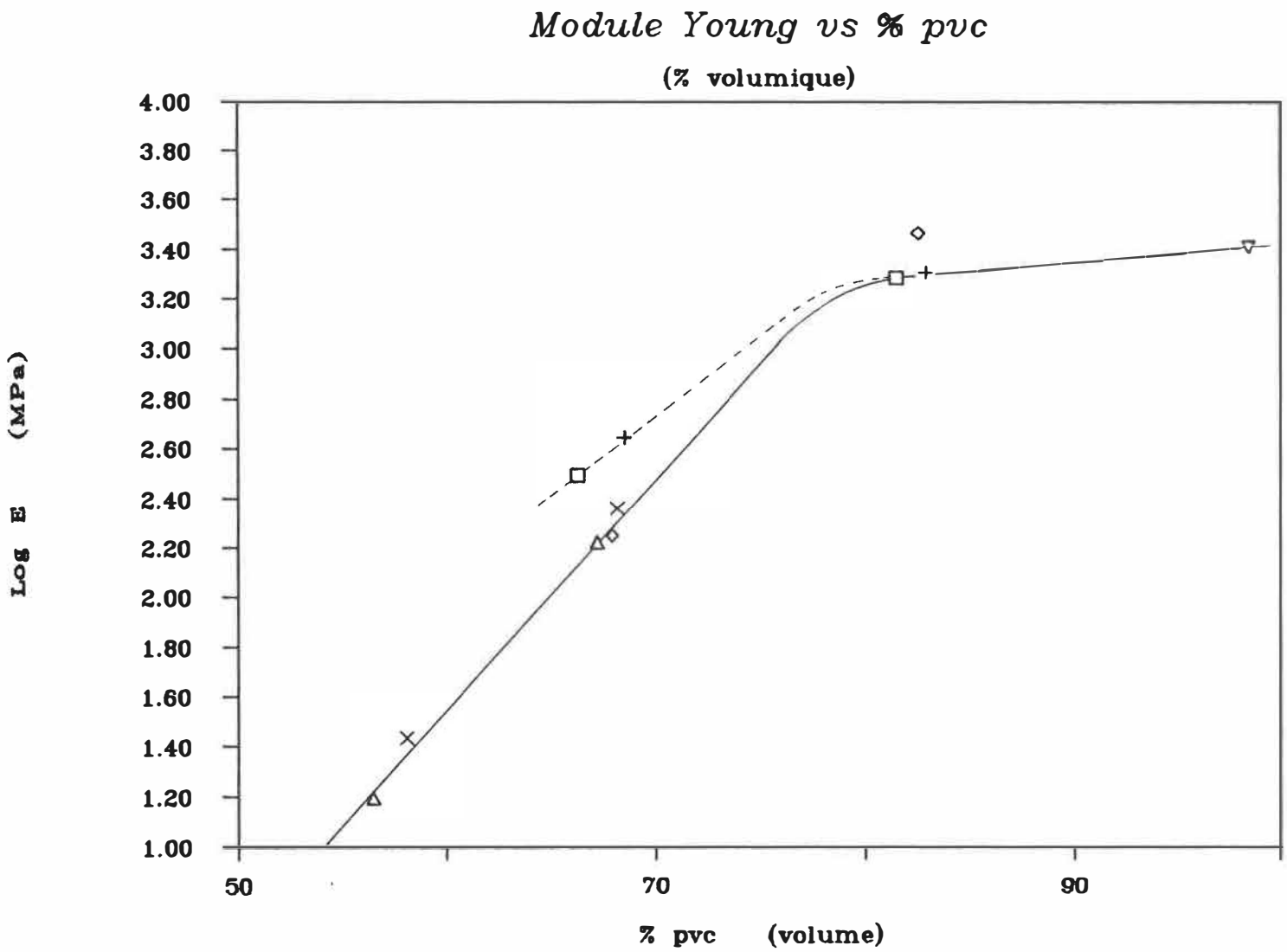


Figure 1.1.3a) Légende: □ 1a , + 1b , ◇ 5t , △ 3a , x 3b , ▽ pvc

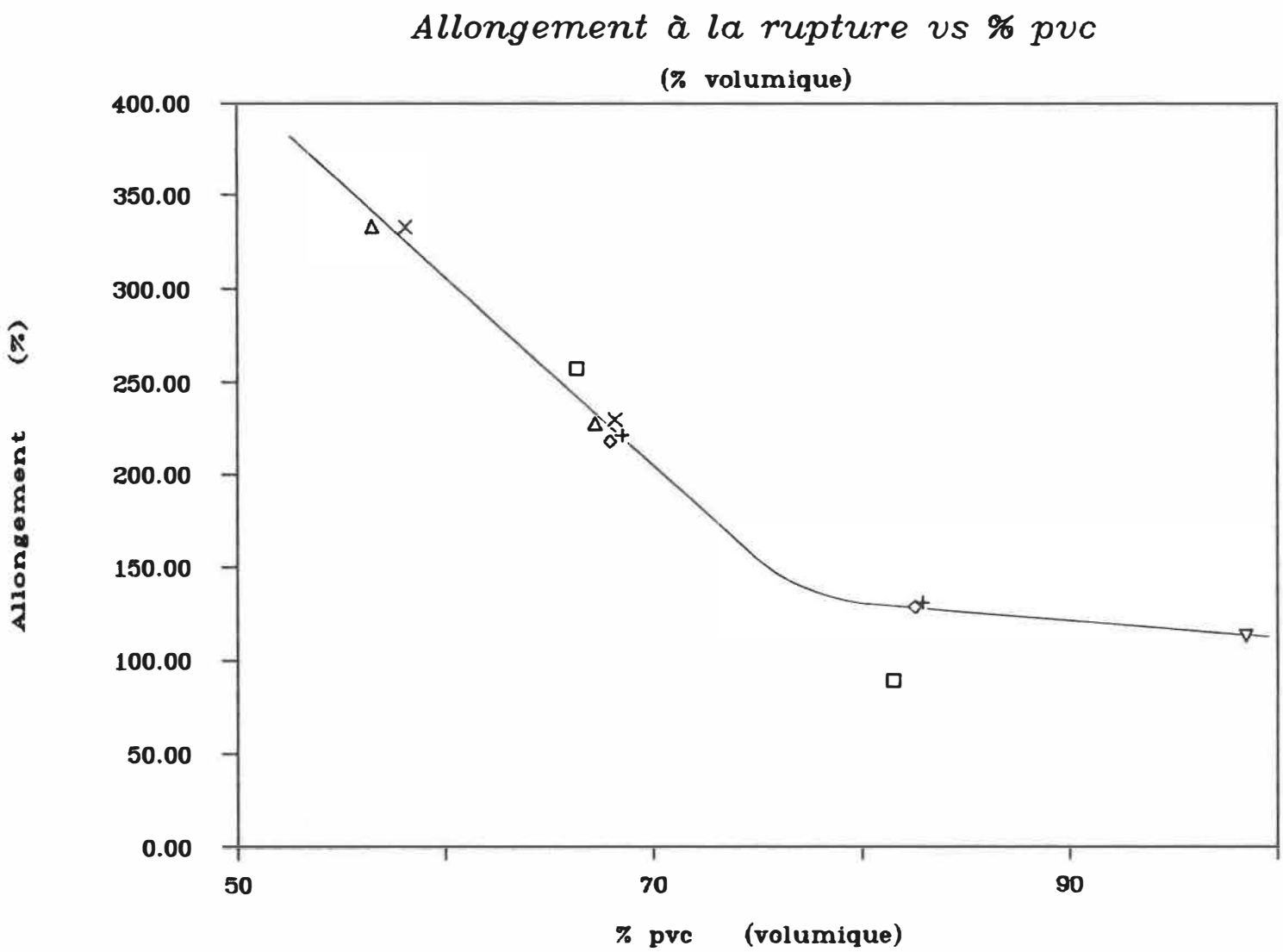


Figure 1.1.3b) Légende: □ 1a , + 1b , ◇ 5t , △ 3a , x 3b , ▽ pvc

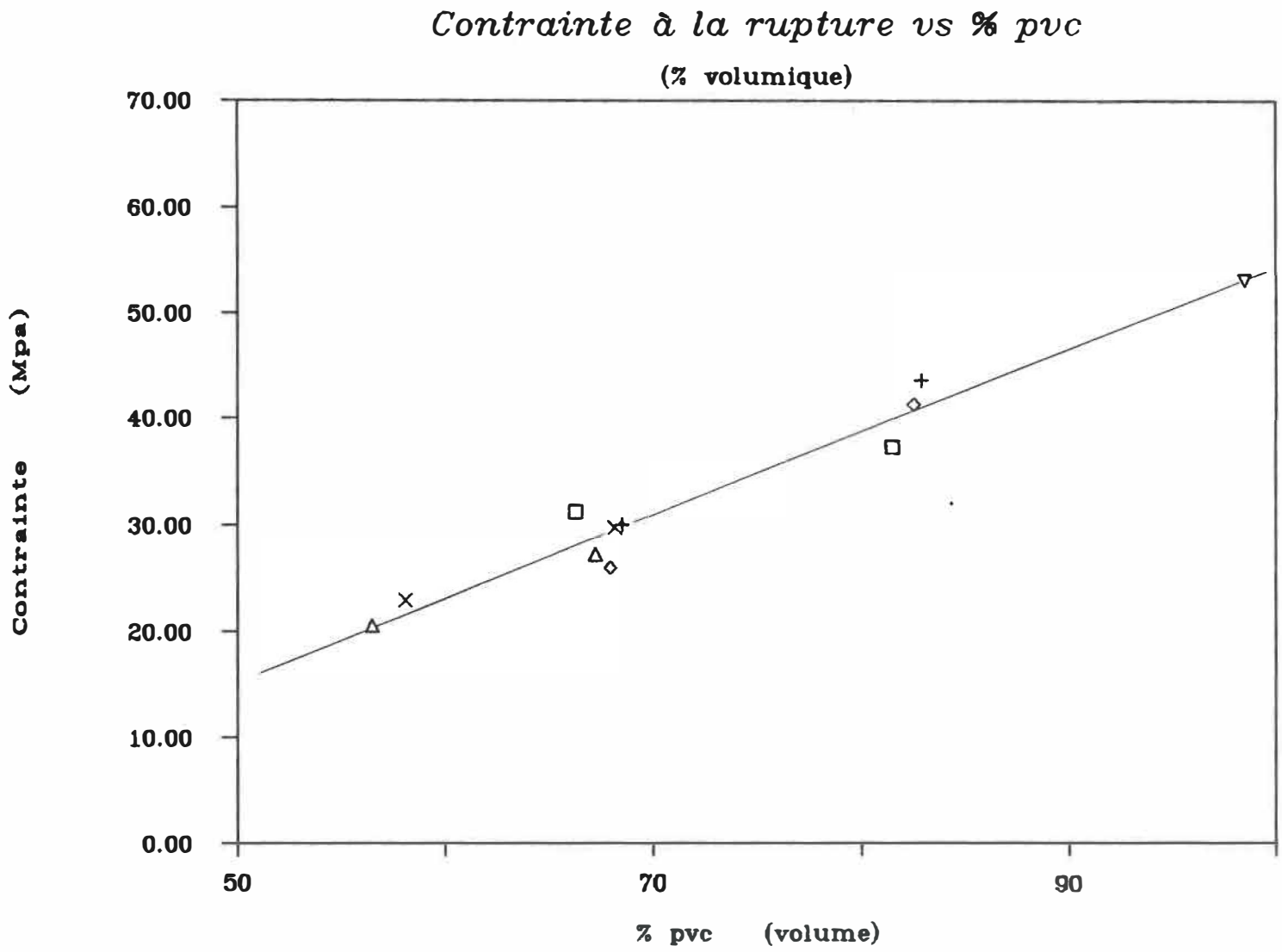


Figure 1.1.3c) Légende: □ 1a , + 1b , ◇ 5t , △ 3a , x 3b , ▽ pvc

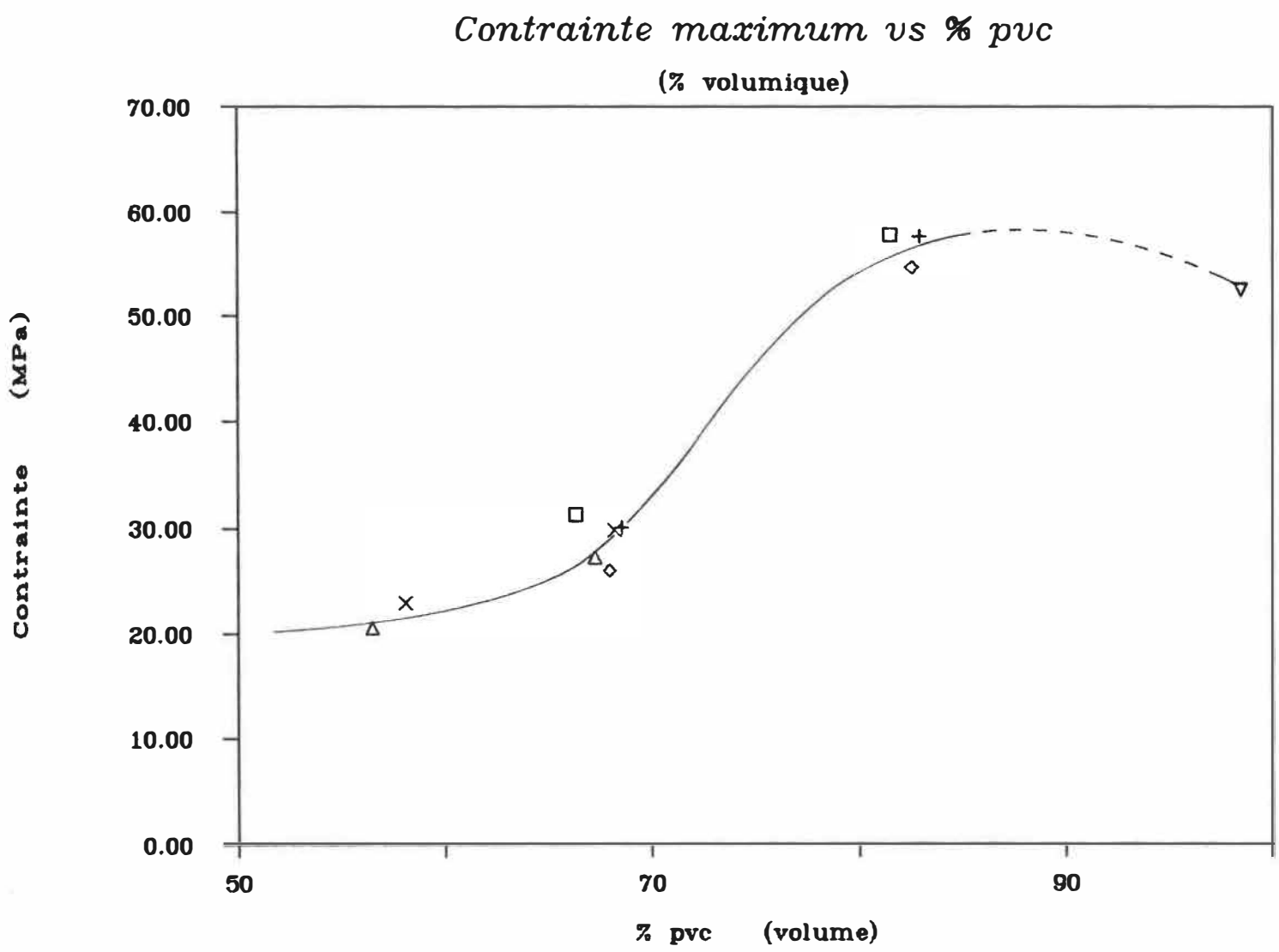


Figure 1.1.3d) Légende: □ 1a , + 1b , ◇ 5t , △ 3a , x 3b , ▽ pvc

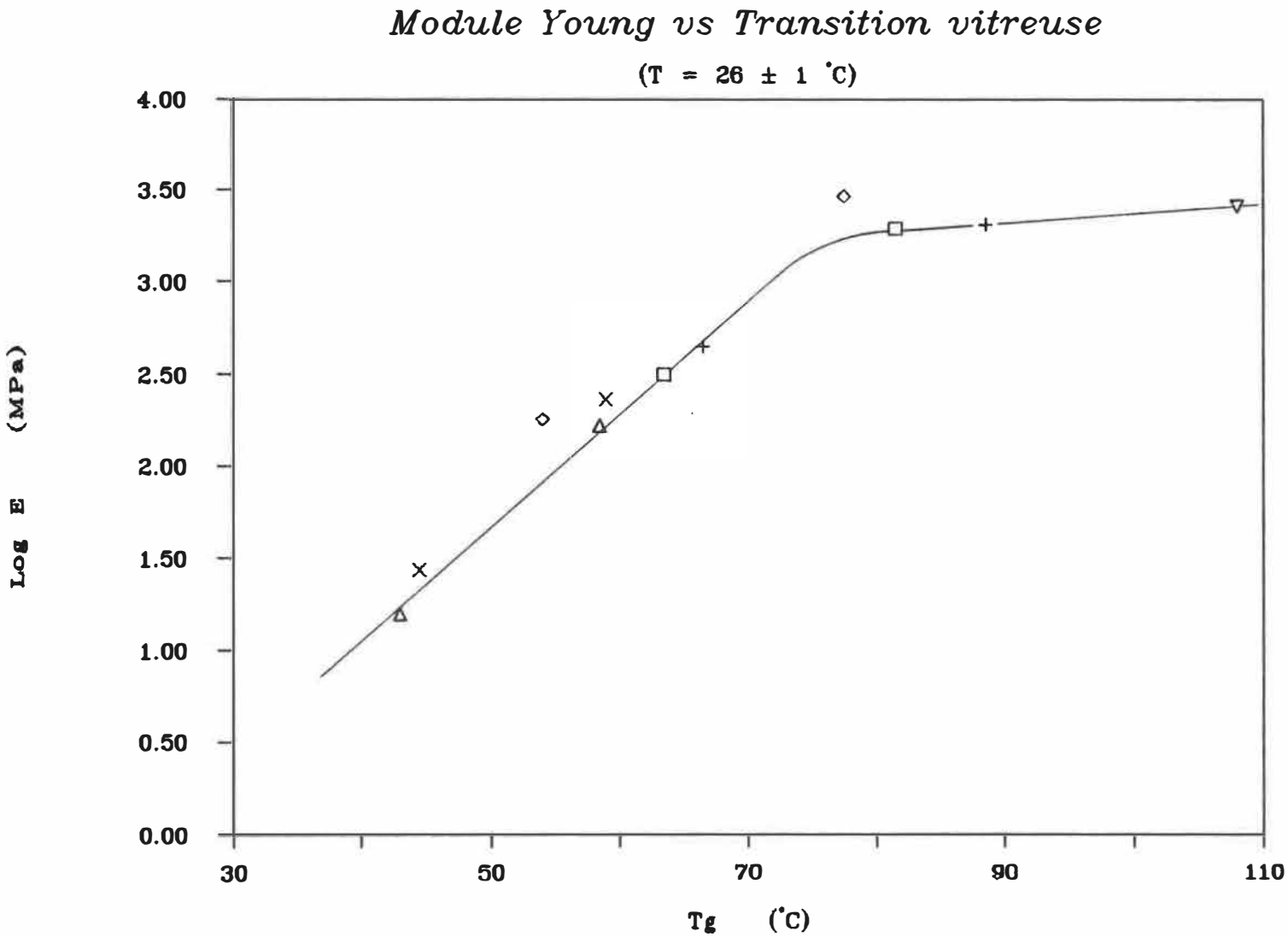


Figure 1.1.4 Légende: □ 1a , + 1b , ◇ 5t , △ 3a , x 3b , ▽ pvc

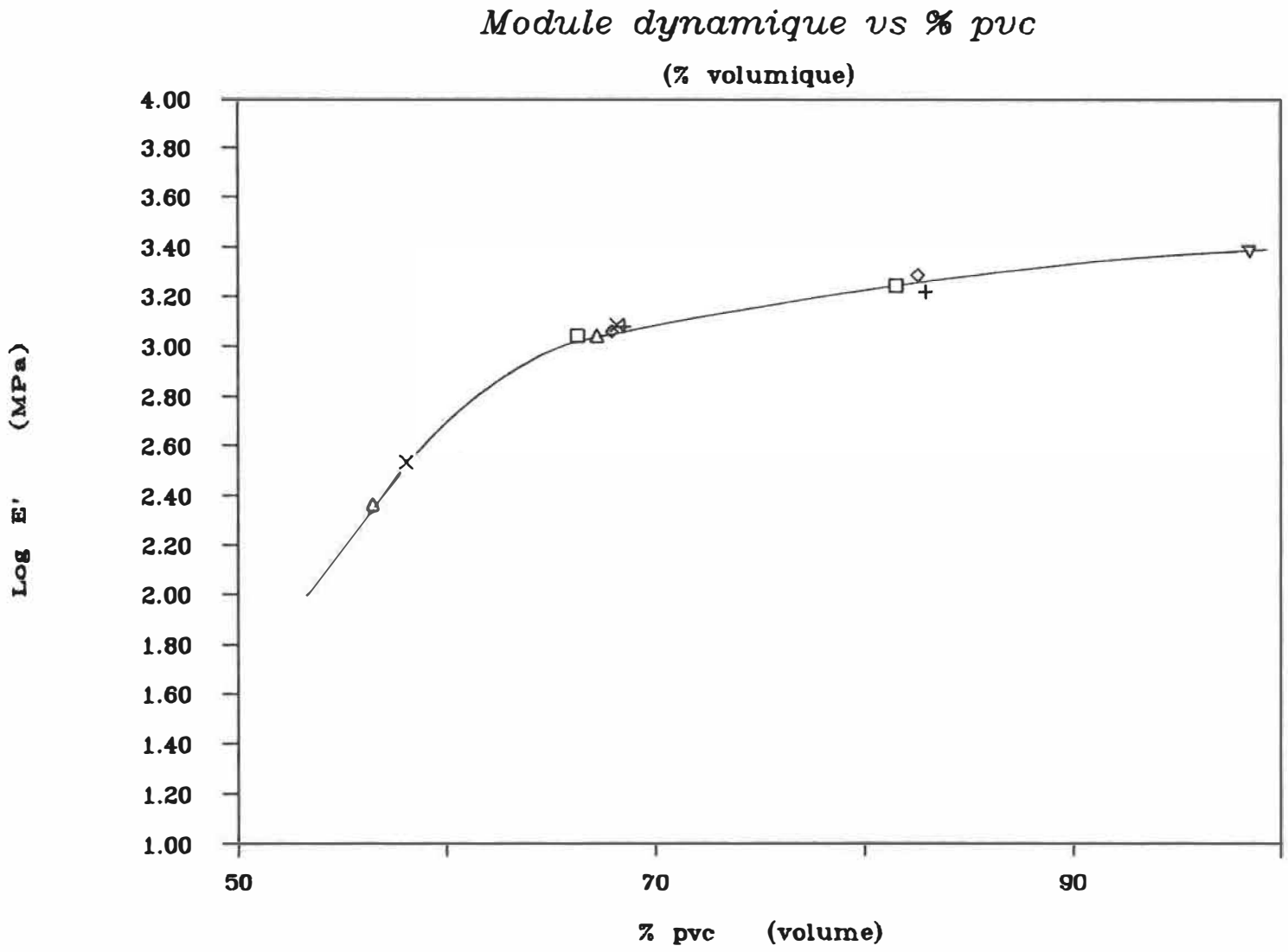


Figure 1.1.5a) Légende: □ 1a , + 1b , ◇ 5t , △ 3a , x 3b , ▽ pvc

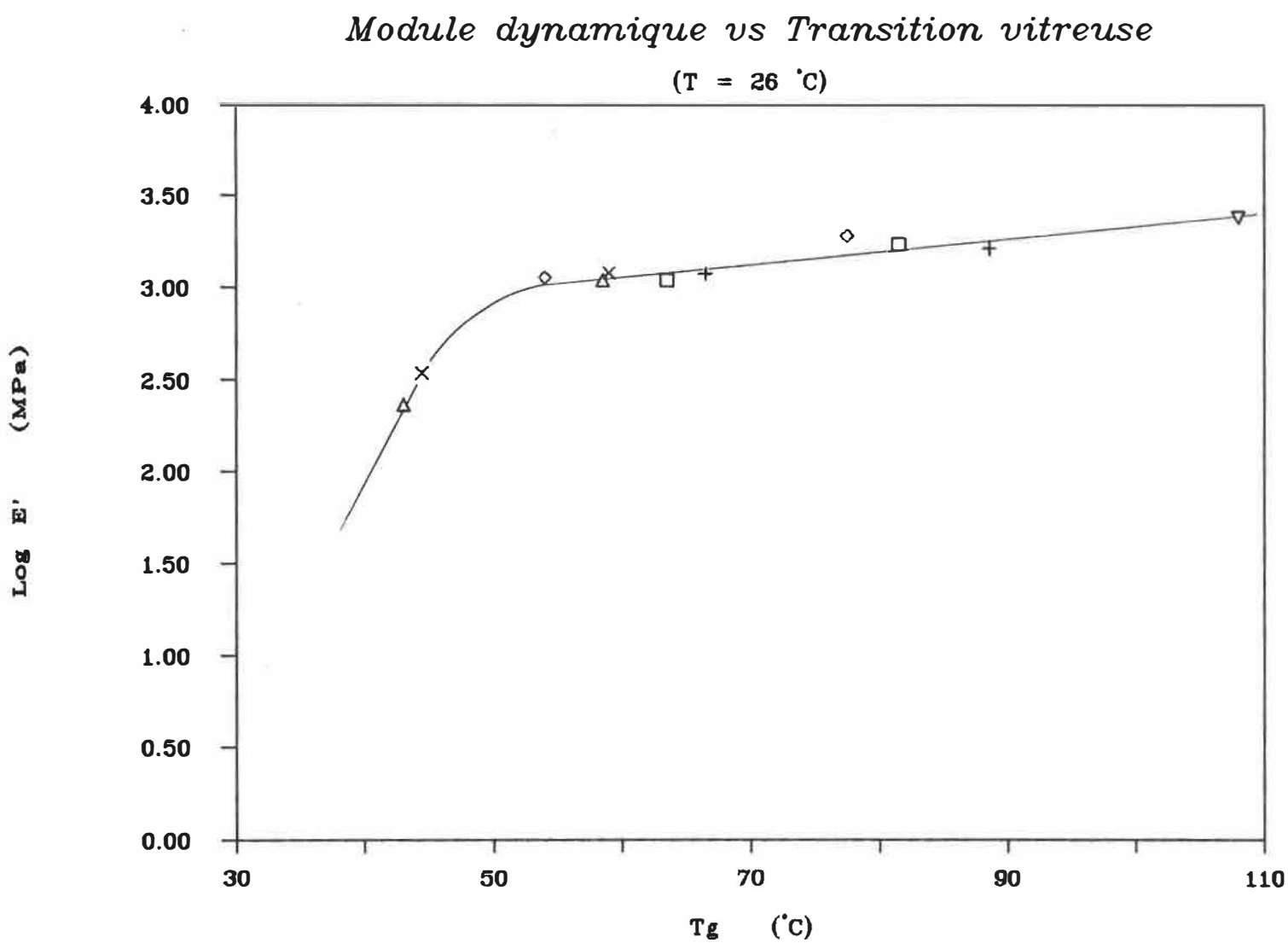


Figure 1.1.5b) Légende: □ 1a , + 1b , ◇ 5t , △ 3a , x 3b , ▽ pvc

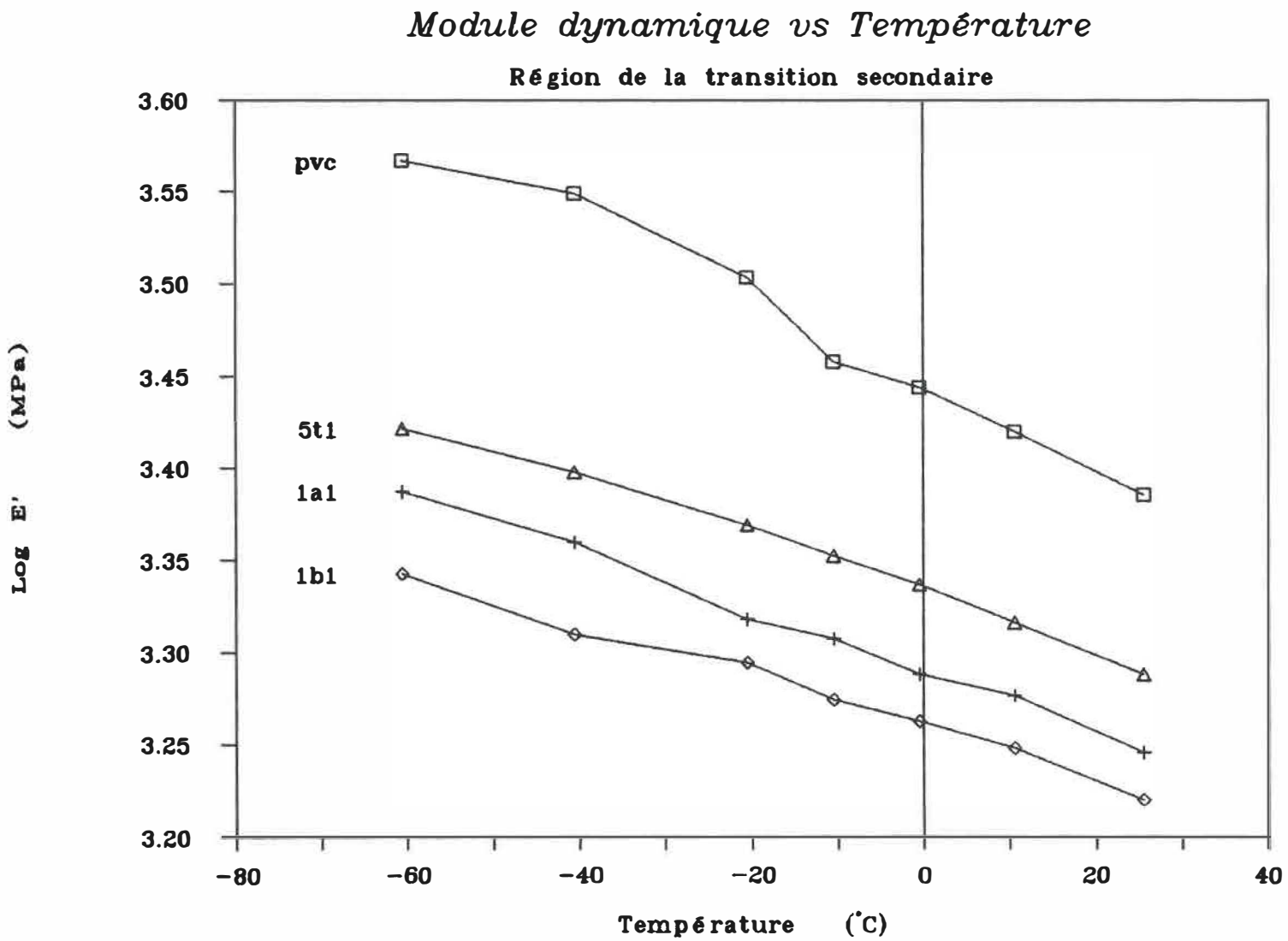

Module dynamique vs Température
Région de la transition secondaire
pvc
5t1
1a1
1b1
Log E' (MPa)
3.60
3.55
3.50
3.45
3.40
3.35
3.30
3.25
3.20
-80
-60
-40
-20
0
20
40
Température (°C)

Figure 1.2.1

CHAPITRE 2

RÉTICULATION DU PVC

2. RÉTICULATION DU PVC

Une masse de pvc irradiée par les rayons gamma peut réticuler par elle même, mais la dégradation et les scissions de chaînes l'emporteront sur la réticulation [32-34]. Les rayons gamma en interagissant avec la matière, produisent une série d'effets directs et indirects menant à la formation de radicaux libres. Les effets directs sont [35]:

- l'effet photoélectrique: Ejection d'un électron lié avec transfert total de l'énergie du photon gamma;
- la production de paire: Transformation d'un photon gamma en paire d'électron et de positron lorsqu'il passe au voisinage d'un noyau atomique (peu probable pour l'ordre de grandeur des énergies d'émission du ^{60}Co);
- l'effet Compton: Transfert partiel de l'énergie d'un photon à un électron libre ou à un électron lié qui peut alors être éjecté.

Les électrons libres qui sont animés d'énergie cinétique de l'ordre du keV, entraînent sur leur passage une série de processus secondaires découlant de l'ionisation des molécules. Un de ceux-ci, la création de radicaux libres, nous concerne directement.

Dans une molécule de pvc, les radicaux libres sont formés par la rupture des liaisons C-H, C-C ou C-Cl, dont les énergies respectives sont de 99, 83 et 81 kcal/mole à 25 °C. D'après la littérature [36,37],

ce sont les liaisons C-Cl et C-H qui sont les plus susceptibles d'être rompues par le rayonnement ionisant.

Aussitôt formés, les radicaux libres cherchent à réagir avec leur environnement immédiat. Il se formera des liens entre les molécules de pvc seulement si deux radicaux de chaînes différentes sont adjacents ou si un radical d'une chaîne est adjacent à une liaison double C=C d'une autre chaîne. Comme les chaînes sont peu mobiles dans la masse, les réactions des radicaux auront principalement pour résultat la dégradation du polymère. Ce sujet sera abordé à la section 2.4.

En incorporant au pvc un adjuvant dont les molécules ont des liaisons insaturées, celles-ci en étant brisées par le rayonnement gamma réagiront entre elles (polymérisation) ou se grefferont aux radicaux des chaînes du pvc. Pour obtenir un réseau tridimensionnel, les molécules de l'agent réticulant devront être polyfonctionnelles, c'est-à-dire, être constituées d'un minimum de deux liaisons insaturées [32].

2.1 Intéraction pvc-tmptma

L'augmentation et la complexification des intéractions qui peuvent survenir entre les différents composants d'un mélange élaboré, peuvent en rendre l'étude très ardue. C'est pourquoi nous débutons l'étude de la réticulation par l'analyse d'un mélange simple sur lequel on a déjà publié beaucoup d'informations [6,32,38,39]. La compréhension de l'évolution des propriétés du mélange pvc-tmptma après irradiation per-

mettra de mieux analyser l'évolution des autres mélanges.

Le tmptma est un monomère tri-fonctionnel de type methacrylate démontré pour être parmi les plus sensibilisateurs à la réticulation du pvc [32]. Lors de l'irradiation, des radicaux libres se forment sur les chaînes de pvc et parmi les molécules du monomère. Le taux de réaction et l'évolution de la réticulation qui s'ensuit, seront influencés par la concentration en monomère du mélange. Plus la concentration en tmptma par rapport au pvc est élevée, plus rapidement le réseau se forme pour une dose donnée [38].

Pour de grandes concentrations de tmptma (>35% poids), les premiers stades de la réticulation verront le tmptma polymériser préférentiellement en un réseau tridimensionnel auquel viendront se greffer progressivement les chaînes de pvc. A mesure que la réaction évoluera et que le monomère s'épuisera, le greffage du pvc au réseau deviendra prédominant [6]. Si on diminue la concentration, plus de sites réactifs seront créés sur les chaînes de pvc. Se faisant, le greffage des molécules de tmptma au pvc compétitionnera avec l'homopolymérisation du monomère [38,39]. A faible concentration (<15%), on aura plus de chaînes chargées d'embranchements de poly(tmptma) que de réseau tridimensionnel.

Les proportions en tmptma de nos mélanges 5t1 (12%) et 5t2 (25%) les classeraient respectivement dans les catégories de faible et moyenne concentration. Les figures 2.1.1 illustrent l'évolution des propriétés dynamiques de ces mélanges suite à l'irradiation. Les effets attendus

de la réticulation sur un mélange pvc-tmptma sont [2,6,24,38]:

- l'augmentation de la température de transition vitreuse et la baisse d'amplitude de tanδ;
- l'augmentation du module à haute température;
- l'élargissement de la région de transition vitreuse;
- la tendance à la réapparition du pic-β.

Température de transition et amplitude d'amortissement:

La température de transition T_g est une mesure de la mobilité des chaînes polymériques. La réticulation élève T_g en introduisant des restrictions aux mouvements moléculaires des chaînes [2,40-42]. Le tableau 2.1.1 donne les températures de transition selon tanδ et les amplitudes des pics-α pour le pvc et la série 5t, avant et après irradiation. Plus la densité de réticulation sera grande, plus T_g sera élevée et moins le pic d'amortissement sera grand. Pour un degré de réticulation élevé, les T_g des mélanges 5t irradiés devraient être supérieures à celle du pvc à cause de celle du poly(tmptma) (>300 °C) [6].

Pour une concentration en poids de 37% en tmptma, Bowmer et al.[6] ont obtenu pour leurs échantillons une augmentation de température d'environ 75 °C après 2 Mrad d'irradiation. A 25%, nous avons obtenu une augmentation de 70 °C après 3.5 Mrad. Compte tenu des concentrations et des doses respectives, l'évolution des T_g de nos mélanges semble suivre celle rapportée.

Série	Dose Mrad	T_g °C	°K	Δ %	Δ_{pvc} %	Tanδ	Δ %	E" Mpa	Δ %
5t1	0	77	350	-	-8	1.055	-	210	-
	3.5	108	381	+9	0	0.895	-15	155	-26
5t2	0	54	327	-	-14	1.040	-	217	-
	3.5	124	397	+21	+4	0.535	-49	108	-50
pvc	0	108	381	-	-	1.020	-	225	-

$\Delta = (p_{3.5} - p_o) \times 100 / p_o$, $\Delta_{pvc} = (p_{5t} - p_{pvc}) \times 100 / p_{pvc}$
$p_{o,3.5,5t,pvc}$ = propriété initiale, irradiée, échantillon, pvc

Tableau 2.1.1: Variation des températures et amplitudes de transition des échantillons de la série 5t après irradiation -Comparaison avec le pvc. (5t1: pvc + 15 phr tmptma 5t2: pvc + 35 phr tmptma)

Module à haute température:

Sous la température de transition principale, la réticulation a peu d'effet sur le module dynamique [2] (figures 2.1.1 b et e). Par contre il est très prononcé dans la région du plateau caoutchoutique. Dans cette région le module E' est proportionnel au degré de réticulation [1,2]; à haute densité de réticulation la valeur du module devrait dépassée celle du pvc. Le tableau 2.1.2 indique ces augmentations à 150 °C. Bien que légère sous T_g, l'équipe de Bowmer [6] rapporte une augmentation du module à toute température. Cette observation est probablement associée à la grande concentration en tmptma de leur mélange (37%).

Région de transition vitreuse:

L'élargissement s'explique principalement par deux faits. D'abord, parce que la réticulation augmente la valeur du module dans la région du plateau caoutchoutique, la chute de celui-ci se fait moins

brusque et le plateau est atteint à un niveau plus élevé [2]. Ensuite, la réticulation serait très hétérogène.

Deux types d'hétérogénéité sont en cause. Le premier type serait dû à des microgels imbriqués et réticulés à la structure du réseau tri-dimensionnel. Ces microgels se développeraient là où initialement il y avait un excès d'agent réticulant [2].

Série	Dose Mrad	E' MPa	Δ %	Δ_{pvc} %
5t1	0	3.46	-	-47
	3.5	4.88	+41	-25
5t2	0	2.47	-	-62
	3.5	15.0	+545	+130
pvc	0	6.53	-	-

T = 150.5 °C

Tableau 2.1.2: Variation des modules dynamiques des échantillons de la série 5t après irradiation - Comparaison avec le pvc. (Δ et Δ_{pvc} voir tableau 2.1.1)

L'équipe Bowmer et al.[6] a noté ce fait en mentionnant la présence de deux phases distinctes lors de mesures au DSC de leurs échantillons:

- une phase riche en pvc avec une transition à +50 °C;
- une phase riche en tmptma avec une transition à -8 °C.

Lors de l'irradiation, la température de transition de la phase riche en tmptma serait passée de -8 °C à +80 °C après 2 Mrad. Tandis que pour la phase riche en pvc, la température de transition serait

restée stationnaire. La seule variation observée pour cette phase serait la baisse progressive d'amplitude du pic de transition jusqu'à sa disparition lorsque le 100% de gel est atteint. Ailleurs, on rapporte qu'il pourrait y avoir plus de deux phases [43].

Pour nos échantillons, nous n'avons pas, par l'analyse dynamique, observé de phases multiples avant de les avoir irradiés. Le mélange 5t1 montre un pic latéral à 73 °C (figures 2.1.1 a et c), tandis que le mélange 5t2 montre les restes d'un pic à environ 60 °C (figure 2.1.1 d et f). Ces pics seraient donc témoins d'une phase riche en pvc qui se serait incorporée au réseau à mesure que la réticulation progressait.

<u>Pic-β</u>:

Comme rapporté dans la littérature [6], nous avons noté la tendance à la réapparition de la transition secondaire du pvc. Celle-ci est attribuée à la perte de l'effet plastifiant des molécules du tmptma à mesure qu'elles sont consommées.

Du point de vue des propriétés en traction, la réticulation amène une augmentation du module Young et de la résistance en contrainte, et une diminution de l'allongement à la rupture. Comme pour T_g, l'élongation est une mesure de la mobilité des chaînes polymériques [6]. Le tableau 2.1.3 rapporte les résultats des tests de traction de nos échantillons.

Série	Dose Mrad	σ_y MPa	ϵ_y %	E MPa	Δ %	σ_r MPa	Δ %	ϵ_r %	Δ %	Δ_{pvc} %
5t1	0	55.	3.2	2920	-	41	-	130	-	+13
	3.5	53.	3.4	2770	-5	49	+19	85	-33	-24
5t2	0	-	-	180	-	26	-	220	-	+93
	3.5	60.	3.5	2500	+1300	65	+152	50	-78	-57
pvc	0	53.	4.8	2570	-	53	-	115	-	-
Bowmer[6]	0	-	-	-	-	29	-	250	-	-
	3.5	-	-	-	-	69	+138	50	-80	-

L_o = 25.4 mm T = 26 ± 1 °C

Tableau 2.1.3: Variation des propriétés mécaniques en traction des échantillons de la série 5t après irradiation. Les valeurs de la littérature sont tirées des courbes publiées par Bowmer et al.[6] pour un mélange 63% pvc, 37% tmptma (extrapolation à 3.5 Mrad). (Δ et Δ_{pvc} voir tableau 2.1.1)

Dans l'ensemble l'évolution observée est conforme aux attentes. La comparaison des résultats du mélange 5t2 avec la littérature est même excellente. Seul le module du mélange 5t1 (3.5 Mrad) ne semble pas suivre. En fait comme nous l'avons indiqué au chapitre 1.2, ce mélange exhibe un comportement similaire à l'antiplastification qui lui donne, avant irradiation, un module plus grand que celui du pvc pur. Il faut retenir qu'après irradiation, il demeure plus grand.

Les tests mécaniques ne peuvent nous donner directement le degré de réticulation des échantillons, à moins de construire des courbes d'étalonnages [2]. Par contre, nous pouvons en estimer l'ordre de grandeur à l'aide de la littérature. Nous pouvons aussi juger qualitativement des transformations survenues dans la masse par l'analyse des for-

mes et des tendances des courbes dynamiques, et par la comparaison des propriétés mesurées avec celles du pvc pur.

Il nous est donné un autre outil en l'équation (1) qui dérive des théories sur les propriétés à hautes températures des caoutchoucs vulcanisés [2,6,24,44,45]. Elle peut nous donner une appréciation du degré de réticulation en calculant le poids moléculaire moyen en nombre entre les points de réticulation. Le tableau 2.1.4 donne pour nos échantillons les valeurs des M_c calculées avec les modules dynamiques mesurés à 150.5 °C.

$$M_c = \frac{3 \rho R T}{E} \qquad (1)$$

ρ = Densité du matériau
R = Constante des gaz (8.314 J/mole-°K)
T = Température en °K (région plateau caoutchoutique)
E = Valeur du module Young ou E' à T

Série	Dose Mrad	M_c g/mole	Δ %	Δ_{pvc} %
5t1	0	4300	-	+80
	3.5	3050	-29	+27
5t2	0	5750	-	+141
	3.5	950	-84	-60
pvc	0	2400	-	-

Tableau 2.1.4: Valeurs des poids moléculaires moyens en nombre entre les points de réticulation M_c pour les échantillons de la série 5t - Comparaison avec le pvc - Pour les densités voir le tableau A.4.1, pour E' voir le tableau 2.1.2, T = 424 °K. (Δ et Δ_{pvc} voir tableau 2.1.1)

Pour les échantillons non-irradiés, le calcul de M_c donne le poids moléculaire moyen entre les enchevêtrements. L'augmentation de la valeur des M_c par rapport à celle du pvc montre bien l'effet de la plastification qui éloigne les chaînes polymériques les unes des autres.

Après irradiation, un degré élevé de réticulation fera baisser la valeur des M_c sous celle du pvc. Pour nos échantillons, nous observons effectivement la baisse des M_c, mais seul celui du mélange 5t2 tombe sous la valeur calculée pour le pvc pur.

Si nous résumons les principales observations pour chacun des mélanges de la série 5t, nous obtenons après irradiation:

<u>5t1</u>: pvc + 15% tmptma

- une transition principale relativement étroite et d'amplitude légèrement réduite qui démontre par un pic latéral, la présence d'une deuxième phase probablement riche en pvc;
- une augmentation de la température de transition qui égale celle du pvc;
- une augmentation du module dynamique E' à haute température, mais sa valeur demeure inférieure de 25% à celle du pvc;
- une réapparition du pic-β qui est associé à la consommation du monomère polyfonctionnel;
- un module Young qui est supérieur de 8% à celui du pvc;
- une résistance à la rupture qui a augmentée, mais qui demeure

inférieure de 8% à la valeur du pvc;

- une élongation à la rupture qui a diminuée pour être inférieure de 24% à celle du pvc;
- une valeur de M_c qui a diminuée, mais qui demeure 27% supérieure à celle du pvc.

<u>5t2</u>: pvc + 35% tmptma

- une transition principale élargie d'amplitude réduite (-50%) qui indique aussi la présence d'une deuxième phase;
- une augmentation de la température de transition vitreuse qui dépasse de 4% (en °K) celle du pvc;
- une augmentation du module dynamique à haute température dont la valeur est 130% plus élevée que celle du pvc;
- une augmentation d'amplitude de l'amortissement dans la région de transition β;
- une augmentation de 1300% du module Young qui demeure légèrement inférieure (-3%) à celui du pvc, mais de façon non significative;
- une contrainte maximum supérieure de 23% à celle du pvc;
- une élongation à la rupture inférieure de 57% à celle du pvc;
- une valeur de M_c 60% inférieure à celle du pvc.

De ces observations, nous concluons que le mélange 5t1 après irradiation serait modérément réticulé et contiendrait des chaînes de pvc fortement embranchées de poly(tmptma); tandis que le mélange 5t2 serait très réticulé. De la littérature [38,46], nous avons tiré des valeurs de degré réticulation (%gel) pour des échantillons de composi-

tions similaires aux nôtres. Le tableau 2.1.5 indique ces valeurs ainsi qu'une estimation pour nos échantillons établies à partir de la courbe représentant la relation %gel versus %tmptma des valeurs de la littérature (figure 2.1.2). Les résultats appuient nos conclusions.

Echantillon		%tmptma (poids)	%gel
Réf.(38)	blend D	9	53
	blend C	21	86
Réf.(46)	blend C	18 ±2	87
	blend D	32 ±2	99
5t1		13	67
5t2		26	95

Tableau 2.1.5: Estimation du degré de réticulation des échantillons de la série 5t à partir des travaux de Bowmer et al.[38]

2.2 Intéraction pvc-plastifiant

Il y a relativement peu d'information disponible sur le comportement des plastifiants à l'irradiation de même que sur les intéractions polymère-plastifiants. Pour le pvc, on remarquera peu de variation dans les propriétés mécaniques du polymère plastifié [9,47].

Les résultats des mesures des propriétés mécaniques de nos échantillons sont représentés par les figures 2.2.1 et le tableau 2.2.1 pour les tests dynamiques, et par le tableau 2.2.2 pour les tests en traction.

Des changements évidents sont observés, mais ils sont peu prononcés. Les observations principales du point de vue dynamique sont:

- l'accentuation des épaulements ou pics latéraux;
- l'augmentation du minimum après T_g des courbes de tanδ, sauf pour le mélange 1b1 où nous avons une diminution;
- la diminution du module dans la région du plateau caoutchoutique, sauf pour le mélange 1a1 où nous avons une légère hausse;
- une légère augmentation de la température de transition (pic-α) du mélange 1b2;
- une légère diminution de la température de transition des mélanges 1a1 et 1b1;
- l'augmentation des M_c sauf pour le mélange 1a1.

D'après ces résultats, ils est difficile d'affirmer qu'un des échantillons ait pu formé un gel. Seul le mélange 1a1 montre des signes par E' et M_c, mais sa T_g a baissé. Le mélange 1b2 montre une légère augmentation de T_g, mais son module à haute température a diminué et son M_c a augmenté de 22%, soit plus que les trois autres.

Les résultats des tests en traction sont plus dictinctifs. Les mélanges 1a1 et 1b2 montrent, bien que faiblement, les signes d'un début de réticulation. Pour 1a1, nous avons l'augmentation du module (+4%) et de la contrainte à la striction (+2.8%), et une diminution de l'allongement de 35%. Par contre, la contrainte à la rupture a diminué (-8%).

Série	Dose Mrad	T_g °C	T_g °K	Δ %	E' MPa	M_c g/mole	Δ %
1a1	0	82	355	-	3.0	4910	-
	7.1	79	352	-0.8	3.1	4750	-3
1a2	0	63	336	-	2.1	6620	-
	7.1	63	336	0	1.8	7690	+16
1b1	0	88.5	362	-	4.0	3760	-
	7.1	87	360	-0,6	3.6	4080	+9
1b2	0	66	339	-	2.4	5870	-
	7.1	68	341	+0.6	2.0	7170	+22
pvc	0	108	381	-	6.5	2380	-

Tableau 2.2.1: Valeurs des températures de transition et des M_c pour les échantillons des séries 1a et 1b - Calcul de M_c à partir de l'équation (1) pour T = 150.5 °C. Les densités sont prises aux tableaux A.4.1.

Pour 1b2, nous avons l'apparition de la striction, l'augmentation du module (+41%) et de la contrainte (+10%), et une diminution de l'allongement (-40%). Un groupe japonais [48] rapporte avoir obtenu des degrés de réticulation important pour des mélanges pvc-pcl. Pour une composition similaire à nos échantillons de la série 1b2 soit 100 pvc, 30 pcl et 10 tribase Pb, leur échantillons de 0.5 mm d'épaisseur irradiés à 20 Mrad par faisceau d'électron ont donné un contenu en gel de 46%. Les propriétés mécaniques en traction qu'ils ont obtenues, sont indiquées au tableau 2.2.2.

