



HAL
open science

Comportements thermomécaniques de polymères chargés selon différents chemins de déformation et traitements thermiques

Marc Ponçot

► **To cite this version:**

Marc Ponçot. Comportements thermomécaniques de polymères chargés selon différents chemins de déformation et traitements thermiques. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2009. Français. NNT : 2009INPL064N . tel-01748770

HAL Id: tel-01748770

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748770v1>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Ecole Doctorale Energie Mécanique Matériaux

Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy

THESE DE DOCTORAT

Pour l'obtention du grade de Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine

Discipline : *Science et Ingénierie des Matériaux*

par

Marc PONCOT

**COMPORTEMENTS THERMOMECANIQUES DE POLYMERES
CHARGES SELON DIFFERENTS CHEMINS DE DEFORMATION
ET TRAITEMENTS THERMIQUES**

Date de soutenance publique : 28 octobre 2009

Membres du Jury :

Noëlle BILLON, Professeur, CEMEF ParisTech, Sophia Antipolis.....Rapporteur

René FULCHIRON, Maître de Conférences, Université C. Bernard, LMPB, Lyon.....Rapporteur

Roland SEGUELA, DR-CNRS, Université Lille 1, LSPES, Villeneuve d'Ascq.....Examineur

Patrice BOURSON, Professeur, Université Paul Verlaine, LMOPS, Metz.....Examineur

Didier VERCHERE, Docteur, ArcelorMittal, Montataire.....Examineur

Marjolaine DOUX, Docteur, ArcelorMittal, Montataire.....Invitée

Abdesslam DAHOUN, Professeur, ENSMN, Institut Jean Lamour, Nancy.....Directeur de thèse

RESUME :

Depuis quelques années, l'industrie automobile s'intéresse au développement de composites "multimatériaux" à base d'acier et de polymère thermoplastique. Cette solution comporte plusieurs objectifs majeurs tels que l'allègement, l'acoustique, la tenue aux petits chocs... Ainsi, le groupe ArcelorMittal et son centre de recherche de Montataire, développent de nouvelles solutions acier innovantes associant métal et polymère. Dans le cas particulier des ailes de voiture, le composite retenu est un matériau multicouche composé d'une lame d'acier sur laquelle est déposé un film mince de polypropylène choc chargé avec des particules minérales par l'intermédiaire d'une fine couche de polypropylène fonctionnalisé par le greffage d'anhydride maléique.

Afin de prévoir et de connaître le comportement de la partie organique du matériau lors de sa mise en forme par emboutissage et à *posteriori* de prédire l'état de ses propriétés mécaniques lors de son utilisation en tant que partie intégrante de la carrosserie automobile, la détermination des lois de comportement mécanique vrai et intrinsèque sur le modèle de la loi G'sell et Jonas est nécessaire. Ces lois sont définies selon trois chemins de déformation : la traction uniaxiale, le cisaillement simple et la traction plane; et sont obtenues à l'aide du système VidéoTractionTM.

Les micromécanismes de déformation de la microstructure semi-cristalline des différentes formulations des matériaux selon leur mode de sollicitation mécanique ont été étudiés. Les résultats obtenus *Post Mortem* et *In Situ* ont permis d'établir une description qualitative et quantitative des évolutions des principales modifications microstructurales au cours d'une déformation en traction. Ces dernières diffèrent lorsque des charges minérales sont ajoutées à la matrice polymère.

Deux nouvelles méthodes, la Tomographie X et la spectroscopie Raman permettent la détermination de la déformation volumique dans le cas de matériau de géométrie fine telle que les films de 300 µm d'épaisseur.

Le phénomène de retrait thermomécanique lors d'un cycle thermique au dessus de la température de fusion du matériau est étudié. Les influences des conditions de chauffage, de la formulation et de la microstructure des matériaux sont décrites. Une attention particulière est portée sur les influences de l'orientation des chaînes macromoléculaires et de l'endommagement volumique.

MOTS-CLES :

Composite métal / polymère, polymère semi-cristallin, polypropylène choc, élastomère éthylène-propylène, µ-talc, CaCO₃, anhydride maléique, microstructure, traction uniaxiale, traction plane, cisaillement simple, déformation plastique, déformation volumique, endommagement, orientation, retrait.

ABSTRACT :

Since few years, automotive industry tends to develop multi-materials composites based on steel and thermoplastic polymer. This issue presents several main objectives such as lightening, acoustic properties, small impacts resistance... This way, the ArcelorMittal Company and in particular its research centre of Montataire (France), elaborates innovative steel / polymer products. In the case of automotive fenders, the composite is a multilayered material. A thin impact polypropylene film is laminated on a steel blade using a very thin layer of a polypropylene functionalized by maleic anhydride grafted groups. The main polymer layer is filled by mineral particles in order to improve stiffness.