Au tableau 2.2.2, nous avons inclu les résultats pour le pcl (série 4t1). L'irradiation a rendu le matériau légèrement plus rigide mais beaucoup moins résistant à la traction. Nous observons une chute radicale de l'allongement à la rupture associé à une augmentation du

module de 17%. Ceci indiquerait une réticulation certaine du polymère si ce n'était de la disparition de la striction et de la chute de 37% de la contrainte à la rupture.

D'après la littérature [33,34], des doses entre 12 et 25 Mrad sont nécessaires pour obtenir la formation d'un gel dans le pvc sans additifs. Nos résultats ne nous permettent pas d'affirmer l'obtention de réticulation dans nos échantillons ne contenant pas de tmptma. Tout au plus, certains d'entre eux (1a1, 1b2 et 4t1) donneraient des signes qui ne pourraient être confirmés sans l'utilisation d'autres techniques.

Série	Dose Mrad	σ_y MPa	ϵ_y %	E MPa	σ_r MPa	ϵ_r %
1a1	0	58.	3.7	1940	37	90
	7.1	59.	3.7	2010	34	60
1a2	0	-	-	320	31	260
	7.1	-	-	310	26	200
1b1	0	58.	3.4	2040	44	130
	7.1	55.	3.4	1970	40	100
1b2	0	-	-	450	30	230
	7.1	16.	5.0	630	33	190
pvc	0	53.	4.8	2570	53	110
pc1	0	23.	9.8	500	26	590
	3.9	-	-	580	16	4
Saito[48]	20	-	-	-	36	200

L_o = 25.4 mm T = 26 ± 1 °C

Tableau 2.2.2: Variation des propriétés mécaniques en traction des échantillons des séries 1a et 1b. Les données de Saito et al.[48] concerne un mélange de pvc, pc1 et tribase de Pb dont les proportions sont respectivement de 100, 30 et 10 phr. (Pour les écarts-types voir l'annexe B).

2.3 Intéraction pvc-plastifiant-tmptma

Les plastifiants sont utilisés pour modifier les propriétés rhéologiques de certains matériaux polymériques afin d'en faciliter la transformation ou pour leur donner une souplesse nécessaire à certaines applications. A moins d'être réactifs, le fait d'avoir un polymère réticulé n'empêchera pas totalement les plastifiants de jouer leur rôle assouplissant. Cependant, on ne parlera plus alors des plastifiants comme étant des solvants du polymère, mais plutôt comme étant des agents de gonflement. Lors de la réticulation, ces derniers pourraient influencer l'évolution de la réaction.

De la littérature [46], nous avons relevé des observations générales sur l'influence d'un plastifiant, le diundecyl phthalate (dup), sur l'évolution de la réticulation de mélanges pvc-dup-tmptma.

Le plastifiant affecte la compétition entre l'homopolymérisation, la réticulation et le greffage en contrôlant la mobilité des réactifs qui est favorisée jusqu'à ce qu'on atteigne un haut taux de conversion. En augmentant la mobilité des réactifs, le dup produit une réticulation plus rapide. Son addition, cependant, limite le taux de conversion (%gel) que l'on peut atteindre. Avec sa présence dans le mélange (dup), la préférence pour l'homopolymérisation du tmptma sur son greffage aux chaînes du pvc est suffisamment prononcée pour qu'on puisse parler d'une réaction en deux phases qui sont; la formation d'un

réseau tridimensionnel composé de poly(tmptma) et; le greffage du pvc au réseau de poly(tmptma).

Ces observations sont propres au système mentionné et ne sauraient être généralisées sans exception à tout système de composition similaire contenant des plastifiants différents.

Le dup, lors de la réticulation, s'est avéré chimiquement inerte. Tout en n'étant ni lié, ni enchevêtré dans le réseau, il a démontré une grande stabilité à l'irradiation [46]. Des stabilités similaires ont été observées pour plusieurs autres composés aromatiques et ont été attribuées au transfert d'énergie vers l'anneau aromatique suivi d'une dissipation non-dégradative de celle-ci [49-52].

Le noyau aromatique joue donc le rôle d'un capteur d'énergie. Pour certains composés ce rôle peut être suffisamment important pour agir comme inhibiteur de la réaction de réticulation [53]. Nos résultats pour la série 3 nous indiquent que le totm serait de ce type. En effet le mélange 3a2 qui contient 22% (poids) de totm et 12% de tmptma, n'a montré de changements significatifs à l'irradiation qu'à partir d'une dose de 7,1 Mrad (figures 2.3.1). Et encore les changements sont légers comme l'indique le tableau 2.3.1. La température de transition T_g n'a augmenté que de 2.5% (°K) et les valeurs des autres propriétés ont peu changé.

Dans le mélange 3a1 (11% totm, 14% tmptma), le totm, en plus faible concentration, a manifesté son effet inhibiteur par le ralentissement de la réaction de réticulation comme le montre la figure 2.3.2. L'effet du totm se fait aussi sentir dans l'évolution particulière que prennent les courbes d'amortissement tanδ, soit une baisse soudaine d'amplitude du pic-α à 1.9 Mrad suivi d'une augmentation progressive (figure 2.3.1 a). Nous pensons que cette évolution serait le signe de la prédominance du greffage des molécules de tmptma aux chaînes de pvc plutôt qu'à leur homopolymérisation, puisque nous avons affaire à de faibles concentrations de tmptma.

Série	Dose Mrad	T_g °C	T_g °K	Δ %	Δ_{pvc} %	tanδ	Δ %	E" MPa	Δ %	E' MPa	Δ %	Δ_{pvc} %	M_c %	Δ %	Δ_{pvc} %
3a1	0	58.5	332	-	-13	0.900	-	188	-	2.1	-	-68	6800	-	183
	1.9	81.	354	7	- 7	0.620	-31	161	-14	2.4	+14	-64	5950	-13	148
	3.5	91.	364	10	- 4	0.680	-24	103	-45	2.7	+30	-59	5250	-23	119
	7.1	98.5	372	12	- 2	0.702	-22	152	-19	3.6	+73	-45	3900	-43	63
3a2	0	43.	316	-	-17	0.658	-	180	-	1.4	-	-79	9900	-	313
	1.9	47.	320	1	-16	0.651	- 1	178	- 1	1.3	-7	-81	10650	+ 8	344
	3.5	47.	320	1	-16	0.661	+0.5	192	+ 7	1.3	-6	-81	10600	+ 7	342
	7.1	51.	324	3	-15	0.708	+ 8	178	- 1	1.2	-11	-82	11200	+13	367
3b1	0	59.	332	-	-13	0.830	-	167	-	2.6	-	-60	5450	-	127
	1.9	99.5	373	12	- 2	0.661	-20	134	-20	4.6	+75	-30	3100	-43	29
	3.5	103.	376	13	- 1	0.631	-24	134	-20	5.8	+120	-12	2450	-55	2
	7.1	106.5	380	14	-0.3	0.590	-29	127	-24	7.4	+184	+14	1900	-65	-21
3b2	0	44.5	318	-	-17	0.635	-	184	-	2.0	-	-69	6750	-	181
	1.9	80.5	354	11	- 7	0.530	-17	175	- 5	2.8	+39	-57	4850	-28	102
	3.5	79.5	353	11	- 7	0.571	-10	137	-26	3.9	+91	-40	3550	-47	48
	7.1	86.5	360	13	- 6	0.492	-23	124	-33	6.6	+222	+ 1	2100	-69	-13
pvc	0	108.	381	-	-	1.02	-	225	-	6.5	-	-	2400	-	-

Pour E'et M_c, T = 150.5 °C

Tableau 2.3.1: Variation des propriétés dynamiques des échantillons de la série 3 après irradiation - Comparaison avec le pvc.

Les mélanges de la série 3b, pour leur part, ont réagi très différemment. Au début de l'irradiation, la réaction semble très rapide. La figure 2.3.2 montre qu'après 1.9 Mrad, le changement de T_g est presque complèté. Par contre, lorsque nous analysons l'évolution du module dynamique E' à haute température (150.5 °C), nous réalisons qu'elle est moins soudaine (figure 2.3.3).

D'après certaines publications [9,46], l'ajout d'un plastifiant inerte aurait pour effet de diminuer le taux de gel maximum qu'il est possible d'atteindre, à une dose donnée, pour une proportion donnée de tmptma. Et comme les variations des propriétés mécaniques sont reliées aux proportions de plastifiants et de gel formé dans le matériau, nous devrions nous attendre pour les mélanges de la série 3, à des résultats plus modestes que ceux de 5t1 dont les échantillons contiennent sensiblement les même proportions en tmptma. Hors contrairement aux attentes, les résultats observés pour les mélanges 3b1 et 3b2 nous donnent de meilleurs performances. La figure 2.3.3 montre qu'à 3.5 Mrad le module dynamique du mélange 3b1 est supérieur à celui de 5t1. A 7.1 Mrad, la tendance de l'évolution du module de 5t1 laisse voir que celui-ci sera inférieur ou tout au plus équivalent à ceux des mélanges 3b.

Cette évolution progressive des modules associée aux changements brusques des Tg et à la disparition progressive des épaulements (pics latéraux), laissent croire à une incorporation progressive des chaînes de pvc à un réseau tridimensionnel de poly(tmptma) formé préalablement. Mais, les mélanges 3b ne contenant qu'entre 12 et 14% d'agent réticu-

lant, soit dans les mêmes proportions que le mélange 5t1 (faible concentration), nous ne pouvons retenir simplement cette possibilité sans supposer une participation du pcl à la réticulation.

Les tests mécaniques ne peuvent donner une réponse directe à cette supposition. Cependant, ils nous donnent des indices. Nous avons représenté graphiquement à la figure 2.3.4 la variation de Tg entre 0 et 3.5 Mrad en fonction de la concentration en tmptma pour les mélanges de la série 3 et 5. D'après les travaux de Bowmer et Vroom [46], cette relation montre que la variation de Tg est proportionnelle à la concentration en tmptma. Comme nous le constatons, les systèmes 3b1, 3b2 et 3a2 sont nettement à l'écart d'une droite reliant 5t1, 5t2 et 3a1. L'inhibition de la réticulation dans le mélange 3a2 expliquerait son écart avec la droite. Pour expliquer celui des mélanges 3b, nous retenons l'hypothèse de la contribution du pcl à la formation du réseau.

Pour tenter d'élucider ces comportements, revenons aux mélange 1b et au pcl. Nous retenons de la section 2.2, tableau 2.2.2, qu'il y a possibilité d'intéraction, même si faible, entre le pcl et le pvc (1b2) et que l'irradiation semble fragiliser le pcl sans plus. Qu'en est-il pour un mélange pcl-tmptma? Les résultats pour le mélange 4t2 (pcl + 9% tmptma) montrent au tableau 2.3.2, qu'après irradiation, il y a eu amélioration des propriétés mécaniques plutôt qu'une détérioration comme nous l'avons observé pour le pcl pur irradié. A une aussi faible concentration, les molécules du tmptma sont très distancées; elles auront forcément réagi avec le pcl, à moins d'incompatibilité entre les deux

composés. Si c'est le cas, le tmptma aura tout simplement polymérisé en micro-structures enchevêtrées entre les chaînes de pcl formant ainsi un composite. Malheureusement, les propriétés dynamiques ne sont pas disponibles pour vérifier s'il y a séparation de phase. Cependant, le mélange 4t2 n'a montré aucun signe extérieur d'incompatibilité (exsudation).

En gardant les hypothèses d'intéractions pcl-tmptma-pvc, les mélanges 3b, après irradiation, seraient constitués d'une structure complexe formée de:

[pcl-poly(tmptma)]
[pvc-poly(tmptma)]
[pcl-pvc]

Pour nous le confirmer, il nous resterait à vérifier la compatibilité pcl/tmptma, la composition après irradiation du mélange 4t2 et la composition après irradiation des mélanges 3b. Une chose est certaine, cependant, les mélanges 3b ont formé des réseaux tridimensionnels plus denses que le mélange 5t1. Leur module dynamique E' plus grand à haute température nous le confirme.

Les résultats des tests de traction présentés au tableau 2.3.2 réflètent ce que l'on s'attend de la réticulation. Les figures 2.3.5 et 2.3.6 représentent respectivement l'évolution de la contrainte maximum et de l'allongement à la rupture en fonction de la dose d'irradiation.

On observe une variation rapide au début qui ralentit au fur et à mesure que le gel se forme. On remarque qu'à 7.1 Mrad, l'évolution est teminée pour les mélanges 3b, mais qu'elle est toujours active pour les mélanges 3a.

Série	Dose Mrad	σ_y MPa	ϵ_y %	E MPa	σ_r MPa	ϵ_r %
3a1	0	-	-	170	27	230
	1.9	45.	3.9	1990	39	100
	3.5	52.	3.8	1660	39	80
	7.1	65.	4.0	2070	44	80
3a2	0	-	-	16	21	330
	1.9	-	-	19	21	320
	3.5	-	-	21	20	290
	7.1	-	-	330	28	200
3b1	0	-	-	230	30	230
	1.9	58.	3.7	2540	53	110
	3.5	59.	3.9	1970	52	90
	7.1	58.	3.7	2080	51	60
3b2	0	-	-	27	23	330
	1.9	25.	3.8	1210	43	180
	3.5	34.	3.9	1210	50	150
	7.1	40.	3.7	1510	52	100
4t2	0	16.	12.1	400	23	580
	3.9	26.	9.4	800	25	30
pvc	0	53.	4.8	2570	53	110

Tableau 2.3.2: Variation des propriétés mécaniques en traction des échantillons de la série 3 pour trois doses d'irradiation (voir annexe B pour les écarts-types).

D'un point de vue pratique, nous avons obtenu des matériaux aux propriétés intéressantes. Après 7.1 Mrad, le mélange 3a1 donne un matériau moins rigide et plus résistant que le pvc pur avec un module Young 20% plus petit et une résistance maximum en contrainte 23% plus

élevée. L'allongement à la rupture a diminué quelque peu mais si l'on compare à la littérature (tableau 1.1.3) qui donne un allongement de 30% pour le pvc, notre mélange lui est supérieur de 150%. Il est à noter la valeur du module qui de 1.9 à 3.5 Mrad a diminué pour remonter par la suite.

Le mélange 3b1 a réagi de la même façon sauf qu'il n'a pas rattrapé la valeur qu'il avait à 1.9 Mrad. D'ailleurs pour ce mélange, les meilleures propriétés seraient obtenues à cette dose d'irradiation puisque que le module est équivalent à celui du pvc pur et que sa résistance maximale en contrainte lui est supérieur de 9%. L'allongement est le même ou 280% supérieur par rapport aux références. L'irradiation ultérieure a bien sûr formé un réseau plus dense mais au détriment des propriétés finales.

Le mélange 3b2 pour sa part, a donné un matériau qui déjà après 1.9 Mrad exhibe des propriétés intéressantes bien qu'inférieures à celles du pvc. Après 7.1 Mrad, la résistance et l'allongement à la rupture sont similaires à ceux du pvc sauf que le matériau est beaucoup moins rigide avec un module 41% moins élevé.

Finalement, le mélange 3a2 démontre, comme il l'a été mentionné plus haut, l'effet inhibiteur du totm alors que des changements significatifs dans ses propriétés ne sont observables qu'à partir de 7.1 Mrad.

2.4 Dégradation

A l'instar de la littérature [35-38,47], nous avons observé, à des degrés divers, une décoloration de tous nos échantillons soumis à l'irradiation (voir figure 2.4.1). Cette décoloration, associée à la dégradation du polymère, est due à la formation de séquences de polyènes $(CH=CH)_n$ qui absorbent la lumière de longueur d'onde UV et visible.

Les polyènes sont formés par l'élimination du chlore (HCl) initiée lors de la formation de radicaux libres durant l'irradiation. Cette réaction devient importante à hautes doses et son évolution dépendra de la dimension des échantillons de leur environnement immédiat, de la température ambiante, de la présence ou non d'oxygène et de la composition des mélanges.

La présence de stabilisant thermique bloque la formation de polyènes principalement en remplaçant l'atome de Cl sur la chaîne de pvc par un groupe thermostable. Dans notre cas, les molécules polyfonctionnelles de l'agent réticulant reconnu pour réduire la dégradation du pvc en favorisant la réticulation, bloqueront la formation de polyènes simplement en capturant les radicaux libres formés par l'irradiation. Cependant, si les concentrations en tmptma sont trop faibles, les radicaux libres ne peuvent tous être pris en charge par les molécules polyfonctionnelles qui, soit ne sont pas présentes près d'un radical libre du pvc, soit ont déjà réagi.

De toute évidence, c'est ce qui s'est produit pour nos échantillons. On remarque que les échantillons 3a2, bien qu'ils ne contiennent pas plus de stabilisant thermique ni de tmptma, ont mieux supporté l'irradiation. Cette observation était prévisible puisqu'ici nous n'avons pas affaire à une dégradation thermique mais à une dégradation par ionisation et que le totm dissipe l'énergie des rayons gamma de façon non destructive.

En comparaison, les mélanges 3b ont été très affectés. Au contraire du totm, le pcl ne dissipe pas l'énergie des rayons gamma. On rapporte même [54] que le pcl augmenterait le taux de déhydrochlorination du pvc. Le mélange 3a1 fortement affecté lui aussi, serait victime des faibles concentrations en totm et en tmptma.

2.5 Conclusion

Les analyses et observations effectuées dans ce chapitre nous permettent de tirer les conclusions suivantes:

Par les mesures dynamiques, l'irradiation a révélé la présence de phases multiples pour toutes les séries d'échantillons analysées. Ces phases diffèreraient entre elles par les proportions relatives des différents composants. Ces hétérogénéités seraient en partie dues à la capacité intrinsèque des molécules du pvc d'être solubilisées par ses adjuvants.

L'analyse des mélanges pvc-tmptma (série 5t) nous donne des résultats en accord avec ceux publiés dans la littérature pour des mélanges similaires. Le mélange 5t1 par son faible contenu en tmptma (12% poids), serait constitué après irradiation de molécules de pvc fortement embranchées de poly(tmptma). Son contenu en gel est estimé à 67% après 3.5 Mrad. Le mélange 5t2 pour une proportion moyenne en tmptma (25% poids), serait formé d'un réseau dense avec un contenu en gel estimé à 95% après 3.5 Mrad.

La comparaison de l'évolution après irradiation des propriétés mécaniques des mélanges pvc-pcl-tmptma (série 3b) avec le mélange 5t1 semble indiquer, pour des proportions équivalentes en tmptma, la formation d'un réseau plus dense dans les échantillons contenant le pcl. Ces résultats laissent supposer la participation du pcl à la réticulation.

Les mélanges de la série 3a ont démontré pour leur part, l'effet inhibiteur du totm sur la réticulation. Sa capacité de dissiper de façon non-destructive l'énergie ionisante des rayons gamma, s'est fait sentir par une meilleur résistance à la dégradation de ses échantillons. Pour les mélanges pvc-pcl-tmptma, il serait possible d'améliorer la résistance à la dégradation en augmentant le contenu en tmptma.

Finalement, nous constatons que les échantillons de la série 3b même s'ils sont plastifiés (pcl), donne après réticulation des résistances en traction équivalentes à celle du pvc non-plastifié.

Description des figures du chapitre 2

Figures 2.1.1: Représentation graphique des propriétés dynamiques des échantillons de la série 5t en fonction de la température. Les % exprime des phr (voir tableau A.4.1).

5t1: a) tanδ, b) E′ et c) E"
5t2: d) tanδ, e) E′ et f) E"

Figure 2.1.2: Courbe représentant la fraction en gel en fonction de la concentration en tmptma d'échantillons irradiés à 3.5 Mrad, tracées à partir des données publiées par Bowmer et al.[38,46]

Figures 2.2.1: Représentation graphique des propriétés dynamiques des échantillons des séries 1a et 1b en fonction de la température. Les % exprime des phr (voir tableau A.4.1).

1a1: a) tanδ, b) E′ et c) E"
1a2: d) tanδ, e) E′ et f) E"
1b1: g) tanδ, h) E′ et i) E"
1b2: j) tanδ, k) E′ et l) E"

Figures 2.3.1: Représentation graphique des propriétés dynamiques des échantillons des séries 3a et 3b en fonction de la température. Les % exprime des phr (voir tableau A.4.1).

3a1: a) tanδ, b) E′ et c) E"
3a2: d) tanδ, e) E′ et f) E"
3b1: g) tanδ, h) E′ et i) E"
3b2: j) tanδ, k) E′ et l) E"

Figure 2.3.2: Représentation graphique de la variation de la température de transition T_g en fonction de la dose d'irradiation pour les échantillon des séries 3 et 5. Les traits discontinus représentent selon la littérature [6,41], un comportement probable de l'évolution de la propriété pour nos échantillons.

Figure 2.3.3: Représentation graphique de l'évolution du module dynamique E′ à 150.5 °C en fonction de la dose d'irradiation pour les échantillon des séries 3 et 5. La ligne horizontale au-dessus de 6.8 MPa représente la valeur du module du pvc non-plastifié et non-irradié. Les traits discontinus représentent selon la littérature [6,41], un comportement probable de l'évolution de la propriété pour nos échantillons.

Figure 2.3.4: Illustration du taux de variation de la température de transition T_g en fonction de la concentration en tmptma pour les échantillons des séries 3 et 5, et du pvc.
(Taux = 100 x $[T_{g(3.5\ Mrad)} - T_{g(0)}]/T_{g(0)}$)

Figure 2.3.5: Représentation graphique de l'évolution de la contrainte maximum en traction en fonction de la dose d'irradiation pour les échantillon des séries 3 et 5. La ligne horizontale au-dessus de 7.7 MPa représente la valeur de la propriété pour le pvc non-plastifié et non-irradié. Les traits discontinus représentent selon la littérature [6,41], un comportement probable de l'évolution de la propriété pour nos échantillons.

Figure 2.3.6: Représentation graphique de la variation de l'allongement à la rupture en fonction de la dose d'irradiation pour les échantillon des séries 3 et 5. La ligne horizontale au-dessus de 100% représente la valeur de la propriété pour le pvc non-plastifié et non-irradié. Les traits discontinus représentent selon la littérature [6,41], un comportement probable de l'évolution de la propriété pour nos échantillons.

Figure 2.4.1: Photographie des échantillons de la série 3 montrant l'évolution de la décoloration en fonction de la dose d'irradiation. Les doses sont respectivement 0) 0 Mrad, 1) 1.9 Mrad, 2) 3.5 Mrad et 3) 7.1 Mrad.

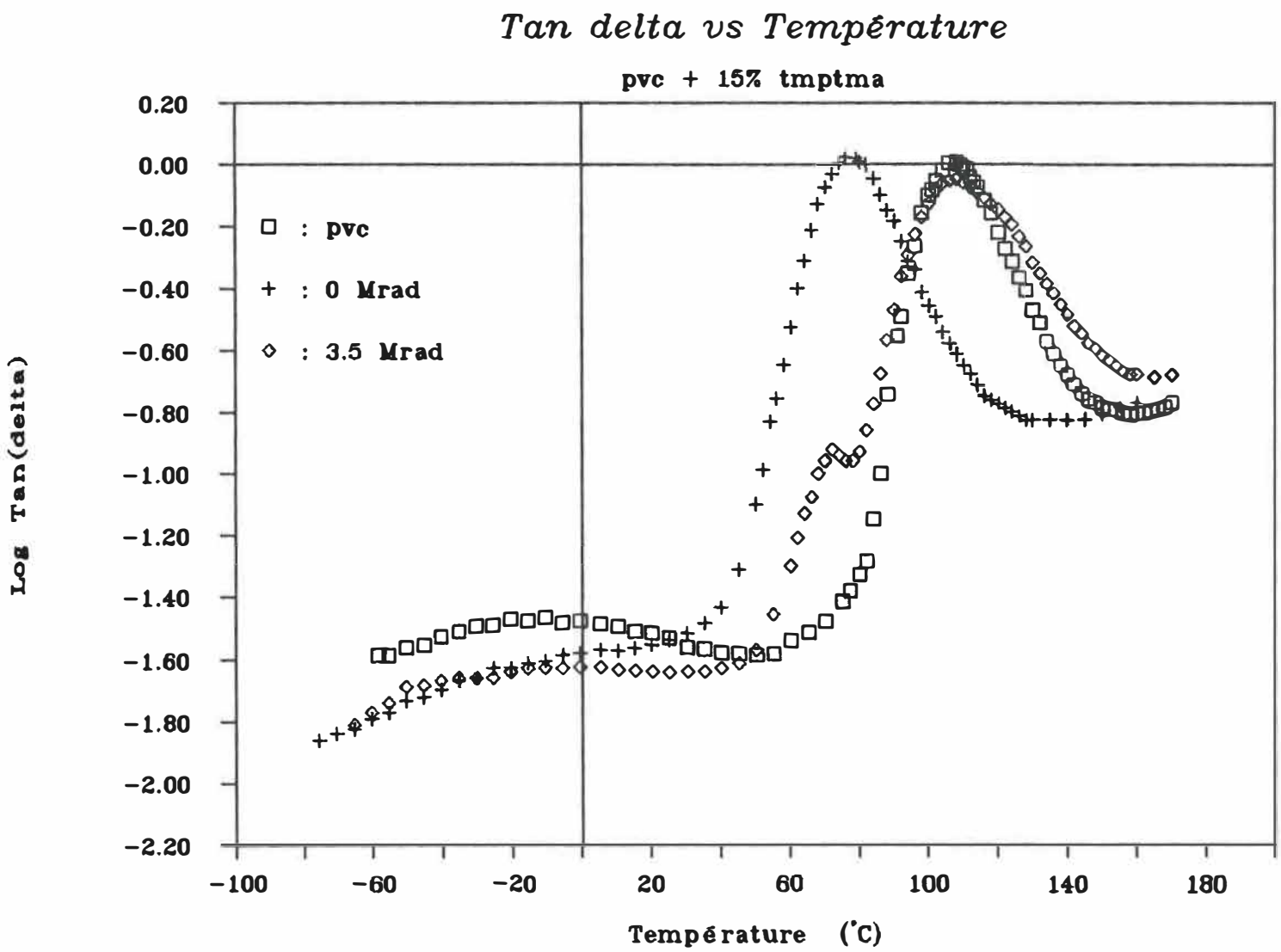

Tan delta vs Température
pvc + 15% tmptma
0.20
0.00
-0.20
-0.40
-0.60
-0.80
-1.00
-1.20
-1.40
-1.60
-1.80
-2.00
-2.20
Log Tan(delta)
□ : pvc
+ : 0 Mrad
◇ : 3.5 Mrad
-100
-60
-20
20
60
100
140
180
Température (°C)

Figure 2.1.1a)

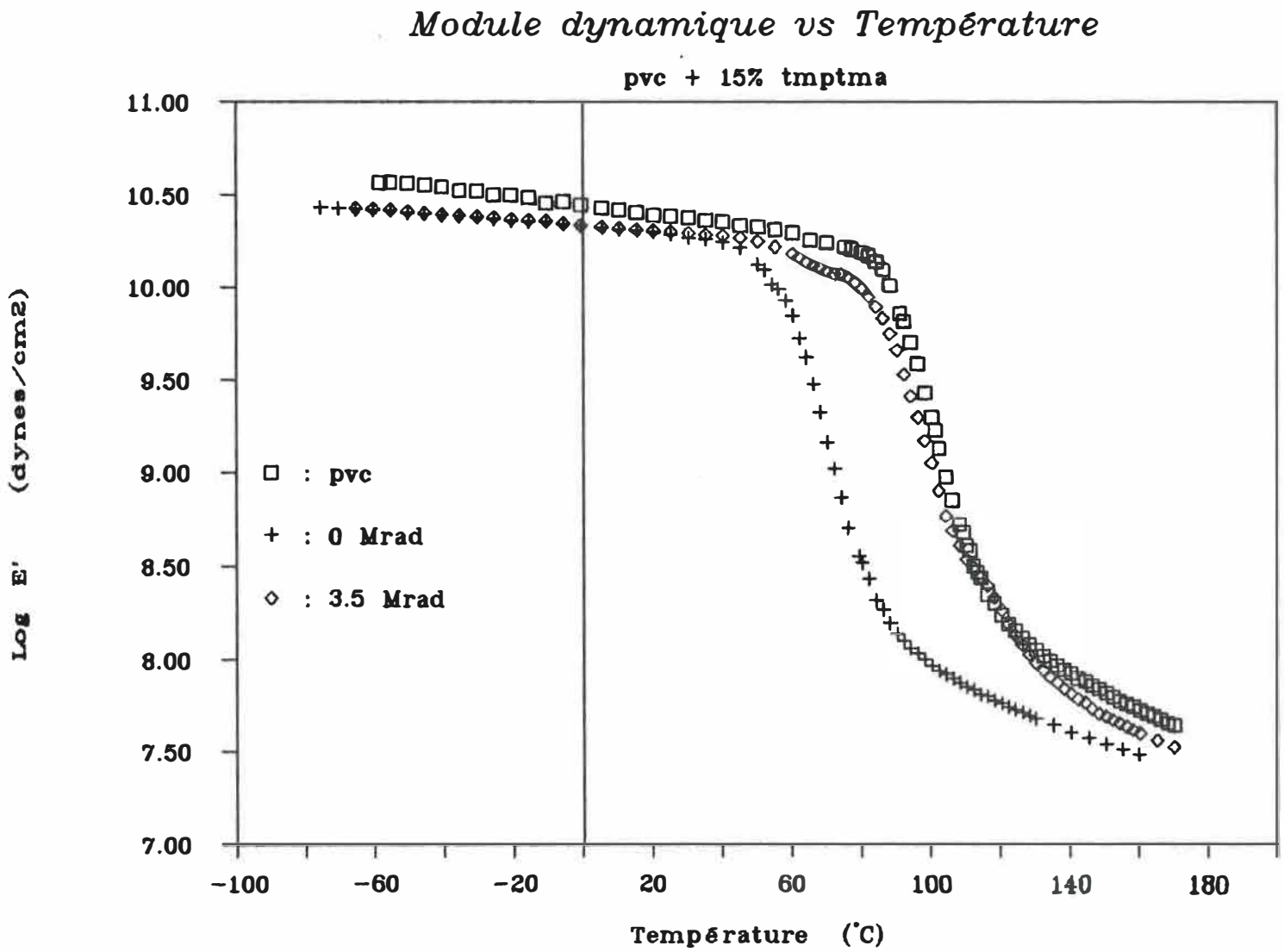

Module dynamique vs Température
pvc + 15% tmptma
11.00
10.50
10.00
9.50
9.00
8.50
8.00
7.50
7.00
Log E' (dynes/cm2)
□ : pvc
+ : 0 Mrad
◇ : 3.5 Mrad
-100
-60
-20
20
60
100
140
180
Température (°C)

Figure 2.1.1b)

Module de perte vs Température

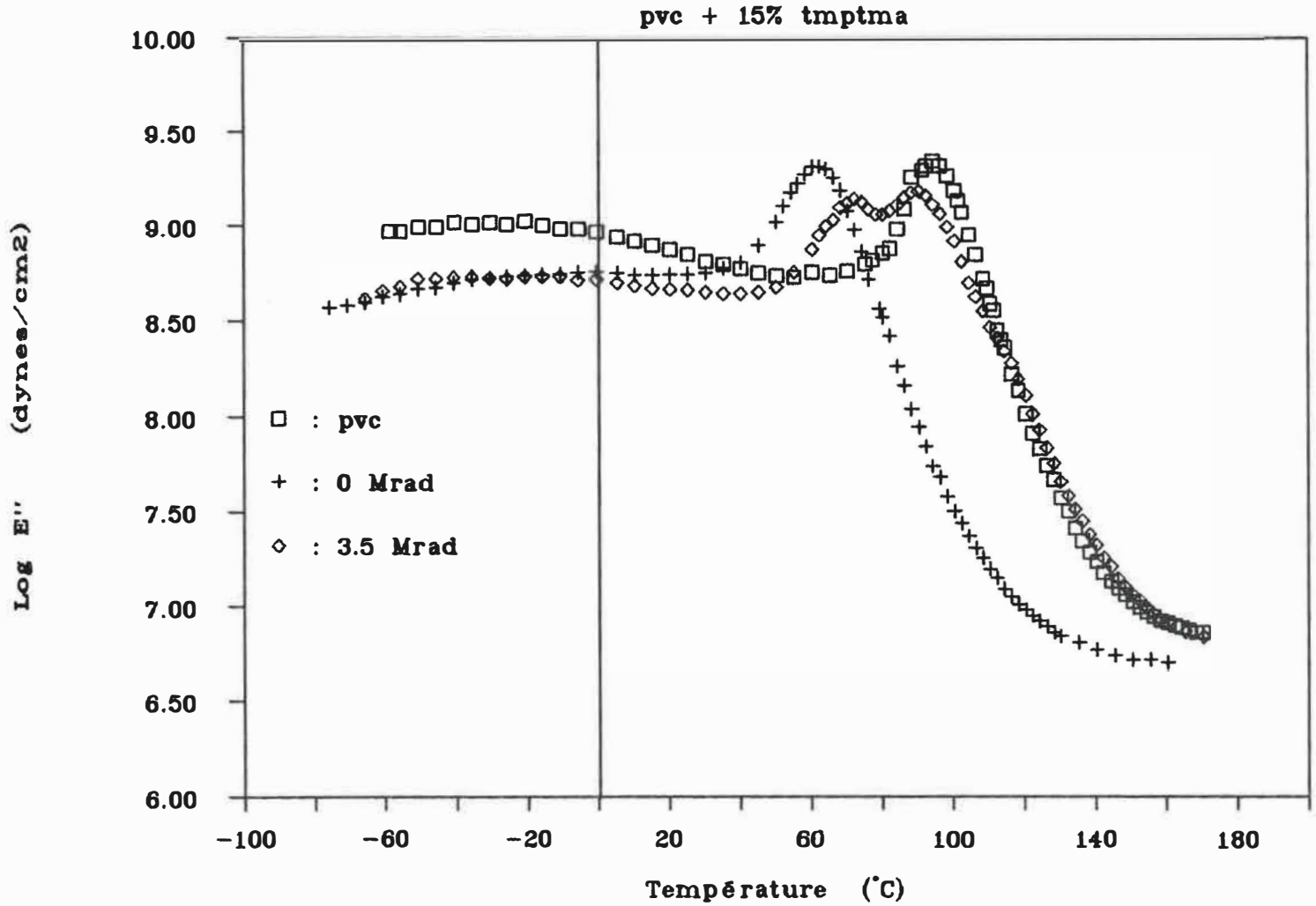


Figure 2.1.1c)

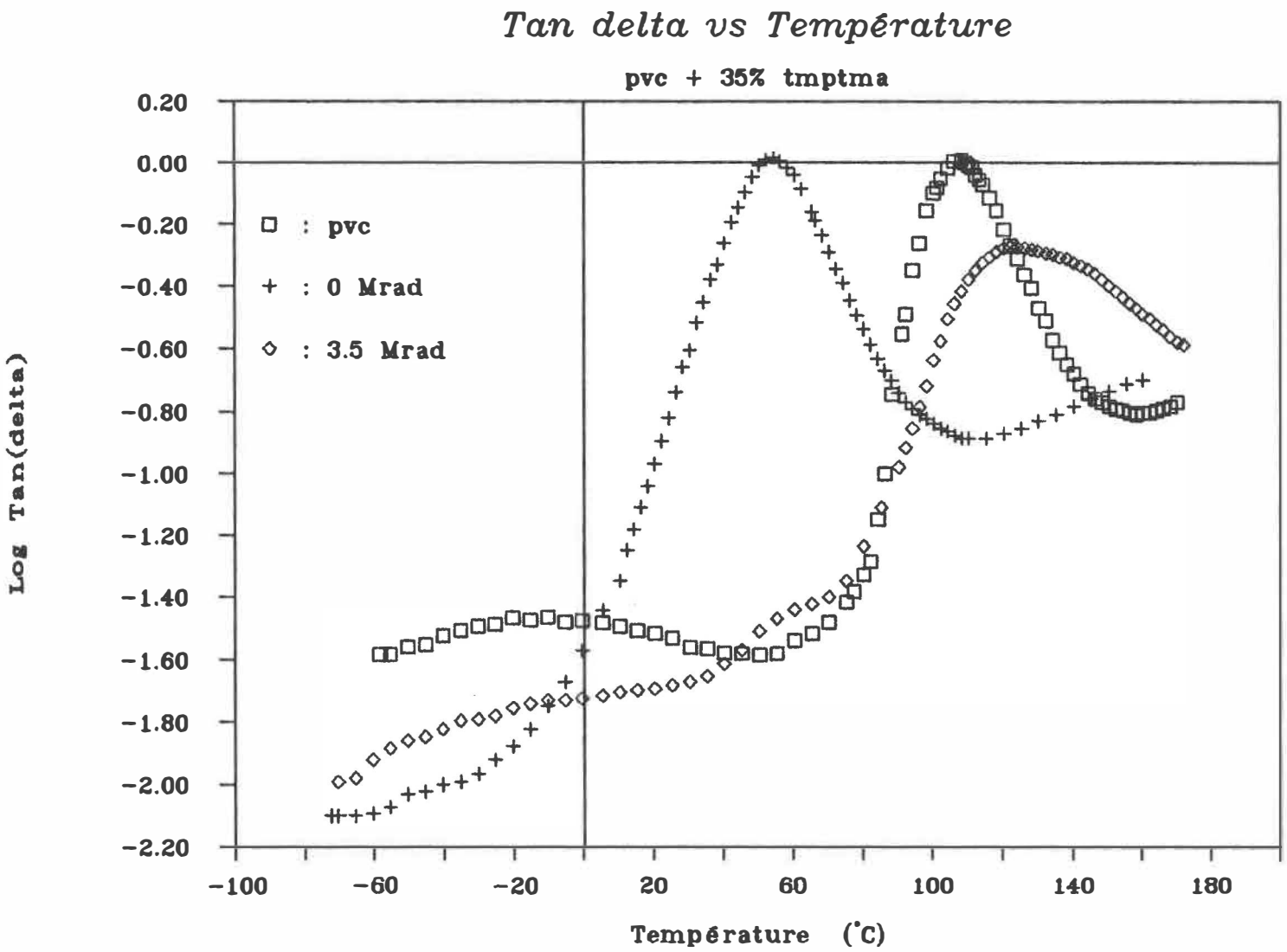

Tan delta vs Température
pvc + 35% tmptma
□ : pvc
+ : 0 Mrad
◇ : 3.5 Mrad
Log Tan(delta)
0.20
0.00
-0.20
-0.40
-0.60
-0.80
-1.00
-1.20
-1.40
-1.60
-1.80
-2.00
-2.20
-100
-60
-20
20
60
100
140
180
Température (°C)

Figure 2.1.1d)

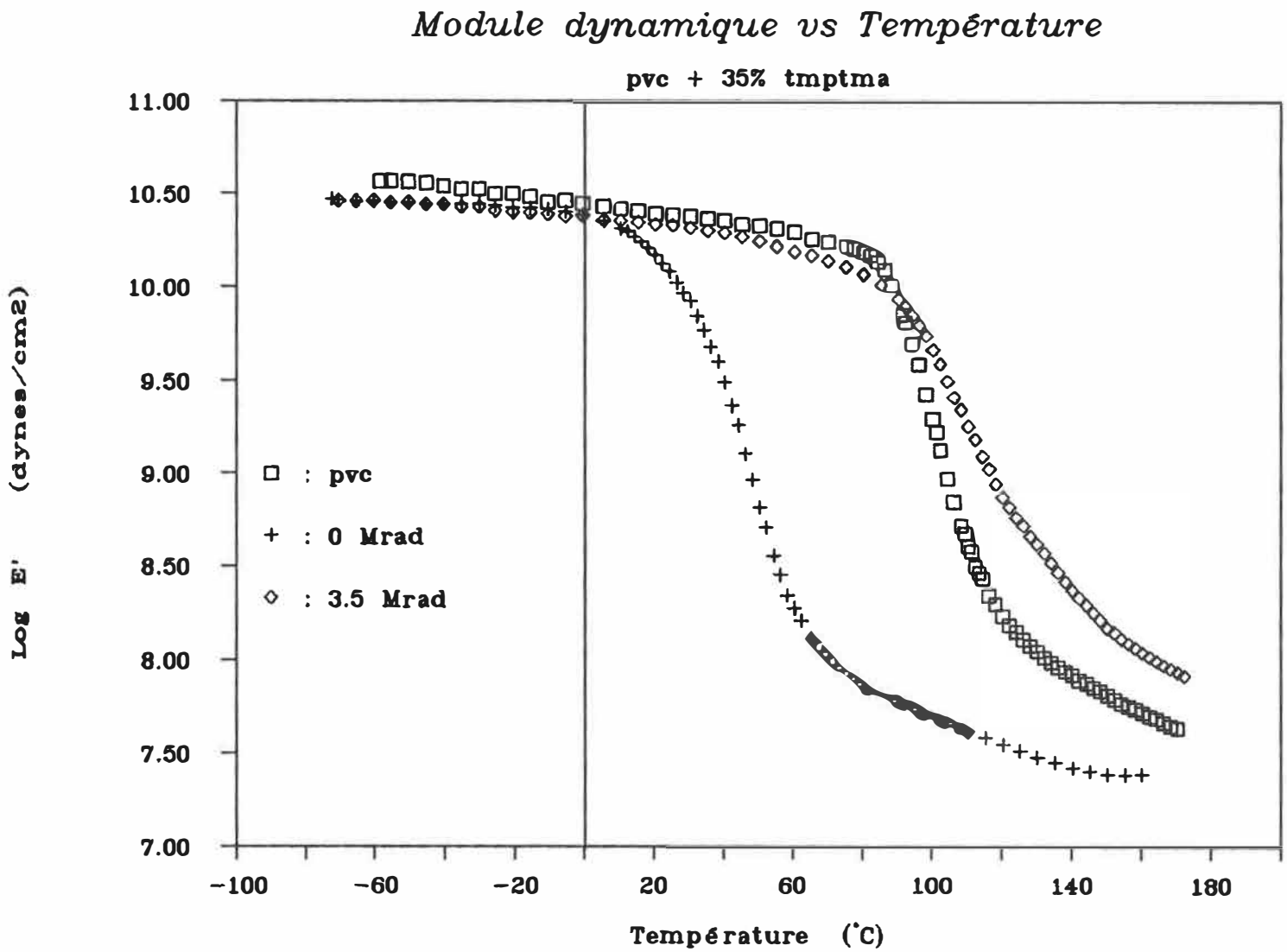

Module dynamique vs Température
pvc + 35% tmptma
11.00
10.50
10.00
9.50
9.00
8.50
8.00
7.50
7.00
Log E' (dynes/cm2)
□ : pvc
+ : 0 Mrad
◇ : 3.5 Mrad
-100
-60
-20
20
60
100
140
180
Température (°C)

Figure 2.1.1e)

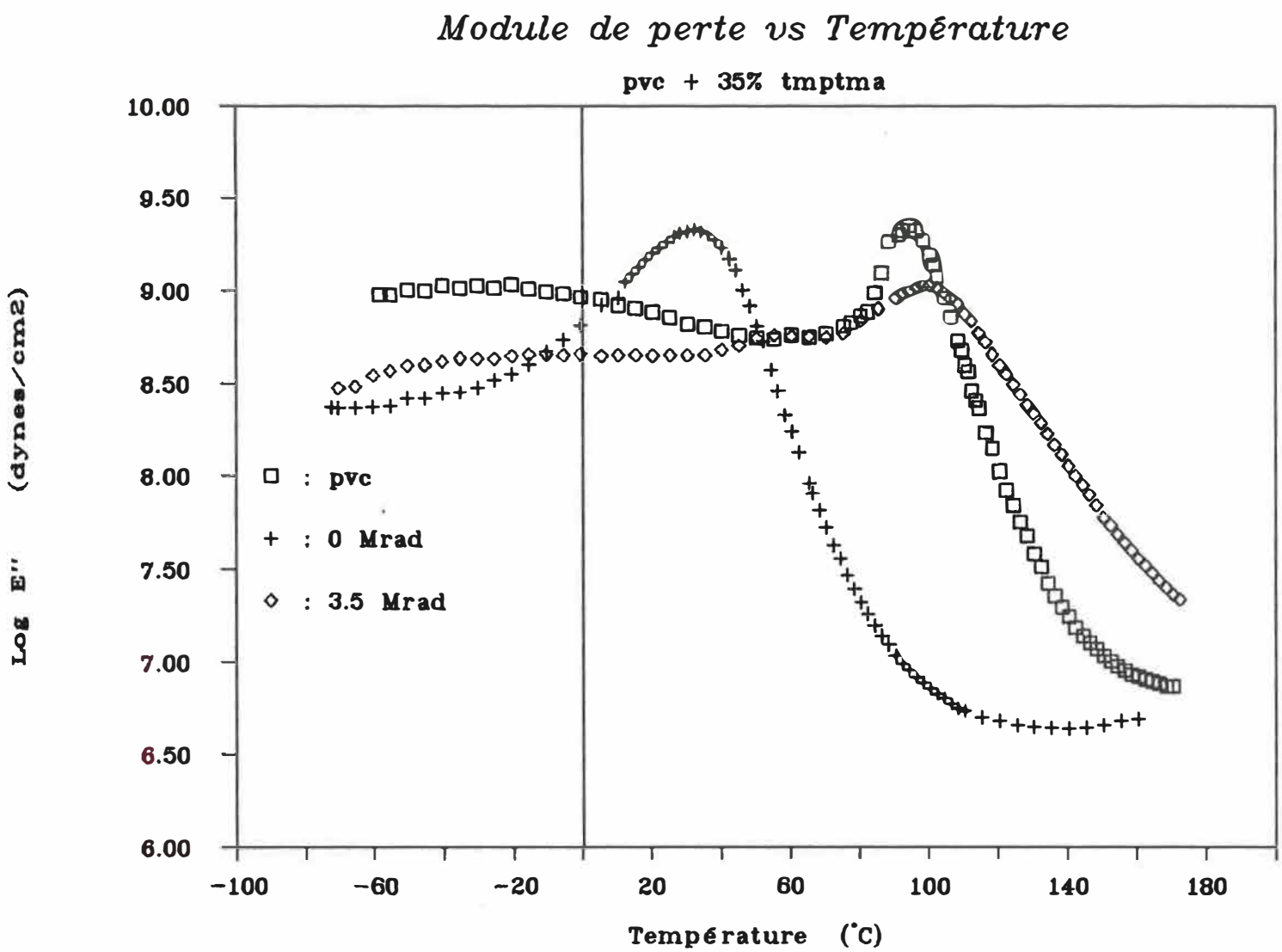

Module de perte vs Température
pvc + 35% tmptma
10.00
9.50
9.00
8.50
8.00
7.50
7.00
6.50
6.00
Log E'' (dynes/cm2)
□ : pvc
+ : 0 Mrad
◇ : 3.5 Mrad
-100
-60
-20
20
60
100
140
180
Température (°C)

Figure 2.1.1f)

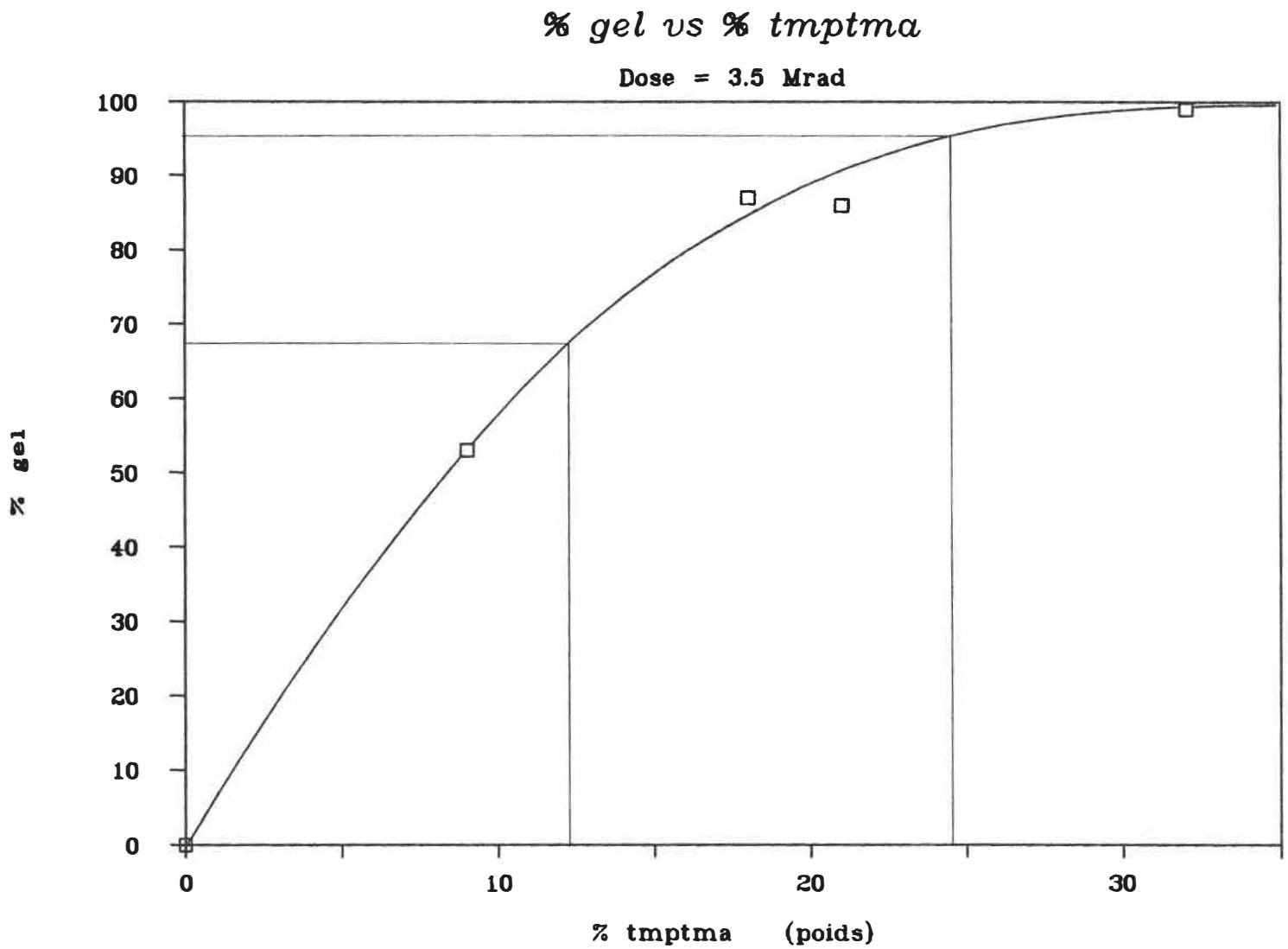

% gel vs % tmptma
Dose = 3.5 Mrad
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
% gel
0
10
20
30
% tmptma (poids)

Figure 2.1.2

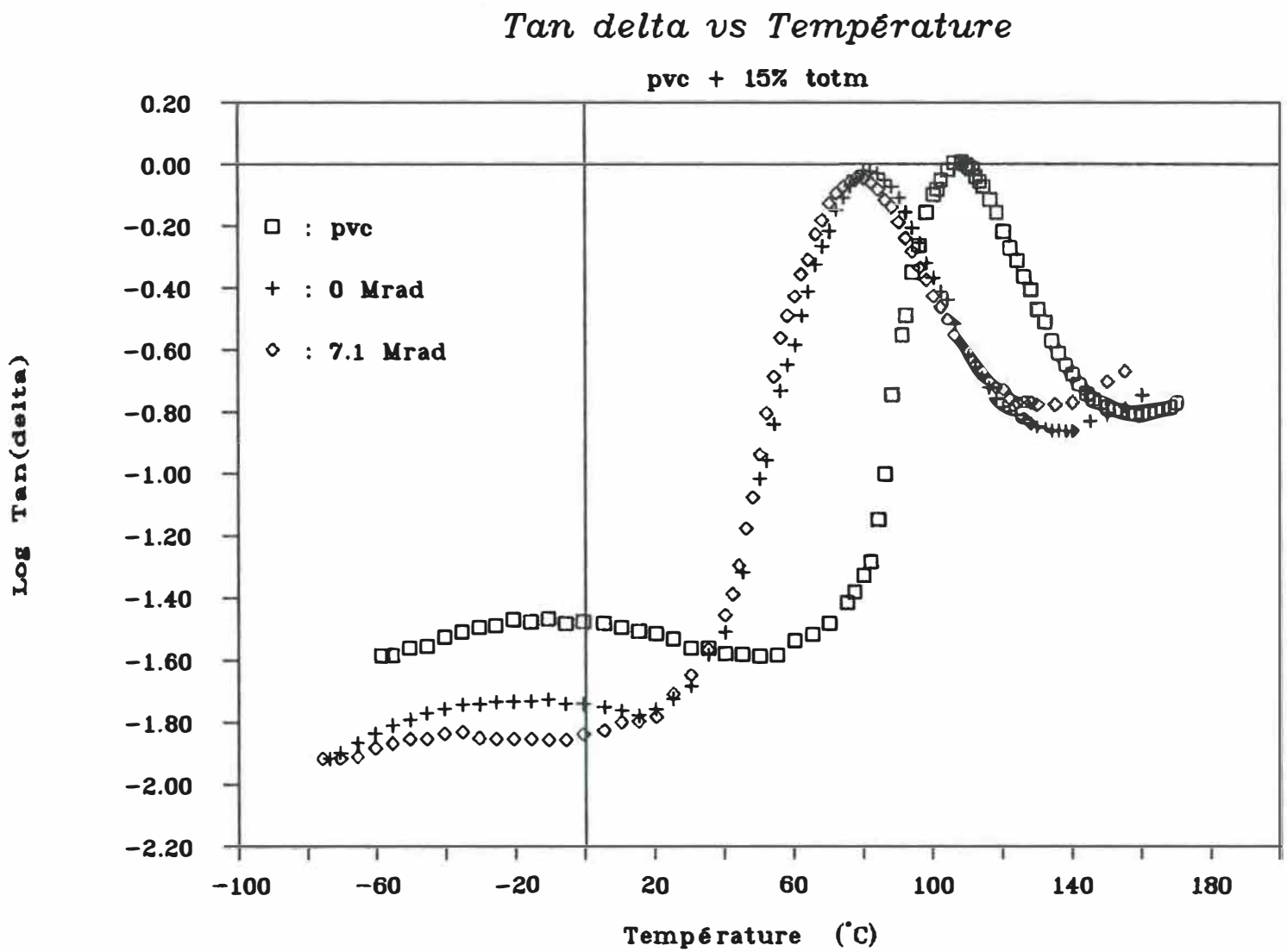

Tan delta vs Température
pvc + 15% totm
□ : pvc
+ : 0 Mrad
◇ : 7.1 Mrad
Log Tan(delta)
0.20
0.00
-0.20
-0.40
-0.60
-0.80
-1.00
-1.20
-1.40
-1.60
-1.80
-2.00
-2.20
-100
-60
-20
20
60
100
140
180
Température (°C)

Figure 2.2.1a)

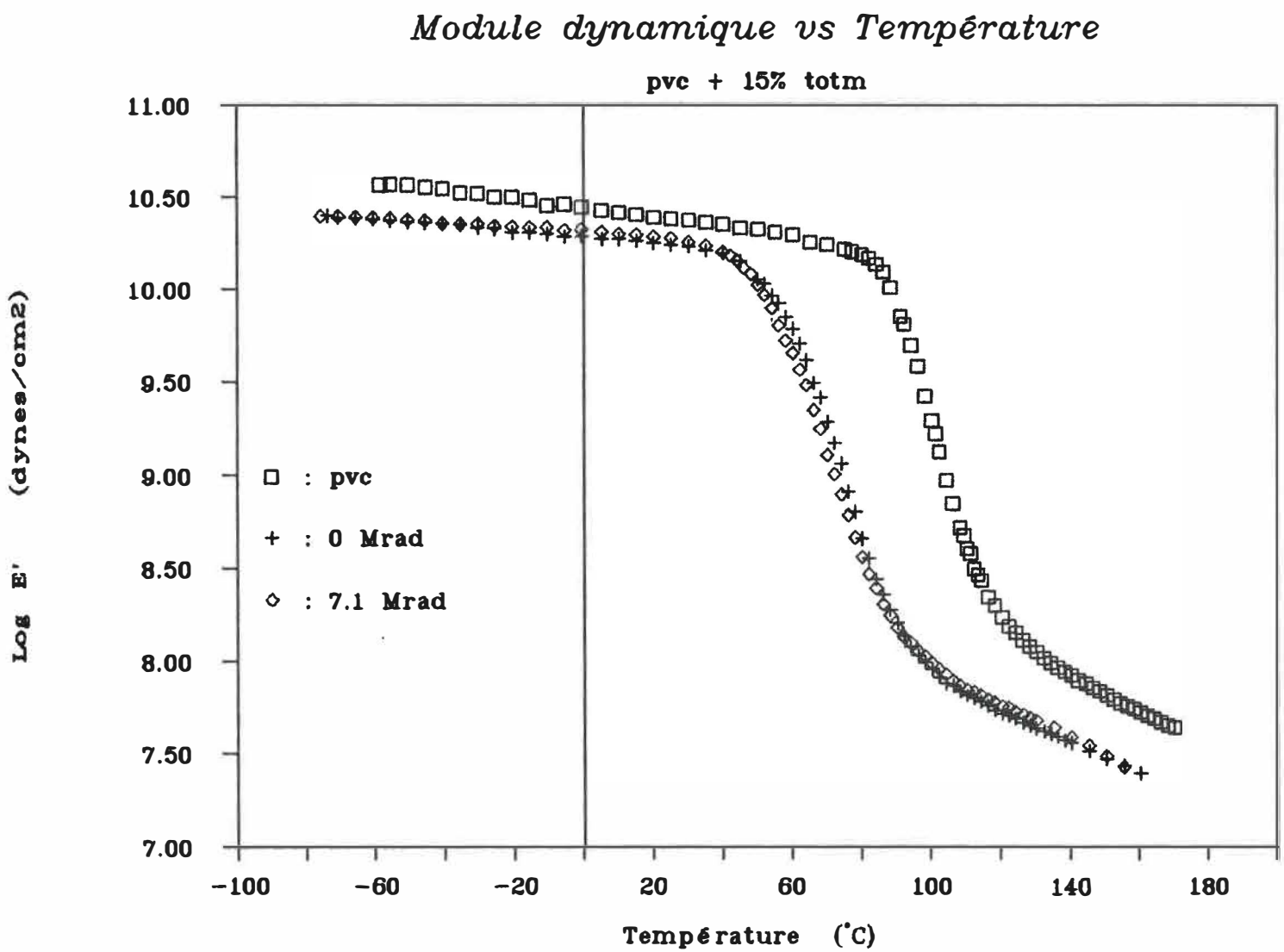

Module dynamique vs Température
pvc + 15% totm
11.00
10.50
10.00
9.50
9.00
8.50
8.00
7.50
7.00
Log E' (dynes/cm2)
□ : pvc
+ : 0 Mrad
◇ : 7.1 Mrad
-100
-60
-20
20
60
100
140
180
Température (°C)

Figure 2.2.1b)

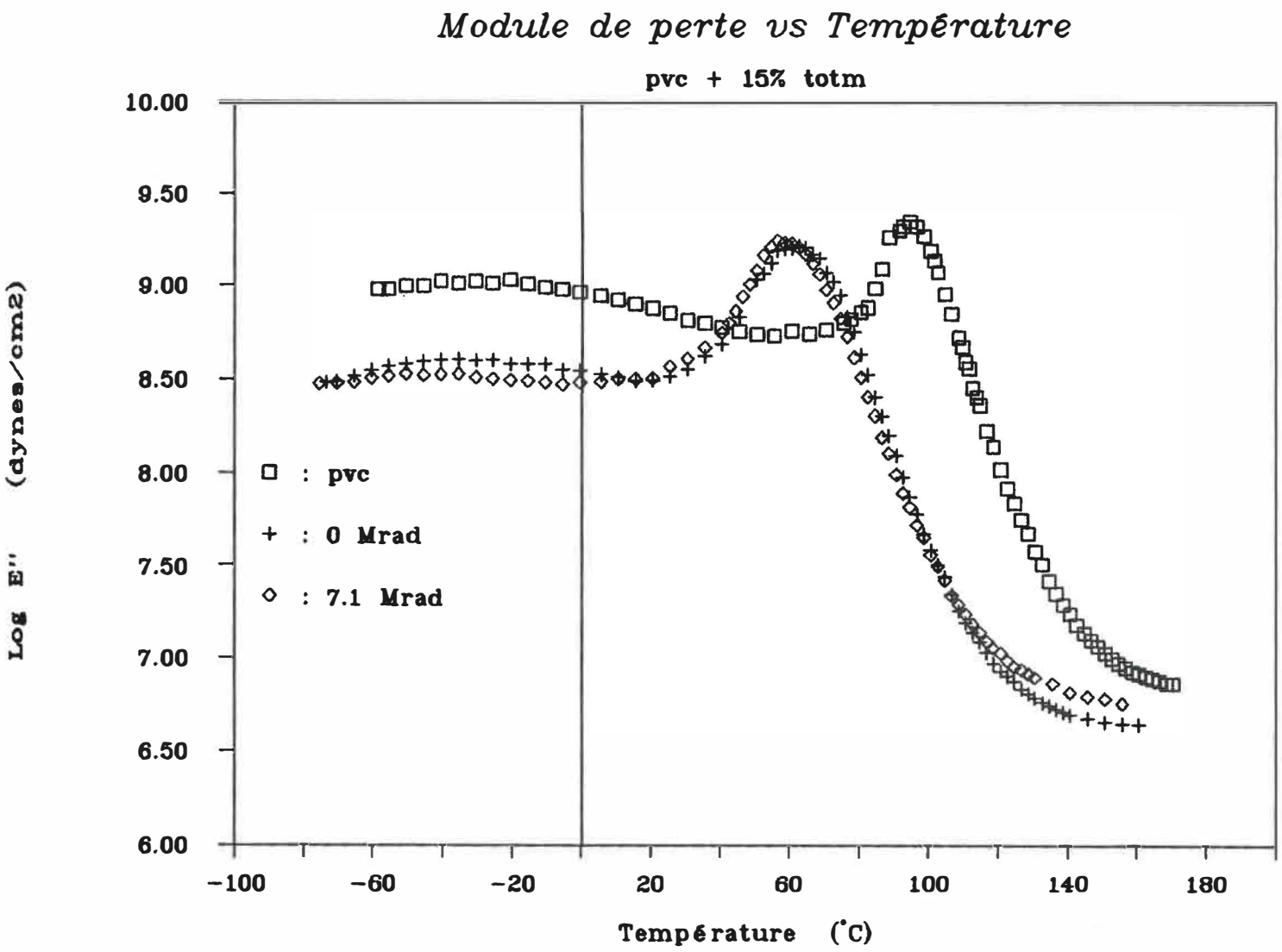

Module de perte vs Température
pvc + 15% totm
10.00
9.50
9.00
8.50
8.00
7.50
7.00
6.50
6.00
Log E'' (dynes/cm2)
□ : pvc
+ : 0 Mrad
◇ : 7.1 Mrad
-100
-60
-20
20
60
100
140
180
Température (°C)

Figure 2.2.1c)

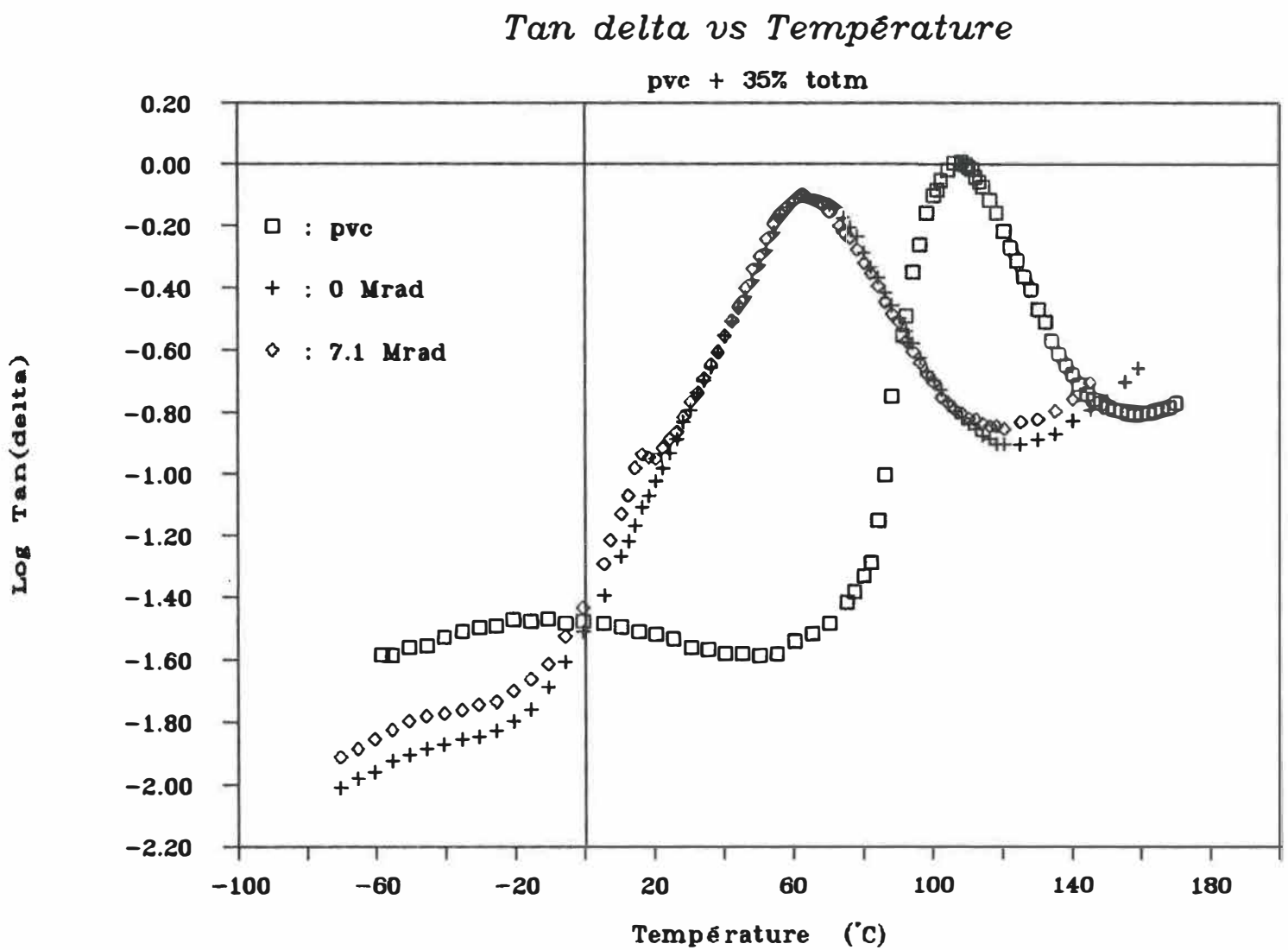

Tan delta vs Température
pvc + 35% totm
□ : pvc
+ : 0 Mrad
◇ : 7.1 Mrad
Log Tan(delta)
0.20
0.00
-0.20
-0.40
-0.60
-0.80
-1.00
-1.20
-1.40
-1.60
-1.80
-2.00
-2.20
-100
-60
-20
20
60
100
140
180
Température (°C)

Figure 2.2.1d)

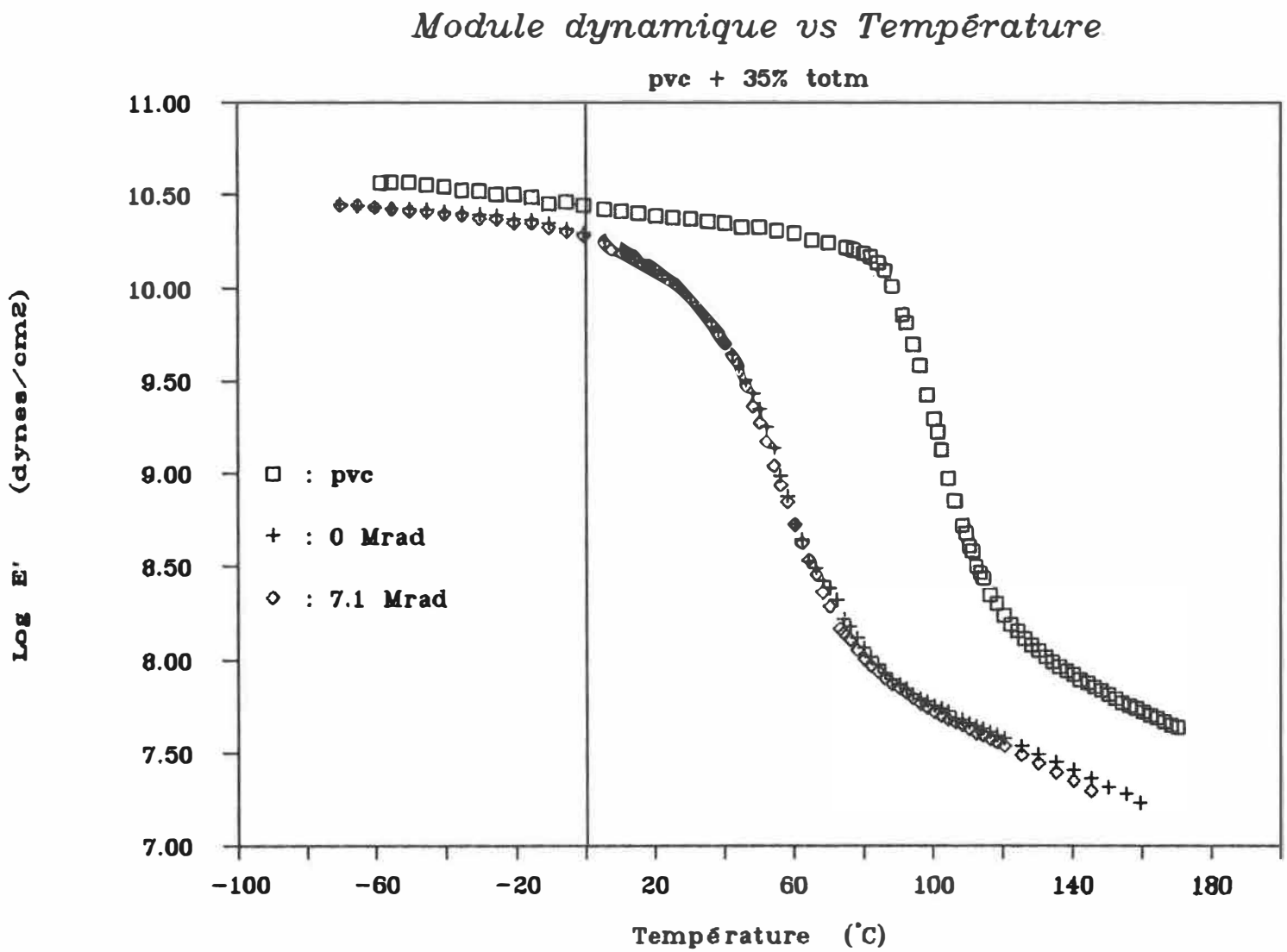

Module dynamique vs Température
pvc + 35% totm
11.00
10.50
10.00
9.50
9.00
8.50
8.00
7.50
7.00
Log E' (dynes/cm2)
□ : pvc
+ : 0 Mrad
◇ : 7.1 Mrad
-100
-60
-20
20
60
100
140
180
Température (°C)

Figure 2.2.1e)

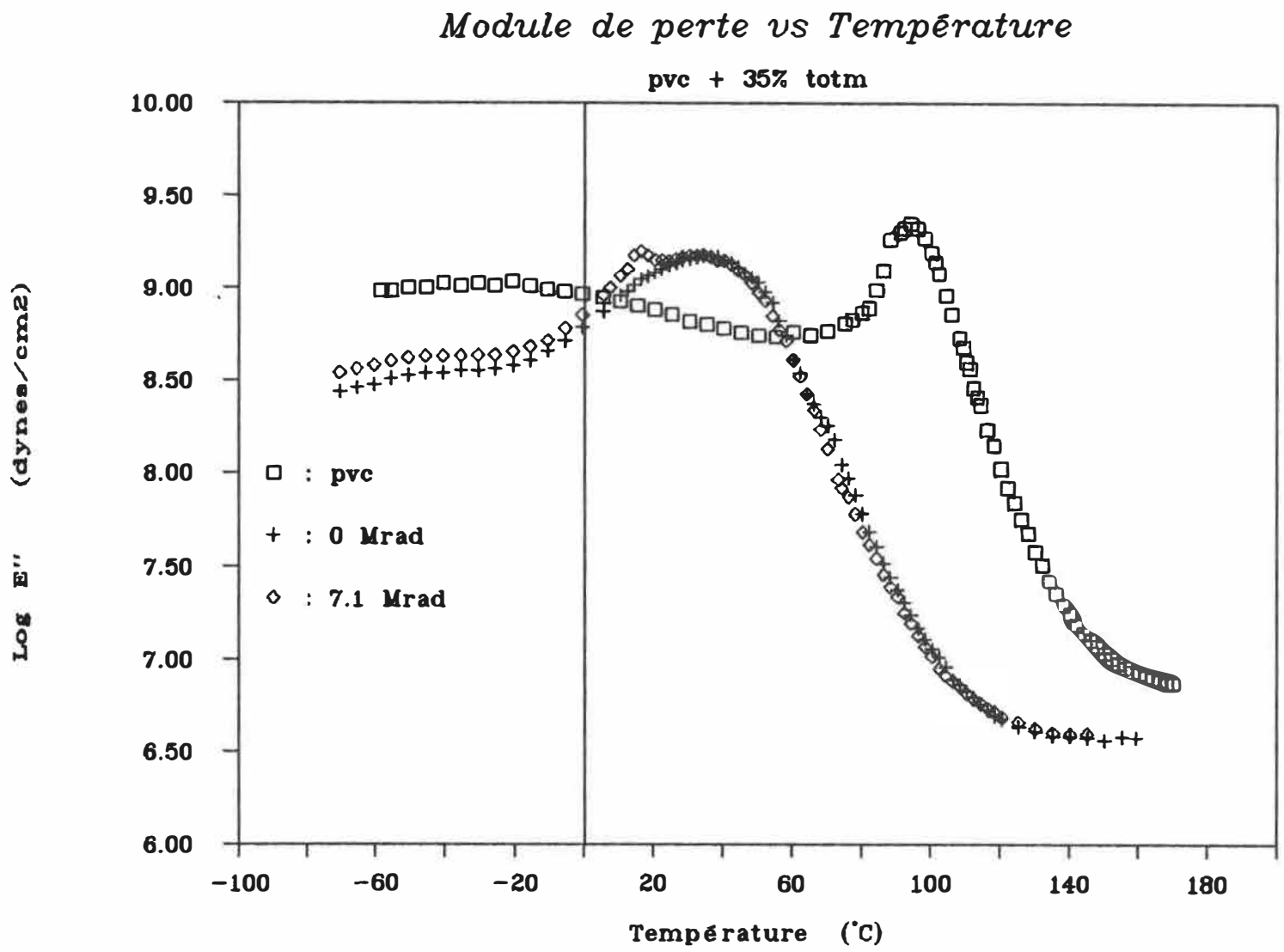

Module de perte vs Température
pvc + 35% totm
10.00
9.50
9.00
8.50
8.00
7.50
7.00
6.50
6.00
Log E'' (dynes/cm2)
□ : pvc
+ : 0 Mrad
◇ : 7.1 Mrad
-100
-60
-20
20
60
100
140
180
Température (°C)

Figure 2.2.1f)

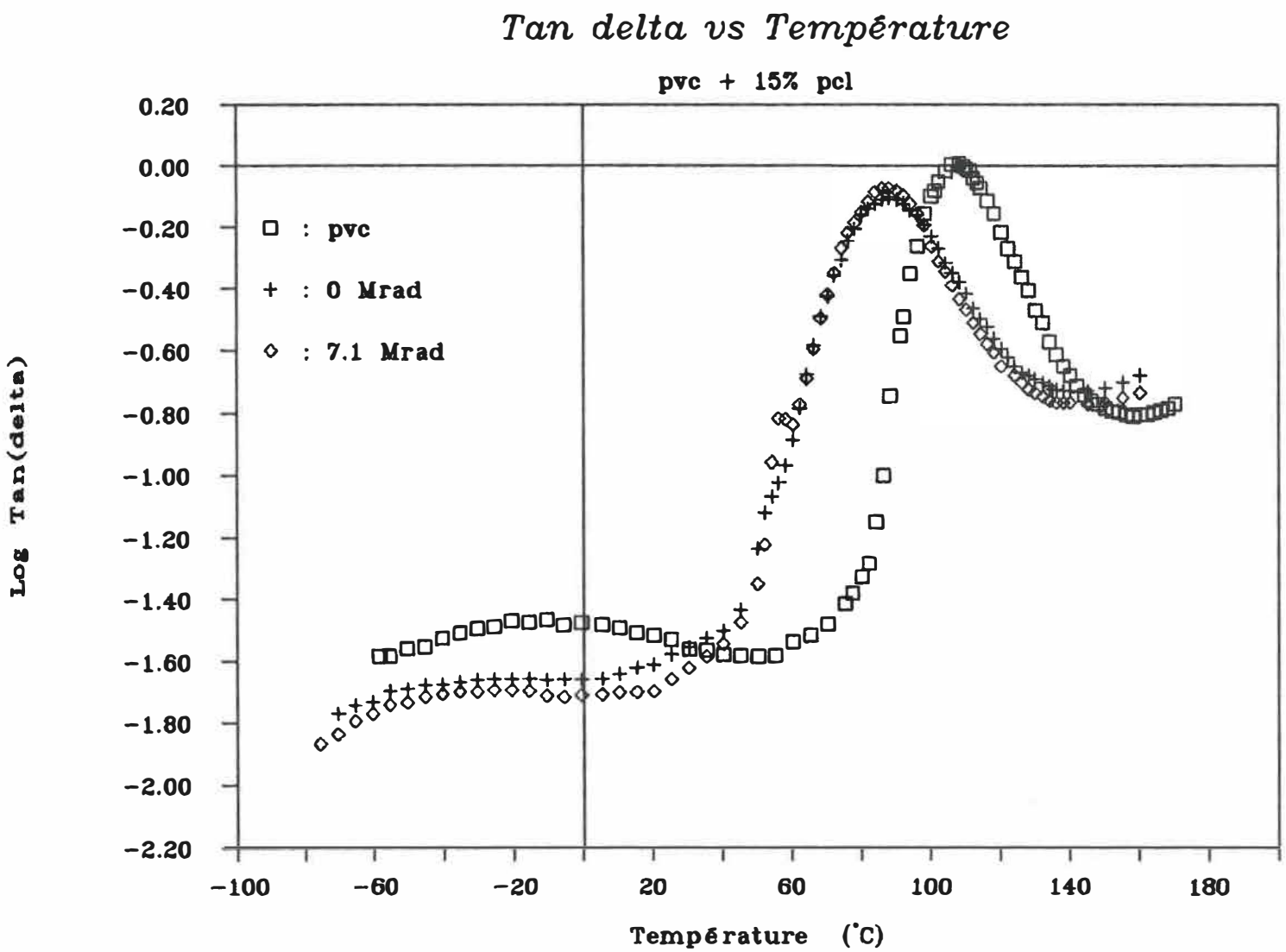

Tan delta vs Température
pvc + 15% pcl
0.20
0.00
-0.20
-0.40
-0.60
-0.80
-1.00
-1.20
-1.40
-1.60
-1.80
-2.00
-2.20
Log Tan(delta)
□ : pvc
+ : 0 Mrad
◇ : 7.1 Mrad
-100
-60
-20
20
60
100
140
180
Température (°C)

Figure 2.2.1g)

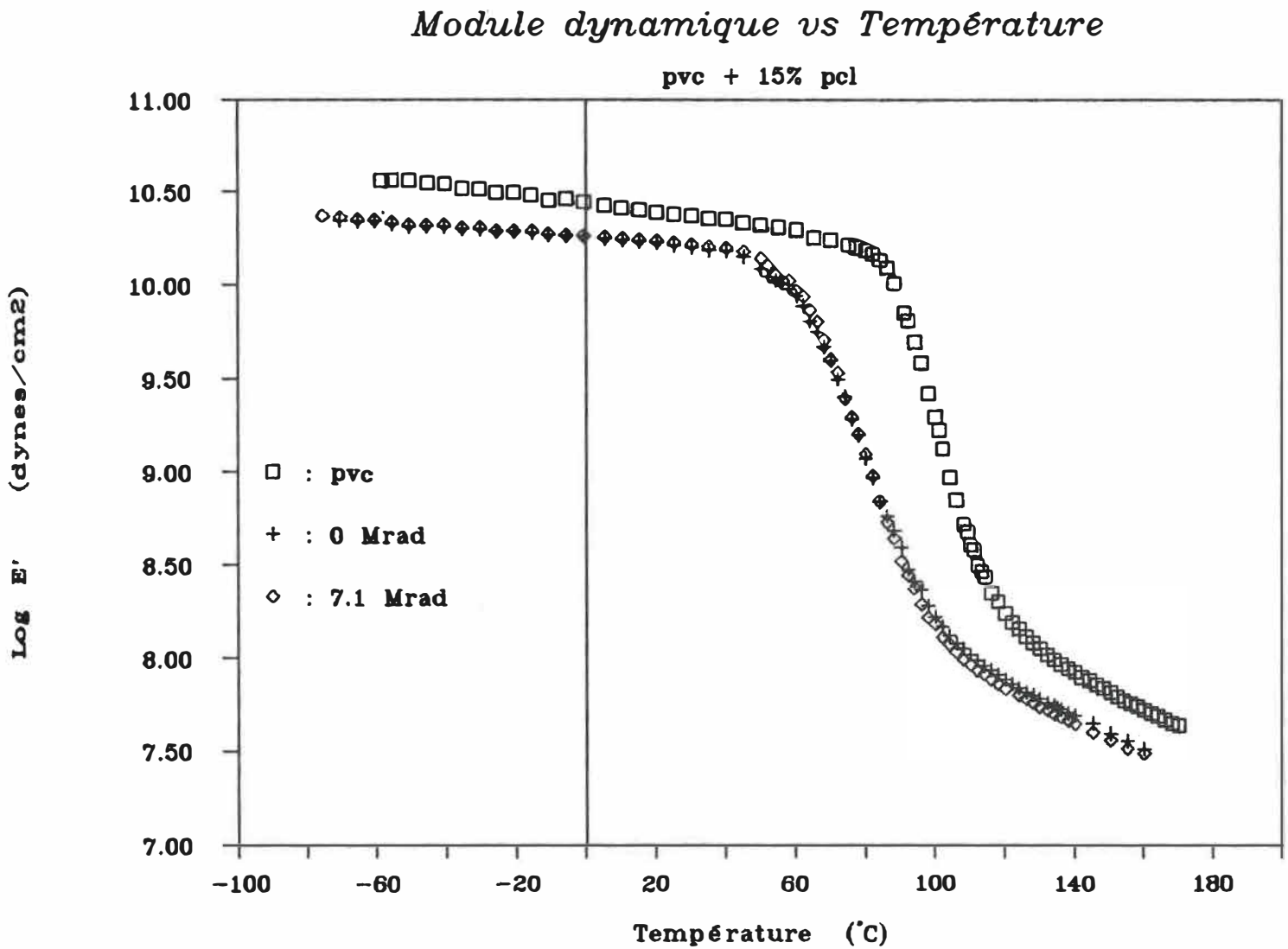

Module dynamique vs Température
pvc + 15% pcl
11.00
10.50
10.00
9.50
9.00
8.50
8.00
7.50
7.00
Log E' (dynes/cm2)
□ : pvc
+ : 0 Mrad
◇ : 7.1 Mrad
-100
-60
-20
20
60
100
140
180
Température (°C)

Figure 2.2.1h)

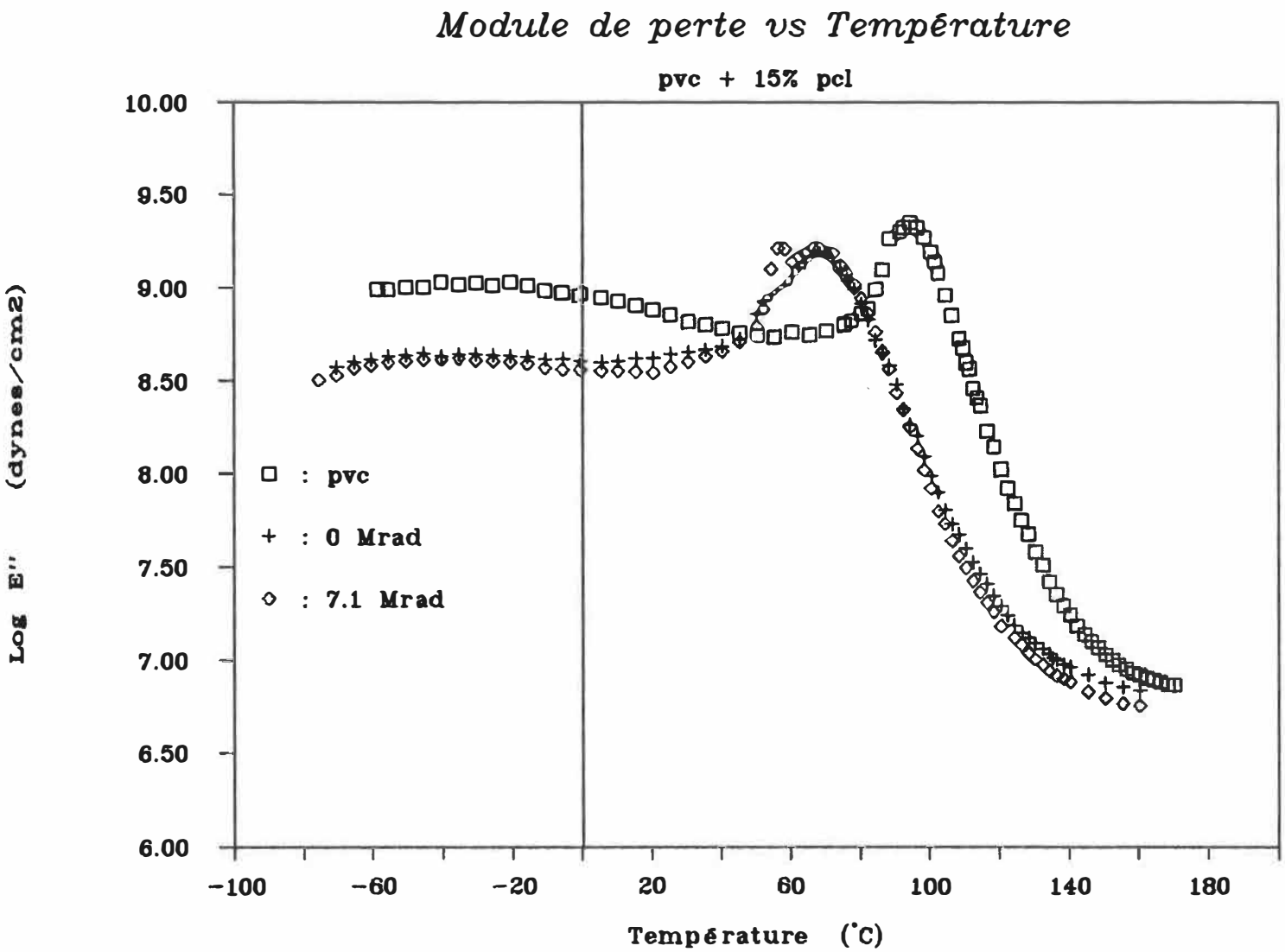

Module de perte vs Température
pvc + 15% pcl
10.00
9.50
9.00
8.50
8.00
7.50
7.00
6.50
6.00
Log E'' (dynes/cm2)
□ : pvc
+ : 0 Mrad
◇ : 7.1 Mrad
-100
-60
-20
20
60
100
140
180
Température (°C)

Figure 2.2.1i)

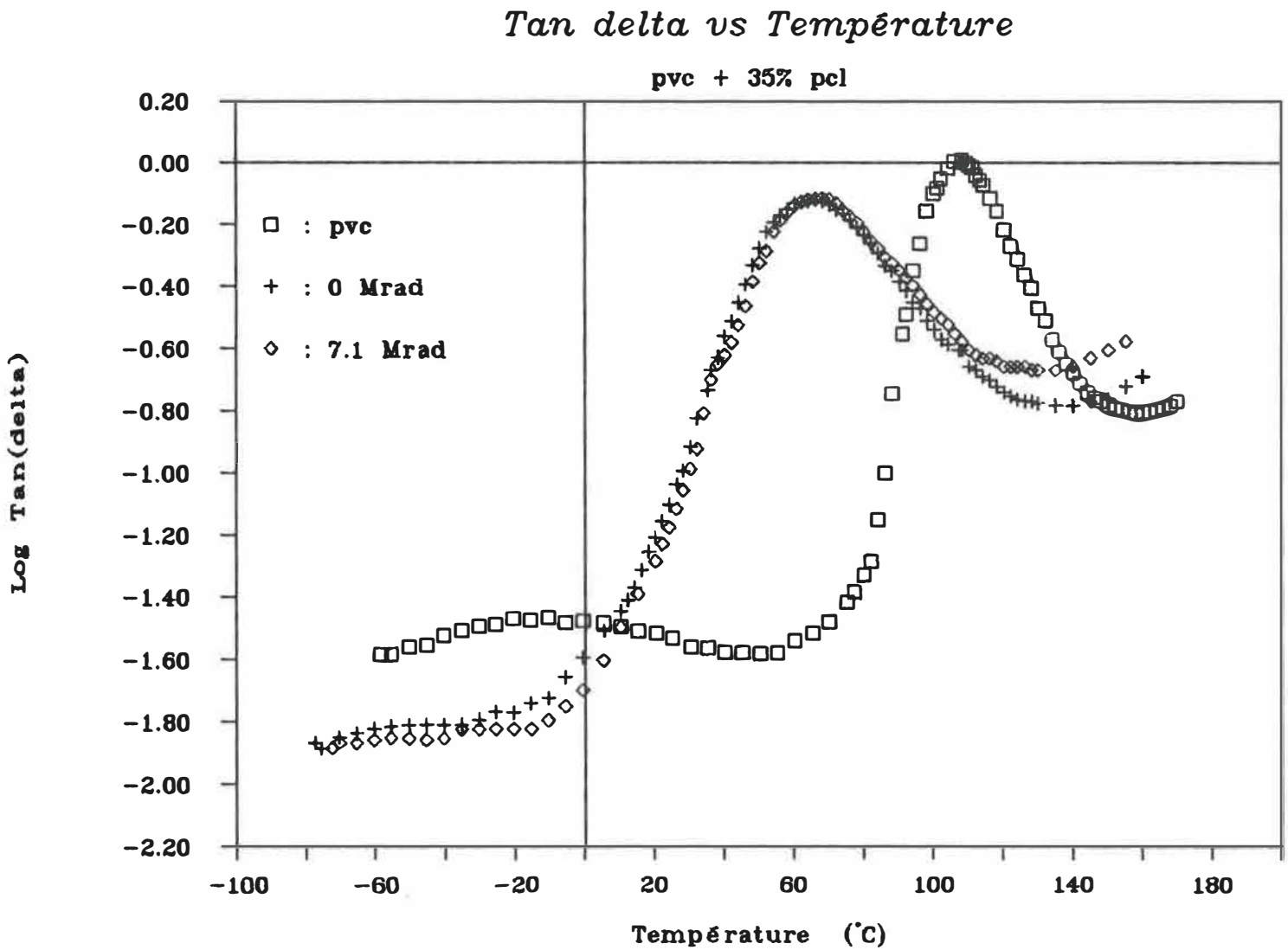

Tan delta vs Température
pvc + 35% pcl
□ : pvc
+ : 0 Mrad
◇ : 7.1 Mrad
Log Tan(delta)
0.20
0.00
-0.20
-0.40
-0.60
-0.80
-1.00
-1.20
-1.40
-1.60
-1.80
-2.00
-2.20
-100
-60
-20
20
60
100
140
180
Température (°C)

Figure 2.2.1j)

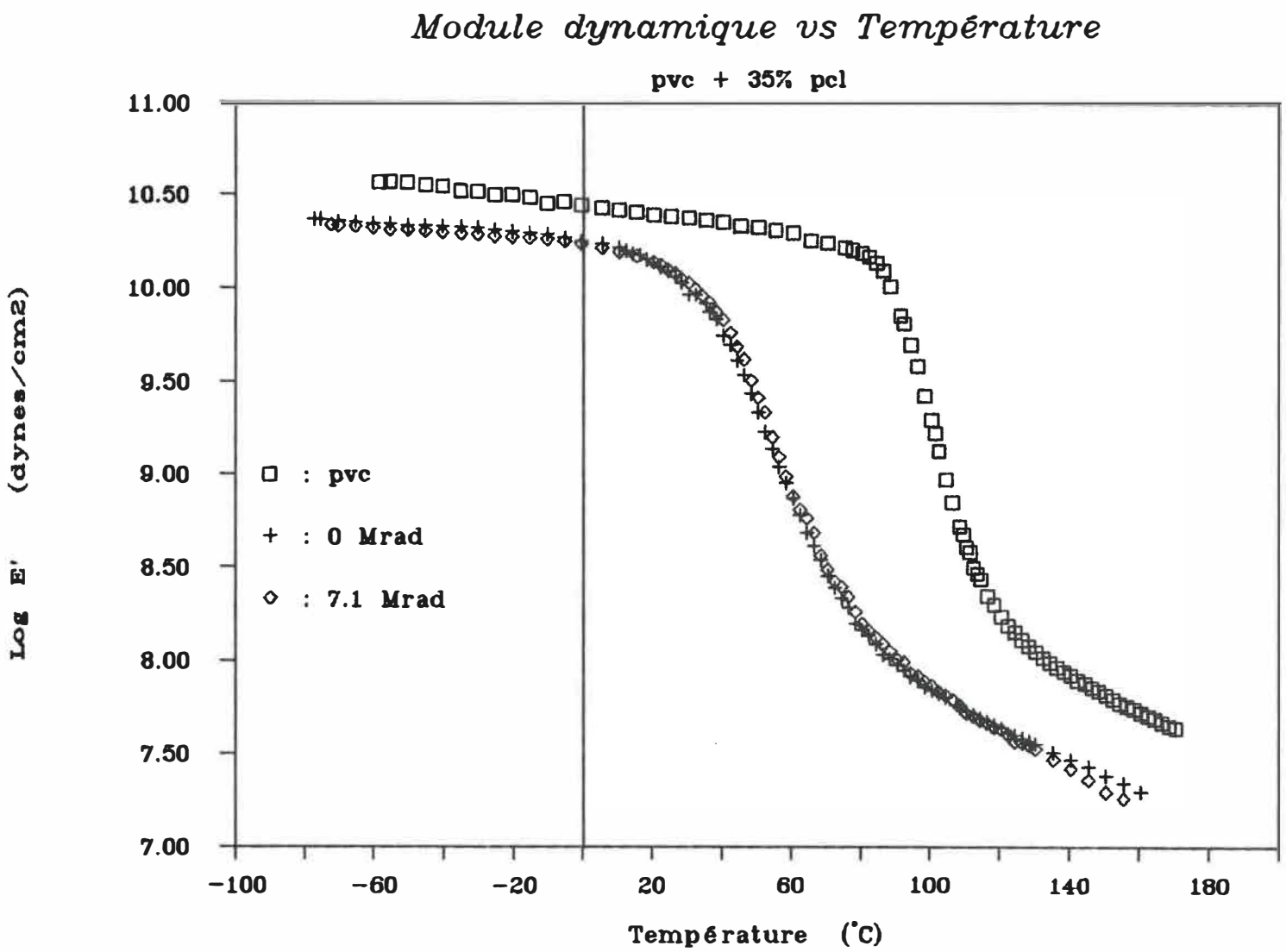

Module dynamique vs Température
pvc + 35% pcl
11.00
10.50
10.00
9.50
9.00
8.50
8.00
7.50
7.00
Log E' (dynes/cm2)
□ : pvc
+ : 0 Mrad
◇ : 7.1 Mrad
-100
-60
-20
20
60
100
140
180
Température (°C)

Figure 2.2.1k)

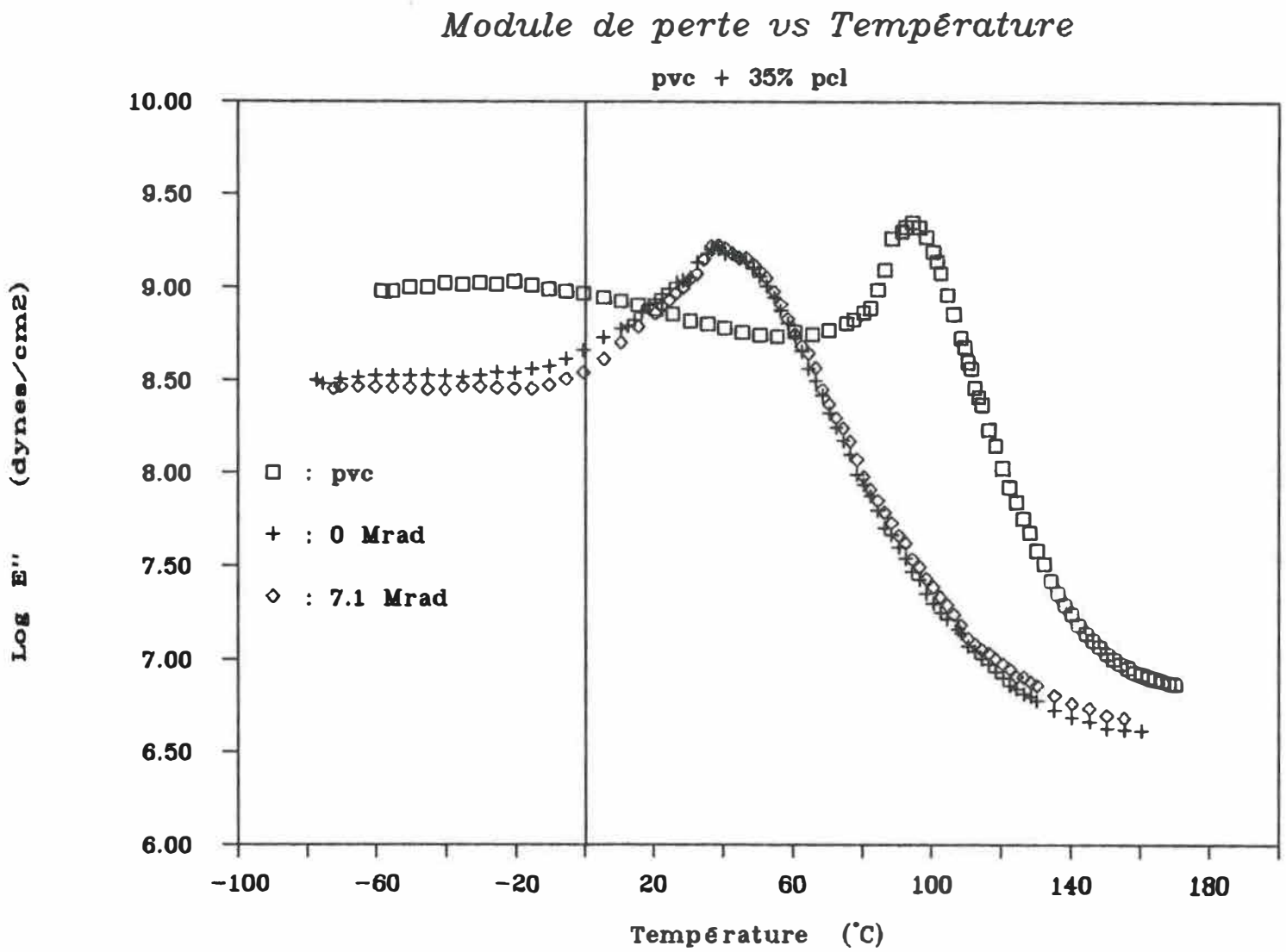

Module de perte vs Température
pvc + 35% pcl
10.00
9.50
9.00
8.50
8.00
7.50
7.00
6.50
6.00
Log E'' (dynes/cm2)
□ : pvc
+ : 0 Mrad
◇ : 7.1 Mrad
-100
-60
-20
20
60
100
140
180
Température (°C)

Figure 2.2.1L)