In order to predict and understand the behaviour of the composite organic layer all along its conformation process by stamping and finally to be able to characterize the state of its mechanical properties in use, the determination of the true and intrinsic mechanical behaviour laws according to the G'sell and Jonas model (1981) is necessary. These laws are obtained for three different mechanical paths: uniaxiale tensile, simple shear and plane tensile. Each one these modes are available using the VidéoTractionTM system developed at the laboratory.

The deformation micromechanisms of the impact polypropylene semi-crystalline microstructure which depend on the materials formulations and on the mechanical path used are studied. *Post Mortem* and *In Situ* results give qualitative and quantitative description of the main microstructural modifications evolutions involved during tensile tests. When the polymer contains mineral fillers, the lasts present important differences.

Two new methods, X Tomography and Raman spectroscopy allow the quantification of the volume deformation which is developed during tensile tests and for special polymer formulation in shear. They are mainly available for very thin samples. X radiography and VidéoTractionTM are not suitable anymore for this kind of geometry.

Finally, the thermo-mechanical phenomenon of shrinkage which occurs during thermal treatment above the material melting point is analysed. Influences of the heating conditions, of the material formulations and of the material microstructure are described. Special overviews are done on the macromolecular chains orientation and on the volume damage influences.

KEY WORDS :

Steel / polymer composite, semi-crystalline polymer, impact polypropylene, ethylene-propylene rubber, μ -talc, CaCO_3 , maleic anhydride, microstructure, uniaxiale tensile, plane tensile, simple shear, plastic deformation, volume deformation, damage, orientation, shrinkage.

PREFACE

Cette préface a pour objectif de renseigner le lecteur sur le contexte du déroulement de la thèse. Elle présente les contraintes politiques et économiques qui ont influencées et modifiées le contenu de ce manuscrit.

Initialement, le sujet était proposé par les équipes Revêtement Organique et Mise en Forme pour le marché Packaging d'ArcelorMittal Research basée à Maizière-Les-Metz, France. Ce projet basé sur le développement de boîtes boisson en acier pré-revêtu d'un film de PET, rentrait dans le cadre du pôle de compétitivité Lorrain « Matériaux Innovants et Produits Intelligents » (MIPI). La connaissance du comportement mécanique et des propriétés du PET était essentielle pour la mise au point du produit, la bonne maîtrise du procédé de mise en forme et la garantie des propriétés d'usages pour le client. La thèse commença au premier octobre 2006. Cependant, en mars 2007, une restructuration budgétaire du groupe mis fin à ce projet et ArcelorMittal se retira brutalement du MIPI. La principale raison de l'abandon de ce programme de recherche est le manque d'enthousiasme financier de ses clients. Une année de travail est donc exclue de ce mémoire puisque traitant des lois de comportement mécanique du PET.

Mon contrat CIFRE a alors été réorienté vers un nouveau service du groupe dont la thématique de recherche était également portée sur l'élaboration d'un matériau composite multicouche à base de métal et de polymère thermoplastique. Je tiens à remercier à cette occasion les personnes ayant contribué à la pérennité de mon projet de réalisation d'une thèse et en particulier Messieurs Pascal Lorenzini et Didier Verchère. Je me vis donc muté, à la date du 1 juillet 2007, vers le centre de recherche et d'innovation automobile de Montataire, France. Le sujet mit quelques mois pour se définir précisément en accord avec les opportunités du laboratoire d'accueil et les besoins industriels d'ArcelorMittal. Finalement, l'étude a véritablement commencé à la rentrée universitaire 2007. Une close du contrat énonçait la possibilité d'obtenir un prolongement de six mois supplémentaires, compte tenu du changement de matériau et des objectifs de la thèse. Cependant, le contexte économique difficile rencontré dès le mois de septembre 2008 supprima définitivement cette option.