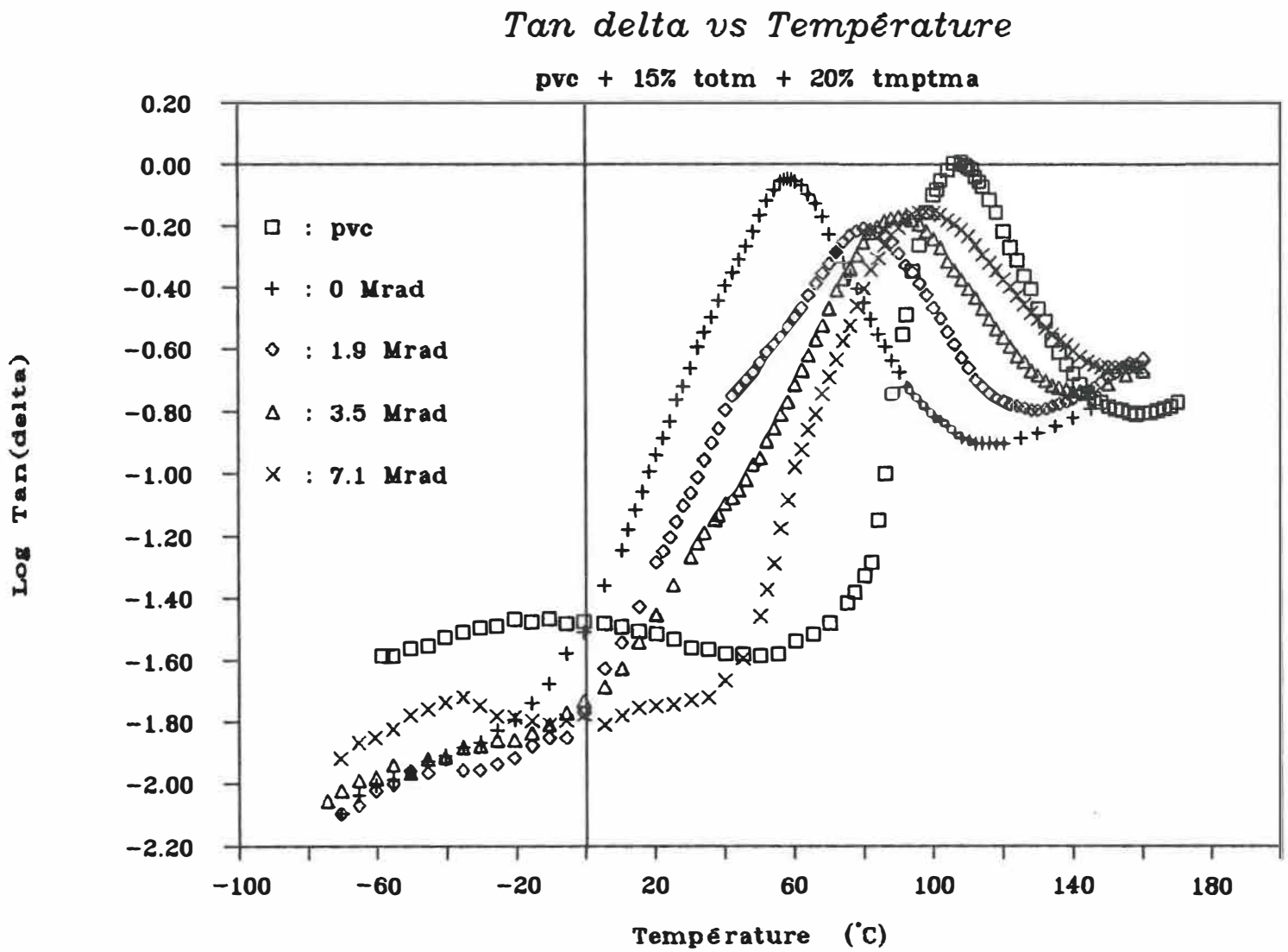

Tan delta vs Température
pvc + 15% totm + 20% tmptma
0.20
0.00
-0.20
-0.40
-0.60
-0.80
-1.00
-1.20
-1.40
-1.60
-1.80
-2.00
-2.20
Log Tan(delta)
□ : pvc
+ : 0 Mrad
◇ : 1.9 Mrad
△ : 3.5 Mrad
× : 7.1 Mrad
-100
-60
-20
20
60
100
140
180
Température (°C)

Figure 2.3.1a)

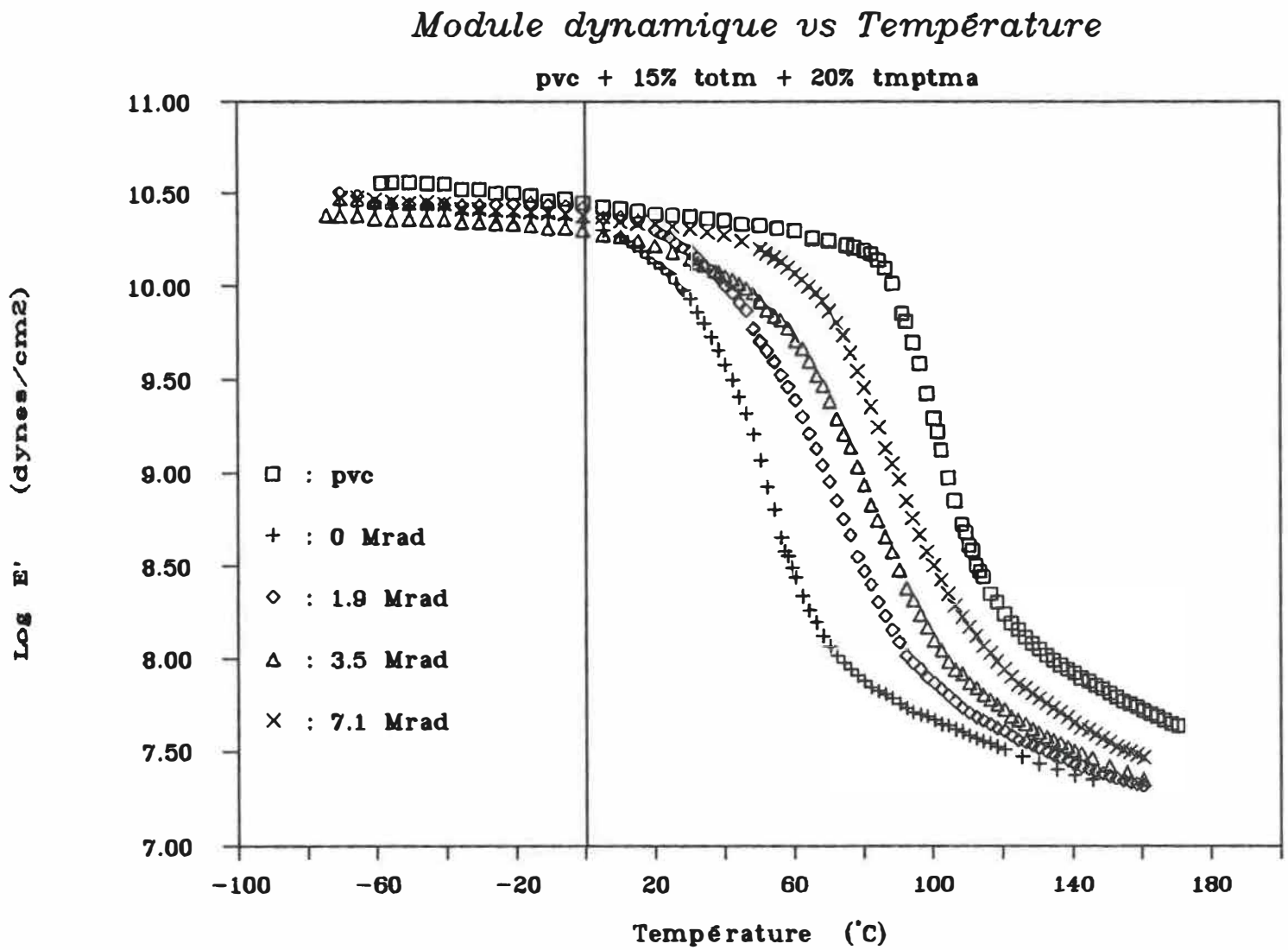

Module dynamique vs Température
pvc + 15% totm + 20% tmptma
11.00
10.50
10.00
9.50
9.00
8.50
8.00
7.50
7.00
Log E' (dynes/cm2)
□ : pvc
+ : 0 Mrad
◇ : 1.9 Mrad
△ : 3.5 Mrad
× : 7.1 Mrad
-100
-60
-20
20
60
100
140
180
Température (°C)

Figure 2.3.1b)

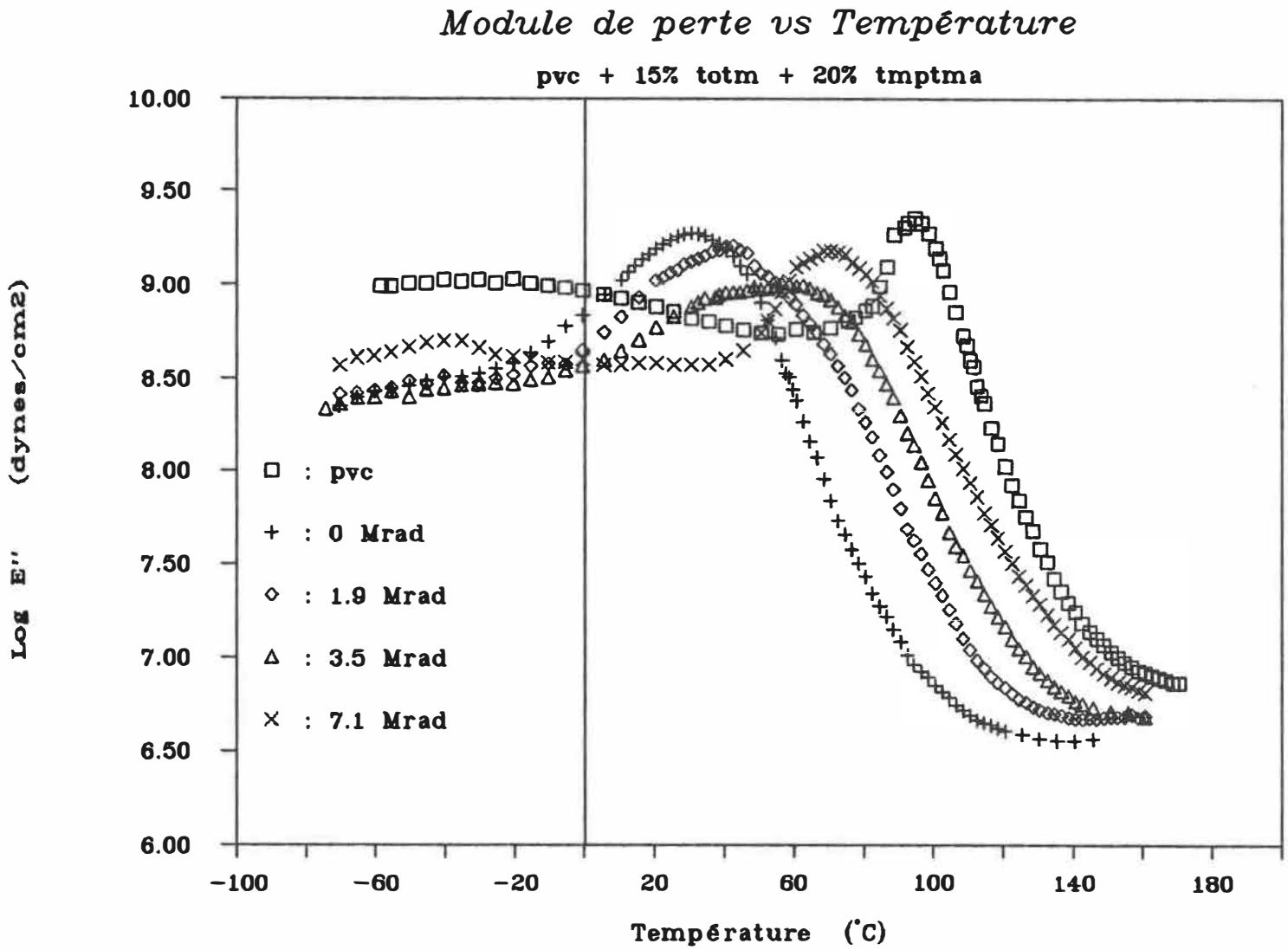

Module de perte vs Température
pvc + 15% totm + 20% tmptma
10.00
9.50
9.00
8.50
8.00
7.50
7.00
6.50
6.00
Log E'' (dynes/cm2)
□ : pvc
+ : 0 Mrad
◇ : 1.9 Mrad
△ : 3.5 Mrad
× : 7.1 Mrad
-100
-60
-20
20
60
100
140
180
Température (°C)

Figure 2.3.1c)

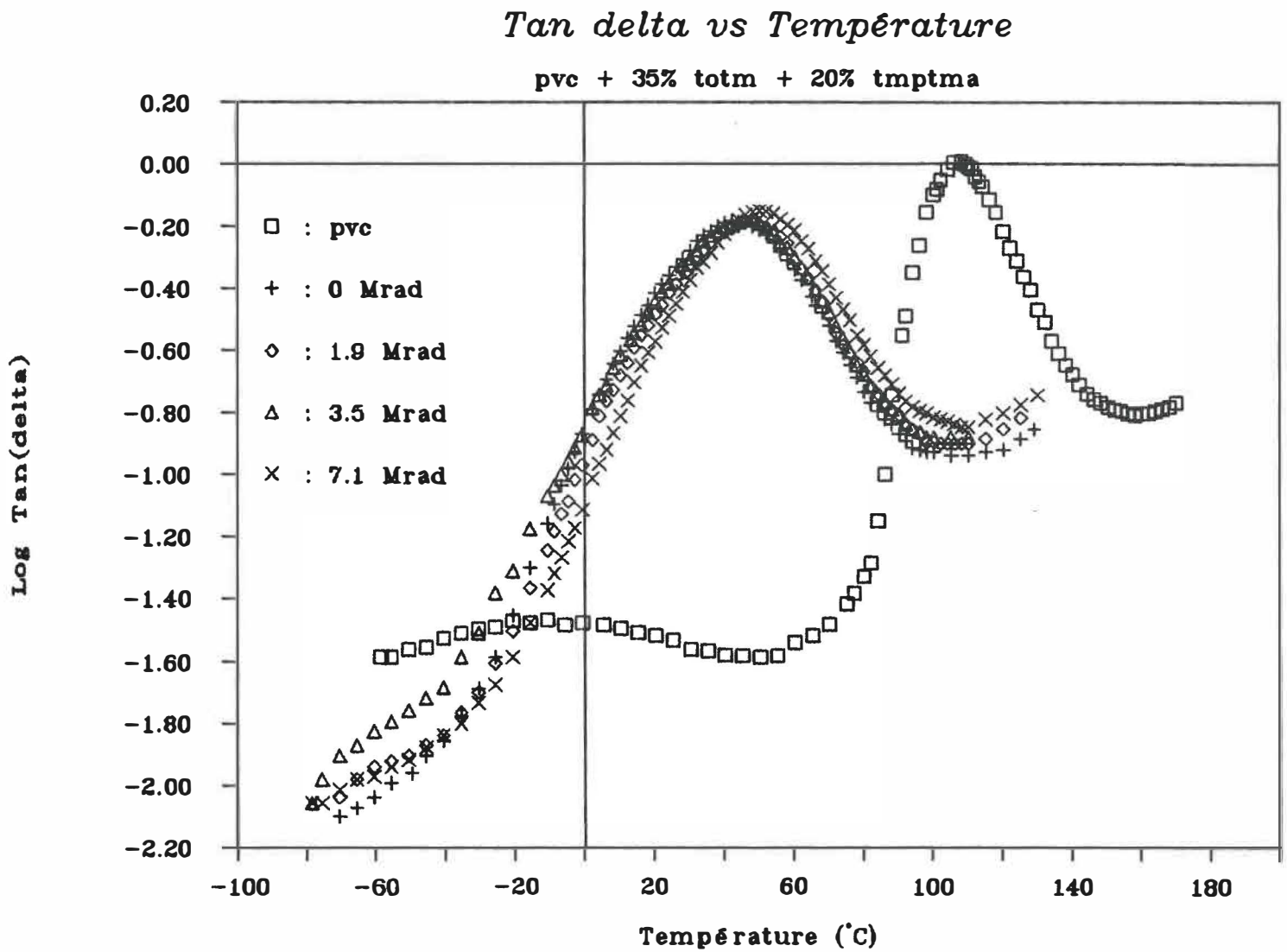

Tan delta vs Température
pvc + 35% totm + 20% tmptma
0.20
0.00
-0.20
-0.40
-0.60
-0.80
-1.00
-1.20
-1.40
-1.60
-1.80
-2.00
-2.20
Log Tan(delta)
□ : pvc
+ : 0 Mrad
◇ : 1.9 Mrad
△ : 3.5 Mrad
× : 7.1 Mrad
-100
-60
-20
20
60
100
140
180
Température (°C)

Figure 2.3.1d)

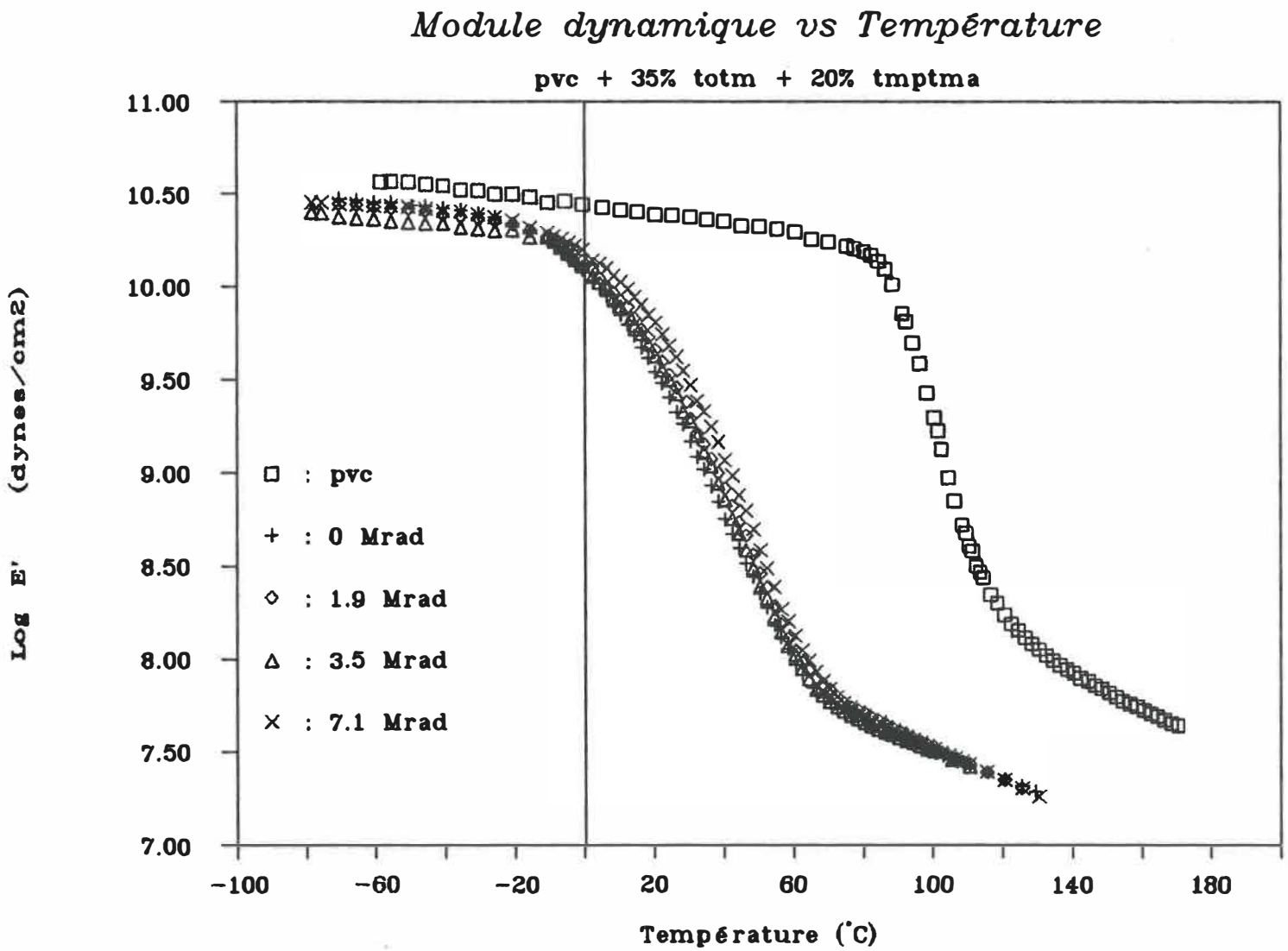

Module dynamique vs Température
pvc + 35% totm + 20% tmptma
11.00
10.50
10.00
9.50
9.00
8.50
8.00
7.50
7.00
Log E' (dynes/cm2)
□ : pvc
+ : 0 Mrad
◇ : 1.9 Mrad
△ : 3.5 Mrad
× : 7.1 Mrad
-100
-60
-20
20
60
100
140
180
Température (°C)

Figure 2.3.1e)

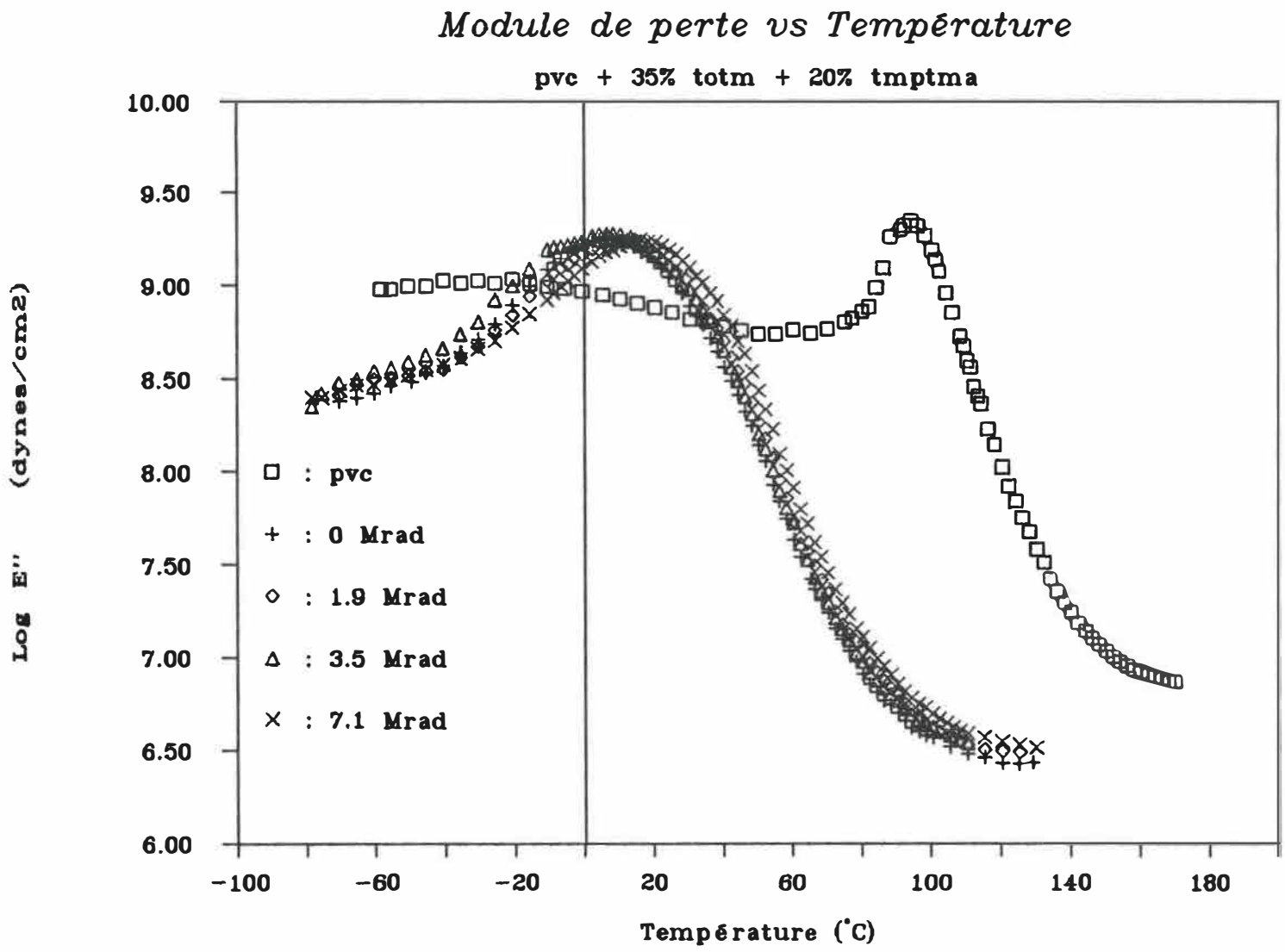

Module de perte vs Température
pvc + 35% totm + 20% tmptma
10.00
9.50
9.00
8.50
8.00
7.50
7.00
6.50
6.00
Log E'' (dynes/cm2)
□ : pvc
+ : 0 Mrad
◇ : 1.9 Mrad
△ : 3.5 Mrad
× : 7.1 Mrad
-100
-60
-20
20
60
100
140
180
Température (°C)

Figure 2.3.1f)

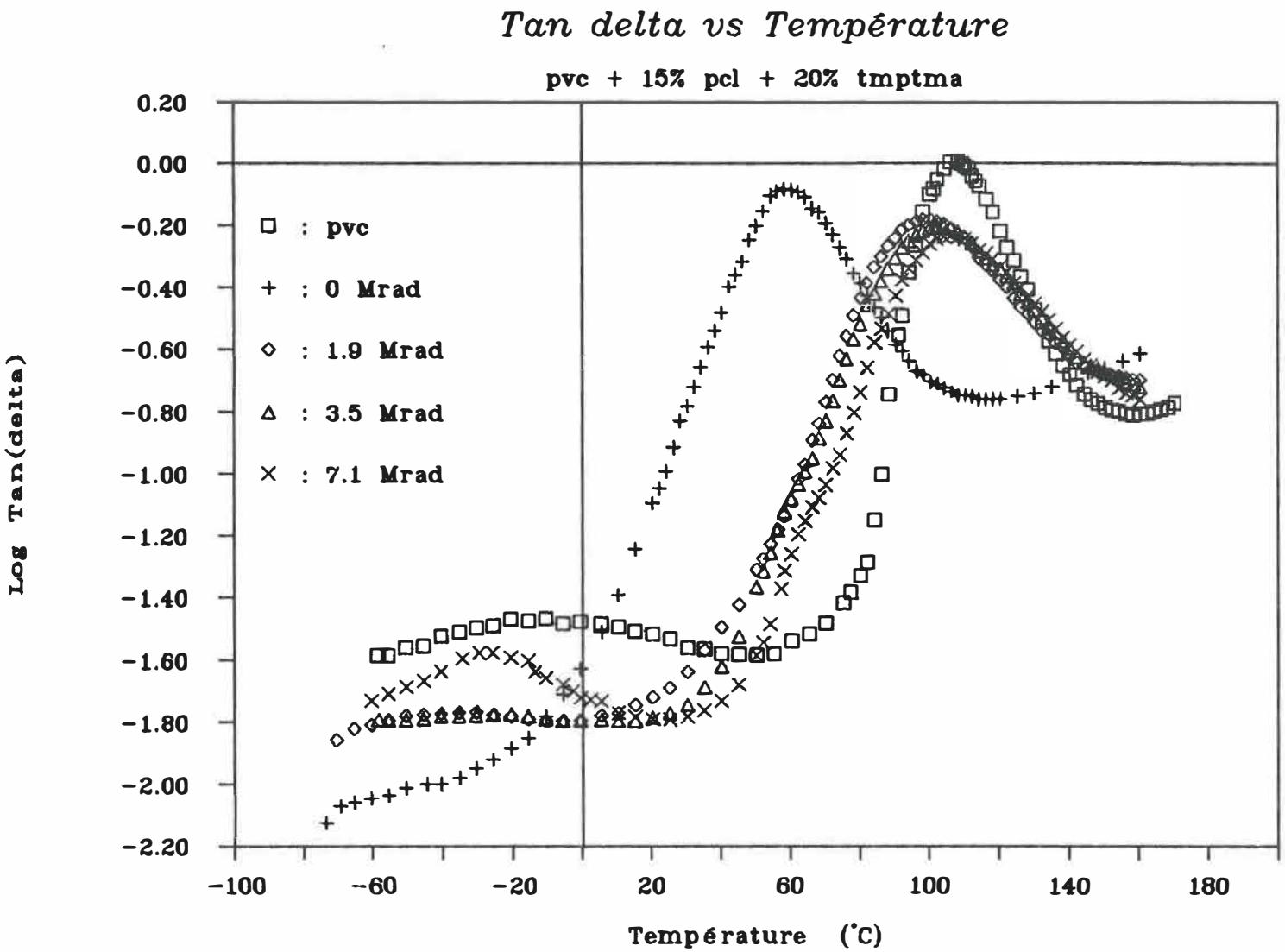

Tan delta vs Température
pvc + 15% pcl + 20% tmptma
□ : pvc
+ : 0 Mrad
◇ : 1.9 Mrad
△ : 3.5 Mrad
× : 7.1 Mrad
Log Tan(delta)
0.20
0.00
-0.20
-0.40
-0.60
-0.80
-1.00
-1.20
-1.40
-1.60
-1.80
-2.00
-2.20
-100
-60
-20
20
60
100
140
180
Température (°C)

Figure 2.3.1g)

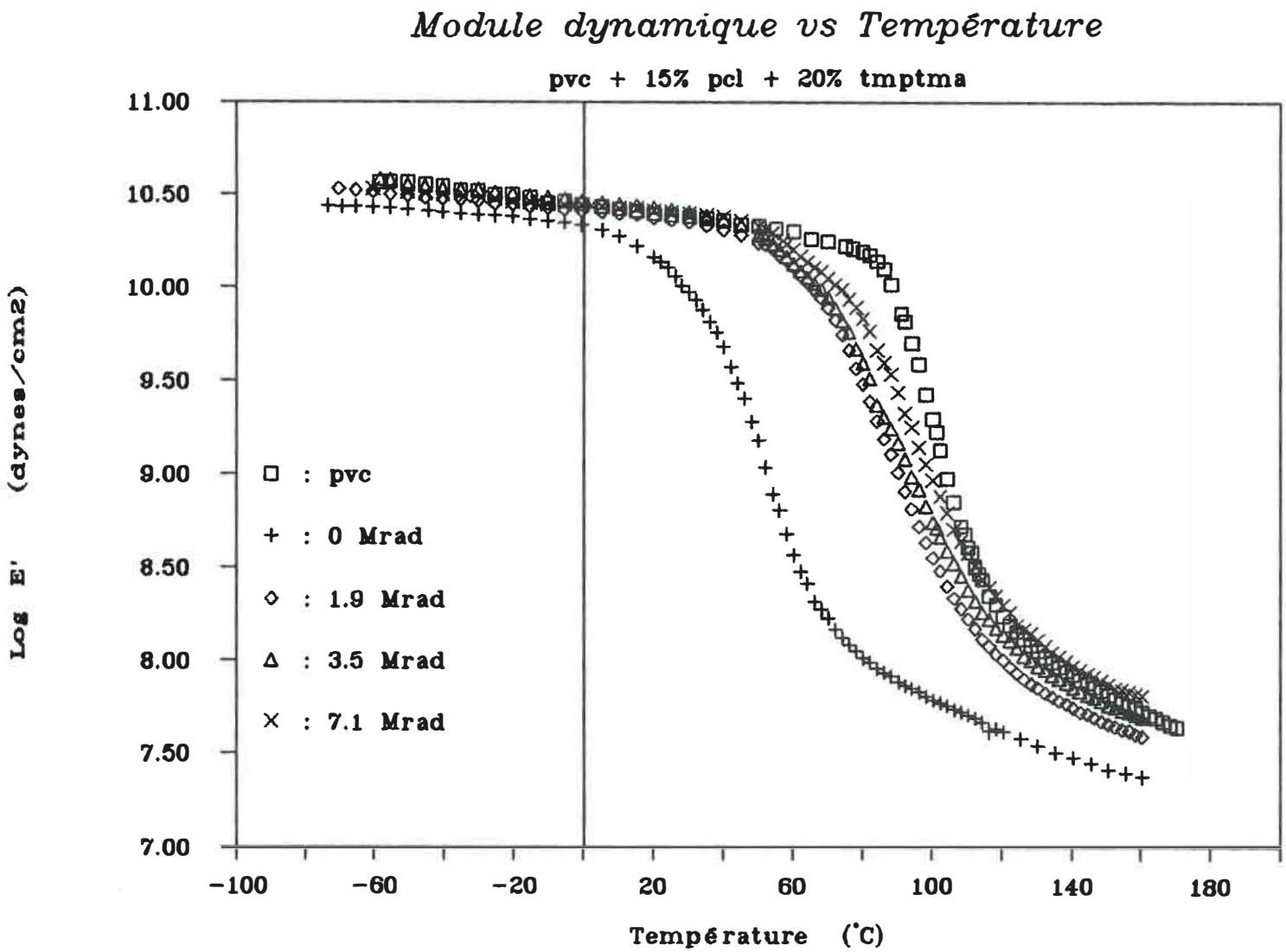

Module dynamique vs Température
pvc + 15% pcl + 20% tmptma
11.00
10.50
10.00
9.50
9.00
8.50
8.00
7.50
7.00
Log E' (dynes/cm2)
□ : pvc
+ : 0 Mrad
◇ : 1.9 Mrad
△ : 3.5 Mrad
× : 7.1 Mrad
-100
-60
-20
20
60
100
140
180
Température (°C)

Figure 2.3.1h)

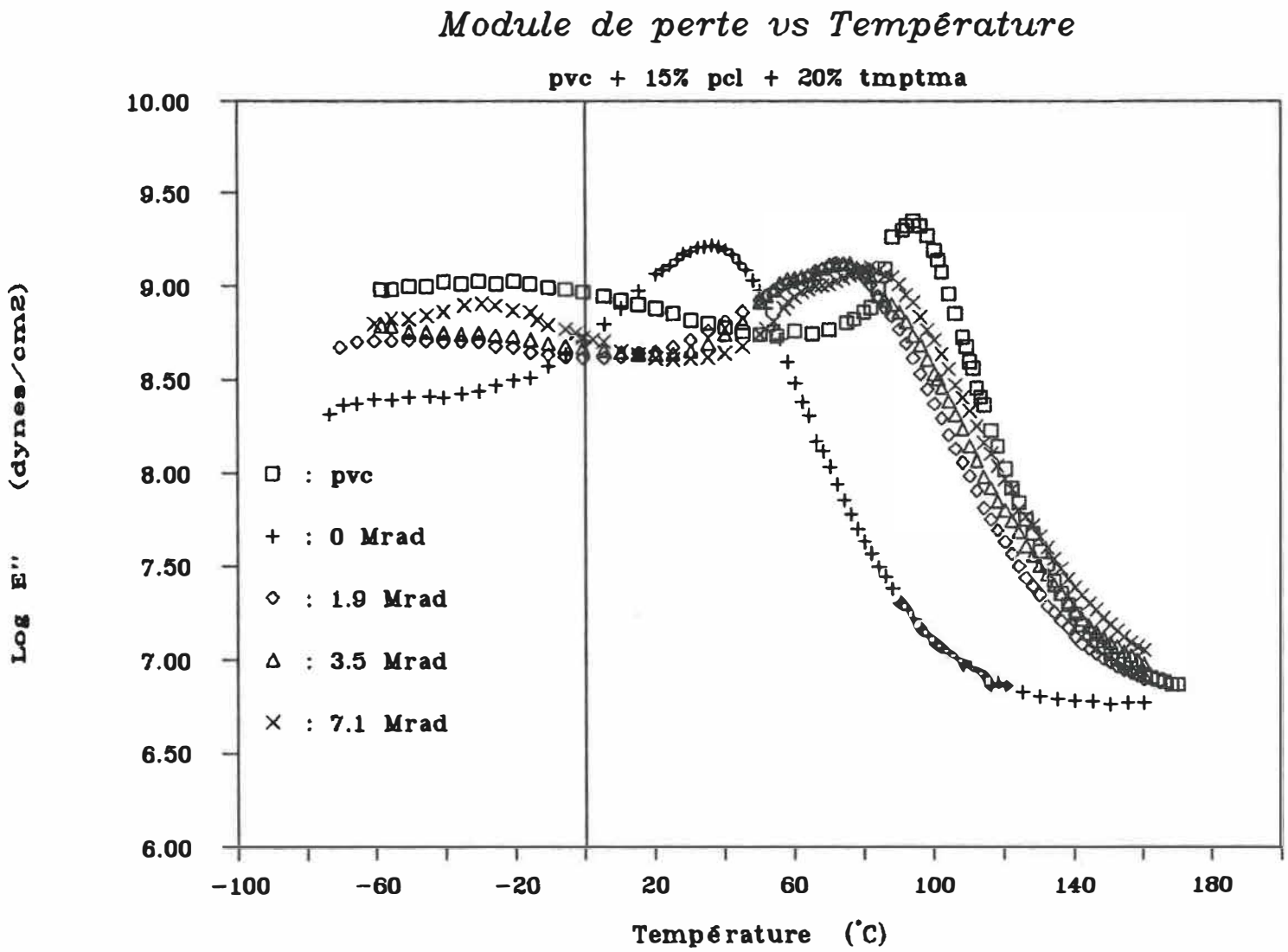

Module de perte vs Température
pvc + 15% pcl + 20% tmptma
10.00
9.50
9.00
8.50
8.00
7.50
7.00
6.50
6.00
Log E'' (dynes/cm2)
□ : pvc
+ : 0 Mrad
◇ : 1.9 Mrad
△ : 3.5 Mrad
× : 7.1 Mrad
-100
-60
-20
20
60
100
140
180
Température (°C)

Figure 2.3.1i)

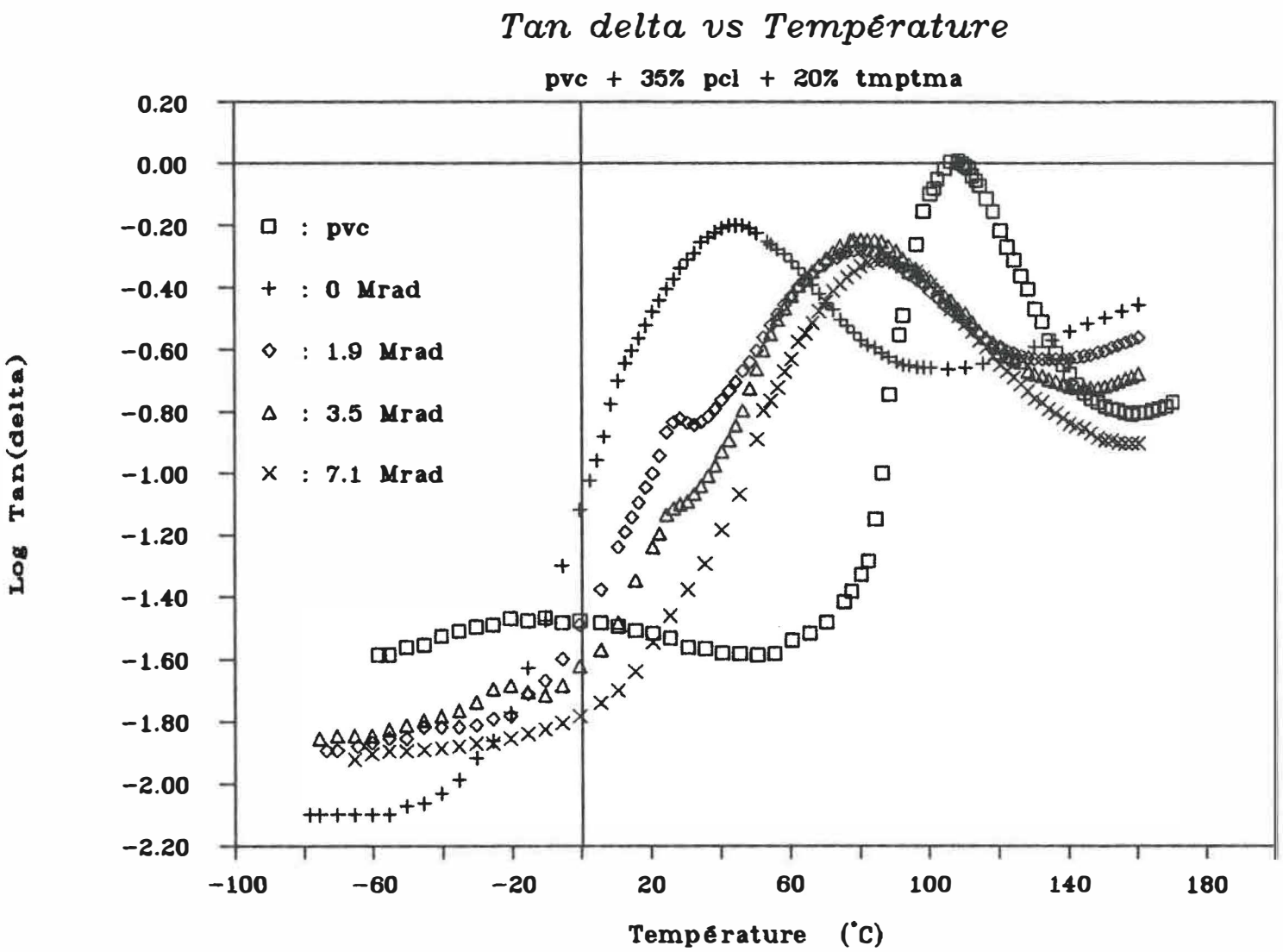

Tan delta vs Température
pvc + 35% pcl + 20% tmptma
□ : pvc
+ : 0 Mrad
◇ : 1.9 Mrad
△ : 3.5 Mrad
× : 7.1 Mrad
Log Tan(delta)
0.20
0.00
-0.20
-0.40
-0.60
-0.80
-1.00
-1.20
-1.40
-1.60
-1.80
-2.00
-2.20
-100
-60
-20
20
60
100
140
180
Température (°C)

Figure 2.3.1j)

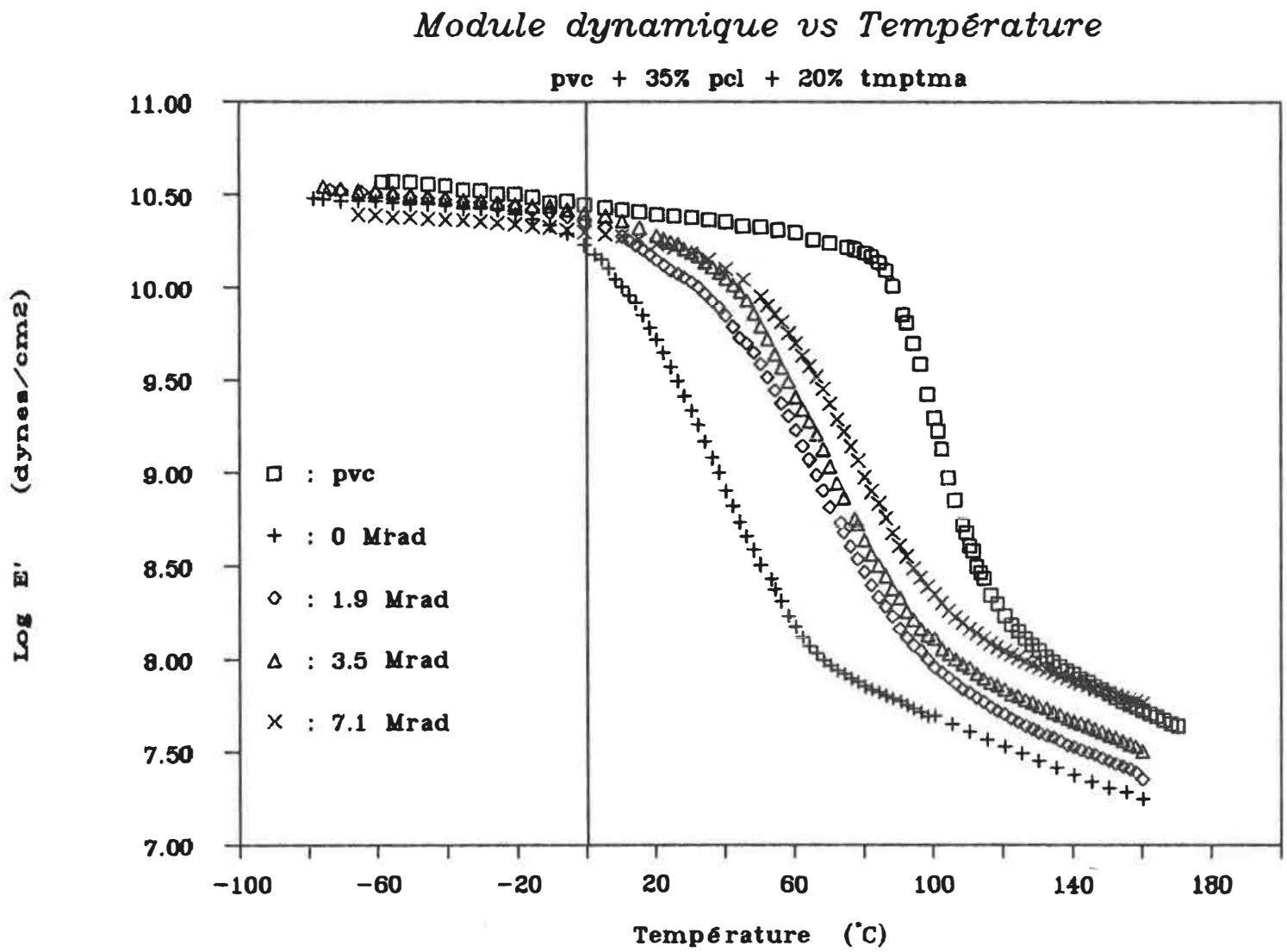

Module dynamique vs Température
pvc + 35% pcl + 20% tmptma
11.00
10.50
10.00
9.50
9.00
8.50
8.00
7.50
7.00
Log E' (dynes/cm2)
□ : pvc
+ : 0 Mrad
◇ : 1.9 Mrad
△ : 3.5 Mrad
× : 7.1 Mrad
-100
-60
-20
20
60
100
140
180
Température (°C)

Figure 2.3.1k)

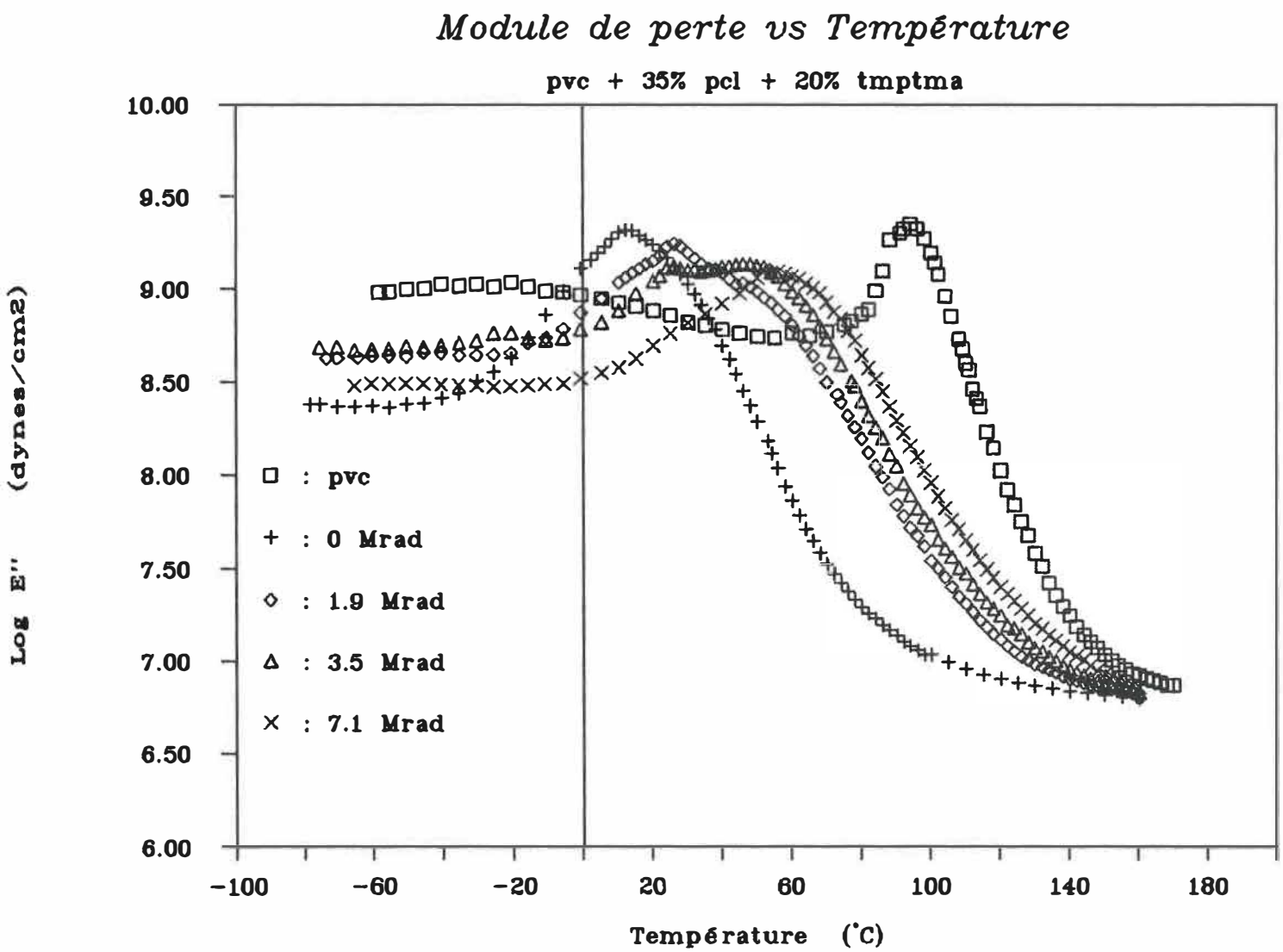

Module de perte vs Température
pvc + 35% pcl + 20% tmptma
10.00
9.50
9.00
8.50
8.00
7.50
7.00
6.50
6.00
Log E'' (dynes/cm2)
□ : pvc
+ : 0 Mrad
◇ : 1.9 Mrad
△ : 3.5 Mrad
× : 7.1 Mrad
-100
-60
-20
20
60
100
140
180
Température (°C)

Figure 2.3.1L)

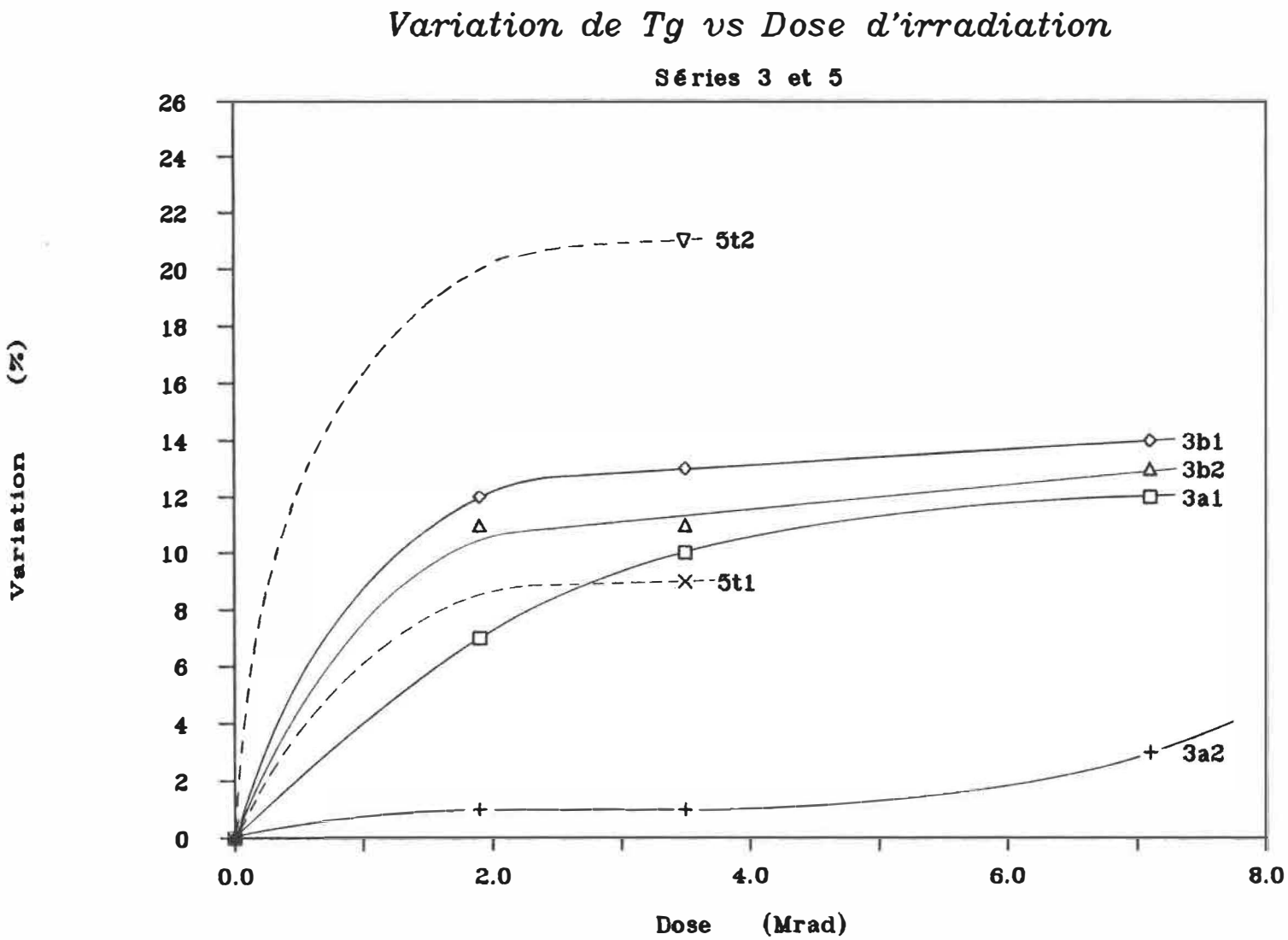

Variation de Tg vs Dose d'irradiation
Séries 3 et 5
Variation (%)
26
24
22
20
18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
0.0
2.0
4.0
6.0
8.0
Dose (Mrad)
5t2
3b1
3b2
3a1
5t1
3a2

Figure 2.3.2

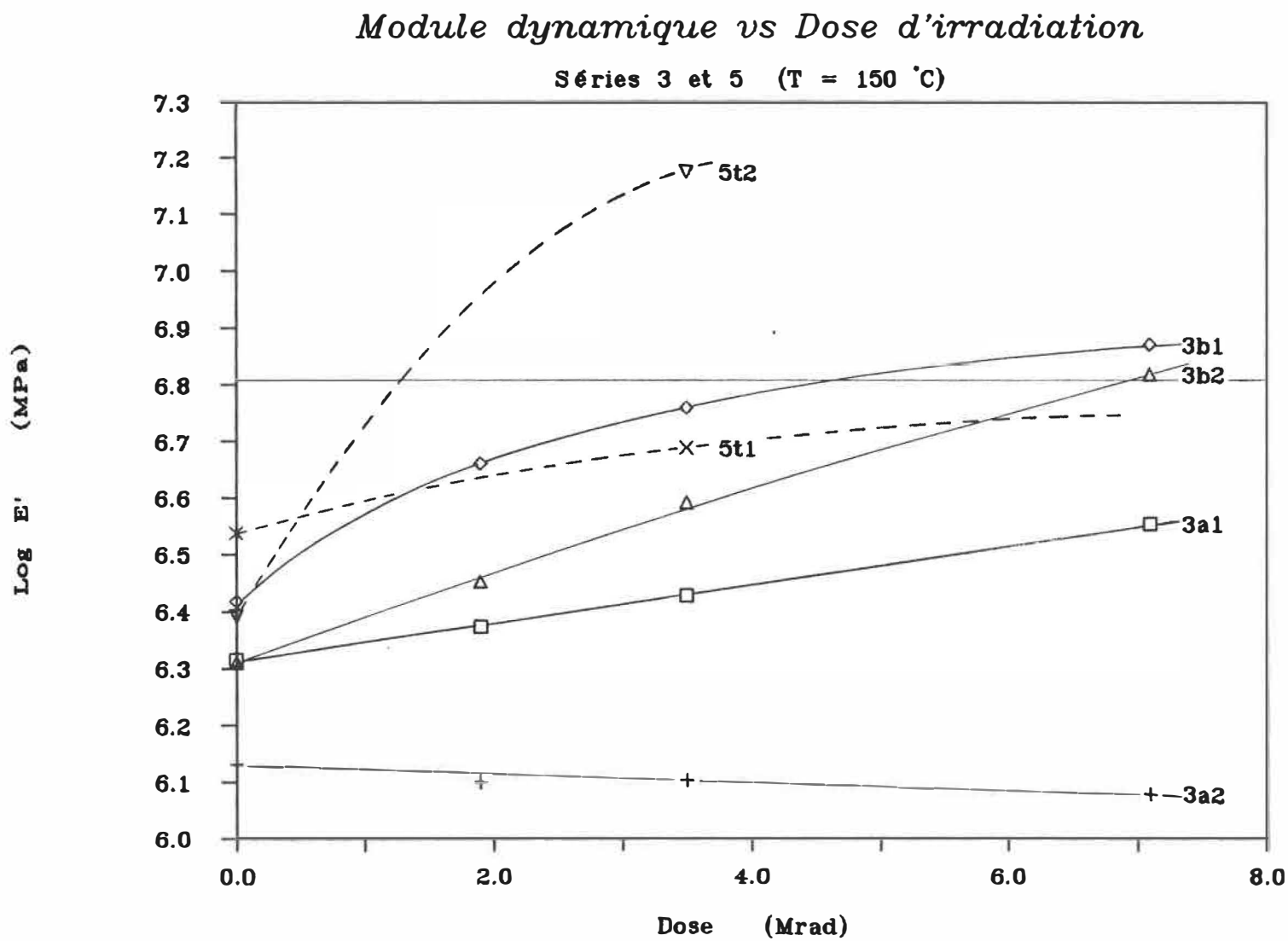

Module dynamique vs Dose d'irradiation
Séries 3 et 5 (T = 150 °C)
Log E' (MPa)
7.3
7.2
7.1
7.0
6.9
6.8
6.7
6.6
6.5
6.4
6.3
6.2
6.1
6.0
0.0
2.0
4.0
6.0
8.0
Dose (Mrad)
5t2
3b1
3b2
5t1
3a1
3a2

Figure 2.3.3

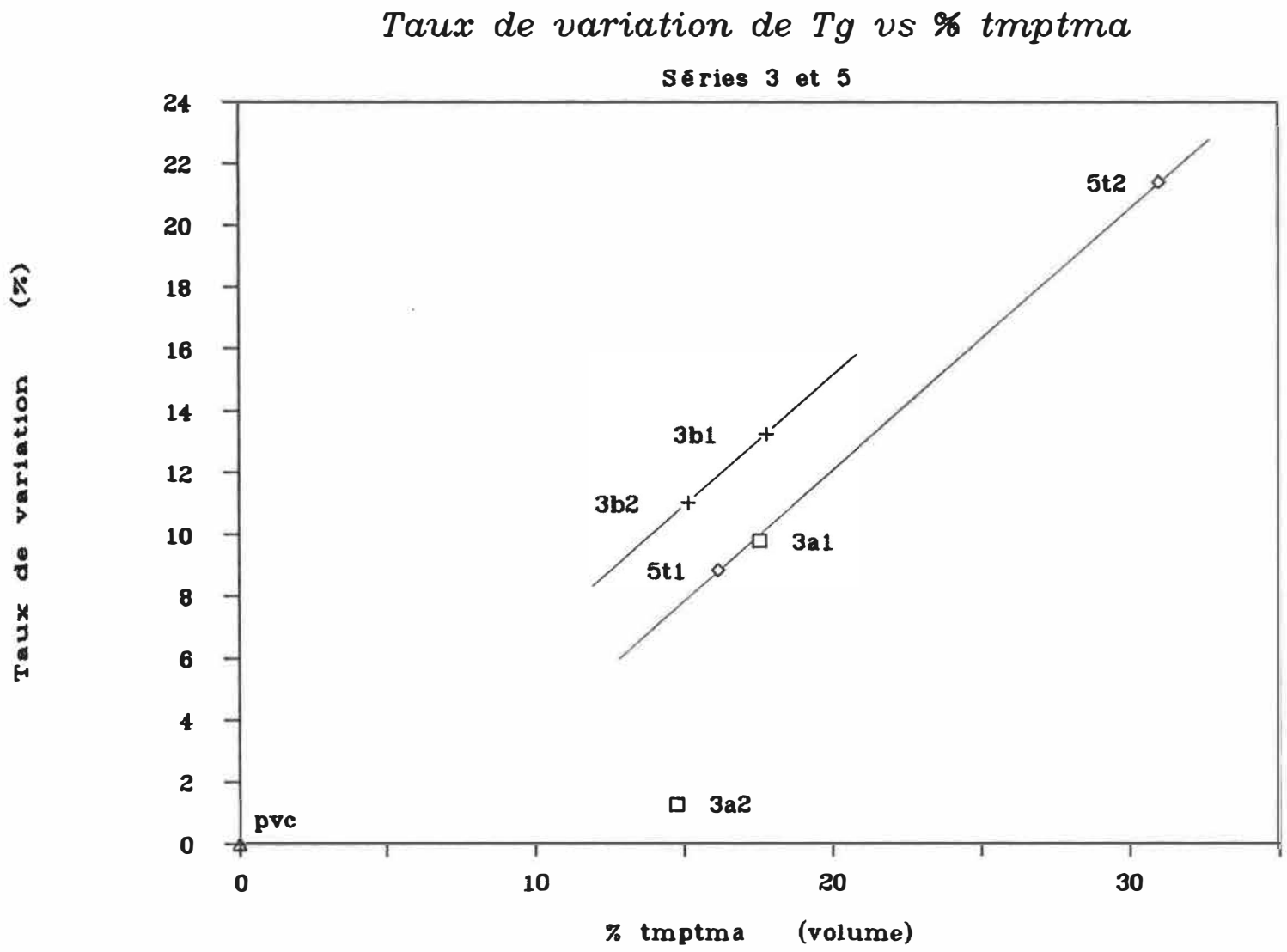

Taux de variation de Tg vs % tmptma
Séries 3 et 5
Taux de variation (%)
% tmptma (volume)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24
0
10
20
30
5t2
3b1
3b2
3a1
5t1
3a2
pvc

Figure 2.3.4

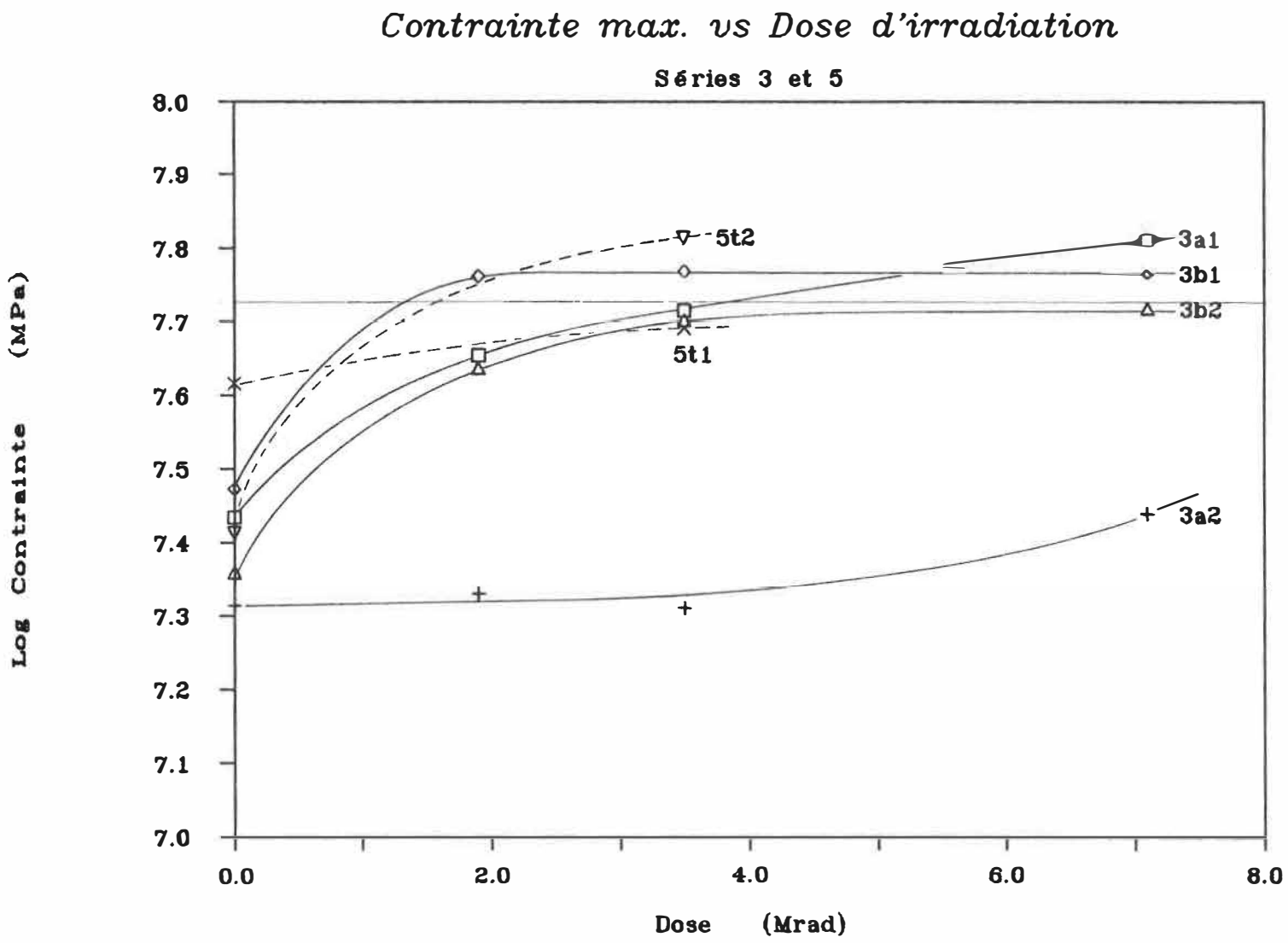

Contrainte max. vs Dose d'irradiation
Séries 3 et 5
8.0
7.9
7.8
7.7
7.6
7.5
7.4
7.3
7.2
7.1
7.0
Log Contrainte (MPa)
0.0
2.0
4.0
6.0
8.0
Dose (Mrad)
5t2
3a1
3b1
3b2
5t1
3a2

Figure 2.3.5

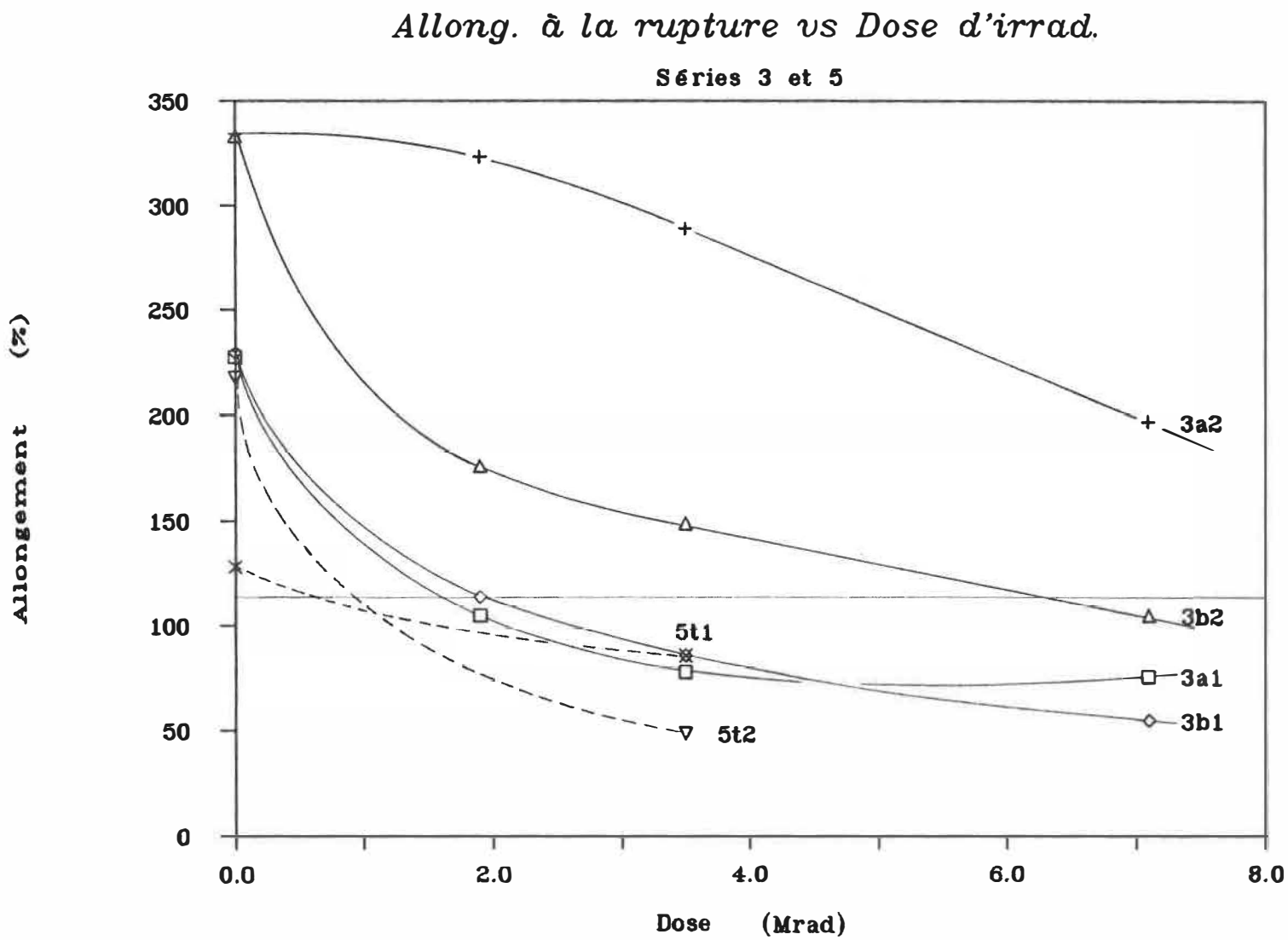

Allong. à la rupture vs Dose d'irrad.
Séries 3 et 5
Allongement (%)
350
300
250
200
150
100
50
0
0.0
2.0
4.0
6.0
8.0
Dose (Mrad)
3a2
3b2
3a1
3b1
5t1
5t2

Figure 2.3.6

National Library
of Canada

Canadian Theses Service

Bibliothèque nationale
du Canada

Service des thèses canadiennes

NOTICE

UALITY OF THIS MICROFICHE
AVILY DEPENDENT UPON THE
TY OF THE THESIS SUBMITTED
ICROFILMING.

TUNATELY THE COLOURED
TRATIONS OF THIS THESIS
NLY YIELD DIFFERENT TONES
EY.

AVIS

LA QUALITE DE CETTE MICROFICHE
DEPEND GRANDEMENT DE LA QUALITE DE LA
THESE SOUMISE AU MICROFILMAGE.

MALHEUREUSEMENT, LES DIFFERENTES
ILLUSTRATIONS EN COULEURS DE CETTE
THESE NE PEUVENT DONNER QUE DES
TEINTES DE GRIS.

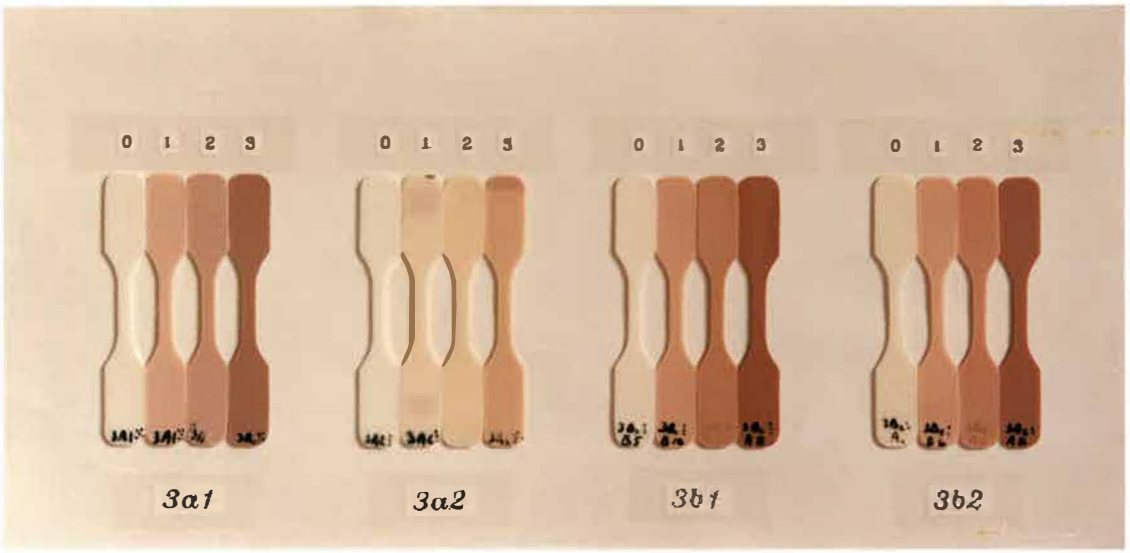


Figure 2.4.1

CHAPITRE 3

COMPOSITE PVC-CELLULOSE

3. COMPOSITE PVC-CELLULOSE

3.1 Propriétés dynamiques du composite

L'introduction d'une charge dans un polymère provoque des variations de ses propriétés dynamiques qui dépendent des caractéristiques des constituants et de l'intéraction charge matrice à l'interface. Les variations les plus fréquemment rencontrées sont [2,56]:

- l'élargissement de la région de transition principale (tanα);
- la diminution du maximum de l'amortissement (tanα);
- l'augmentation du module E' à toute température mais de façon beaucoup plus prononcée dans la région du plateau caoutchoutique;
- le déplacement de la chute du module E' vers les hautes températures avec diminution de la pente à haute concentration de charge.

L'augmentation du module serait due en partie à une modification de la répartition des contraintes et en partie à une pseudo-réticulation résultant de l'adhésion charge matrice [2]. Dans un composite pvc-cellulose des liaisons hydrogènes peuvent se créer entre les groupes hydroxydes (-OH) de la cellulose et les groupes hydrogènes (-H) du pvc à condition bien sûr qu'un contact intime ait lieux entre les deux polymères.

Les résultats de nos mesures présentées à la figure 3.1.1 montrent une importante variation du module E' dans la région du plateau caoutchoutique. A 160°C, la valeur du module du pvc passe de 5 MPa à

27 MPa lorsqu'on ajoute 30% de cellulose (échantillon 2c30). A cette concentration, on semble atteindre une limite asymptotique dans les variations de la propriété. A basse température la variation semble moins importante mais elle est tout de même significative. A -40°C le module passe de 3.5 GPa à 4.1 GPa.

Des courbes d'amortissement (tanα), nous retenons deux choses. D'abord, contrairement aux attentes, la largeur de la transition-α ne semble pas avoir été influencée par la présence de la cellulose. Ensuite, les valeurs de tanα au dessus de T_g, bien qu'elles soient modifiées par la présence de la cellulose, ne dépendent pas de la concentration.

En comparant avec les courbes des échantillons de pvc réticulés (chapitre 2), nous notons une similitude dans l'évolution des courbes du module dynamique à haute température (> T_g) en fonction de la concentration en cellulose ou du degré de réticulation. Cependant, ce n'est pas le cas pour les courbes de tanα car la largeur des pics restent la même et T_g semble constant à toute concentration. Tout au plus, nous observons un léger déplacement de +2°C du pic à 30 phr de cellulose. Un tel déplacement pourrait être une indication de forte intéraction à l'interface pvc-cellulose [57]. Sinon, ce ne serait que le signe des restrictions apportées aux mouvements des chaînes polymériques de la matrice [2].

Outre ses effets sur le pvc même, nous voyons à la figure 3.1.2b comment la présence d'un plastifiant (série 2bc) affecte l'évolution des courbes du module dynamique en fonction de la concentration en cellulose. A basse température les variations sont accentuées tandis qu'à haute température elles sont amenuisées. A -40°C le module passe de 2.2 GPa à 3.8 GPa (30 phr cellulose) soit une augmentation de +73% comparativement à +17% sans plastifiant. A 160°C le module passe de 2 MPa à 9 MPa, une augmentation de +350% comparativement à +440% sans plastifiant. Pour les courbes de tanα (figure 3.1.2a), nous enregistrons un déplacement du pic-α vers les basses température ainsi qu'une augmentation d'amplitude du minimum après T_g. Ces indications pourraient être le signe d'une diminution de l'intéraction pvc-cellulose.

La figure 3.1.3 compare les effets du pcl (2bc20) et du tmptma (2ct20) en même proportion sur un composite 20 phr cellulose. Les différences observées ne semblent dues qu'à la différence de degré de plastification tel que présentées au chapitre 1. Mais en y regardant de plus près, nous constatons que les pics de chacun ont évolué en sens inverse pour ce qui est de la température de transition. Alors qu'au chapitre 1 (tableau 1.1.1) nous avions une T_g de 66.5°C pour le pvc-pcl (1b2) et une T_g de 54°C pour le pvc-tmptma (5t2), nous obtenons maintenant 63.5°C pour le pvc-pcl-cellulose (2bc20) et 60°C pour le pvc-tmptma -cellulose (2ct20). Ceci constitue un déplacement de -3°C dans le premier cas comparativement à +6°C dans le deuxième. Le tmptma qui démontre déjà une bonne compatibilité avec le pvc favoriserait-il l'intéraction pvc-cellulose? Le déplacement très significatif du pic-α

semble l'indiquer à moins que nous ne soyons en présence d'un début de réticulation qui pourrait s'être produit lors de la fusion des mélanges et qui serait due à l'augmentation de température interne créée par la friction engendrée par la présence de la cellulose. Le redressement du module E' vers les 120°C en serait le signe quoique nous en ayons observé un similaire au chapitre 1 (figure 1.1.1 f). Ces redressements pourraient aussi s'être produits lors des mesures dynamiques à l'instar des résultats obtenus par d'autres chercheurs [6]. Une dernière hypothèse serait que la cellulose ait adsorbé le tmptma réduisant ainsi la plastification du pvc.

3.2 Effet de l'irradiation sur les propriétés du composite

Comparativement aux charges inorganiques, les matériaux cellulosiques offrent des avantages supplémentaires quant à la possibilité de modifier l'adhésion interfaciale charge-matrice [58] par le fait qu'ils sont intrinsèquement des matériaux polymériques et que la cellulose possède des groupes réactifs où peuvent se greffer différentes molécules. La technique du "grafting" tire avantage de ce fait. Les groupes réactifs de la cellulose naturelle sont présents dans chaque unité anhydroglucose qui possède trois groupes hydroxydes, 1 primaire ($-CH_2OH$) et 2 secondaires (-CHOH) [59]. Lors de réactions chimiques, ce sont ces groupes qui réagiront. Par contre, l'irradiation pourra créer des sites de réaction différents en formant des ions résultant de la scission des liens C-C ou C-H. La figure 3.2.1 illustrent les résultats possibles de l'irradiation de la cellulose. Les radicaux formés sur la cellulose par

l'irradiation, réagiront avec d'autres à proximités. Ce seront d'autres radicaux de cellulose ou dans nos composites irradiés, des radicaux du pvc et du tmptma.

La figure 3.2.2 représente les résultats des mesures dynamiques sur un composite pvc-tmptma-cellulose (échantillon 2ct20). La proéminence des pics latéraux attire notre attention en tout premier lieu. Il semblerait d'après ce que nous avons vu dans les chapitres précédents, que les mélanges ne soient pas uniformes. Une mauvaise dispersion de la cellulose pourrait en être la principale cause [2,60,61].

Dans l'ensemble, les propriétés subissent la même évolution après irradiation que celles observées au chapitre 2. A la figure 3.2.3, nous comparons les résultats de l'irradiation sur l'échantillon pvc-tmptma (5t2) et l'échantillon (pvc-tmptma)-cellulose (2ct20). Le premier constitue en quelque sorte la matrice du deuxième. Sur ce, nous voyons que les propriétés dynamiques de 5t2 sont modifiées par la présence de la cellulose à peu près de la même façon que le pvc seul l'a été (série 2c). Les commentaires généraux exprimés pour la série 2c tiennent donc pour la série 2ct et de même, nous ne pouvons conclure sur l'intéraction fibre-matrice.

Cependant, la souplesse du matériau 2ct avant irradiation ayant permis le découpage d'échantillons, il nous a été possible d'effectuer des tests en traction dont les résultats sont présentés au tableau

3.2.1. Nous voyons qu'à différentes doses, les propriétés ont évoluées de la même façon que celles étudiées au chapitre 2.

En général, lorsque la cellulose est utilisée comme charge dans un thermoplastique, on observe pour les propriétés du composite par rapport à celle de la matrice non chargée, les variations suivantes en fonction de l'augmentation de concentration en cellulose [56,58,61] :

- l'augmentation substantielle du module Young (rigidité);
- la diminution substantielle de l'allongement à la rupture;
- peu de changement ou une diminution de la résistance en contrainte dépendamment du type de cellulose et du type de matrice.

Série	Dose Mrad	σ_y MPa	ϵ_y %	E MPa	σ_r MPa	ϵ_r %
2ct20	0	17.	11.0	1090	17	61
	1.0	-	-	3160	45	2
	3.9	-	-	3560	59	3
5t2	0	-	-	180	26	218
	3.5	60.	3.5	2500	65	49
pvc	0	52.	4.8	2570	53	113
cellulose [62]	0	-	-	>4900	>300	<7

Tableau 3.2.1: Résultats des tests de traction pour les séries 2ct20, 5t2 et pvc

Ainsi, d'après le dernier point, les fibres de cellulose utilisées comme charge n'apporteraient aucun degré de renforcement significatif malgré leur potentiel.

Nos résultats semblent suivre la norme, car en comparant les échantillons 5t2 3.5 Mrad et 2ct20 3.9 Mrad, nous obtenons une augmentation de 42% du module, une diminution de 95% de l'allongement à la rupture et une diminution de 10% de la résistance à la rupture.

Alors que le module est largement indépendant de l'intéraction à l'interface [56], l'absence d'adhésion résultera en une réduction de la résistance avec l'augmentation de concentration en charge [63]. Par contre, une bonne adhésion interfaciale accroîtra la résistance [2].

En comparant directement 5t2 et 2ct20, nous pourrions conclure à une mauvaise adhésion interfaciale mais est-ce bien le cas? Les résultats des mesures dynamiques nous montrent la non-homogénéité du mélange 2ct20 qui, comme nous l'avons mentionné, pourrait être due à une mauvaise dispersion ou à l'agglomération des fibres cellulosiques dans la matrice et où des bulles d'air peuvent y être emprisonnées [56,61]. Tous ces facteurs sont des causes possibles d'une diminution de la résistance et nous jugeons que c'est probablement le cas en ce qui nous concerne, car il nous fallait réduire les temps de malaxage au Brabender pour éviter une trop grande dégradation.

Ainsi, avant irradiation, la présence de la cellulose provoque une baisse substantielle de 33% de la résistance à la rupture comparativement à 10% après. La résistance des échantillons 2ct20 augmente de 237% entre 0 et 3.9 Mrad comparativement à une augmentation de 152% pour la série 5t2 soit 1.5 fois mieux. La série 2ct20 démontre donc une meilleure performance à l'irradiation.

Cette performance pourrait s'expliquer par la formation de liens directs entre la cellulose et le pvc ou plus probablement indirects via les molécules de tmptma étant donné la mobilité de ses molécules avant irradiation. Ces liaisons chimiques compenseraient pour les causes de diminution de résistance citées plus haut. D'autres tests sur des échantillons mieux préparés seraient nécessaires pour nous le confirmer.

3.3 Conclusion

Bien que nous ayons peu de données, nos résultats laissent supposés une bonne intéraction fibre-matrice entre le pvc et la cellulose. Nous avons vu aussi que des additifs plastifiants, outre leur effets propres sur le polymère, peuvent influencer cette intéraction.

Quant à l'agent réticulant qui certe pourrait changer la nature des intéractions après irradiation, des donnés insuffisantes ne nous permettent pas d'affirmer sans équivoque qu'il y ait effectivement eut des liens de créer entre la matrice de pvc et les fibres de cellulose, via les molécules polymérisées du tmptma. Cependant, l'hypothèse que la

cellulose ait adsorbé des molécules de tmptma lors de la fusion et les résultats des tests de traction sur nos échantillons après irradiation constituent des résultats encourageant qui nous permettent d'en avancer la possibilité.

Description des figures du chapitre 3

Figure 3.1.1: Représention graphique des propriétés dynamiques des échantillons de la série 2c en fonction de la température. Les % exprime des phr (voir tableau A.4.1).

2c10,20,30: a) tanδ, b) E′ et c) E"

Figure 3.1.2: Représention graphique des propriétés dynamiques des échantillons de la série 2bc en fonction de la température. Les % exprime des phr (voir tableau A.4.1).

2bc10,20,30: a) tanδ, b) E′ et c) E"

Figure 3.1.3: Comparaison des propriétés dynamique des échantillons des séries 2c20, 2bc20 et 2ct20. Les % exprime des phr (voir tableau A.4.1).

a) tanδ, b) E′ et c) E"

Figure 3.2.1: Résultats possibles de l'irradiation de la cellulose

Figure 3.2.2: Représention graphique de l'évolution des propriétés dynamiques des échantillons de la série 2ct20 en fonction de la température, pour différentes doses d'irradiations. Les % exprime des phr (voir tableau A.4.1).

2ct20: a) tanδ, b) E′ et c) E"

Figure 3.2.3: Comparaison des propriétés dynamiques des échantillons des séries 2ct20 et 5t2 à 3.9 Mrad d'irradiation. Les % exprime des phr (voir tableau A.4.1).

a) tanδ, b) E′ et c) E"

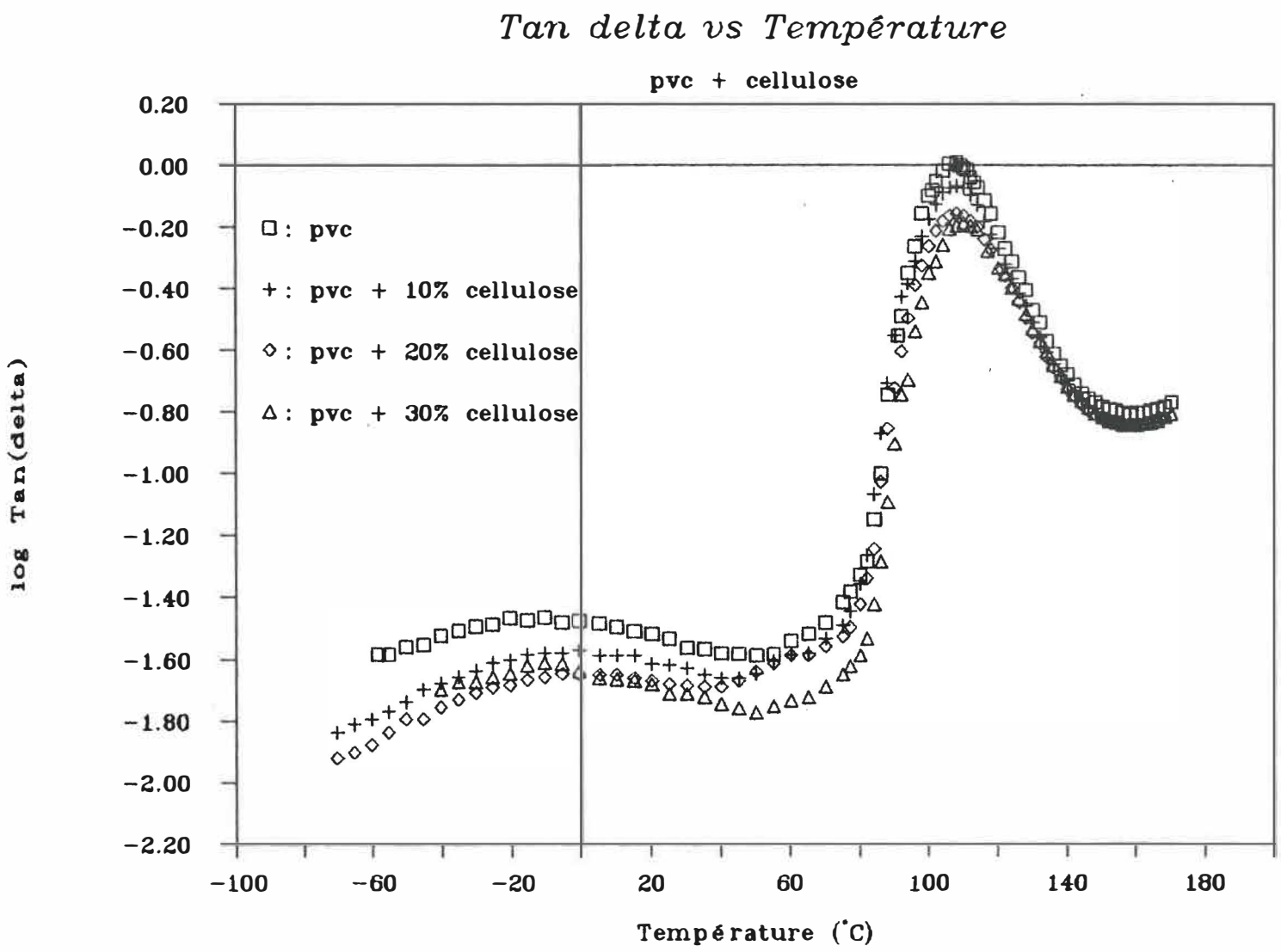

Tan delta vs Température
pvc + cellulose
0.20
0.00
-0.20
-0.40
-0.60
-0.80
-1.00
-1.20
-1.40
-1.60
-1.80
-2.00
-2.20
log Tan(delta)
□ : pvc
+ : pvc + 10% cellulose
◇ : pvc + 20% cellulose
△ : pvc + 30% cellulose
-100
-60
-20
20
60
100
140
180
Température (°C)

Figure 3.1.1a)

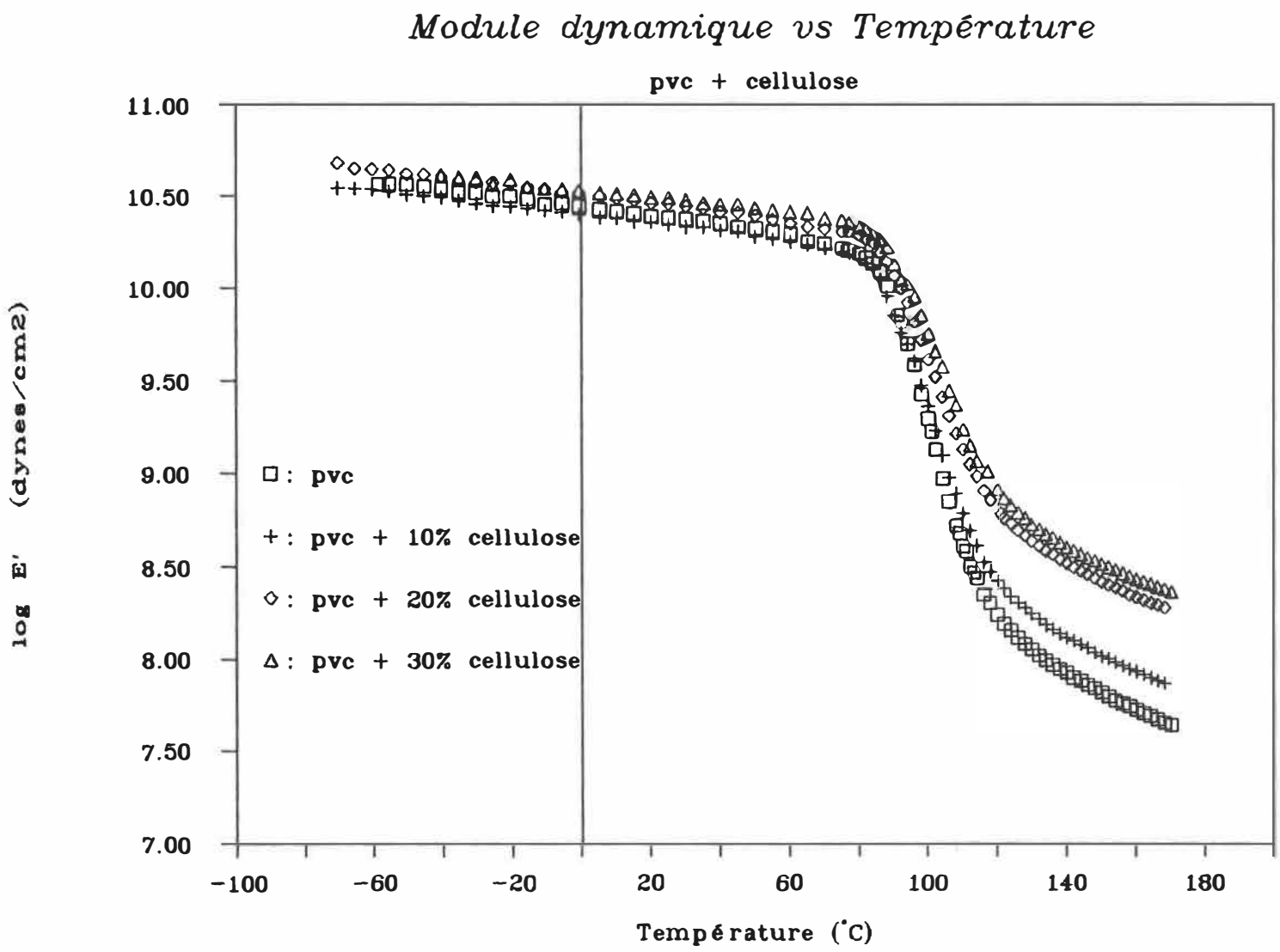

Module dynamique vs Température
pvc + cellulose
11.00
10.50
10.00
9.50
9.00
8.50
8.00
7.50
7.00
log E' (dynes/cm2)
□ : pvc
+ : pvc + 10% cellulose
◇ : pvc + 20% cellulose
Δ : pvc + 30% cellulose
-100
-60
-20
20
60
100
140
180
Température (°C)

Figure 3.1.1b)

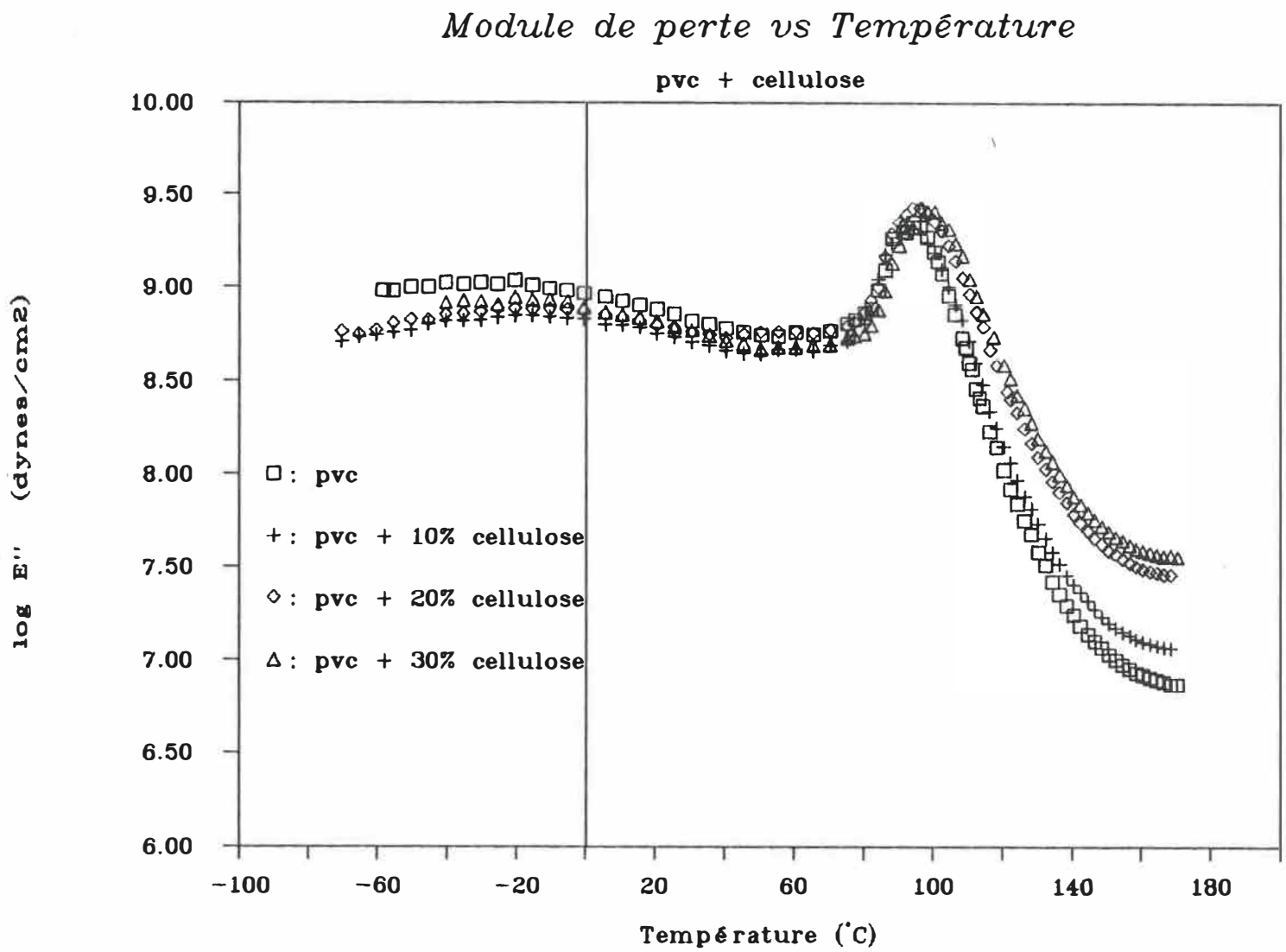

Module de perte vs Température
pvc + cellulose
10.00
9.50
9.00
8.50
8.00
7.50
7.00
6.50
6.00
log E'' (dynes/cm2)
□ : pvc
+ : pvc + 10% cellulose
◇ : pvc + 20% cellulose
△ : pvc + 30% cellulose
-100
-60
-20
20
60
100
140
180
Température (°C)

Figure 3.1.1c)

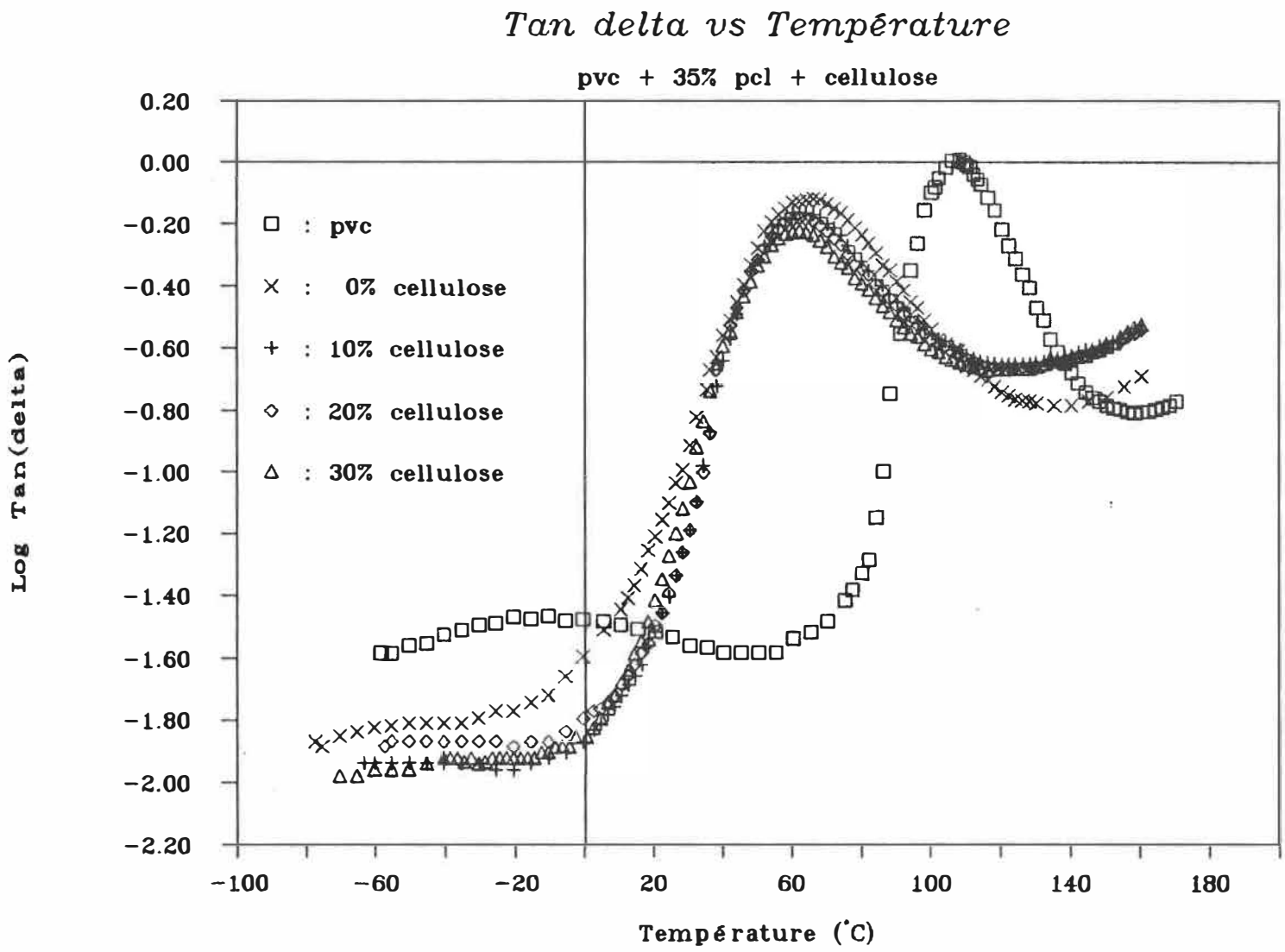

Tan delta vs Température
pvc + 35% pcl + cellulose
0.20
0.00
-0.20
-0.40
-0.60
-0.80
-1.00
-1.20
-1.40
-1.60
-1.80
-2.00
-2.20
Log Tan(delta)
□ : pvc
× : 0% cellulose
+ : 10% cellulose
◇ : 20% cellulose
△ : 30% cellulose
-100
-60
-20
20
60
100
140
180
Température (°C)