Ce manuscrit présente alors un travail mené sur deux ans. La première année sur le sujet original a néanmoins permis d'acquérir de nombreuses connaissances dans l'utilisation de certaines techniques expérimentales qui ont pu être largement exploitées pour mener les études du sujet numéro deux dont les principaux résultats sont rassemblés dans cet écrit.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....	1
Chapitre I : Eléments bibliographiques	9
1.1. Mécanismes de déformation des polymères semi-cristallins	9
1.1.1. <i>Déformation de la phase amorphe</i>	<i>9</i>
1.1.2. <i>Déformation de la phase cristalline</i>	<i>10</i>
1.1.3. <i>Interactions entre les zones amorphes et cristallines.....</i>	<i>11</i>
1.2. Endommagement volumique dans les polymères semi-cristallins	14
1.2.1. <i>De la création à la rupture des craquelures</i>	<i>14</i>
1.2.2. <i>Modifications du processus de cavitation par l'ajout de charges de renfort.....</i>	<i>19</i>
1.3. Le retrait thermomécanique.....	26
1.3.1. <i>Influence d'un traitement thermique post-déformation, le recuit.....</i>	<i>26</i>
1.3.2. <i>Influence des charges minérales</i>	<i>36</i>
1.3.3. <i>Multiplés étirements/recuits et effet de l'ajout de cristaux liquides</i>	<i>38</i>
Chapitre II : Techniques expérimentales	41
2.1. Essais mécaniques à pilotage vidéométrique.....	41
2.1.1. <i>Préparation des éprouvettes.....</i>	<i>41</i>
2.1.2. <i>Principe du système VidéoTractionTM en traction uniaxiale, traction plane et cisaillement simple</i>	<i>43</i>
2.1.3. <i>Equivalence des chemins de déformation et conditions des essais</i>	<i>46</i>
2.1.4. <i>Essais mécaniques In Situ</i>	<i>47</i>
2.2. Caractérisation microstructurale des matériaux.....	48
2.2.1. <i>Calorimétrie différentielle</i>	<i>48</i>
2.2.2. <i>Diffraction des rayons X en transmission et en incidence rasante</i>	<i>50</i>
2.2.2.1. <i>Détermination de la cristallinité et des proportions de phases.....</i>	<i>53</i>
2.2.2.2. <i>Mesure de la taille des cristaux (WAXS)</i>	<i>54</i>
2.2.2.3. <i>Calcul de la longue période (SAXS).....</i>	<i>55</i>
2.2.2.4. <i>Caractérisation de l'orientation cristalline (WAXS).....</i>	<i>57</i>
2.2.2.5. <i>Analyse In Situ par diffraction des rayons X en transmission au cours d'un essai de traction des films.....</i>	<i>60</i>

2.2.3.	<i>Diffraction des rayons X en réflexion</i>	60
2.2.4.	<i>Radiographie et tomographie X</i>	62
2.2.5.	<i>Analyse dynamique mécanique (DMA)</i>	64
2.2.5.1.	Principe	64
2.2.5.2.	Flexion 3 points (Dual Cantiliver)	66
2.2.5.3.	Traction	67
2.2.6.	<i>Microscopie électronique à balayage</i>	67
2.2.6.1.	Observations des échantillons Pré- et Post-Mortem	68
2.2.6.2.	Observations de la déformation des films In Situ	69
2.2.7.	<i>Spectroscopie Raman</i>	70
2.2.7.1.	Mesure de l'orientation macromoléculaire	73
2.2.7.2.	Evaluation du taux de cristallinité.....	74
2.2.7.3.	Mesure de la cavitation	76
2.2.7.4.	Spectroscopie Raman In Situ aux essais mécaniques	78
2.2.7.4.1.	Mesures In Situ à la VidéoTraction®	78
2.2.7.4.2.	Mesures In Situ à la mini-machine de traction	79
2.3.	Mesure et analyse du retrait thermomécanique	80
2.3.1.	Mesure vidéo-métrique du phénomène de retrait.....	80
2.3.2.	Mesure par spectroscopie Raman du retrait thermique.....	81
2.3.3.	Mesure du retrait d'échantillons pré-déformés	82
2.3.4.	Profilométrie 3D des échantillons avant et après retrait thermique	84
Chapitre III : Matériaux.....		86
3.1.	Caractéristiques générales des matériaux	86
3.1.1.	<i>Origine et références commerciales</i>	86
3.1.2.	<i>Microstructure semi-cristalline du polypropylène isotactique</i>	87
3.1.3.	<i>Modifications microstructurales induites par l'ajout de divers additifs</i>	92
3.2.	Mise en forme des échantillons	96
3.2.1.	<i>Injection de plaques massives</i>	96
3.2.1.1.	PP/EPR et PP-co-PE-g-MAH sans charge minérale.....	96
3.2.1.2.	PP/EPR chargé μ -talc et carbonate de calcium.....	97
3.2.2.	<i>Extrusion et colaminage de films multicouches</i>	99
3.3.	Microstructures et propriétés physico-chimiques des échantillons	102
3.3.1.	<i>Matériaux purs injectés</i>	102