Figure 3.1.2a)

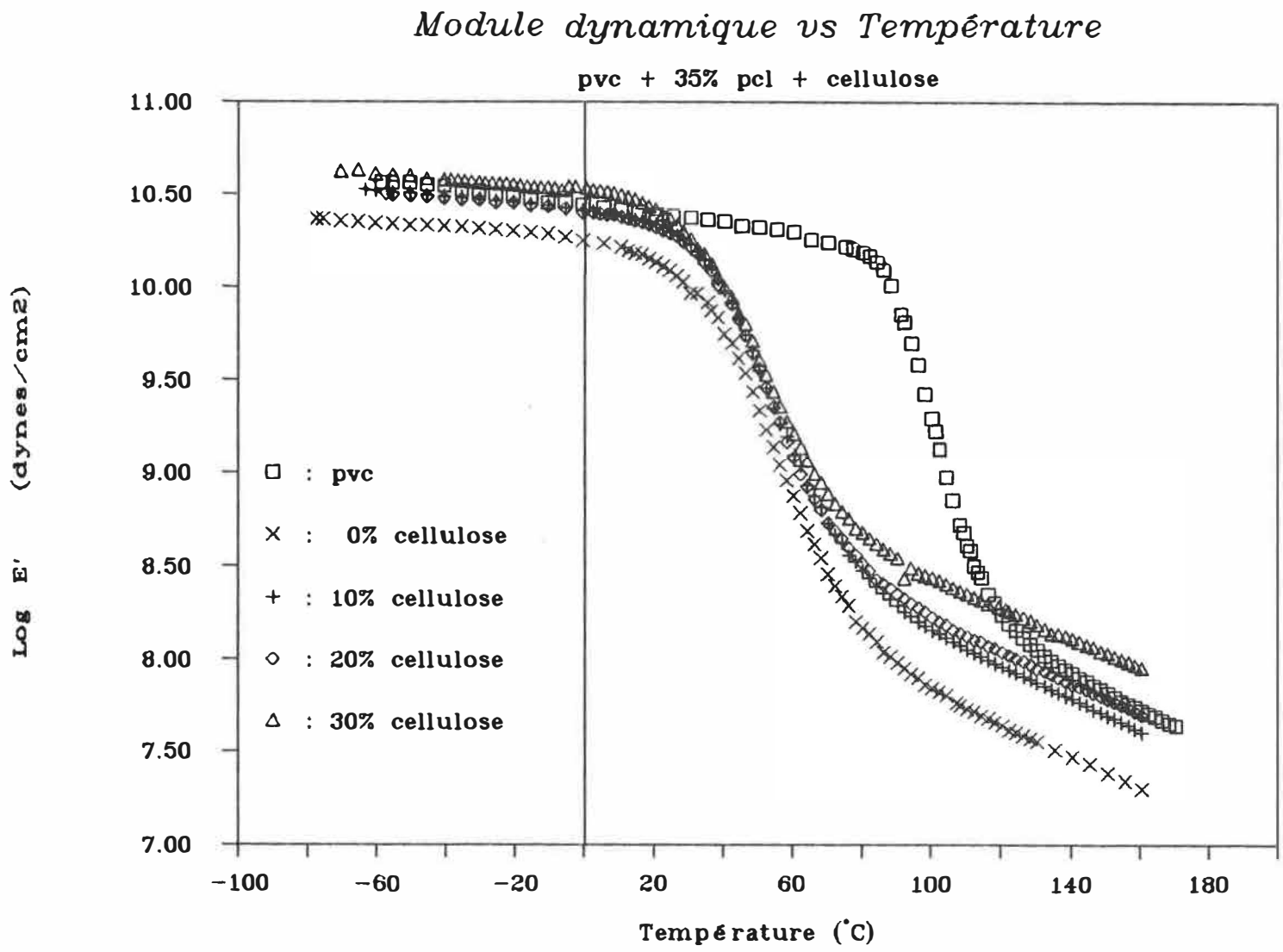

Module dynamique vs Température
pvc + 35% pcl + cellulose
11.00
10.50
10.00
9.50
9.00
8.50
8.00
7.50
7.00
Log E' (dynes/cm2)
□ : pvc
× : 0% cellulose
+ : 10% cellulose
◇ : 20% cellulose
△ : 30% cellulose
-100
-60
-20
20
60
100
140
180
Température (°C)

Figure 3.1.2b)

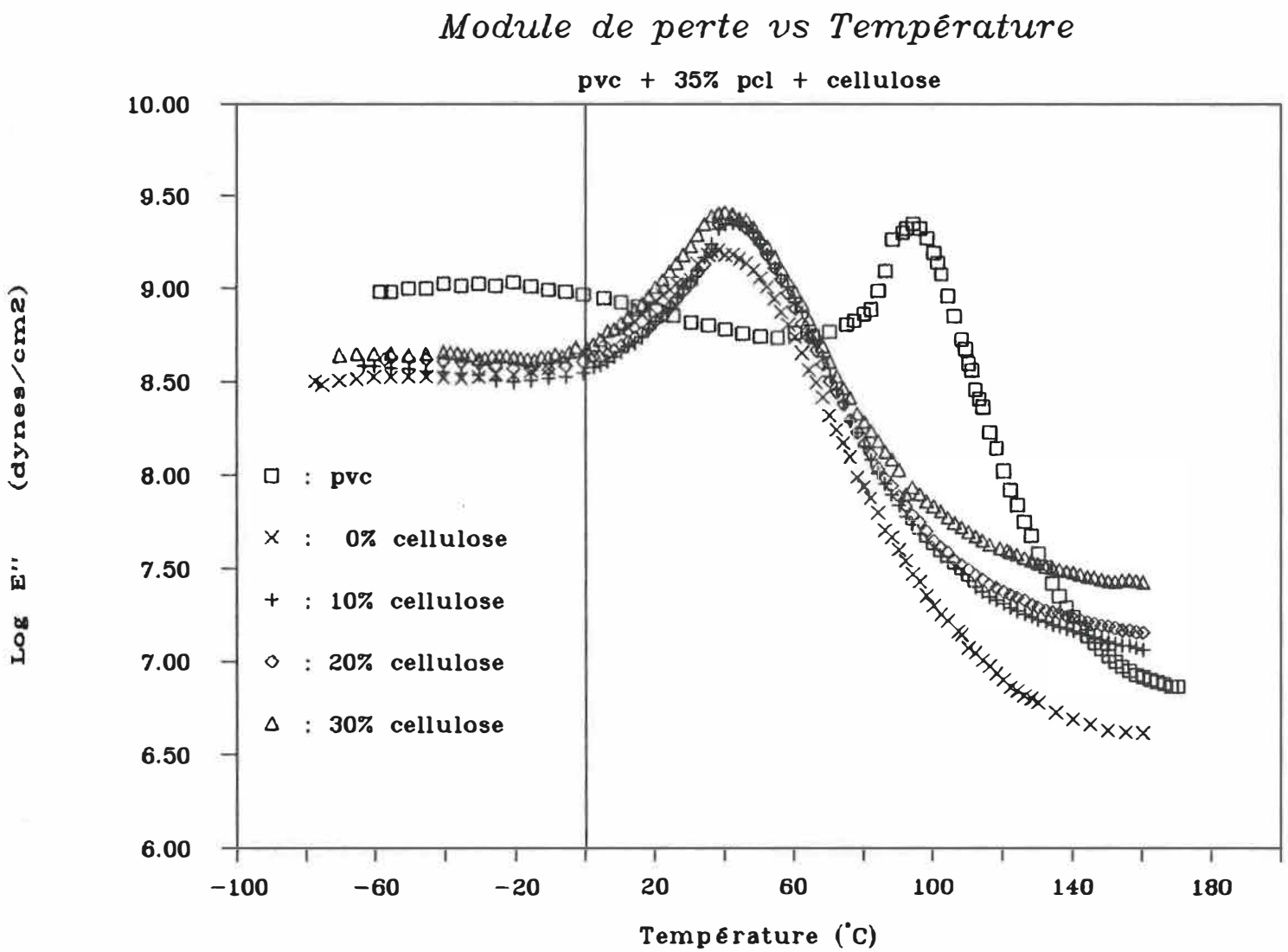

Module de perte vs Température
pvc + 35% pcl + cellulose
10.00
9.50
9.00
8.50
8.00
7.50
7.00
6.50
6.00
Log E'' (dynes/cm2)
□ : pvc
× : 0% cellulose
+ : 10% cellulose
◇ : 20% cellulose
△ : 30% cellulose
−100
−60
−20
20
60
100
140
180
Température (°C)

Figure 3.1.2c)

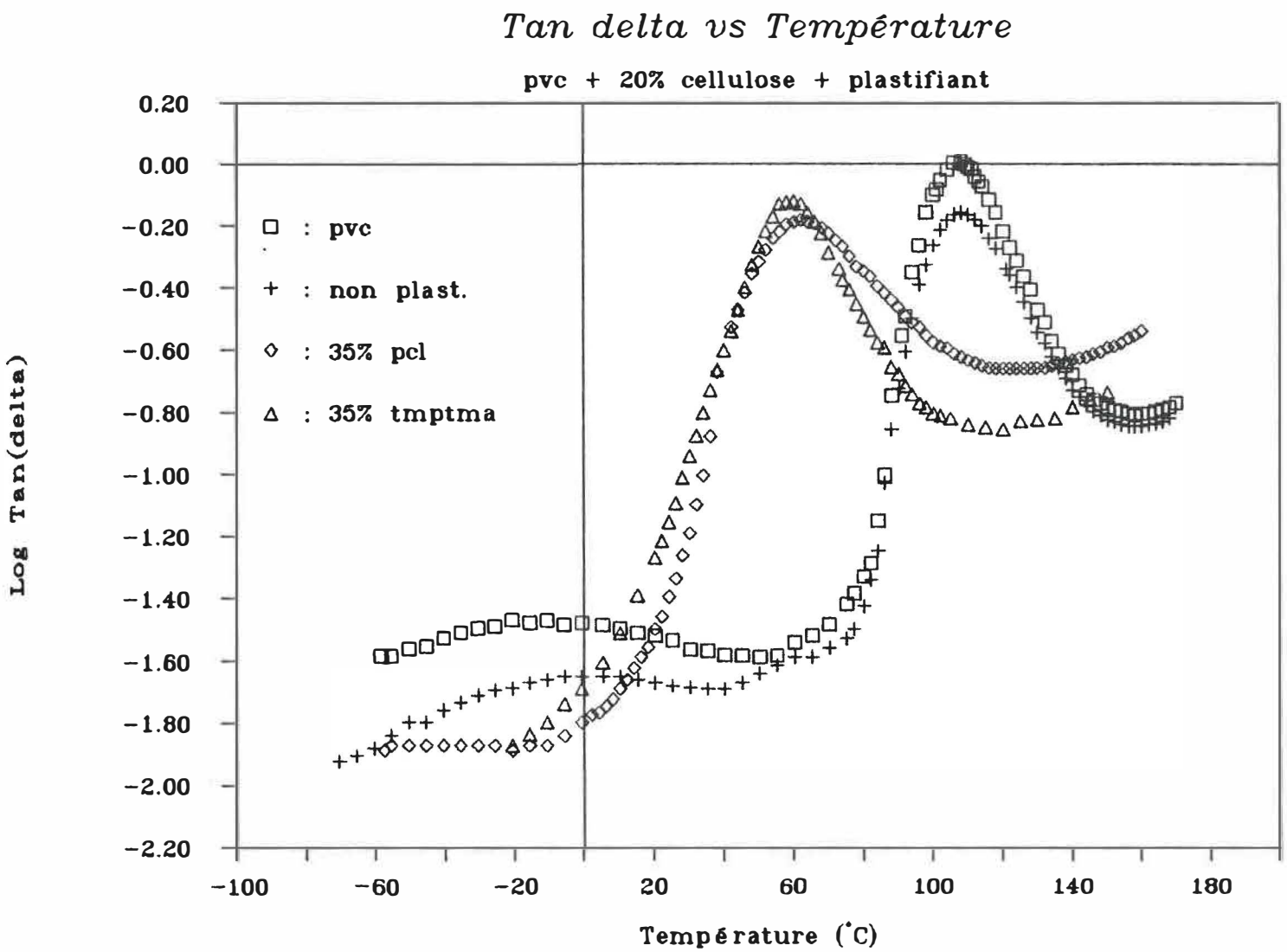

Tan delta vs Température
pvc + 20% cellulose + plastifiant
□ : pvc
+ : non plast.
◇ : 35% pcl
△ : 35% tmptma
Log Tan(delta)
0.20
0.00
-0.20
-0.40
-0.60
-0.80
-1.00
-1.20
-1.40
-1.60
-1.80
-2.00
-2.20
-100
-60
-20
20
60
100
140
180
Température (°C)

Figure 3.1.3a)

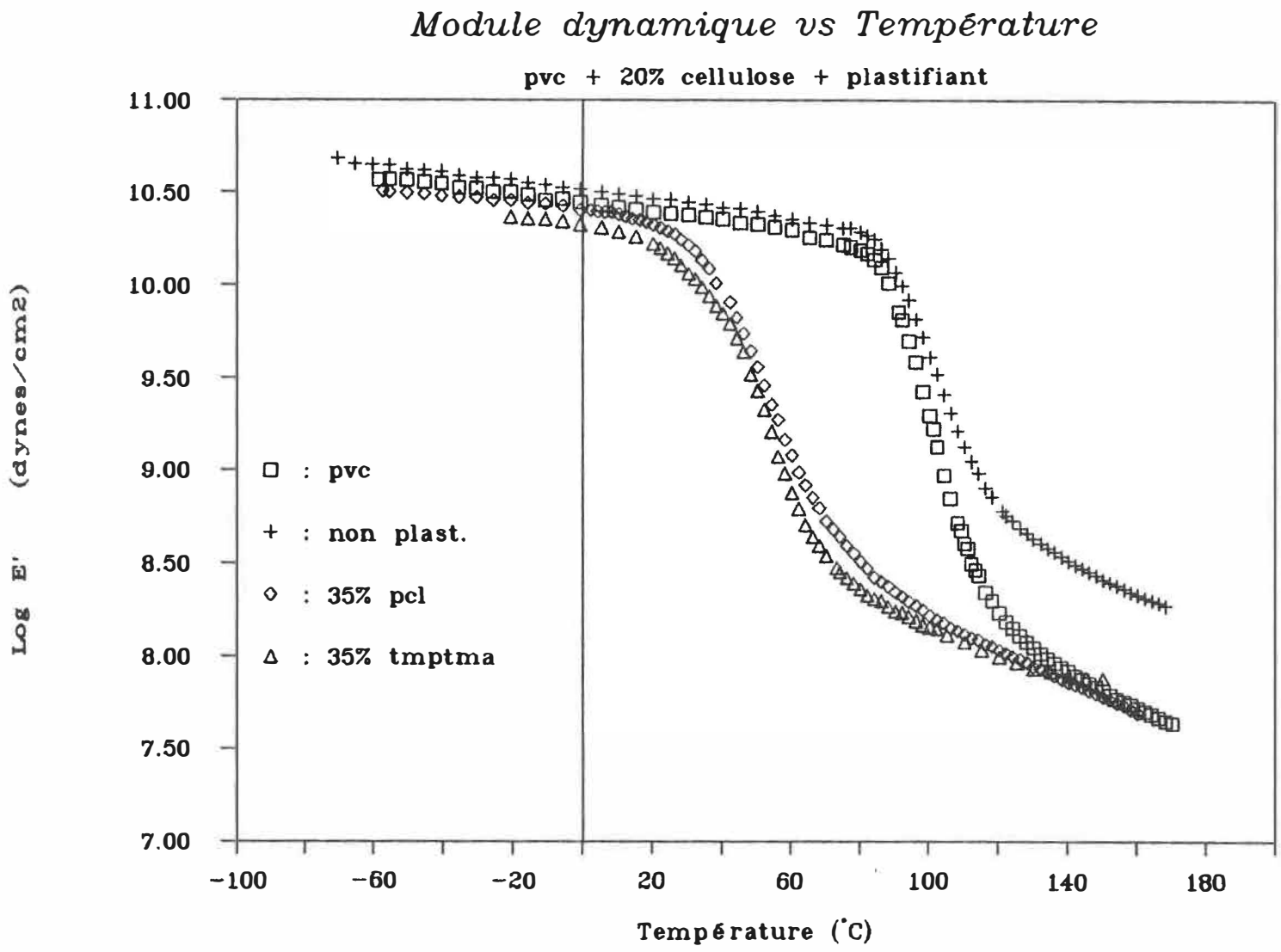

Module dynamique vs Température
pvc + 20% cellulose + plastifiant
11.00
10.50
10.00
9.50
9.00
8.50
8.00
7.50
7.00
Log E' (dynes/cm2)
□ : pvc
+ : non plast.
◇ : 35% pcl
△ : 35% tmptma
-100
-60
-20
20
60
100
140
180
Température (°C)

Figure 3.1.3b)

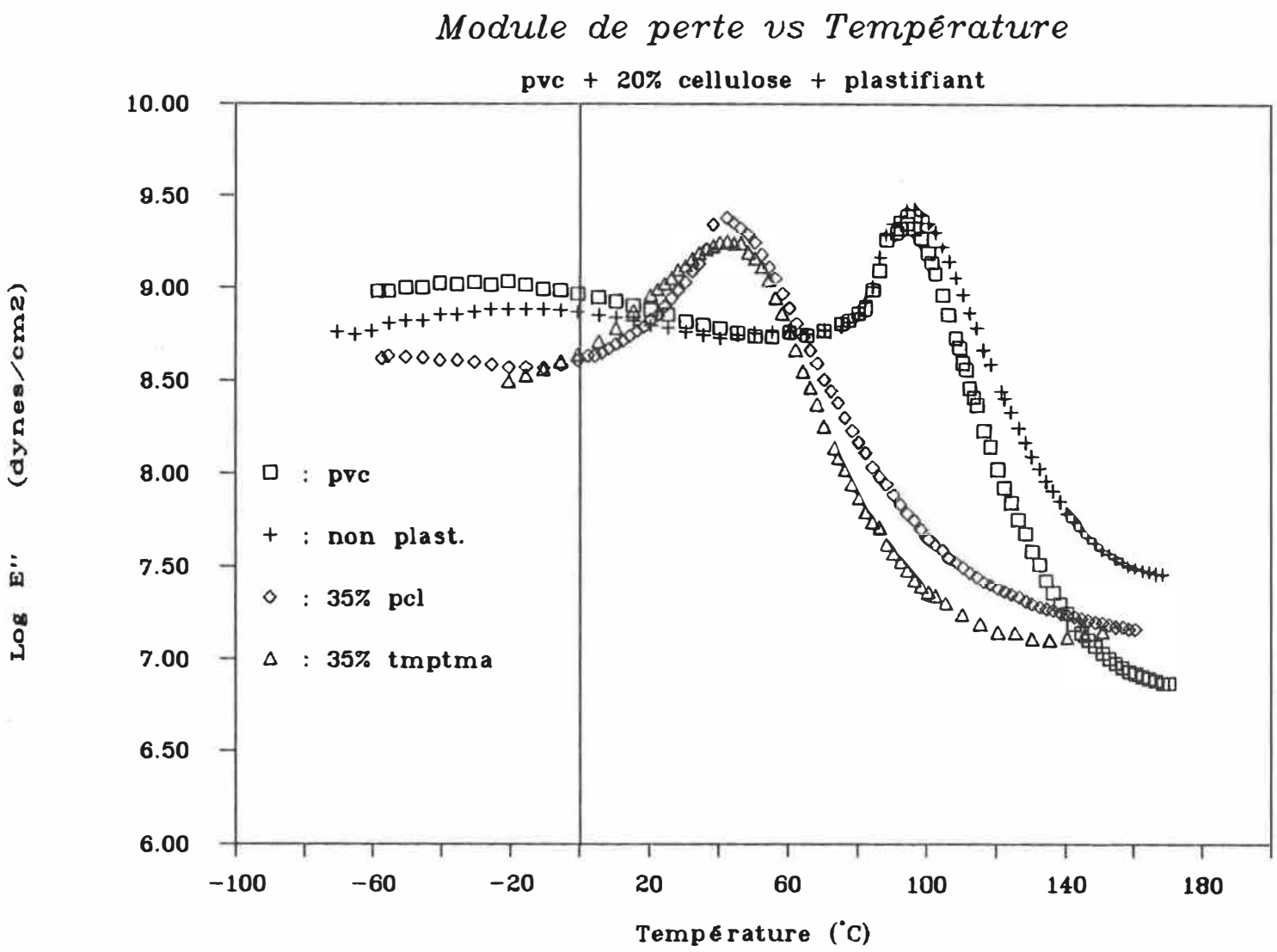

Module de perte vs Température
pvc + 20% cellulose + plastifiant
10.00
9.50
9.00
8.50
8.00
7.50
7.00
6.50
6.00
Log E'' (dynes/cm2)
□ : pvc
+ : non plast.
◇ : 35% pcl
△ : 35% tmptma
-100
-60
-20
20
60
100
140
180
Température (°C)

Figure 3.1.3c)

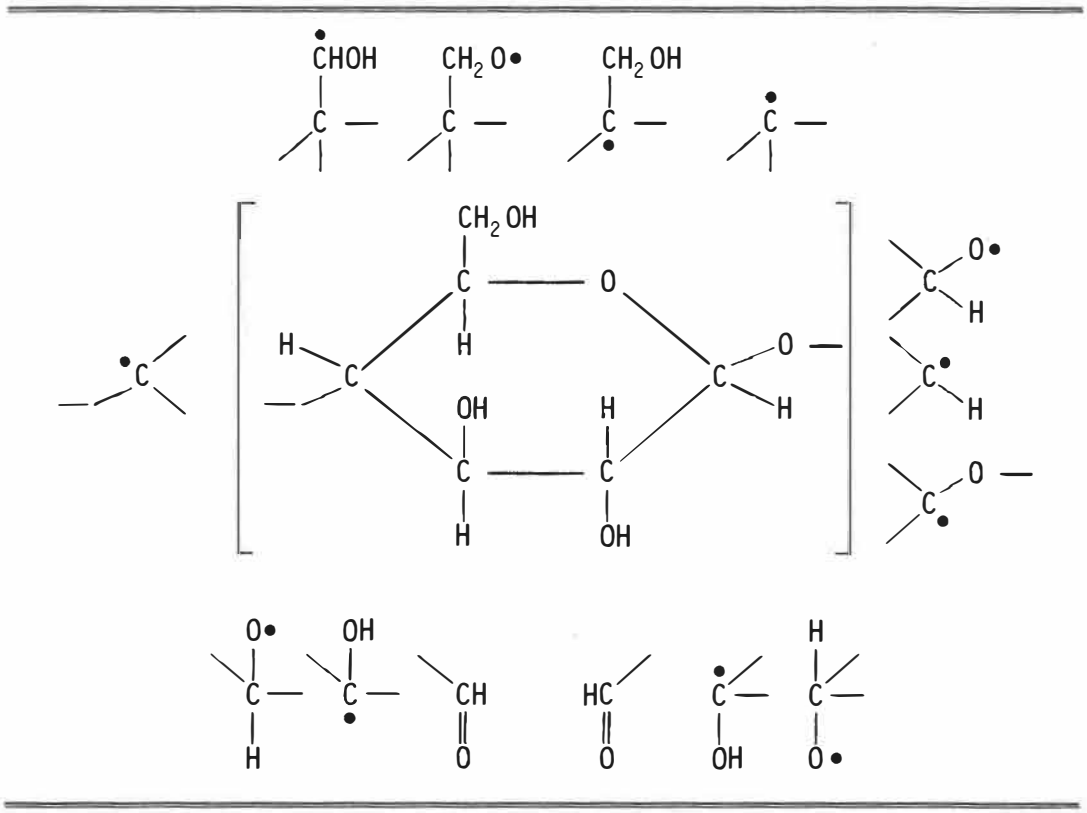


Figure 3.2.1

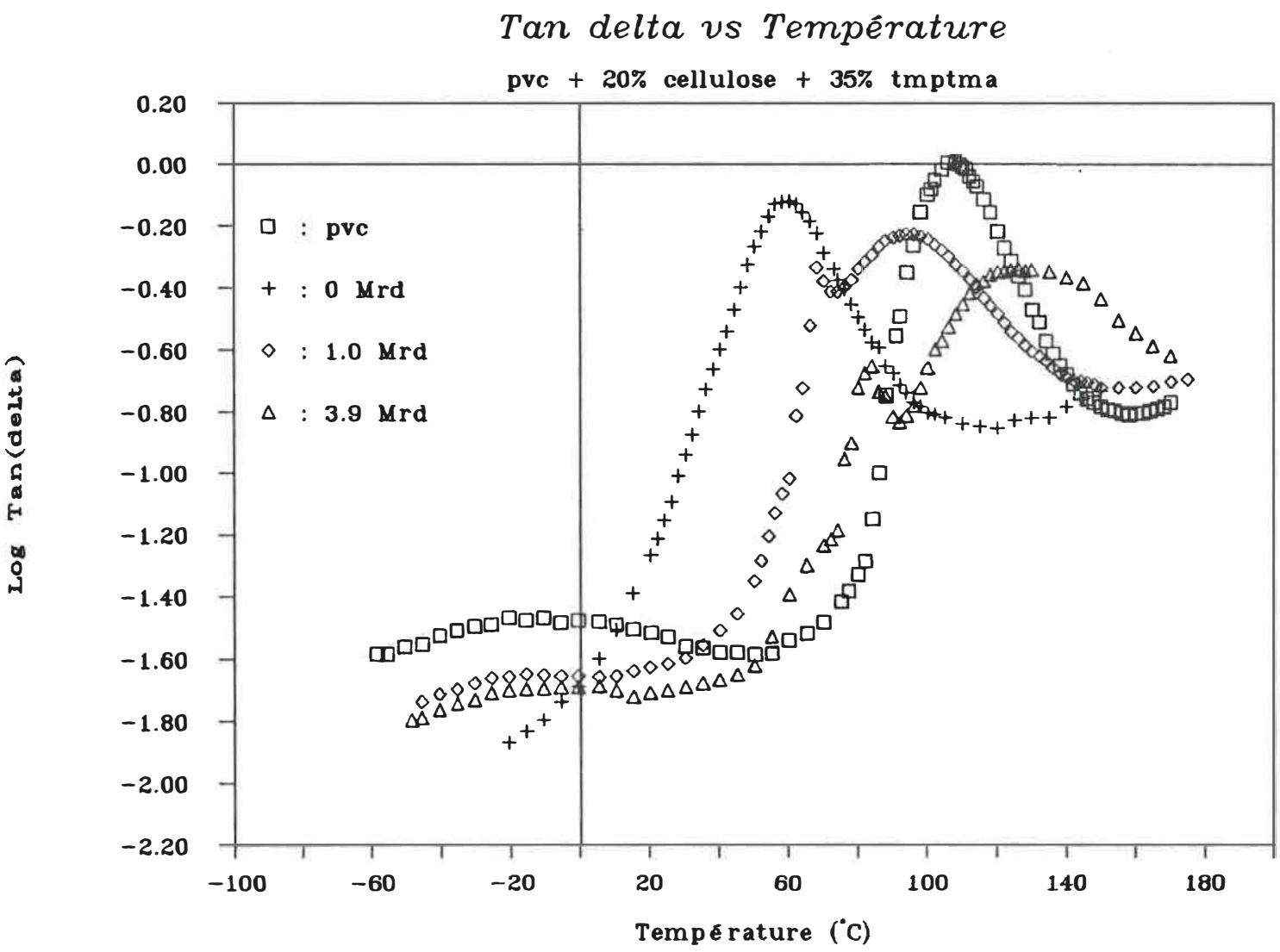

Tan delta vs Température
pvc + 20% cellulose + 35% tmptma
□ : pvc
+ : 0 Mrd
◇ : 1.0 Mrd
△ : 3.9 Mrd
Log Tan(delta)
0.20
0.00
-0.20
-0.40
-0.60
-0.80
-1.00
-1.20
-1.40
-1.60
-1.80
-2.00
-2.20
-100
-60
-20
20
60
100
140
180
Température (°C)

Figure 3.2.2a)

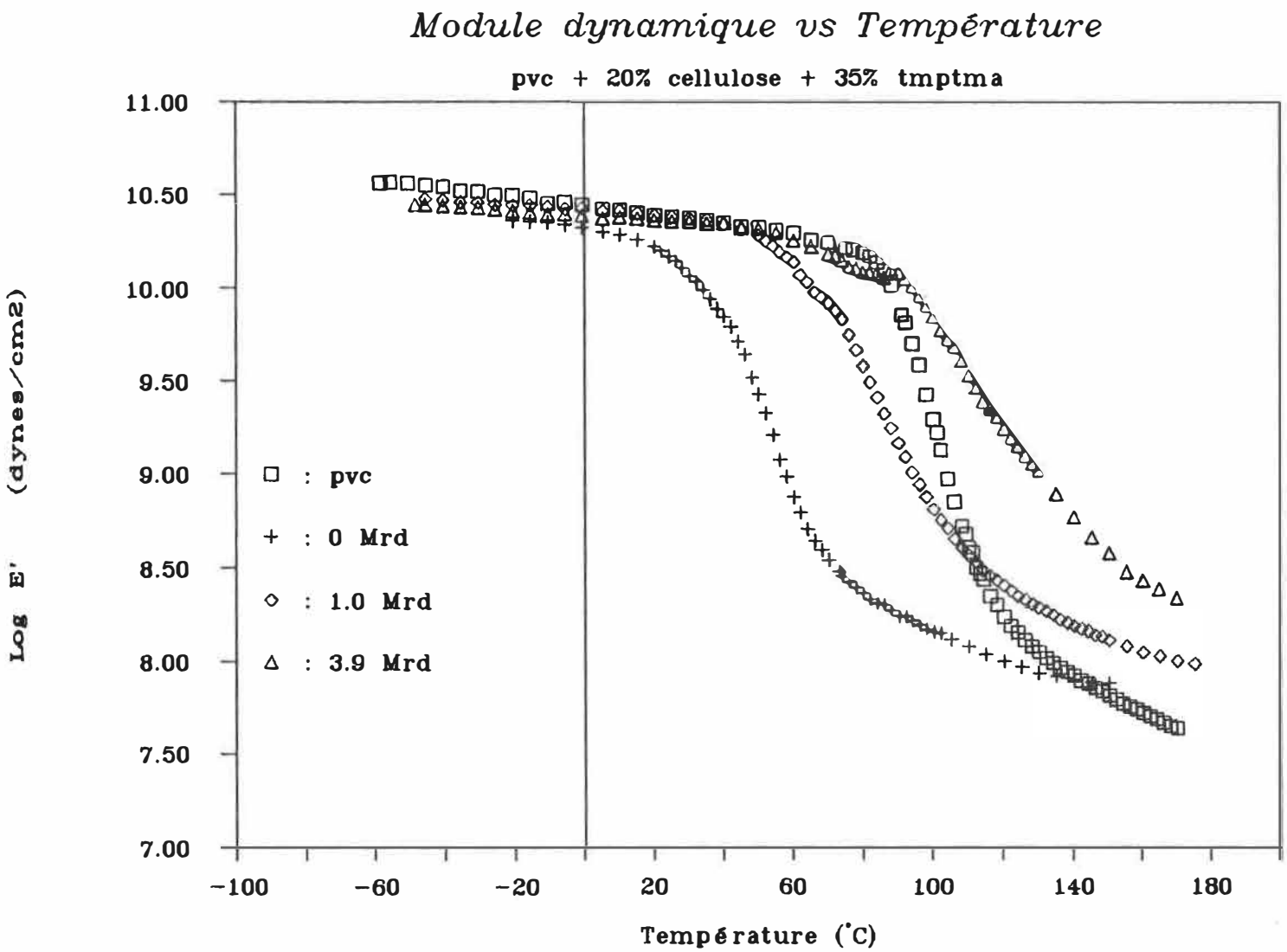

Module dynamique vs Température
pvc + 20% cellulose + 35% tmptma
11.00
10.50
10.00
9.50
9.00
8.50
8.00
7.50
7.00
Log E' (dynes/cm2)
□ : pvc
+ : 0 Mrd
◇ : 1.0 Mrd
△ : 3.9 Mrd
-100
-60
-20
20
60
100
140
180
Température (°C)

Figure 3.2.2b)

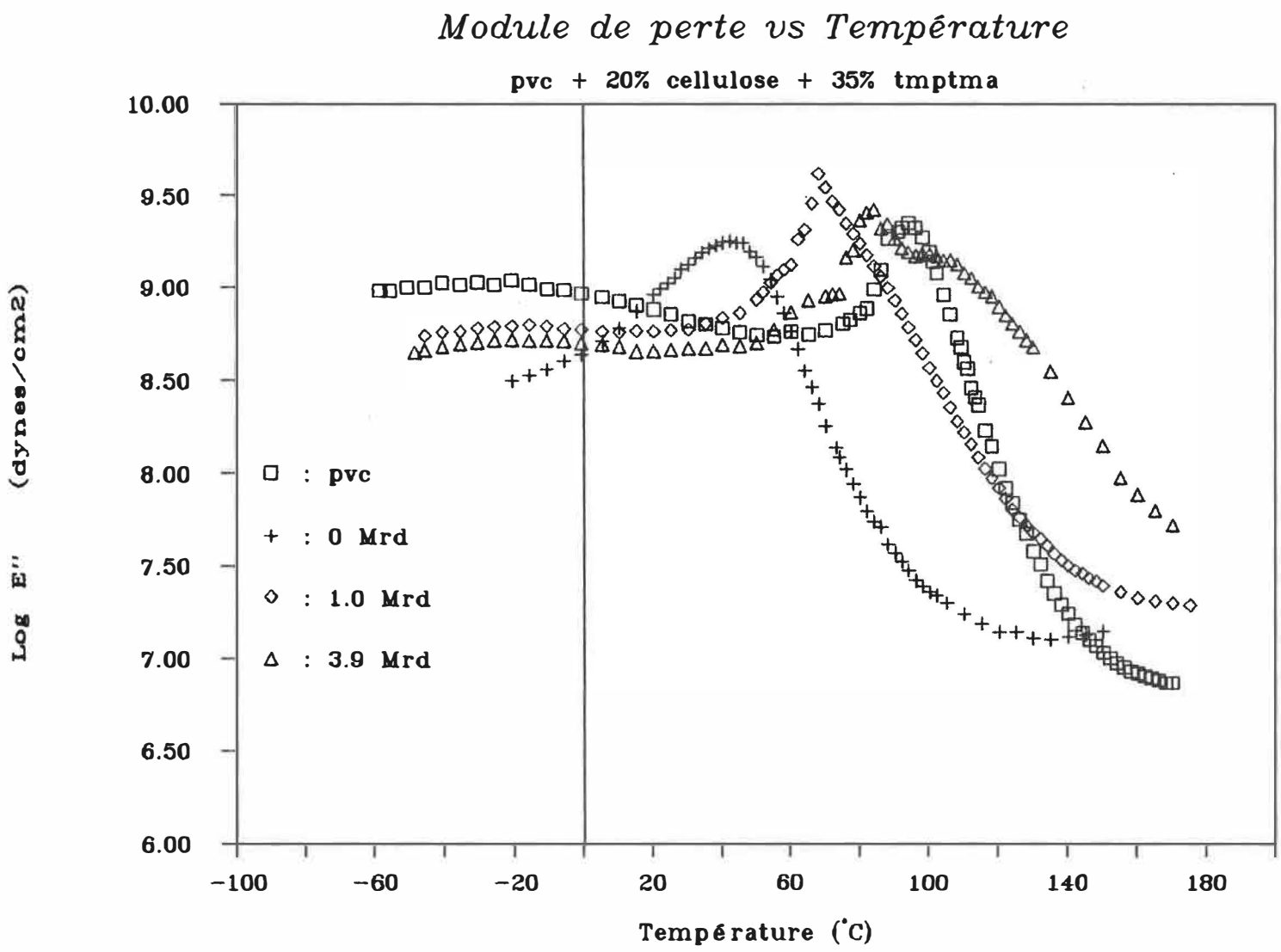

Module de perte vs Température
pvc + 20% cellulose + 35% tmptma
10.00
9.50
9.00
8.50
8.00
7.50
7.00
6.50
6.00
Log E'' (dynes/cm2)
□ : pvc
+ : 0 Mrd
◇ : 1.0 Mrd
△ : 3.9 Mrd
-100
-60
-20
20
60
100
140
180
Température (°C)

Figure 3.2.2c)

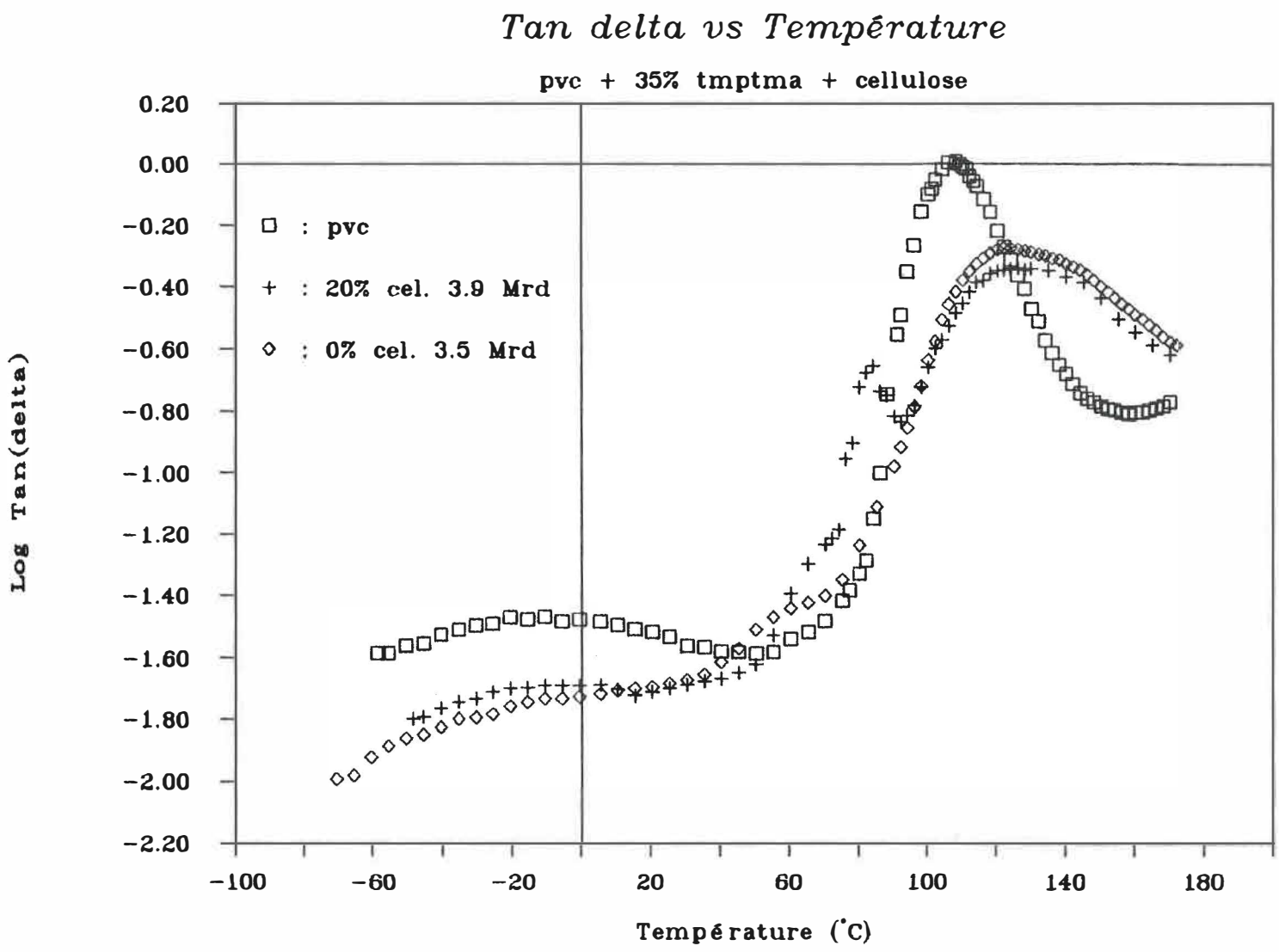

Tan delta vs Température
pvc + 35% tmptma + cellulose
□ : pvc
+ : 20% cel. 3.9 Mrd
◇ : 0% cel. 3.5 Mrd
Log Tan(delta)
0.20
0.00
-0.20
-0.40
-0.60
-0.80
-1.00
-1.20
-1.40
-1.60
-1.80
-2.00
-2.20
-100
-60
-20
20
60
100
140
180
Température (°C)

Figure 3.2.3a)

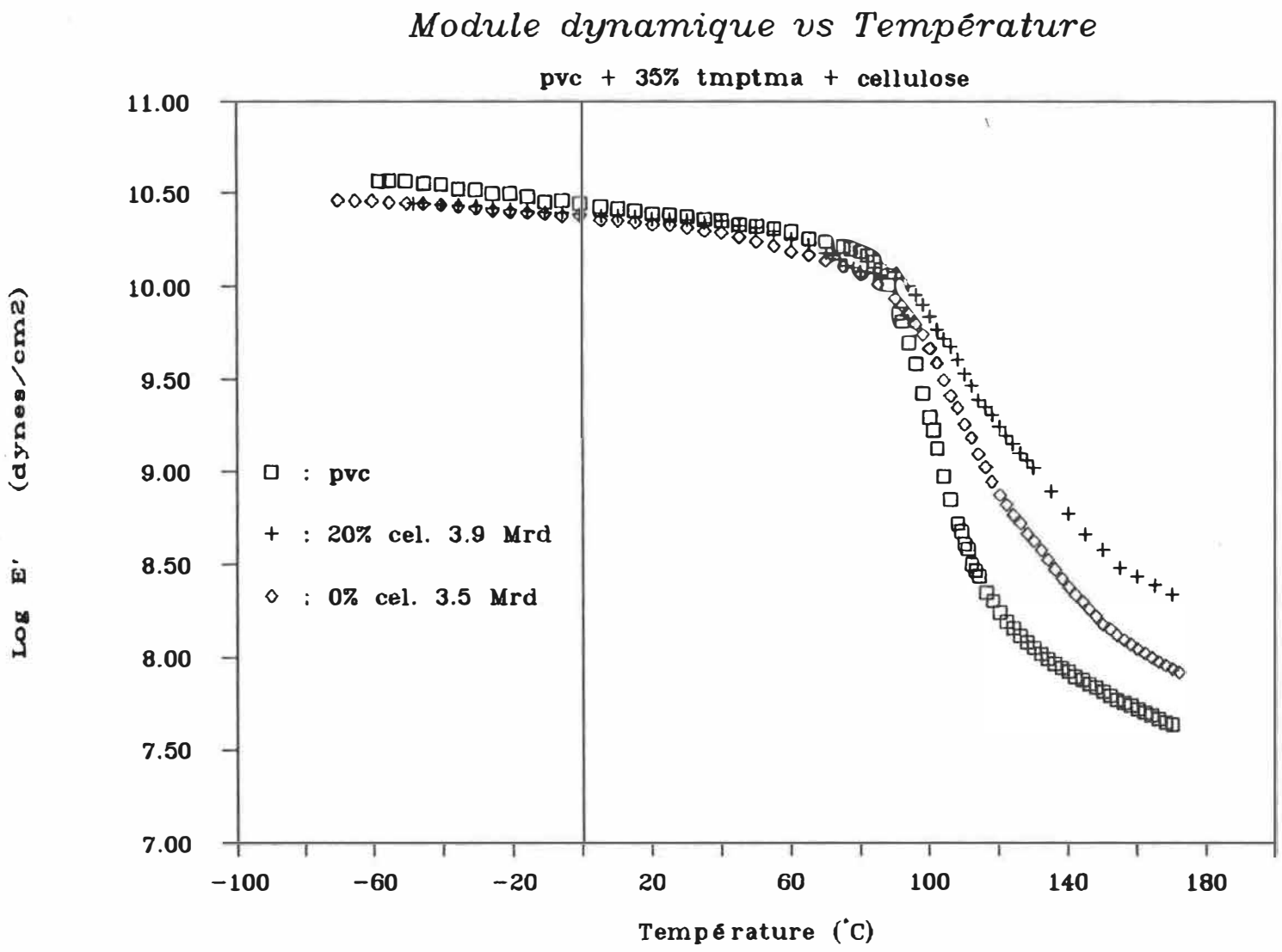

Module dynamique vs Température
pvc + 35% tmptma + cellulose
11.00
10.50
10.00
9.50
9.00
8.50
8.00
7.50
7.00
Log E' (dynes/cm2)
□ : pvc
+ : 20% cel. 3.9 Mrd
◇ : 0% cel. 3.5 Mrd
-100
-60
-20
20
60
100
140
180
Température (°C)

Figure 3.2.3b)

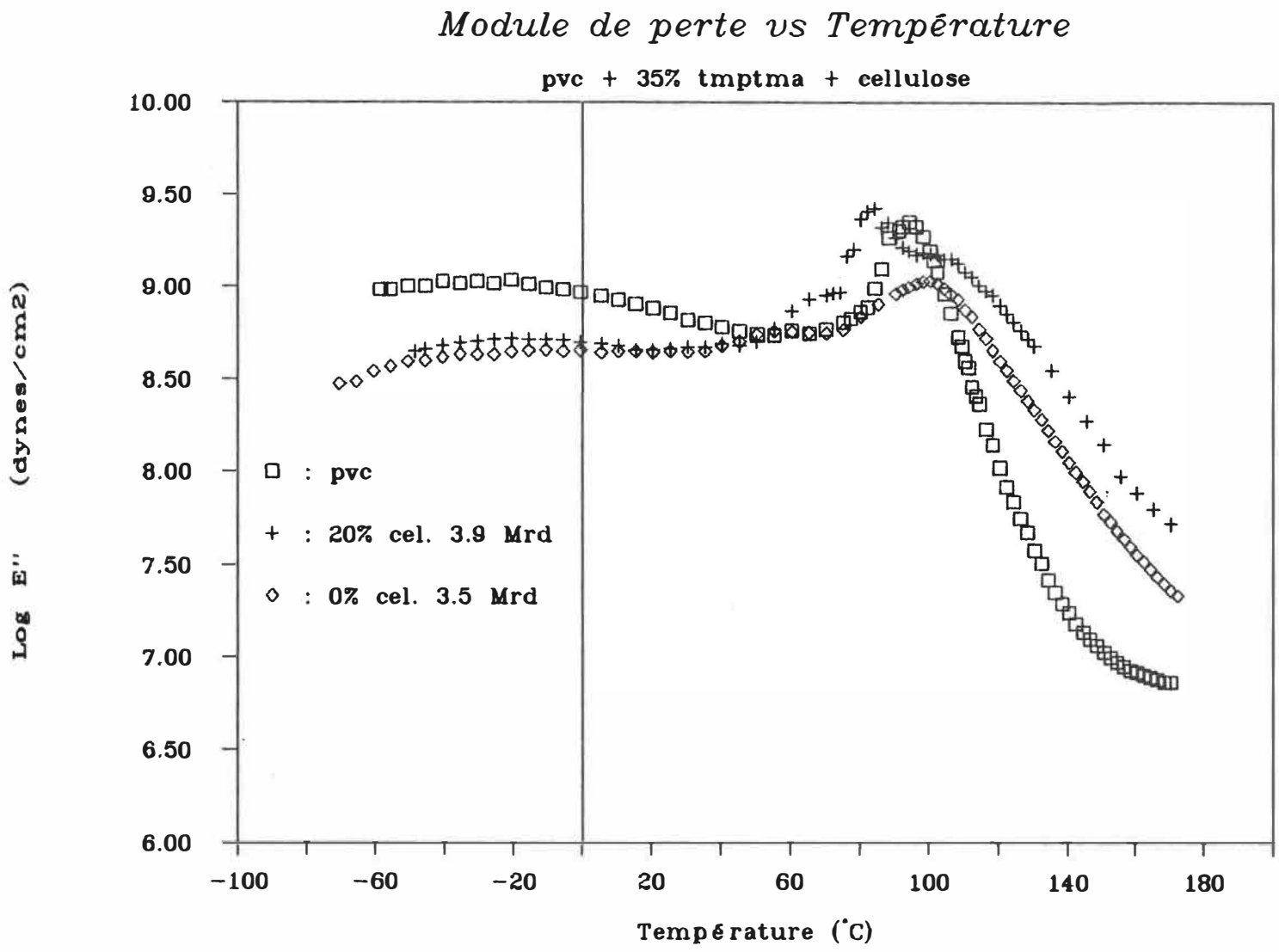

Module de perte vs Température
pvc + 35% tmptma + cellulose
10.00
9.50
9.00
8.50
8.00
7.50
7.00
6.50
6.00
Log E'' (dynes/cm2)
□ : pvc
+ : 20% cel. 3.9 Mrd
◇ : 0% cel. 3.5 Mrd
-100
-60
-20
20
60
100
140
180
Température (°C)

Figure 3.2.3c)

CHAPITRE 4

CONCLUSION GÉNÉRALE

4. CONCLUSION GÉNÉRALE

Les tests mécaniques dynamiques appuyés par des tests mécaniques en traction nous révèlent que le pcl, contrairement au totm, favorise à faible dose d'irradiation, une réticulation rapide du pvc contenant le tmptma comme agent réticulant.

L'analyse comparative des résultats des tests effectués sur des échantillons pvc-pcl-tmptma (3b), pvc-tmptma (5t) et pcl-tmptma (4t) irradiés, nous suggère la participation du pcl au processus de réticulation. Cependant, nos données sont insuffisantes pour permettre l'identification des intéractions qui ont effectivement eu lieu lors de la réaction.

L'utilisation d'autres techniques de caractérisation de matériaux plastiques permettrait avantageusement d'approfondir le sujet. Sur ce point, l'analyse des intéractions acide/base par la méthode de chromatographie inverse en phase gazeuse [55] pourrait nous informer de la possibilité réelle d'intéraction entre les différents composants de nos échantillons.

Cette remarque tient aussi pour le composite pvc-cellulose alors que la grande variation des propriétés mécaniques après réticulation ne peut que suggérer sans le confirmer la création de liaisons entre le pvc et les fibres de cellulose.

Concrètement, les matériaux formés de pvc, pcl et tmptma montrent après irradiation une résistance à la traction égale à celle du pvc. Par contre, le module Young diminuera avec l'augmentation de la concentration en pcl.

Pour sa part, le composite pvc-cellulose, par rapport au pvc, montre une légère augmentation de sa contrainte à la rupture, une importante augmentation du module et une chute drastique de l'allongement à la rupture.

Finalement, malgré que nous ayons obtenu d'excellentes propriétés de nos échantillons, l'importante décoloration observée et due à la dégradation nous suggère la nécessité d'augmenter la concentration en tmptma afin de réduire la dose d'irradiation.

RÉFÉRENCES

1. C.F. HAMMER, Polymeric Plasticizers, in "Polymer blends Vol.2" (D.R. Paul and S. Newman,eds), Chap. 17. Academic Press, New York, 1978.

2. L.E. NIELSEN, Mechanical Properties of Polymers and Composites, Vol.1, Marcel Dekker Inc., New York, 1974.

3. B.E. READ and G.D. DEAN, The Determination of Dynamic Properties of Polymers and Composites, Adam Hilger Ltd, Bristol, 1978.

4. J.J. ZISKA, J.W. BARLOW, and D.R. PAUL, Miscibility in PVC-polyester blends, Polymer, **22**, 918 (1981).

5. C.B. BUCKNALL, Toughened Plastics, Applied Science Publisher, London, 1977.

6. T.N. BOWNER, D.D. DAVIS, T.K. KWEI, and W.I. VROOM, The Radiation Crosslinking of Poly(vinyl Chloride) with Trimethylolpropane Trimethacrylate. I. Dose Dependence and the Effects of Thermal Treatment, J. Appl. Polym. Sci., **26**, 3669 (1981).

7. L.E. NIELSEN, R. BUCHDAHL, and R. LEVREAULT, Mechanical and Electrical Properties of Plasticized Vinyl chloride Compositions, J. Appl. Phys., **21**, 607 (1950).

8. Y. J. SHUR, and B. RANBY, Gas Permeation of Polymer Blends. V. Compatibility Studies of Poly(vinyl Chloride)/Poly-∈-caprolactone Blends, J. Macromol. Sci., Phys., **B14**(4), 565 (1977).

9. T.N. BOWNER, and W.I. VROOM, The Radiation Crosslinking of Poly (vinyl Chloride) with Trimethylolpropane Trimethacrylate. IV. Effect of Diundecyl Phthalate: Dependence of Physical Properties on Composition, J. Appl. Polym. Sci., **28**, 3527 (1983).

10. H.E. BAIR, and P.C. WARREN, Morphology of Lightly Plasticized PVC, J. Macromol. Sci.-Phys., **B20**(3), 381 (1981).

11. T.G. FOX, Influence of Diluent and of Copolymer Composition on the Glass Temperature of a Polymer System, Bull. Amer. Phys. Soc., **1**, 123 (1956).

12. M. GORDON and J.S. TAYLOR, J. Appl. Chem., **2**, 493 (1952).

13. N. SUNDGREN, G. BERGMAN, and Y.J. SHUR, Antiplasticization and Transition to Marked Nonlinear Viscoelasticity in Poly(vinyl Chloride) (PVC)/Poly-∈-caprolactone (PCL) Blends, J. Appl. Polym. Sci., **22**, 1255 (1978).

14. L.M. ROBESON, The Effect of Antiplasticization on Secondary Loss Transition and Permeability of Polymers, Polymer Engineering and Science, **9**(4), 277 (1969).

15. F. BUECHE, Physical Properties of Polymers, InterScience, New York, 1962.

16. W. WENIG, The Microstructure of Poly(vinyl chloride) as Revealed by X-ray and Light Scattering, J. Polym. Sci. Phys. Ed., **16**, 1635 (1978).

17. T. ALFREY, Jr., N. WIEDERHORN, R.S. STEIN and A.V. TOBOLSKY, Some Studies of Plasticized Polyvinyl Chloride, J. Colloid. Sci., **4**, 211 (1949).

18. W. AIKEN, T. ALFREY, Jr., A. JANSSEN and H. MARK, Creep Behavior of Plasticized Vinylite VYNW, J. Polym. Sci., **2**, 178 (1947).

19. L.E. NIELSEN and F.D. STOCKTON, Theory of the Modulus of Crystalline Polymers, J. Polym. Sci., **A1**, 1995 (1963).

20. C.G. SEEFRIED. Jr. and J.V. KOLESKE, Lactone Polymers .V. Viscoelastic Properties of Poly-∈-caprolactone and Poly-∈-thiocaprolactone, J. Macromal. Sci.-Phys. **B10**(4), 579, (1974).

21. J.V. KOLESKE, and R.D. LUNDBERG, Lactone Polymers. I. Glass Transition Temperature of Poly-∈-caprolactone by Means of Compatible Polymers Mixtures, J. Polym. Sci. Part A-2, **7**, 795 (1969).

22. T.P. YIN, S.E. LOVELL and J.D. FERRY, Viscoelastic Properties of Polyethylene Oxide in the Rubber-like State, J. Phys. Chem., **65**, 534 (1961).

23. J.V. KOLESKE, Blends Containing Poly(∈-caprolactone) and Related Polymers, in "Polymer blends Vol.2" (D.R. Paul and S. Newman, eds), Chapter 22. Academic Press, New York, 1978.

24. D.W. VAN KREVELEN, and P.J. HOFTYZER, Properties of Polymers, their estimation and correlation with chemical structure, Elsevier Scientific Publishing Co., New York, 1976.

25. A.V. TOBOLSKY, Physics of Semicrystalline Polymers, J. Chem. Phys., **37**, 1139 (1962).

26. W.J. JACKSON,JR and J.R. CALDWELL, Antiplasticization. II. Characteristics of Antiplasticizers, J. Appl. Polym. Sci., **11**, 211 (1967).

27. W.J. JACKSON,JR and J.R. CALDWELL, Antiplasticization. III. Characteristics and Properties of Antiplasticizable Polymers, J. Appl. Polym. Sci., **11**, 227 (1967).

28. T HATTORI, K. TANAKA and M. MATSOU, Fusion of Particulate Structure in Polyvinyl Chloride During Powder Extrusion, Polym. Eng. Sci., **12**, 199 (1972).

29. D.L. TABB and J.L. KOENIG, Fourier Transform Infrared Study of Plasticized and Unplasticized Poly(vinyl chloride), Macromolécules, **8**, 929, (1975).

30. W.J. MacKNIGHT, F.E. KARASY and J.R. FRIED, "Solid State Transition Behavior of Blends", Polymer Blends, Vol. 1 (D.R. Paul and S. Newman, eds), Academic Press, New York, 1978.

31. D.S. HUBBELL, and S.L. COOPER, The Physical Properties and Morphology of Poly-∈-caprolactone Polymer Blends, J. Appl. Polym. Sci., **21**, 3035 (1977).

32. W.A. SALMON, and L.D. LOAN, Radiation Crosslinking of Poly(vinyl Chloride), J. Appl. Polym. Sci., **16**, 671 (1972).

33. A. CHARLESBY and S.W. PINNER, Analysis of the Solubility Behavior of Irradiated Polyethylene and other Polymer, Proc. Roy. Soc., Ser. A. **249**, 367 (1959).

34. A.A. MILLER, Radiation Chemistry of Polyvinyl Chloride, J. Phys. Chem., **63**, 1755 (1959).

35. M. FOURE, and P. RAKITA, The Stabilization of PVC against Gamma Radiation; part I, Medical Device & Diagnostic Industry, Canon Communication Inc., **5**(11), 57 (1983).

36. A. CHAPIRO, Radiation Chemistry of Polymeric Systems, Interscience, New York, 1962, p. 377.

37. M. DOLE, The Radiation Chemistry of Macromolecules, Academic Press, New York, Vol.1 p. 7-70, 1973.

38. T.N. BOWNER, M.Y. HELLMAN, and W.I. VROOM, The Radiation Crosslinking of Poly(vinyl Chloride) with Trimethylolpropane Trimethacrylate. II. Dependence on Radiation Dose and Blend Composition, J. Appl. Polym. Sci., **28**, 2083 (1983).

39. M.Y. HELLMAN, T. BOWMER, and G.N. TAYLOR, Determination of Gel Content and Percent Gel in Radiation-Cured Poly(vinyl Chloride) Crosslinking Monomer Coatings by Combined GPC-LC Techniques, Macromolecules, **16**, 34 (1983).

40. A.S. KENYON and L.E. NEILSEN, Characterization of Network Structure of Epoxy Resin by Dynamic Mechanical and Liquid Swelling Tests, J. Macromol. Sci., **A3**(2), 275, (1969).

41. J.P. BELL, Mechanical Properties of a Glassy Epoxide Polymer: Effect of Molecular Weight between Crosslinks, J. Appl. Polym. Sci., **14**(7), 1901 (1970).

42. W. FISCH, W. HOFFMANN and R. SCHMID, Chemistry of Epoxide Resins XVII; Influence of Structure and Curing Conditions on the Density,

Degree of Cure and Glass Transition Temperature During the Curing of Epoxide Resins, J. Appl. Polym. Sci., **13**(2), 295 (1969).

43. H.E. BAIR, M. MATSUO, W.A. SALMON and T.K. KWEI, Radiation-Cross-linked Poly(vinyl chloride) Phase Studies, Macromolécules, **5**, 114 (1972).

44. R.S. PORTER and J.F. JOHNSON, The Entanglement Concept in Polymer Systems, Chem. Rev., **66**(1), 1 (1966).

45. A.V. TOBOLSKY and M. TAKAHASHI, Characteristic Viscoelastic Parameters for Amorphous Polymers, J. Appl. Polym. Sci., **7**, 1341 (1963).

46. T.N. BOWNER, W.I. VROOM, and M.Y. HELLMAN, The Radiation Crosslinking of Poly(vinyl Chloride) with Trimethylolpropane Trimethacrylate. III. Effect of Diundecyl Phthalate: Chemical Kinetics of a Three-Component System, J. Appl. Polym. Sci., **28**, 2553 (1983).

47. E.A. HEGAZY, T.SEGUCHI, and S. MACHI, Radiation-Induced Oxidative Degradation of Poly(vinyl Chloride), J. Appl. Polym. Sci., **26**, 2947 (1981).

48. E. SAITO, H. FUKAZAWA, T. HAYASHI, T. FUKUDA and H. NAGAI, Crosslinking of Poly(vinyl chloride) by Electron beam, Chem. Abstr., **84**(21), 151636x (1976).

49. J.P. MANION and M. BURTON, Radiolysis of Hydrocarbon mixtures, J. Phys. Chem., **56**, 560 (1952).

50. L.F. ROSSETTI, Irradiated Insulation Materials: An Overview, Wire and Wire Products, **37**, Feb. (1973).

51. J.W.T. SPINKS and R.J. WOODS, "An Introduction to Radiation Chemistry", 2nd Ed., Wiley Interscience, p. 351 (1976).

52. P. ALEXANDER and A. CHARLESBY, Energy Transfer in Macromolecules Exposed to Ionizing Radiations, Nature, **173**, 578 (1954).

53. Z.J. YEGOROVA, V.I. DAKIN and V.L. KARPOV, Polym. Sci. USSR, Vol. **21**, 2338 (1980).

54. M.A. PARKER, and D. VESELY, Temperature and Time Dependence of Diffusion of PCL into PVC, J. Polym. Sci. Part B, **24**, 1869 (1986).

55. D.R. LLOYD, T.C. WARD and H.P. SCHREIBER, Inverse Gas Chromatography: Characterization of Polymers and Others Materials, ACS Symposium Series 391, Washington D.C. (1989).

56. C. KLASON, J. KUBAT and H.-E. STROMVALL, "The Efficiency of Cellulosic Fillers in Common Thermoplastics - Part 1. Filling without Professing Aids or Coupling Agents", Intern. J. Polymeric Mater., Vol.**10**, 159 (1984).

57. J.A. MANSON and L.H. SPERLING, Polymer Blends and Composites, Plenum Press, New York and London, 373 (1976).

58. H. DALVAG, C. KLASON and H.-E. STROMVALL, "The Efficiency of Cellulosic Fillers in Common Thermoplastics - Part 2. Filling with Processing Aids and Coupling Agents", Intern. J. Polymeric Mater., Vol.**11**, 9 (1985).

59. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 3, p.242 Cellulose, Graft copolymer, Interscience (1965).

60. B.V. KOKTA, J.L. VALADE and C. DANEAULT, "Modifications of Mechanical and Thermomechanical Pulps: Grafting with Synthetic Polymers I, Transactions of the Technical Section, Vol. **5(3)** TR 59-65 Septembre 1979. Paper presented at the 65th Annual Meeting of the Technical Section, Canadian Pulp & Paper Association, at Montreal, Quebec, January 29 - February 2, 1979.

61. R.T. WOODHAMS, G. THOMAS, and D.K. RODGERS, "Wood Fibers as Reinforcing Fillers for Polyolefins", Polymer Engineering and Science, October 1984, Vol. **24**, No. 15, pp. 1166-1171.

62. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 3, p.184 Cellulose, Interscience (1965).

63. L. NICOLAIS and L. NICODEMO, Intern. J. Polymeric Mater., **4**, 229 (1974).

64. L. BOHN, Quantitative Evaluation of the Dynamic Mechanical Properties of Multiphase Polymer Systems, Copolymers, Polyblends and Composites, Advance in Chemistry (142), American Chemical Society, N.A.J. Platzer, Washington, p.66 (1975)

65. Christos VALLIANOS, Matériaux Composites à Base de Fibres de Cuir Tanné au Chrome, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, No. d'ordre I DI.1,8227, décembre 1982.

66. N.G. McCRUM, B.E. READ and G. WILLIAMS, Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids, Wiley, London, 1967.

67. J.D. FERRY, Viscoelastic Properties of Polymers, Wiley, New York, 1961.

68. A.R. WEDGEWOOD, and J.C. SEFERIS, Error Analysis and Modeling of Non-linear Stress-strain Behavior in Measuring Dynamic Mechanical Properties of Polymers with the Rheovibron, Polymer, **22**, 966 (1981).

69. D.J. MASSA, Measuring the Dynamic Moduli of Glassy Polymers: Analysis of the Rheovibron, J. Appl. Phys., **44**(6), 2595 (1973).

70. A.R. RAMOS, F.S. BATES, and R.E. COHEN, Importance of de Massa Correction for Loss Tangent Measurments on the Rheovibron, J. Polym. Sci. Polymer Physics Edition, **16**, 753 (1978).

71. A.F. YEE, and M.T. TAKEMORI, An Improved Technique for the Measurement of Dynamic Mechanical Properties of Viscoelastic Materials, J. Appl. Polym. Sci., **21**, 2597 (1977).

72. Rheovibron DDV-II Instrument Manual (IMASS).

73. Standard Test Method for TENSILE PROPERTIES OF PLASTICS (D 638 - 84), Annual Book of ASTM Standards, Vol. 08.01, ed.1984.

74. L. BOHN, Incompatibility and Phase Formation in Solid Polymer Mixtures and Graft and Block Copolymers, Rubber Chem. Technol., **41**, 495 (1968).

75. T. NISHI, T.K. KWEI and T.T. WANG, Physical Properties of Poly-(vinyl chloride)-Copolyester Thermoplastic Elastomer Mixtures, J. Appl. Phys., **46**, 4157 (1975).

76. I.M. WARD, Mechanical Properties of Solid Polymers, chap.6, Wiley-Interscience, London, 1971.

77. T.K. KWEI, T. NISHI and R.F. ROBERTS, A Study of Compatible Polymer Mixtures, Macromolecules, **7**(5), 667 (1974).

78. J. STOELTING, F.E. KARASZ and W.J. MacKNIGHT, Dynamic Mechanical Properties of Poly(2,6-Dimethyl-1,4-Phenylene Ether)-Polystyrene Blends, Polym. Eng. Sci., **10**, 133 (1970).

79. N.M. BIKALIS, Characterization of Polymer, Wiley-Interscience, p.10 (1971).

80. J. HEIJBOER, Dynamic Mechanical Properties and Impact Strength, J. Polym. Sci., **C16**, 3755 (1968).

81. F.B. KHAMBATTA, F. WARNER, T. RUSSELL, and R.S. STEIN, Small-Angle X-Ray and Light Scattering Studies of the Morphology of Blends of Poly(∈-caprolactone) with Poly(vinyl chloride), J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **14**, 1391 (1976).

82. T.P.RUSSELL, and R.S. STEIN, An Investigation of the Compatibility and Morphology of Semicrystalline Poly(∈-Caprolactone)-Poly(vinyl Chloride) Blends, J. Polym. Sci. Part B, **21**, 999 (1983).

83. O.A. CURZIO, and H.O. QUANTARA, Calculated and Measured Dose in a ^{60}Co Irradiation Unit, Int. J. Appl. Radiat. Isot., **33**, pp. 1 to 3 (1982).

84. T.E. BURLIN and F.K. CHAN, Physical Measurements on a ^{60}Co Irradiation Unit, Int. J. Appl. Radiat. Isot., **22**, pp. 73-83 (1981).

85. G. BEAUREGARD, S. GIROUX, and M. POTIER, Target Size Analysis by Radiation Inactivation: A Large Capacity Tube Rack for Irradiation in a Gammacell 220, Analyical Biochemistry, **132**, 362-364 (1983).

86. C. DEGRENDELE, Reticulation du pvc en présence de monomères polyfonctionnels par irradiation, Mémoire de Maîtrise, Dept. de Génie Chimique, Ecole Polytechnique de Montréal (1984).

BIBLIOGRAPHIE

O.OLABISI, L.M. ROBESON, and M.Y. SHAW, Polymer-Polymer Miscibility, Academic Press, New York, 1979.

K.S. MINSKER, V.V. LISITSKY, V. KOLESOV, and G.E. ZAIKOV, New Developments in Degradation and Stabilization of Polymers Based on Vinyl Chloride, J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem., C20(2), 243, (1981).

R.F. GOULD, Stabilization of Polymers and Stabilizer Processes, Advances in Chemistry Serie ACS, Washington D.C., Vol.85 (1968).

J. STEPEK and H. DAOUST, Additives for Plastics, Vol.5, Springer-Verlag, New York - Heidelberg - Berlin, p.20-160, 1983.

Modern Plastics Encyclopedia, ed. 1977-78, McGraw Hill, New York.

Encyclopedia of pvc, L.I. Nass ed., Dekker, New York, 1976-77.

Encyclopedia of Polymer Science and Technology, N.M. Bikalis ed., Interscience, New York, 1972.

ANNEXES

A. TRAITEMENTS ET MESURES

A.1 Mesures dynamiques

La nature et l'étendue de la présente étude nécessitaient l'utilisation d'une technique sensible et donnant le maximum d'information sur les caractéristiques physiques et mécaniques des matériaux étudiés. Pour des raisons bien évidentes, la caractérisation dynamique s'est imposée d'elle-même.

En effet, la mesure de l'amortissement dynamique est l'un des indicateurs les plus sensibles de tous les types de mouvements moléculaires qui surviennent dans un matériau, et plusieurs propriétés y sont liées [2]. Principalement, nous avons: la stabilité dimensionnelle, la résistance à la fatigue, à l'impact et à l'usure, la ténacité, la rigidité et les températures de ramollissement ou de fusion.

De plus, cette technique est parfaitement adaptée à l'analyse de tous les types de transition, processus de relaxation, hétérogénéités structurelles, morphologie et compatibilité de systèmes multiphases comme les polymères cristallins, les polymères plastifiés, les mélanges de polymères et les matériaux chargés ou composites [64]. Elle nous renseigne aussi, entre autres, sur les poids moléculaires, le degré de cristallinité, le degré et l'hétérogénéité de réticulation, ainsi que l'adhésion dans les polymères chargés.

Enfin, les méthodes de tests mécaniques dynamiques ont été largement employées pour l'investigation des structures et de l'état viscoélastique de matériaux polymériques ainsi que pour la détermination de leurs propriétés mécaniques et caractéristiques d'amortissement appropriés pour différentes applications [3].

A.1.1 Valeurs mesurées

Les matériaux à l'état solide ainsi qu'à l'état fondu présentent un comportement mécanique "intermédiaire" entre le comportement d'un corps purement élastique et le comportement d'un corps purement visqueux [65]. Ce comportement peut être décrit par la mesure de la réponse en déformation du matériau, suite à l'application d'une contrainte périodique (vibration), la réponse étant déphasée d'un angle δ par rapport à cette dernière.

Si la vibration est de type sinusoïdale, on représente mathématiquement la contrainte et la déformation par [24]:

$$\sigma = \sigma_0 \sin wt$$

$$\in = \in_0 \sin(wt-\delta)$$

En notation complexe, nous avons;

$$\sigma^* = \sigma_0 e^{iwt}$$

$$\in^* = \in_0 e^{i(wt-\delta)}$$

pour obtenir;

$$E^* = \frac{\sigma^*}{\epsilon^*} = \frac{\sigma_0 e^{i\delta}}{\epsilon_0} = \frac{\sigma_0 \cos\delta}{\epsilon_0} + \frac{\sigma_0 \sin\delta}{\epsilon_0}$$

Soit;

$$E^* = E' + iE''$$

où E^* est appelé le module complexe;

E', la partie réelle représentant la quantité d'énergie emmagasinée et récupérable, est le module de conservation ou d'élasticité (storage moduli) qui caractérise la partie élastique du comportement mécanique et;

E'', la partie imaginaire représentant la quantité d'énergie dissipée sous forme de chaleur, est appelé le module de perte (loss moduli) et caractérise la partie visqueuse du comportement mécanique [2,24,65].

La mesure de l'imperfection [2] de l'élasticité d'un matériau est exprimée par le ratio du module imaginaire sur le module réelle soit,

$$\frac{E''}{E'} = \tan\delta$$

où $\tan\delta$ est appelé le facteur de perte, la tangente de perte ou le facteur d'amortissement.

Les valeurs de E' et E'' ainsi que leur rapport $\tan\delta = E''/E'$ varient avec la température d'une manière caractéristique pour chaque matériau [24,65]. La figure A.1.1 représente qraphiquement ces paramètres pour le pvc.

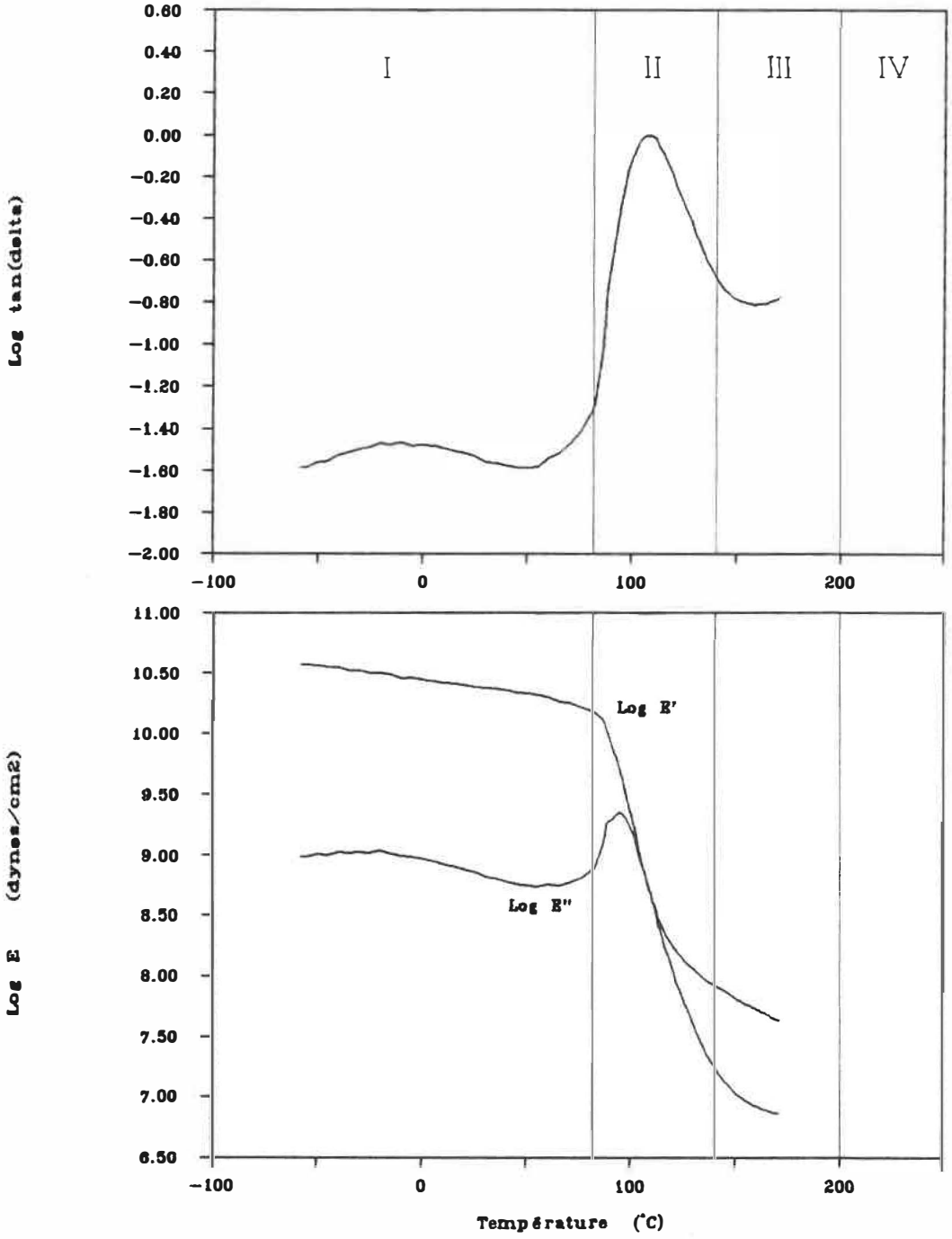


Figure A.1.1: Variation des propriétés dynamiques tanδ, E' et E" du pvc en fonction de la température à fréquence constante (110 Hz).

D'un point de vue moléculaire, si les données dynamiques sont obtenues à une fréquence de test w, constante en fonction de la température, un pic d'amortissement ($\tan\delta$) ou de perte (E") et le point d'inflection de la courbe du module E' correspondant seront enregistrés à une température à laquelle la fréquence moyenne d'oscillation moléculaire devient appoximativement égale à la fréquence du test [66].

Pour un polymère amorphe non-réticulé, la variation du module ou du facteur d'amortissement avec la température pour une fréquence constante montre quatre régions correspondant à des états physiques du matériau [3,24]. Ce sont i) une région amorphe (glassy region), ii) une région de transition amorphe-caoutchouteuse, iii) un plateau caoutchouteux et iv) une région d'écoulement ou terminale (voir figure A.1.1).

Dans la région amorphe, à basse température, les chaînes moléculaires sont gelées dans un réseau rigide qui donne lieu à un haut module d'élasticité ($\approx$1 GN/m^2). Quelques mouvements limités des chaines principales ou des groupements attachés à celles-ci, sont cependant possibles et souvent, ils donnent lieu à une ou plusieurs transitions secondaires de petites amplitudes, comme pour le pvc dans notre cas.

La transition amorphe-caoutchouteuse marque le début du mouvement a grande échelle des segments de chaînes polymériques amorphes. Elle est caractérisée par une importante chute de la valeur du module d'élasticité et par un pic prononcé du module de perte (ou de $\tan\delta$) correspondant au point d'inflection de E'.

Le plateau caoutchoutique découle de l'enchevêtrement des chaînes moléculaires. La longueur du plateau dépend de la longueur des chaînes, ou si on veut du poids moléculaire du polymère. Le plateau apparaît lorsque que le poids moléculaire atteint une valeur critique M_{cr}[24].

Dans la région d'écoulement, les chaînes amorphes subissent une nette translation les unes par rapport aux autres et la chute finale du module est accompagnée par une augmentation continuelle du facteur de perte [67]. La localisation de cette région est fortement sensible au poids moléculaire. Avec son augmentation, la région d'écoulement est déplacée vers de plus hautes températures. Malheureusement, nous ne pourrons analyser cette région pour nos matériaux, les limitations de l'appareil ne nous ayant pas permis, la plupart du temps, d'atteindre celle-ci.

A.1.2 Choix du Rheovibron

Nos mesures mécaniques dynamiques ont été réalisées sur un viscoélastomètre dynamique Rheovibron (model DDV-IIC) manufacturé par la firme Toyo Baldwin Co. Ltd, Tokyo, Japon. Le choix de cet appareil pour l'étude de nos matériaux, nous permettait en une seule opération, d'aller chercher plus d'informations que n'importe quel autre type d'instrument de mesure. Etant limité dans le temps, nous avons pu ainsi, analyser un plus grand nombre d'échantillons.

De plus, par sa facilité d'opération, l'usage de cet instrument d'analyse s'est largement répandu pour devenir un des appareils les plus utilisés pour la détermination des propriétés mécaniques dynamiques dans le domaine des polymères [13,34,65,68-71].

A.1.3 Principes et mode d'opération

Nous présentons ici une brève description des principes d'opération du Rheovibron. Une analyse plus poussée aurait été superflue, la littérature [68-71] nous en fournissant d'excellentes. De plus, ce n'est pas le but de cet ouvrage. Un schéma de l'instrument illustrant les principales composantes est présenté à la figure A.1.2.

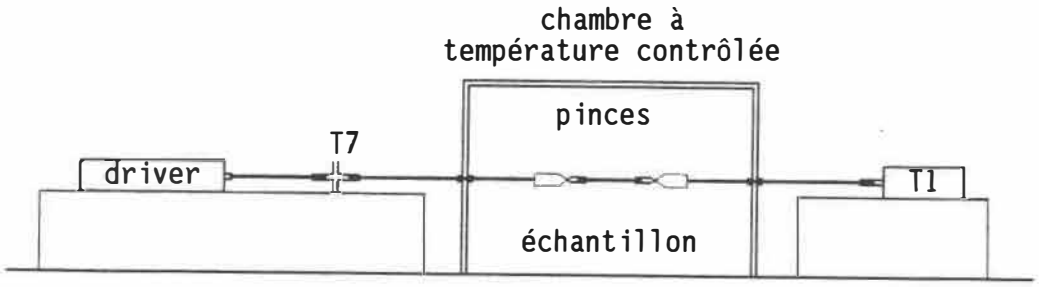


Figure A.1.2: Schéma du Rheovibron.

Une déformation sinusoïdale est appliquée à un échantillon placé entre deux pinces de retenue, reliées chacune à une jauge (transducteur). La première (T7), mesure le déplacement induit par un "driver", tandis que l'autre (T1) mesure la force transmise par l'échantillon. La réponse de cette dernière est déphasée d'un angle δ par rapport à la première, lequel est compris dans l'intervalle $0 < \delta < \pi/2$; $\delta=0$ pour un solide parfaitement élastique et $\delta=\pi/2$ pour un fluide parfaitement visqueux.

Le Rheovibron peut opérer à trois amplitudes de déplacement (0.0016, 0.005 et 0.016 cm) et à quatre fréquences d'oscillation discrètes (3.5, 11, 35 et 110 Hz) [72].

Pour chaque fréquence, les mesures peuvent être faites en fonction de la température. La température est contrôlée par un élément chauffant localisé dans la chambre d'échantillon, ou en introduisant de l'azote liquide dans une chambre de refroidissement en contact direct avec la précédente.

Les signaux provenant des transducteurs T1 et T7 sont convertis électroniquement pour donner une lecture directe du déphasement ($\tan\delta$). Les modules d'élasticité (E') et de perte (E") sont calculés à partir des équations suivantes:

$$E' = |E^*| \cos\delta \qquad (\text{dyne/cm}^2)$$

$$E'' = |E^*| \sin\delta \qquad (\text{dyne/cm}^2)$$

Avec,

$$|E^*| = \frac{2 \times 10^9}{D(AF) - D_o} \times \frac{L}{S} \quad (\text{dyne/cm}^2)$$

où L = longueur de l'échantillon;
S = section de l'échantillon;
AF = facteur d'amplification de l'instrument;
D = lecture du potentiomètre (gradué 0 - 1000) qui est inversement proportionnelle à la force transmise;
D_o = "constante" d'erreur.

Il faut préciser que L est la longueur de l'échantillon entre les pinces et comprend une petite déformation statique plus grande que l'amplitude dynamique qui est imposée sur celui-ci durant les mesures pour le garder tendu. Dans notre cas, nous imposions une tension (déformation) juste suffisante pour permettre la mesure. Cette tension a donc varié en fonction de la rigidité des échantillons testés. Malheureusement nous n'étions pas en mesure de connaître sa valeur.

La constante d'erreur qui n'est pas vraiment une constante, est une conséquence de l'attachement indirect de l'échantillon aux transducteurs. Elle est la combinaison d'une composante due à l'appareil et d'une composante variable dépendante des conditions de test [69]:

$$D_o = D_{oc} + D_{ov}$$

$$D_{oc} = f(\text{appareil})$$

$$D_{ov} = f(\text{polymère testé, } w \text{ et T°du test})$$

Généralement, on supposera $D_o = D_{oc}$ et sa détermination telle que décrite dans le manuel d'instruction [72], impliquera une extrapolation à L = 0 de la relation D(AF) versus L.

Par cette méthode, nous avons obtenu des valeurs de D_o variant de 15 à 26 sur quelques-uns de nos échantillons à une fréquence de 110 Hz. Par une autre méthode, soit en plaçant un bout de pvc pur entre les pinces avec L = 0, nous avons obtenu la relation D_o en fonction de la température telle qu'illustrée à la figure A.1.3. La moyenne donne D_o = 20.8 (110 Hz).

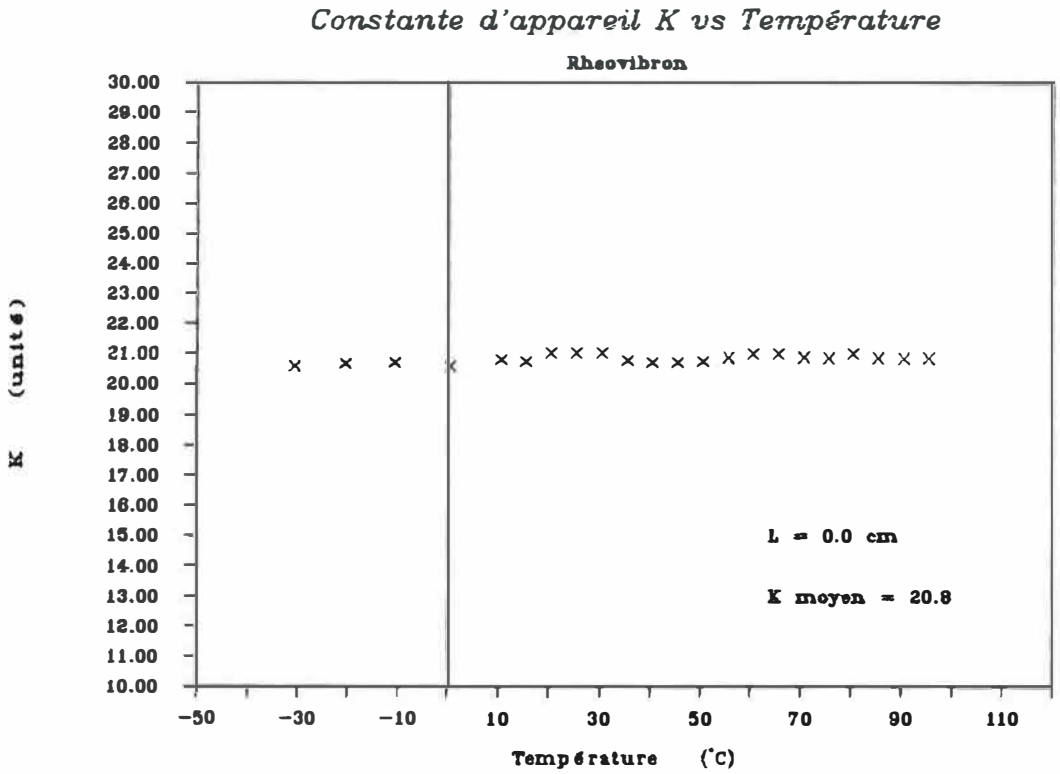


Figure A.1.3: Mesure de la constante d'appareil K (D_o) du Rheovibron en fonction de la température. Les mesures ont été effectuées sur le pvc pur.

D.J. Massa [69], en utilisant la première méthode, a obtenu 22.5 pour le pmma et 24 avec un échantillon d'aluminium (110 Hz). Wedgewood et Seferis [68] ont calculé une valeur théorique de D_{oc} = 14.8 à 110 Hz, appuyée par des résultats expérimentaux de 14 ± 3 obtenus sur plusieurs polymères différents.

L'utilisation de $D_o = D_{oc}$ peut occasionner des valeurs du module E' trop hautes à basse température et trop basses aux températures plus grandes que celles où D_o a été calculée [69]. Pour notre étude, ce fait n'est pas critique et nous n'en avons pas tenu compte. Nous n'avons pas tenu compte, non plus, de la correction de Massa qui donne la vraie valeur de $\tan\delta$ à partir de celle indiquée par l'appareil, $\tan\alpha$, et calculée avec l'équation:

$$\tan\delta = (1 - D_{oc}/D\cos\alpha)^{-1}\tan\alpha$$

Faisant une étude comparative, donc non absolue, cette correction n'était pas nécessaire.

A.1.4 Ajustement de l'appareil en cours de test

Les donnés obtenues avec le Rheovibron pour un même polymère, peuvent montrer des différences de l'ordre de 30% à 50% dépendamment de notre familiarité avec les procédures d'opération de l'instrument. On observe, aussi, une grande dépendance des paramètres mesurés sur les

conditions expérimentales. Ces deux points montrent l'importance de spécifier et de bien contrôler ces conditions.

Par exemple, tel que déjà mentionné, l'opération du Rheovibron requiert qu'un déplacement statique soit imposé à l'échantillon pour effectuer des mesures. La variation de ce paramètre peut grandement influencer la valeur des données recueillies durant un test. Notre expérience nous montre qu'une tension excessive diminue les valeurs de tanδ mesurées pour le pvc. L'effet n'est pas le même pour tous les types de polymères [68]. Pour une opération reproductible, l'habileté d'imposer une même histoire statique à des échantillons testés à différentes périodes ou par différents opérateurs est essentielle.

Deux procédures différentes d'ajustement de l'appareil sont données dans le manuel d'instruction du Rheovibron. En cours de mesures, ces ajustements servent surtout à déterminer D et à s'assurer d'une tension statique adéquate.

La première implique l'utilisation du voltmètre de l'appareil qui est gradué en valeur de tanδ. L'ajustement se fait en observant la déflection de l'aiguille en mode "dynamic force".

La deuxième procédure implique l'utilisation d'un oscilloscope qui permet de visualiser l'état des ajustements à l'aide de figures de Lissajous.

La première méthode nous a servi aux ajustements fins pour obtenir D, à ajuster l'amplitude dynamique et à corriger le déphasage. La deuxième méthode nous a servi à l'ajustement précis de la tension statique et au suivi (et ajustements grossiers) de tous les autres paramètres.

La maîtrise de la deuxième procédure passe par une bonne compréhension des diverses figures de Lissajous observées. Ces figures peuvent nous renseigner sur la calibration et la balance de l'instrument, le désalignement de l'échantillon, la tension statique, les changements de dimensions de l'échantillon (rétrécissement ou allongement dû à la variation de température), la résonnance de l'échantillon, et le déphasage. Comme ces conditions influencent les propriétés mesurées, leur correction est essentielle à une opération précise.

Par cette technique nous avons obtenu d'excellents résultats comme le témoignent nos graphiques. Par exemple, pour des échantillons de même composition mais de lots différents, nous avons obtenu sur cinq essais jusqu'à trois courbes se superposant globalement dans moins d'espace que la dimension des symboles utilisés pour les différencier.

Un autre exemple de l'utilité de la méthode; en cours de mesure, lorsque nous entrions dans la région de transition, il était impossible sur une certaine plage de température d'éliminer la résonnance et donc d'obtenir une lecture valable. Sur la courbe, cette intervalle appa-

raissaît sous forme de pic et par rapport à l'échantillon, correspondait à un allongement excessif. Nous avons réalisé qu'en relâchant la tension sur l'échantillon à ce moment, celui-ci reprenait une longueur adéquate, et que nous pouvions, dès lors, observer de vrais pics ou épaulements dus à la présence de deuxièmes phases ou d'hétérogénéités (voir chapitre 1.3).

A.1.5 Paramètres pour mesures et calculs

Pour nos mesures, nous avons choisi la fréquence à laquelle la calibration du Rheovibron est effectuée, soit f = 110 Hz.

Les mesures ont été prises dans l'intervalle de température allant de -80 °C à +170 °C ou jusqu'à ce que nous ne puissions plus ajuster l'appareil, les ajustements étant rendus à leur limite.

Nous avons choisi $D_o = 21$ pour la constante d'erreur. Comme nous sommes interressés par des valeurs relatives pour comparaison, le fait de poser $D_o = D_{oc}$ n'influencera pas nos analyses.

A.2 Test en traction

Le test en traction étant très répandu pour la caractérisation des matériaux plastiques, nous l'avons inclu dans notre étude comme complément au test dynamique.

Pour nos mesures, nous avons utilisé un appareil Instron model 4201. Celui-ci repositionne automatiquement les pinces de traction à leur écartement initial L_o après chaque test, en plus de fournir digitalement les valeurs de l'allongement (ΔL) et de la contrainte (σ) à la striction et à la rupture.

Les modules Young ont été calculés selon l'équation (1) [2,24] à partir de la pente initiale des courbes de contrainte tracées à chaque test.

$$E = \frac{d\sigma}{d\varepsilon} \approx \frac{F/A}{\Delta L/L_o} \qquad (1)$$

Le tableau A.2.1 présente certains paramètres reliés aux dimensions des échantillons et aux conditions de test. La figure A.2.1 présente les trois types de comportement en contrainte rencontrés au cours des tests.

Echantillon : type V ASTM - D638 [73]				
Largeur (W)	:	2.86	à 3.41	mm
Epaisseur (T)	:	0.53	à 0.88	mm
Section (A)	:	1.59	à 2.83	mm^2
Ecartement initial (L_o)	:	25.4		mm
Température de test	:	26 ± 1		°C
Vitesse d'étirement	:	5.0		mm/min
Nombre de spécimens/test	:	5 - 7		

Tableau A.2.1: Dimensions des échantillons et conditions expérimentales des tests en traction.

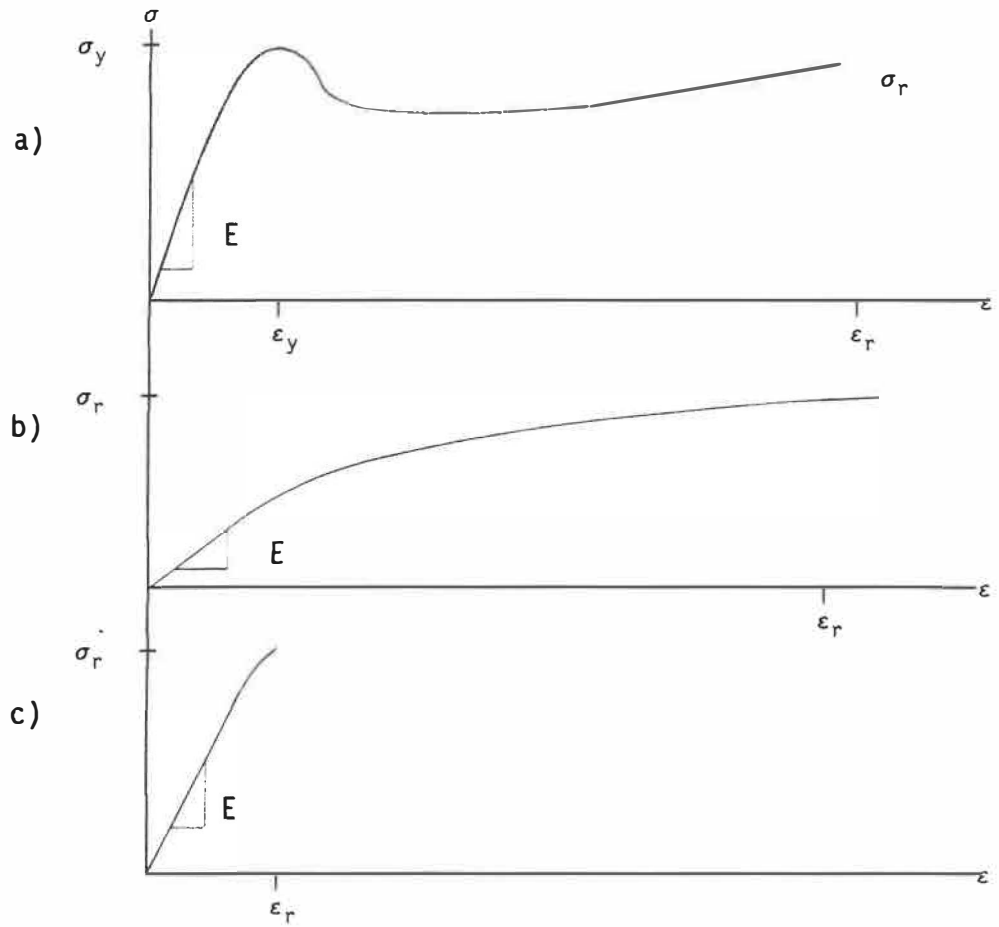


Figure A.2.1: Types de comportements en contrainte observés au cours des tests; a) pvc, pvc peu plastifié et réticulé; b) pvc fortement plastifié et; c) composite.

A.3 Transitions principales et secondaires

A.3.1 Définition de la température de transition vitreuse T_g

Les polymères ont une température caractéristique à laquelle ils passent d'un matériau dur et rigide à un matériau plus ou moins mou et flexible. C'est la transition vitreuse et cette température est symbolisée par T_g.

Plusieurs propriétés physiques et mécaniques changent rapidement dans la région de transition, comme par exemple la chute du module d'élasticité qui peut être de l'ordre de 10^3 N/m^2. Pour cette raison, T_g est considérée comme une propriété importante des matériaux polymériques.

Plusieurs méthodes sont citées [79] quant à la façon de mesurer (définir) T_g. Mentionnons entre autres, l'analyse thermique (DSC) [2,34], les tests mécaniques dynamiques [1,24], les changements d'indices de réfraction [74], les changements de volumes spécifiques par dilatation thermique [2,75,76] ou changement brusque du coefficient d'expansion thermique [3] et la résonnance magnétique nucléaire (NMR) [77]. Les plus répandues semblent être les deux premières citées, et malgré l'importance du paramètre, l'unanimité ne semble pas faite sur une définition commune.

Malgré que la détermination de T_g par les tests mécaniques dynamiques, à cause de leur dépendance à la fréquence du test [2], soit un peu moins précise que par des mesures au DSC, il a été démontré [78] que ceux-ci peuvent dans certains cas détecter des mouvements moléculaires sur une plus petite échelle que l'analyse thermique. Ainsi les phases multiples peuvent plus facilement être détectées.

Par la méthode dynamique, on définit T_g comme étant la température à laquelle survient le point d'inflection du module d'élasticité (E'), ou celle, la plus élevée, où il y a un pic du module de perte (E")

qui correspond grossièrement au point d'inflection de E' [1], ou par le point d'intersection de deux tangentes de la courbe du module E' tel qu'illustré à la figure A.3.2 pour de basses fréquences [24].

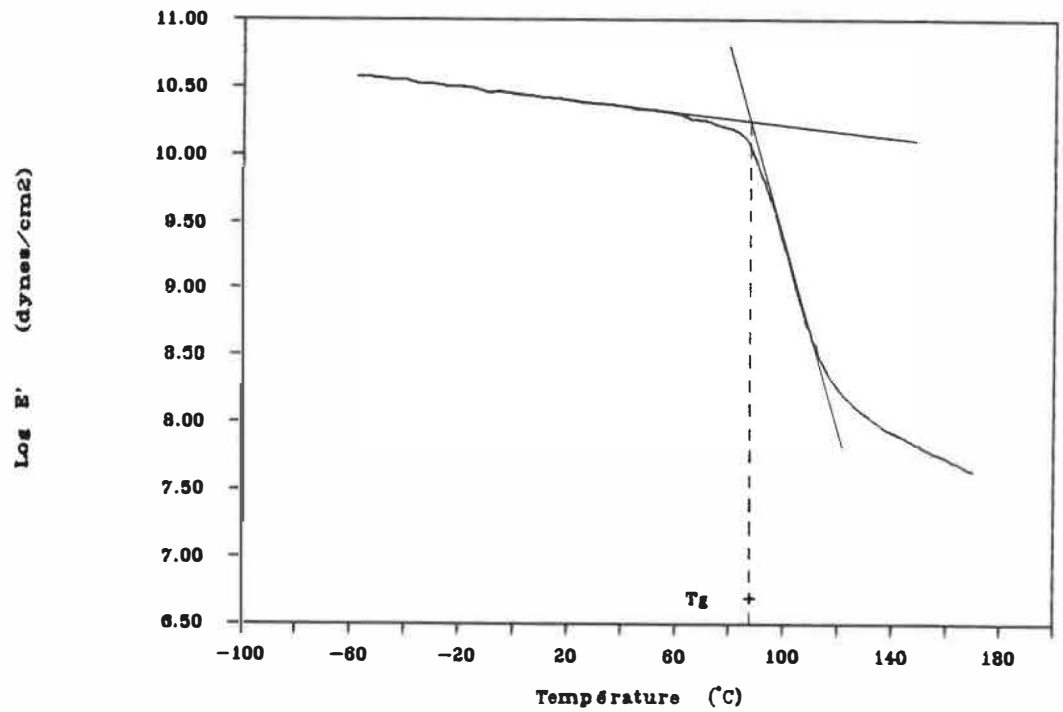


Figure A.3.1: Exemple de définition de T_g par la courbe du module dynamique.

La température correspondant au pic d'amortissement principal, pourrait être appelée la température de transition dynamique T_d [24]. Pour plusieurs polymères, T_d-T_g peut être de l'ordre de 25°C. Pour le pvc de notre étude, cette différence est de 20°C (voir tableau 1.1.1).

Dans notre étude, nous présenterons les T_g obtenues par les trois méthodes dynamiques. Cependant, les analyses se feront toutes en utilisant la T_g des courbes de tanδ. Cette décision a été prise en fonction

de la fréquence d'utilisation de ce paramètre dans la littérature par rapport aux deux autres T_g dynamiques. Même si les T_g obtenues sur le Rheovibron ne sont pas les vrais températures de transitions vitreuses des plastiques étudiés, elles reflètent bien l'état des systèmes et elles nous permettent de juger de l'évolution de la propriété sur une même base comparative. Ceci est plus important pour nous que d'obtenir des valeurs absolues.

A.3.2 Transitions secondaires

La plupart des polymères ont des pics d'amortissement en plus du pic principal associé à la transition vitreuse. La plupart de ces pics sont dus à la phase amorphe et surviennent à des températures sous T_g. Celles-ci sont appelées températures de transitions secondaires et sont symbolisées par T_{gg}. Les pics peuvent être appelées; transitions beta, gamma ou dispersion secondaire ou relaxation secondaire.

Au dessus de T_g, tous les types de mouvements des chaînes polymèriques sont possibles. Sous T_g, presque tous ces mouvements ne peuvent avoir lieu. Ce sont les quelques-uns qui peuvent survenir même à l'état solide qui créent les transitions secondaires.

A une fréquence donnée, le maximum du pic d'amortissement pour les transitions secondaires survient à une température caractéristique T_{gg}. Elle est décalée avec la fréquence de façon similaire à T_g.

Quelle est l'importance pratique des transitions vitreuses secondaires? Presque tous les polymères amorphes, résistants en traction et ductiles, et ceux avec une grande résistance à l'impact ont des transitions secondaires proéminentes [80] comme le pvc par exemple. Le pvc a un large T_{gg} autour de -20°C à -60°C à 1 Hz. Nous avons obtenu ce pic secondaire avec son sommet à -25°C (E") ou -10°C (tanδ) à 110 Hz. Ce pic s'étend sur plus de 75°C (figure A.1.1).

A.4 Préparation des échantilons

Les mélanges étudiés ont été préparés à partir de matériaux facilement disponibles qui pour les principaux, ont déjà été cités dans différentes études auxquelles nous ferons référence au cours de nos analyses. Nous énumérons ces matériaux dans la liste des matières premières présentée plus loin.

L'intéraction entre les différents matériaux composant les mélanges irradiés ou non, a été étudiée à partir de séries d'échantillons dont les compositions sont énumérées dans les tableaux A.4.1. Chacune de ces séries avait ses buts et nous les avons énumérés dans la liste suivante:

But des séries d'échantillons

Pour connaître la composition des séries, se référer au tableau A.4.1. à la fin de cette section.

Série 0: - Cette série ne comprend que le pvc stabilisé thermiquement qui servira de base de référence pour toutes les autres séries.

- pvc

Série 1: - Comparer les effets sur le pvc des plastifiants utilisés.

- Vérifier la participation possible des plastifiants à la réticulation.
- 1a1, 1a2, 1b1, 1b2.

Série 3: - Mesurer l'évolution des propriétés mécaniques en fonction de la dose d'irradiation.

- Evaluer l'efficacité de la réticulation en fonction du plastifiant.
- 3a1, 3a2, 3b1, 3b2.

Série 5: - Evaluer le rôle plastifiant du tmptma avant irradiation par rapport à la série 1.

- Evaluer l'efficacité de réticulation sans l'influence des plastifiants.
- 5t1, 5t2.

Série 4: - Mesurer l'effet de l'irradiation sur le pcl.

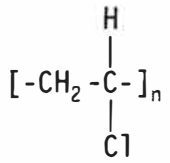
- Evaluer la combinaison pcl/tmptma.
- pcl (4t1), 4t2.

Série 2: - Evaluer la combinaison pvc/cellulose.

- Evaluer l'effet de l'ajout d'un plastifiant.
- Evaluer l'intéraction pvc/tmptma/cellulose après irradiation.
- 2c, 2bc, 2ct.

Liste des matières premières

Polymère: Polychlorure de vinyle (pvc)



Propriétés: Polymère polaire semi-cristallin (5-10%) [10].

- Poids moléculaire: M_n = 78,860. *
  M_w = 164,200. *
  M_z = 538,500. *
  P = 2.08

  * Valeurs mesurées sur un HPLC Water avec référence standard de polystyrène de Water Scientific [42].

- Densité: pvc amorphe = 1.520 g/cm^3 [24]
  pvc cristallin = 1.385 g/cm^3 [24]
  combinée = 1.39 g/cm^3 [34]

- T_g : 82 - 87 °C
  T_g : 356 °K ou 83 °C [24]
  T_{gg} : 247 °K ou -26 °C [24]

Présentation: Poudre granulée

Stabilisant thermique: Trisulfate de plomb (tribase Pb)

NLChem Inc. $3PbO\text{-}PbSO_4H_2O$

Densité: 6.4 g/cm^3.

Présentation: Poudre très fine

Antioxidant: Irganox 1010

Ciba-Geigy

Présentation: Poudre granulée

Plastifiant: Tri(2-ethylhexyl) Trimellitate (totm)

Propriétés:

- Densité: 0.987 g/cm^3
- Point de fusion: -38 °C [51]

Présentation: Liquide visqueux

Plastifiant: Poly (∈-caprolactone) (pcl)

Union Carbide Ltd
Tone P-700 Polymer

$$[-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-(CH_2)_5-]_n$$

Propriétés: Polymère polaire semi-cristallin (~50%) [21]

- Poids moléculaire: M_n = 23,200. [82]
  M_w = 45,000. [82]
  M_w = ≥40,000. [1,23]
  M_w = 78,568. **
  M_n = 50,547. **

  ** Valeurs mesurées sur un HPLC Water avec référence standard de polystyrène de Water Scientific [42].

- Densité: pcl amorphe = 1.094 g/cm^3 [34]
  pcl cristallin = 1.187 g/cm^3 [34]
  combinées = 1.149 g/cm^3 [34]

- T_g : -60 °C [8,13]
  202 °K ou -71 °C (pcl amorphe) [21]
  213 °K ou -60 °C (semi-cristallin) [21]

- Point de fusion: 60 °C [8,13,23]

Présentation: Granules (pellets)

Agent réticulant : Trimethylol Propane Trimethacrylate (tmptma)

Sartomer Company
SR-350

$$CH_3CH_2C(CH_2\text{-}O\text{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}\text{-}\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}{=}CH_2)_3$$

Densité: 1.065 g/cm^3

Présentation: Liquide visqueux

Monomère tri-fonctionnel de type acrylate particulièrement efficace pour la réticulation du pvc [6,35]

Charges : Fibres de cellulose, polymère polaire naturel [56].

Sigma Chemical Company
α-cellulose (PFS) Lot 104F-0275
No. C-8002
Approx. 99.5% Fibres de cellulose Alpha

Densité: ~1.55 g/cm^3

Présentation: Fibres courtes

A.4.1 Mélange et formage

Toutes les séries d'échantillons ont été préparées suivant la même procédure.

1) Cinq mélanges de chaque composition ont été effectués séparément.
2) Pour chaque mélange et selon le cas:
   - Les ingrédients secs en poudre étaient pesés et prémélangés manuellement.
   - Les ingrédients liquides étaient ajoutés aux mélanges secs en pesant le tout.

- Le tout était mélangé manuellement pour s'assurer d'une imprégnation maximum des particules de pvc, de ses adjuvants et additifs.
- Les fusions et homogénéisations ont été effectuées dans la tête de 30 cm^3 d'un Brabender Plasticorder chauffée à 170 °C. Le malaxage durait de 5 à 7 minutes dépendamment de la composition du mélange. La vitesse des rotors était fixée à 50 rpm.
- La masse obtenue à l'arrêt, était découpée sur le champ en morceaux de 2.5 cm.

3) Chacun des mélanges a été moulé en feuilles d'environ 0.75 mm d'épaisseur entre deux plaques de laiton poli dont les dimensions et formes sont illustrées à la figure A.4.1. Les dimensions avaient été calculées pour contenir au moins 25 cm^3 du plastique sortant du Brabender.

L'ensemble était placé entre les blocs d'une presse chauffante ajustée à 190 °C. Après avoir laissé le plastique ramolir pendant 20 secondes sous une pression minimum, celle-ci était rapidement ammenée à 10 t/po^2 en complétant à 45 ou 60 secondes dépendamment de la composition. Le moule était ensuite trempé en eau tiède.

Cette technique à haute température était nécessaire pour faciliter le moulage et réduire la dégradation thermique et pour obtenir des échantillons de bonne qualité.

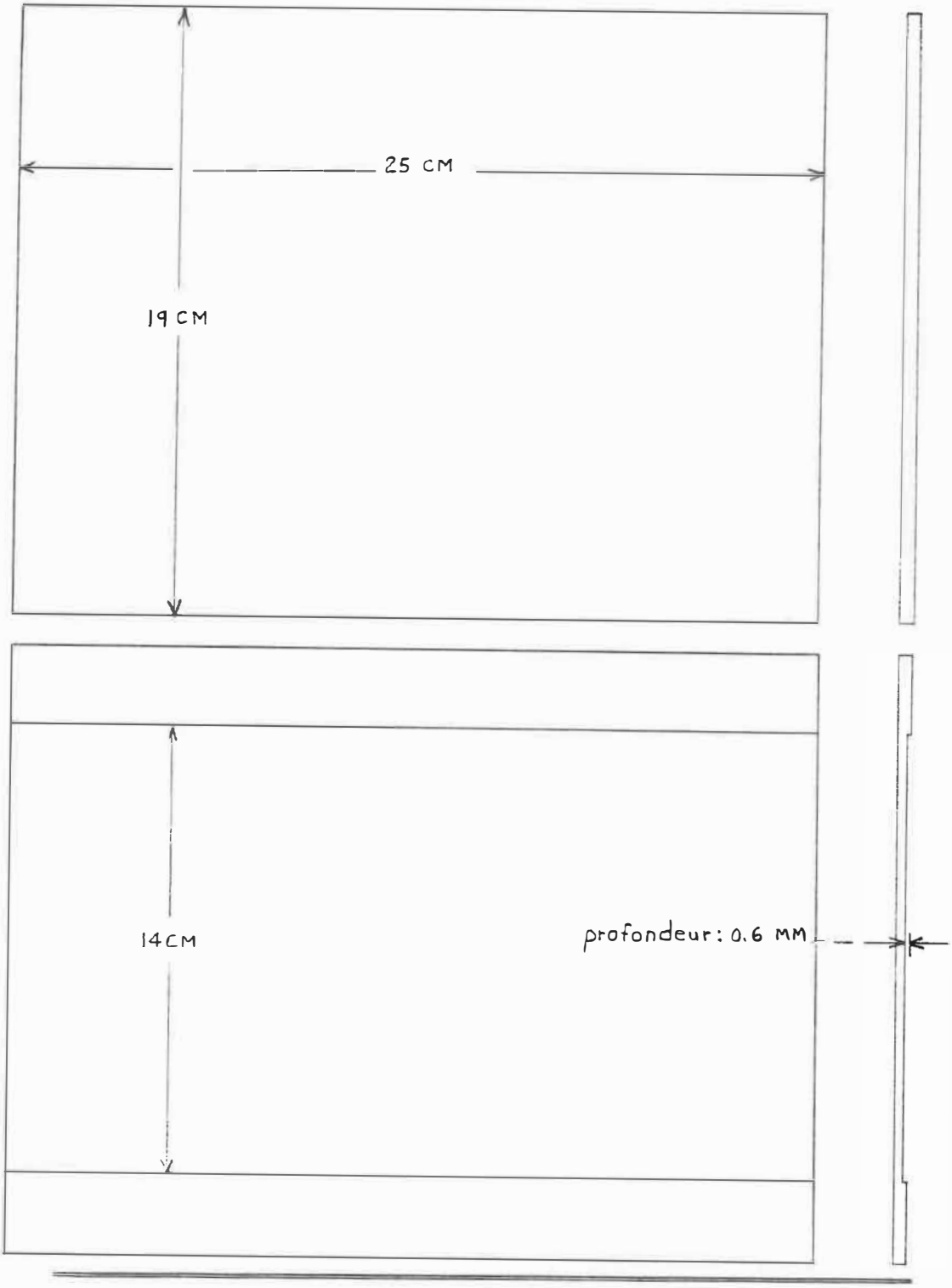


Figure A.4.1: Schéma du moule de formage des matériaux.

4) Les 5 cm^3 de plastique restants étaient moulés suivant une procédure similaire, mais en plaquettes d'environ 0.25 mm d'épaisseur.
5) Les feuilles de 0.75 mm ont été découpées en plaques de (7.0 x 13.0) cm^2. Celles-ci étant destinées aux tests de traction, elles étaient par la suite découpées en éprouvettes selon les dimensions standards type V dictées par le bulletin ASTM-D638 [83]. Le découpage avant irradiation permettait d'obtenir une coupe nette dans un matériau encore souple.
6) Les plaquettes de 0.25 mm étaient découpées en morceaux de (2.0 x 4.0) cm^2 et étaient destinées aux tests dynamiques.
7) Les échantillons pour les tests dynamiques étaient taillés juste avant le test en languettes d'environ (0.24 x 2.5) cm^2. Le choix de cette dimension est expliqué dans la section qui suit.

A.4.2 Dimension des échantillons pour les tests dynamiques

Comme nous l'avons déjà mentionné, les donnés obtenues avec le Rheovibron pour des échantillons de même nature, peuvent montrer d'importantes différences dans leur valeurs. Cette pauvre reproductibilité serait attribuée [68]:

a) aux propriétés mécaniques des composantes de l'instrument;

b) à l'inertie de l'instrument;

c) au mauvais alignement des échantillons dans l'axe des pinces de retenue;

d) au glissement des échantillons d'entre les mâchoires des pinces;

e) au fléchissement des échantillons entre les pinces;

f) aux changements structurels imposés aux échantillons durant les tests;

g) à l'utilisation de dimensions d'échantillons variables et;

h) aux conditions expérimentalles variables.

Les points a) et b) ne peuvent être évités. Ils peuvent cependant être améliorés en apportant des modifications à l'appareil [71]. Pour notre part, leur influence est faible par rapport aux six autres. Ces derniers peuvent être contrôlés en commençant par les points g) et h).

Pour obtenir des donnés reproductibles sur des échantillons d'un même polymère ou pour comparer sur une même base différents matériaux, nous devons avoir des géométries identiques et les mêmes conditions expérimentales (température, taux de chauffage, fréquence du test, tension statique, etc.). La dépendance des propriétés mécaniques dynamiques sur la géométrie de l'échantillon et les changements (hausse, baisse, décalage, etc.) qu'elle amène, sont reliés à la nature du matériau testé [68].

Nous avons choisi des dimensions se maintenant autour de (1.5 x 0.24 x 0.025) cm^3 qui nous donne un ratio longueur/largeur moyen de:

$$L/La = 1.5/0.24 = 6.25 \quad (\pm 1.5)$$

et un ratio longueur/section moyen de:

$$L/S = 1.5/(0.24 \times 0.025) = 250 \quad (\pm 50)$$

Pour des mesures adéquates, la longueur des échantillons doit être suffisamment courte pour qu'il n'y ait pas de variation de la contrainte le long de ceux-ci [76], c'est-à-dire qu'elle soit courte par rapport à la longueur d'onde de la contrainte sinusoïdale.

En supposant que la plus petite valeur de module à mesurer soit 5×10^7 dyne/cm^2 pour des matériaux d'environ 1.35 g/cm^3, la vitesse de propagation de l'onde serait:

$$v = \sqrt{(E/d)} = (5 \times 10^7/1.35)^{1/2} = 6085.8 \quad cm/s$$

Pour la fréquence de 110 Hz, la longueur d'onde serait donc:

$$\gamma = 6085.8/110 = 55 \quad cm$$

La longueur maximum d'échantillon qu'on devrait prendre, serait donc 5.5 cm (facteur 10).

Par ailleurs, pour s'assurer d'une uniformité de la distribution des contraintes le long de l'échantillon, un ratio longueur/largeur de 10 est suggéré [9]. Avec une moyenne de 6.25 comme ratio, nous ne rencontrons évidemment pas cette directive. Cependant, le choix que nous avons fait, a permis de bien contrôler l'alignement de l'échantillon entre les pinces, de diminuer les problèmes de résonnance et d'opérer

sur une plus grande plage de température en permettant des mesures jusqu'à 170 °C. En diminuant les problèmes de résonnance, ceux du glissement de l'échantillon d'entre les mâchoires des pinces s'en trouvaient diminués de beaucoup.

Finalement, comme la constante d'appareil D_o varie linéairement avec les dimensions de l'échantillon entre les pinces [68], une constance de ces dimensions fixait D_o.

Tableau A.4.1: Composition des mélanges

Série	Composantes	Densité (g/cm^3)	Portion (g)	Volume (cm^3)	% poids	% volume
0 pvc	pvc	1.39	100	71.94	93.28	98.50
	tribase Pb	6.4	7	1.09	6.53	1.50
	Irganox 1010	-	0.2	-	0.19	-
	Total	1.47	107.2	73.04	100.00	100.00
1a1	pvc	1.39	100	71.94	81.83	81.54
	tribase Pb	6.4	7	1.09	5.73	1.24
	Irganox 1010	-	0.2	-	0.16	-
	totm	0.987	15	15.20	12.27	17.22
	Total	1.38	122.2	88.23	100.00	100.00
1a2	pvc	1.39	100	71.94	70.32	66.31
	tribase Pb	6.4	7	1.09	4.92	1.01
	Irganox 1010	-	0.2	-	0.14	-
	totm	0.987	35	35.46	24.61	32.68
	Total	1.31	142.2	108.50	100.00	100.00

Tableau A.4.1: Composition des mélanges (suite 1)

Série	Composantes	Densité (g/cm^3)	Portion (g)	Volume (cm^3)	% poids	% volume
1b1	pvc	1.39	100	71.94	81.83	82.93
	tribase Pb	6.4	7	1.09	5.73	1.26
	Irganox 1010	-	0.2	-	0.16	-
	pcl	1.094	15	13.71	12.27	15.81
	Total	1.41	122.2	86.75	100.00	100.00
1b2	pvc	1.39	100	71.94	70.32	68.50
	tribase Pb	6.4	7	1.09	4.92	1.04
	Irganox 1010	-	0.2	-	0.14	-
	pcl	1.094	35	31.99	24.61	30.46
	Total	1.35	142.2	105.03	100.00	100.00
5t1	pvc	1.39	100	71.94	81.83	82.58
	tribase Pb	6.4	7	1.09	5.73	1.26
	Irganox 1010	-	0.2	-	0.16	-
	tmptma	1.065	15	14.08	12.27	16.17
	Total	1.40	122.2	87.12	100.00	100.00
5t2	pvc	1.39	100	71.94	70.32	67.93
	tribase Pb	6.4	7	1.09	4.92	1.03
	Irganox 1010	-	0.2	-	0.14	-
	tmptma	1.065	35	32.86	24.61	31.03
	Total	1.34	142.2	105.90	100.00	100.00
4t1 pcl	pcl	1.149	100	87.03	100.00	100.00
	tmptma	1.065	0	-	-	-
	Total	1.15	100	87.03	100.00	100.00
4t2	pcl	1.149	100	87.03	90.90	90.26
	tmptma	1.065	10	9.39	9.09	9.74
	Total	1.14	110	96.42	100.00	100.00

Tableau A.4.1: Composition des mélanges (suite 2)

Série	Composantes	Densité (g/cm^3)	Portion (g)	Volume (cm^3)	% poids	% volume
3a1	pvc	1.39	100	71.94	70.32	67.23
	tribase Pb	6.4	7	1.09	4.92	1.02
	Irganox 1010	-	0.2	-	0.14	-
	totm	0.987	15	15.20	10.55	14.20
	tmptma	1.065	20	18.78	14.06	17.55
	Total	1.33	142.2	107.01	100.00	100.00
3a2	pvc	1.39	100	71.94	61.65	56.52
	tribase Pb	6.4	7	1.09	4.32	0.86
	Irganox 1010	-	0.2	-	0.12	-
	totm	0.987	35	35.46	21.58	27.86
	tmptma	1.065	20	18.78	12.33	14.75
	Total	1.27	162.2	127.28	100.00	100.00
3b1	pvc	1.39	100	71.94	70.32	68.17
	tribase Pb	6.4	7	1.09	4.92	1.04
	Irganox 1010	-	0.2	-	0.14	-
	pcl	1.094	15	13.71	10.55	12.99
	tmptma	1.065	20	18.78	14.06	17.80
	Total	1.35	142.2	105.53	100.00	100.00
3b2	pvc	1.39	100	71.94	61.65	58.11
	tribase Pb	6.4	7	1.09	4.32	0.88
	Irganox 1010	-	0.2	-	0.12	-
	pcl	1.094	35	31.99	21.58	25.84
	tmptma	1.065	20	18.78	12.33	15.17
	Total	1.31	162.2	123.81	100.00	100.00
2c10	pvc	1.39	100	71.94	85.32	90.51
	tribase Pb	6.4	7	1.09	5.97	1.38
	Irganox 1010	-	0.2	-	0.17	-
	cellulose	1.55	10	6.45	8.53	8.12
	Total	1.47	117.2	79.49	100.00	100.00

Tableau A.4.1: Composition des mélanges (suite 3)

Série	Composantes	Densité (g/cm^3)	Portion (g)	Volume (cm^3)	% poids	% volume
2c20	pvc	1.39	100	71.94	78.62	83.71
	tribase Pb	6.4	7	1.09	5.50	1.27
	Irganox 1010	-	0.2	-	0.16	-
	cellulose	1.55	20	12.90	15.72	15.01
	Total	1.48	127.2	85.94	100.00	100.00
2c30	pvc	1.39	100	71.94	72.89	77.87
	tribase Pb	6.4	7	1.09	5.10	1.18
	Irganox 1010	-	0.2	-	0.15	-
	cellulose	1.55	30	19.35	21.87	20.95
	Total	1.48	137.2	92.39	100.00	100.00
2bc10	pvc	1.39	100	71.94	65.70	64.53
	tribase Pb	6.4	7	1.09	4.60	0.98
	Irganox 1010	-	0.2	-	0.13	-
	pcl	1.094	35	31.99	23.00	28.70
	cellulose	1.55	10	6.45	6.57	5.79
	Total	1.37	152.2	111.48	100.00	100.00
2bc20	pvc	1.39	100	71.94	61.65	61.00
	tribase Pb	6.4	7	1.09	4.32	0.93
	Irganox 1010	-	0.2	-	0.12	-
	pcl	1.094	35	31.99	21.58	27.13
	cellulose	1.55	20	12.90	12.33	10.94
	Total	1.38	162.2	117.93	100.00	100.00
2bc30	pvc	1.39	100	71.94	58.07	57.84
	tribase Pb	6.4	7	1.09	4.07	0.88
	Irganox 1010	-	0.2	-	0.12	-
	pcl	1.094	35	31.99	20.33	25.72
	cellulose	1.55	30	19.35	17.42	15.56
	Total	1.38	172.2	124.38	100.00	100.00

Tableau A.4.1: Composition des mélanges (suite 4)

Série	Composantes	Densité (g/cm^3)	Portion (g)	Volume (cm^3)	% poids	% volume
2ct20	pvc	1.39	100	71.94	61.65	60.56
	tribase Pb	6.4	7	1.09	4.32	0.92
	Irganox 1010	-	0.2	-	0.12	-
	cellulose	1.55	20	12.90	12.33	10.86
	tmptma	1.065	35	32.86	21.58	27.66
	Total	1.41	162.2	118.79	100.00	100.00

Note: 1) Le pcl est sous forme amorphe lorsque sa proportion dans un mélange pvc/pcl est moindre que 40% en poids [8,21,81].

2) Les densités des mélanges sont calculées comme suit:

$$\rho_t = \rho_1 \upsilon_1 + \rho_2 \upsilon_2 + \rho_3 \upsilon_3 + \ldots$$

ρ_t = densité du mélange
ρ_i = densité de la composante i
υ_i = fraction volumique de la composante i

A.4.3 Particularité des échantillons contenant la cellulose

Lors de la fusion des mélanges contenant la cellulose, des bulles restaient trappées dans la masse fondue extrêmement visqueuse du composite. Ceci nous donnait un matériau poreux tout à fait inadéquat pour les tests mécaniques.

Nous avons résolu ce problème en faisant chauffer la cellulose dans la tête de fusion du brabender pendant au moins deux minutes avant d'àjouter les autres ingrédients. Cette méthode permettait le dégazase

des fibres qui ont tendance à libérer des matières volatiles à hautes températures [61].

Les matériaux obtenus montraient une forte coloration probablement associée à la dégradation de la matrice. On rapporte pour des composites contenant de la cellulose que la coloration dépendrait de la température de malaxage, du temps de résidence dans le malaxeur, du taux d'humidité contenu dans les fibres et de la concentration en charge [56].

Pour le composite pvc-cellulose (série 2c), le matériau obtenu étant trop rigide et cassant, il nous a été impossible avec les moyens techniques dont nous disposions, de fabriquer des éprouvettes pour les tests en traction. Les autres séries (2bc, 2ct) par la présence d'un ingrédient plastifiant n'ont pas causées de difficultés.

A.5 Irradiation

Les objectifs recherchés dans cette étude, nécessitaient l'utilisation d'une source ionisante suffisamment énergétique et pénétrante pour atteindre et briser les liens insaturés de nos molécules trifonctionnelles (tmptma).

Dans des buts semblables, certains chercheurs [6,35,42] ont utilisé des faisceaux d'électrons accélérés aux énergies de l'ordre du MeV (Dynamitron). Pour notre part, nous avons utilisé une source de rayons

gamma aux énergies du même ordre de grandeur: la Gammacell-220 d'Energie Atomique du Canada Ltée, disponible à l'Université de Montréal.

Les rayonnements gamma sont des ondes électromagnétiques similaires aux rayons-X, mais de longueurs d'ondes plus courtes, donc plus pénétrantes. Plus énergétiques aussi, car l'énergie d'une onde est inversement proportionnelle à sa longueur d'onde. Les rayons gamma ont des énergies variant de 10^5 à 10^8 eV [38].

La Gammacell-220 est alimentée en Cobalt-60 (radioisotope) qui en se désintégrant en Nickel-60, produit une émission de photons d'ondes monochromatriques d'énergies 1.17 et 1.33 MeV et des particules Beta de 0.31 MeV [38]

$$1\ {}^{60}Co \Rightarrow 1\ {}^{60}Ni + 1\ \tau_{1.17} + 1\ \tau_{1.33} + 1\ \beta_{0.31}$$

A.5.1 Description de la Gammacell-220 [83,84]

L'unité d'irradiation est formée d'un support annulaire en acier inoxydable, contenant les sources de ^{60}Co, entourées d'un bouclier protecteur en plomb. Un cylindre, comprenant la chambre d'irradiation, est libre de se déplacer verticalement à l'intérieur du support et du bouclier comme un piston. Celui-ci, lorsque relevé, permet d'installer des échantillons sans risquer de s'exposer au rayonnement.

Le support peut contenir jusqu'à 54 tubes en acier inoxydable d'une longueur de 20.96 cm (8 1/4 po.) qui contiennent chacun 7 capsules

de ^{60}Co enveloppées d'aluminium. Nous appellerons "sources", l'ensemble formé du support annulaire et des tubes de ^{60}Co.

L'unité que nous avons utilisé, contenait 12 tubes disposés symétriquement et uniformément autour de la cavité d'irradiation [85]. Les dimensions internes de la chambre d'irradiation sont: 15.25 cm (6 po.) de diamètre par 20.65 cm (8 1/8 po.) de hauteur.

A.5.2 Support à échantillons

Pour s'assurer d'une irradiation uniforme des échantillons, nous avons conçu un support qui tout en maximisant le nombre d'échantillons à irradier nous permettait de leur faire suivre, approximativement, le contour des courbes isodoses du champ à l'intérieur de la chambre. Ce design minimise les écarts d'exposition entre les extrémités utilisées du support. Certains de nos échantillons ayant une largeur de 6.4 cm, nous avons donné une forme pentagonale à notre support pour permettre d'en insérer le maximun dans le périmètre de la chambre d'irradiation.

Le schéma du support est illustré à la figure A.5.1, tandis que le dessin des courbes isodoses est montré à la figure A.5.2. Cette dernière figure montre trois séries de courbes. La première (fig. A.5.2a) est tirée des mesures effectuées par Curzio et Quantara [83] (équipe CQ). La deuxième (fig. A.5.2b - lignes continues) est calculée pour 12 tubes de ^{60}Co, à partir de l'équation de Burlin et Chan [84] (équipe BS). La troisième (fig. A.5.2b - traits) est tracée à partir des mesures de ces

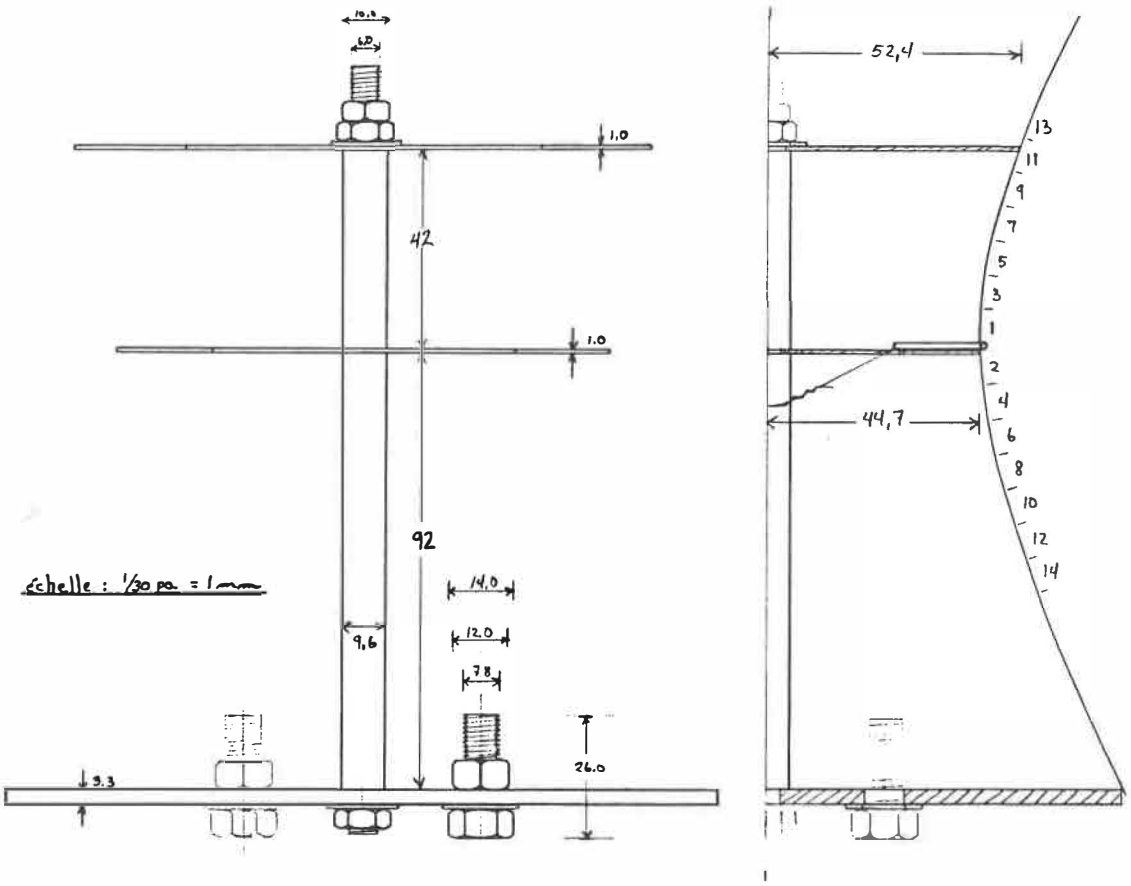


Figure A.5.1 a): Schéma d'ensemble du support à échantillon avec numérotation des secteurs utilisés.

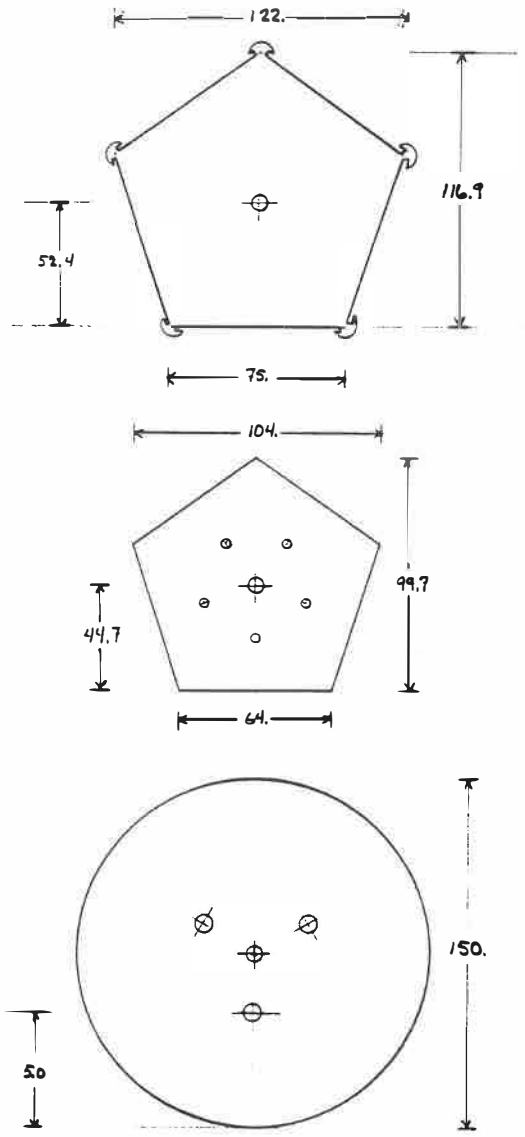


Figure A.5.1 b): Schéma des principales composantes du support. Les dimensions indiquées sont en millimètres.

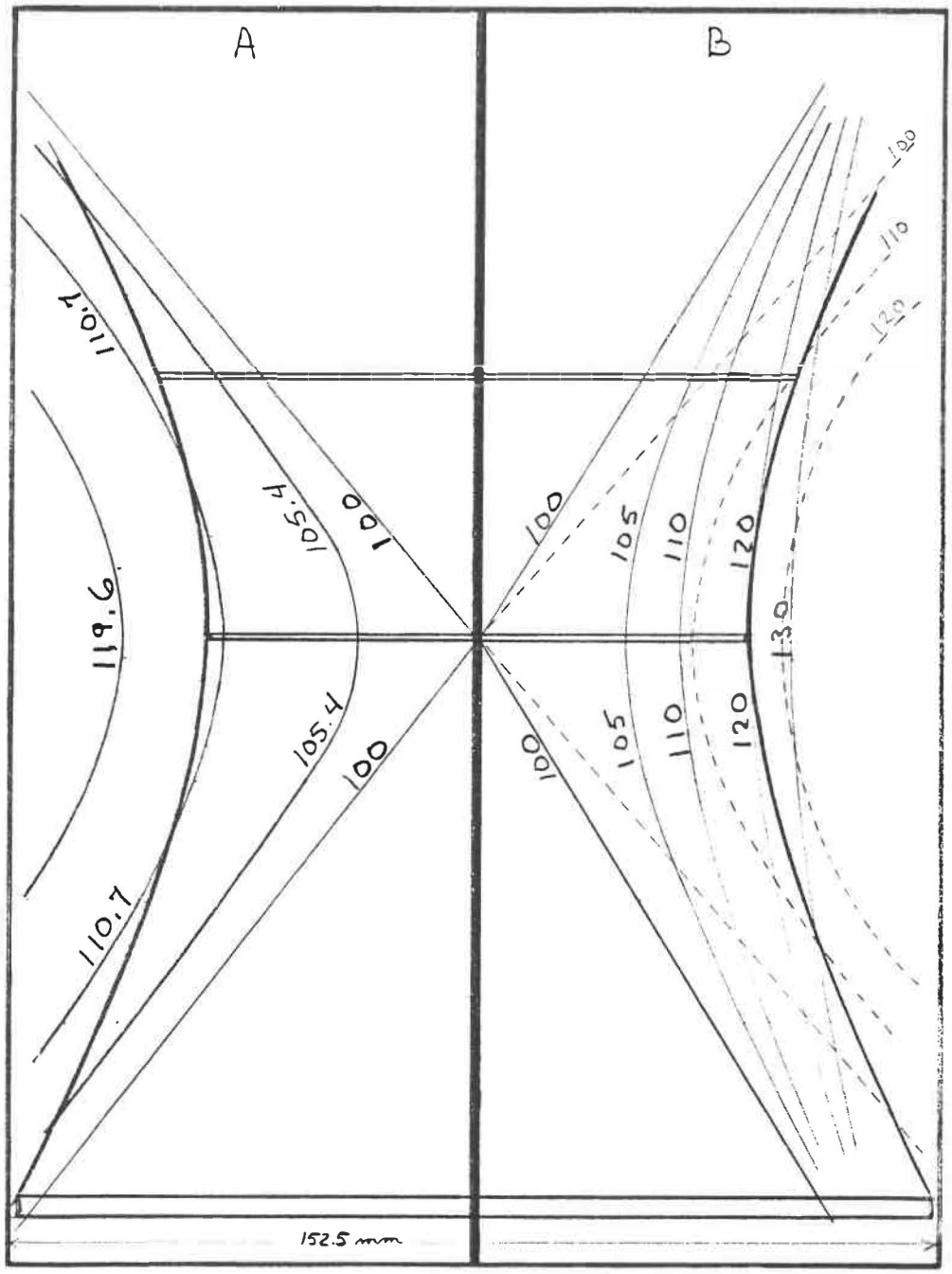


Figure A.5.2: Représentation des isodoses à l'intérieur de la chambre d'irradiation accompagnée du profil du support à échantillon. A: Curzio et Quantara [83], B: Burlin et Chan [84]: —— équation; ---- expérimental.

derniers. Les nombres indiqués donnent les valeurs relatives des isodoses par rapport au centre géométrique qui est fixé à 100%.

Par l'illustration de ces trois séries accompagnées du profil de notre support, nous avons voulu montrer l'incertitude sur la dose réelle reçue par nos échantillons. En effet, aucune des trois ne donnent ni les mêmes valeurs, ni les mêmes incurvations.

Selon la partie A, notre surface suit approximativement la courbe 110%. Selon la partie B, elle suit 115% pour la courbe expérimentale et 120% pour la courbe calculée.

Nous avions prévu utiliser les équations de ces auteurs pour connaître directement nos valeurs d'irradiation, mais n'ayant pas suffisamment d'information pour bien les utiliser, nous n'avons pu reproduire les courbes qu'ils ont publiées. On n'a qu'à comparer les deux séries de courbes de la figure A.5.2 partie B, où en continu nous avons les courbes calculées par rapport aux courbes mesurées en pointillés.

C'est la raison pour laquelle nous avons choisi d'utiliser les courbes expérimentales telles que mesurées par l'équipe CQ. Notre décision s'appuyait sur le fait que d'autres auteurs [85], en faisant le même choix, semblaient démontrer la validité de ces courbes. Nous n'avons pas tracé de courbes calculées à partir de l'équation de l'équipe CQ puisqu'elles n'apportaient pas plus d'information que celles calculées dans la partie B.

A.5.3 Calculs des durées et doses d'irradiation

En date du 16 novembre 1986, l'activité de la source au centre géométrique, telle que mesurée au département de Médecine du travail et Hygiène du milieu de l'Université de Montréal, était de 558 Ci (ou 0.0440 Mrad/heure puisque nous utiliserons le rad comme unité de dose absorbée).

Connaissant la demi-vie du ^{60}Co, il nous était possible à l'aide d'équations, d'établir en tout temps l'activité de la source. Du même coup, nous pouvions calculer le temps d'exposition nécessaire pour obtenir une dose donnée et vice-versa.

On sait que l'activité d'une source radioactive décroit exponentiellement dans le temps de façon caractéristique à l'espèce par sa demi-vie. Nous avons donc,

$$A = A_o e^{(-kt/T_{1/2})} \qquad (1)$$

où, A_o = Activité au temps 0

$T_{1/2}$ = Demi-vie de la source

k = constante

A $t = T_{1/2}$, la source n'est plus qu'à la moitié de son activité au temps 0,

$$A = A_o e^{-k} = A_o/2$$

ou, $$e^{-k} = 1/2$$

$$k = -\ln 1/2 = 0.693147 \qquad (2)$$

La dose reçue par un échantillon est proportionnelle à l'activité de la source et au temps d'exposition,

$$D \propto A(t) \cdot t \qquad (3)$$

Soit, $$D = \int_o^t A(t) \cdot dt \qquad (4)$$

$$= \int_o^t A_o \; e^{\{\ln(1/2)/T_{1/2} \; (Te+t)\}} dt$$

où, D = Dose en rad au centre géométrique.

A_o = Activité de la source au centre géométrique en date du 16 octobre 1985 (référence).

$T_{1/2}$ = Demi-vie du ^{60}Co (5.27 ans).

Te = Temps écoulé entre la date de référence et le début de l'exposition.

t = Durée de l'exposition.

On pose $K = (\ln(1/2)/T_{1/2})$, (5)

$$D = A_o e^{KTe} \int_o^t e^{Kt} dt \qquad (6)$$

$$= A_o e^{KTe} \cdot \frac{1}{K} e^{Kt} \Big|_o^t$$

$$D = A_o e^{KTe} \cdot \frac{1}{K}(e^{Kt} - 1) \qquad \text{(rad)} \qquad (7)$$

ou,

$$t = \frac{1}{K} \ln \left\{ \frac{D}{(A_o/K)e^{KTe}} + 1 \right\} \qquad \text{(heure)} \qquad (8)$$

De l'équation (5),

$$K = \frac{\ln 1/2}{5.27 \text{ ans} \times 365.25 \text{ j./an} \times 24 \text{ hr./j.}}$$

$$= - 1.50042184 \times 10^{-5}$$

$$K = - 1.500 \times 10^{-5} \qquad (\text{hr}^{-1}) \qquad (9)$$

Pour une exposition de 24 heures débutant le 16/10/85, l'équation (7) nous donnerait:

$$D = 1.055 \text{ Mrad}$$

Pour obtenir la même dose, un an plus tard, l'équation (8) nous donnerait un temps d'exposition de:

$$t = 27 \text{ heures } 22.5 \text{ minutes}$$

Pour évaluer les doses reçues par les échantillons, nous avons calculé leurs valeurs à partir des courbes isodoses [83] de la figure A.5.2. Les échantillons occupaient les positions du support telles que numérotées à la figure A.5.1 a).

Le tableau A.5.1 nous donne ces valeurs par rapport au centre géométrique de la chambre d'irradiation, ainsi que les différences relatives par rapport à la position 2 où nous avons un maximum.

A.5.4 Paramètres d'irradiation

Les échantillons ont été irradiés dans l'air à température ambiante pour des doses variant de 0 à 7.1 Mrad. Le tableau A.5.2 nous donne plus de détails sur les temps d'expositions et les doses reçues pour chacune des séries d'échantillons concernées. Nous avons pris la moyenne des irradiations relatives classe A du tableau A.5.1 pour calculer les doses par rapport au centre géométrique.

Position	Intensité relative	Variation (%)	Classe
1	1.126	0.1	A
3	1.121	0.5	A
5	1.116	1.0	A
7	1.110	1.5	B
9	1.105	2.0	B
11	1.098	2.6	C
13	1.088	3.5	D
2	1.127	-	A
4	1.126	0.1	A
6	1.121	0.5	A
8	1.116	1.0	A
10	1.110	1.5	B
12	1.105	2.0	B
14	1.098	2.6	C

Tableau A.5.1: Intensité relative d'exposition par rapport au centre géométrique de la chambre d'irradiation pour des positions pré-établies du support à échantillon. Les variations sont données par rapport à la position 2.

Au cours de cette étude, l'activité de la source a varié de 554 à 480 Ci ou 0.0436 à 0.0378 Mrad/h. Le tableau A.5.3 donne une idée de l'évolution de l'activité de la source dans le temps.

Les sept éprouvettes pour les tests de traction occupaient les positions 1,3,5,2,4,6 et 8, sur quatre faces du support, soit une série par face. Les échantillons pour les tests dynamiques occupaient les mêmes positions sur la cinquième face.

Série	Exposition Temps (heure)	Date du début	Dose reçue Centre x1.122= (rad)	Echantillon (rad)
3a1 ii	72.0	8-11-1985	3.13700	3.5
3a2 ii	"	"	"	"
3b1 ii	"	"	"	"
3b2 ii	"	"	"	"
3a1 iii	150.3	28-02-1986	6.28596	7.1
3a2 iii	"	"	"	"
3b1 iii	"	"	"	"
3b2 iii	"	"	"	"
3a1 i	42.0	15-04-1986	1.72910	1.9
3a2 i	"	"	"	"
3b1 i	"	"	"	"
3b2 i	"	"	"	"
1a1	159.7	15-08-1986	6.28656	7.1
1a2	"	"	"	"
1b1	"	"	"	"
1b2	"	"	"	"
5t1	79.8	22-08-1986	3.13528	3.5
5t2	"	"	"	"
2ct20	24.0	1-12-1986	0.90964	1.0
4t1	90.6	"	3.43219	3.9
4t2	"	"	"	"
2ct20	"	"	"	"

Tableau A.5.2: Doses reçues par les échantillons.

Date	Nombre de jours par rapport à la date de référence	Intensité de la source* (Ci)	(rad/hr)
16-10-1986	0	558	43956
1-09-1985	-45	567.1	44674
1-10- "	-15	561.0	44194
1-11- "	16	554.8	43703
1-12- "	46	548.8	43234
1-01-1986	77	542.7	42754
1-02- "	108	536.7	42279
1-03- "	136	531.3	41855
1-04- "	167	525.4	41390
1-05- "	197	519.8	40945
1-06- "	228	514.0	40491
1-07- "	258	508.5	40056
1-08- "	289	502.9	39611
1-09- "	320	497.3	39171
1-10- "	350	491.9	38751
1-11- "	381	486.5	38320
1-12- "	411	481.2	37909

* Calculée à partir de l'équation (1)

Tableau A.5.3: Evolution de l'activité de la source dans le temps.

B. RÉSULTATS DES TESTS EN TRACTION

Série	Dose Mrad	σ_y MPa	s (%)	ϵ_y %	s (%)	E MPa	s (%)	σ_r MPa	s (%)	ϵ_r %	s (%)
pvc	0	52.5	0.3 (0.5)	4.8	0.1 (1.6)	2574	73 (2.8)	53.1	1.1 (2.1)	113	5 (4.2)
1a1	0	57.7	0.3 (0.6)	3.7	0.1 (2.1)	1935	38 (2.0)	37.3	4.3 (11.4)	89	48 (53.4)
	7.1	59.3	0.3 (0.6)	3.7	0.1 (2.1)	2013	36 (1.8)	34.5	1.2 (3.5)	58	25 (43.3)
1a2	0					315	9 (2.8)	31.2	1.6 (5.1)	258	20 (7.6)
	7.1					307	8 (2.5)	26.4	0.3 (1.2)	202	4 (2.0)
1b1	0	57.7	0.4 (0.6)	3.4	0.04(1.2)	2038	42 (2.1)	43.6	0.8 (1.8)	131	5 (4.1)
	7.1	54.7	0.2 (0.4)	3.4	0.1 (3.4)	1970	40 (2.0)	39.9	0.5 (1.3)	97	3 (3.3)
1b2	0					445	11 (2.4)	30.0	0.6 (1.8)	221	12 (5.4)
	7.1	15.8	0.2 (1.1)	5.0	0.2 (4.8)	626	10 (1.6)	32.9	3.4 (10.2)	186	25 (13.7)
5t1	0	54.7	0.4 (0.8)	3.2	0.1 (3.7)	2923	78 (2.7)	41.3	1.1 (2.6)	128	8 (6.0)
	3.5	52.8	0.8 (1.5)	3.4	0.1 (3.4)	2770	71 (2.6)	49.1	1.7 (3.5)	86	5 (6.3)
5t2	0					179	5 (3.0)	25.9	1.2 (4.6)	218	19 (8.7)
	3.5	60.0	0.7 (1.2)	3.5	0.1 (3.4)	2503	71 (2.8)	65.2	0.9 (1.3)	49	3 (7.0)
3a1	0					167	29 (17.3)	27.2	1.2 (4.6)	228	14 (6.3)
	1.9	45.1	0.7 (1.5)	3.9	0.1 (2.6)	1992	111 (5.6)	38.9	1.8 (4.5)	105	13 (12.6)
	3.5	51.8	0.7 (1.3)	3.8	0.04(1.0)	1662	36 (2.1)	38.9	1.5 (4.0)	78	9 (11.4)
	7.1	65.3	0.6 (0.8)	4.0	0.1 (2.0)	2066	93 (4.5)	43.9	3.4 (7.8)	76	21 (28.0)
3a2	0					16	1 (5.2)	20.6	0.9 (4.3)	334	25 (7.4)
	1.9					19	2 (8.7)	21.4	0.4 (1.8)	323	5 (1.5)
	3.5					21	1 (6.2)	20.5	0.8 (4.0)	289	14 (4.7)
	7.1					330	25 (7.6)	27.5	0.7 (2.5)	197	6 (2.8)
3b1	0					231	12 (5.1)	29.7	0.6 (2.0)	230	10 (4.5)
	1.9	57.8	0.7 (1.3)	3.7	0.1 (2.8)	2536	84 (3.3)	53.1	2.1 (4.0)	114	14 (12.2)
	3.5	58.7	0.6 (1.0)	3.9	0.2 (4.0)	1973	39 (2.0)	52.4	2.6 (4.9)	86	13 (14.6)
	7.1	58.4	0.4 (0.7)	3.7	0.1 (3.2)	2084	41 (2.0)	51.0	1.4 (2.8)	55	6 (11.6)
3b2	0					27	4 (13.7)	22.9	0.5 (2.3)	333	13 (4.0)
	1.9	25.2	0.7 (2.9)	3.8	0.1 (2.0)	1208	33 (2.7)	43.4	0.9 (2.1)	176	7 (4.1)
	3.5	33.7	0.4 (1.3)	3.9	0.1 (3.0)	1206	39 (3.2)	50.3	0.6 (1.2)	149	4 (2.5)
	7.1	40.3	0.7 (1.8)	3.7	0.05(1.4)	1509	89 (5.9)	52.2	0.8 (1.6)	105	3 (2.4)
4t1	0	22.4	1.3 (5.9)	9.8	0.4 (3.6)	498	58 (11.7)	25.5	5.4 (21.0)	588	119 (20.3)
	3.9					584	15 (2.6)	16.0	0.8 (4.9)	4.4	0.3 (7.7)
4t2	0	15.8	0.5 (3.1)	12.1	0.5 (4.2)	404	17 (4.2)	23.3	1.5 (6.2)	578	54 (9.3)
	3.9	26.0	0.8 (3.1)	9.4	0.8 (7.9)	803	22 (2.7)	25.0	1.2 (5.0)	29	25 (86.4)
2ct20	0	16.6	0.1 (0.5)	11.0	0.4 (0.4)	1094	125 (11.4)	17.4	0.1 (0.5)	61	5 (8.1)
	1.0					3161	58 (1.8)	45.4	1.6 (3.6)	2.5	0.2 (7.9)
	3.9					3555	68 (1.9)	58.7	0.1 (0.2)	3.1	0.1 (2.6)

σ_y : Contrainte à la striction

ϵ_y : Allongement'a la striction

E : Module Young

σ_r : Contrainte à la rupture

ϵ_r : Allongement a la rupture

s : Ecart-type

(%) : Ecart-type relatif à la valeur mesurée

Série : Voir tableau A.4.1 pour description

L_o = 25.4 mm T = 26 ± 1 °C

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL
3 9334 00290687 1

CA2
UP
198
C29