3.3.2.	<i>Echantillons massifs injectés de PP/EPR chargé par des particules minérales</i>	120
3.3.3.	<i>Films extrudés libres</i>	130
3.3.4.	<i>Films extrudés colaminés</i>	141
3.3.5.	<i>Tableau récapitulatif des échantillons</i>	148
Chapitre IV : Résultats expérimentaux		150
4.1.	Comportements vrais des matériaux	150
4.1.1.	<i>Traction uniaxiale</i>	150
4.1.1.1.	Influence de la peau d'injection	150
4.1.1.1.1.	Plaques injectées chez Apollor	150
4.1.1.1.2.	Plaques injectées au Critt Polymère Picardie.....	153
4.1.1.2.	Influence de la vitesse de déformation.....	155
4.1.1.3.	Influence de la température.....	164
4.1.1.4.	Comparaison des matériaux	168
4.1.1.4.1.	Comparaison des comportements mécaniques des matériaux purs avec un polypropylène de référence, le PP 3050 MN1.....	168
4.1.1.4.2.	Influence des charges minérales sur le comportement mécanique du PP/EPR.....	172
4.1.2.	<i>Cisaillement simple</i>	173
4.1.2.1.	Influence de la peau d'injection	173
4.1.2.2.	Influence de la vitesse de déformation.....	174
4.1.2.3.	Comparaison des matériaux	178
4.1.2.4.	Influence des charges minérales	179
4.1.3.	<i>Traction plane</i>	179
4.1.3.1.	Influence de la direction d'extrusion	179
4.1.3.2.	Influence de la vitesse de déformation vraie.....	181
4.1.3.3.	Influence de la température.....	186
4.1.3.4.	Influence des charges minérales	187
4.1.3.5.	Comparaison des comportements vrais entre des films mono- et bicouches : cas du film P0161	188
4.1.4.	<i>Comparaison des trois chemins de déformation - Equivalence de Von Mises</i>	189
4.2.	Etude microstructural de la déformation	195
4.2.1.	<i>Préparation des échantillons étudiés post-mortem</i>	195
4.2.2.	<i>Evolutions des paramètres microstructuraux</i>	196

4.2.2.1.	Cristallinité.....	197
4.2.2.1.1.	Résultats de calorimétrie différentielle	197
4.2.2.1.2.	Résultats de diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS)	200
4.2.2.1.3.	Résultats de la spectroscopie Raman	202
4.2.2.2.	Longue période (diffraction des rayons X aux petits angles)	203
4.2.3.	Mesure de l'orientation des chaînes macromoléculaires	204
4.2.3.1.	Résultats de diffraction des rayons X aux grands angles.....	205
4.2.3.1.1.	Mesures Post Mortem sur le PP/EPR déformé en traction uniaxiale.....	205
4.2.3.1.2.	Mesures In Situ	206
4.2.3.2.	Résultats de la spectroscopie Raman	207
4.2.3.2.1.	Mesures Post Mortem (cas du PP/EPR massif)	207
4.2.3.2.2.	Mesures In Situ à la VidéoTraction® (cas des films).....	208
4.2.4.	Mise en évidence de la déformation volumique	209
4.2.4.1.	Observation de la déformation volumique par Microscopie Electronique à Balayage	210
4.2.4.1.1.	Observations Post Mortem (cas du PP/EPR massif).....	210
4.2.4.1.2.	Observations In Situ (cas des films)	212
4.2.4.2.	Observations par tomographie X	217
4.2.4.3.	Détermination de la déformation volumique	221
4.2.4.3.1.	Corrélations des évolutions de la déformation volumique au cours de la déformation en traction uniaxiale du PP/EPR selon trois techniques différentes....	221
4.2.4.3.2.	Application de la spectroscopie Raman dans la détermination de la déformation volumique dans le cas des films.....	224
4.2.4.3.3.	Application de la radiographie X dans la détermination de la déformation volumique dans le cas du cisaillement simple.....	226
4.3.	Etude du phénomène de retrait thermomécanique	227
4.3.1.	Influence du type de traitement thermique	227
4.3.1.1.	Vitesse de chauffage	227
4.3.1.2.	Influence d'un maintien thermique	230
4.3.2.	Influence de la texture cristalline initiale	232
4.3.3.	Influence du type de particules de renforts (μ -talc et CaCO_3)	232
4.3.4.	Influence d'une pré-déformation en traction plane	233
4.3.5.	Observation des échantillons post-retrait	236

Chapitre V : Discussion	239
5.1. Lois de comportements vrais des matériaux	239
5.1.1. <i>Propriétés mécaniques</i>	240
5.1.1.1. Influence de la vitesse de déformation sur le comportement vrai des matériaux	240
5.1.1.2. Influence de la température en fonction des matériaux	257
5.1.1.3. Influence de la température sur l'influence de la vitesse de déformation.	263
5.1.2. <i>Microstructure semi-cristalline et orientation macromoléculaire des matériaux déformés en traction</i>	264
5.1.2.1. Evolution générale	264
5.1.2.2. Influence de la vitesse de déformation et de la température	269
5.1.2.3. Influence des matériaux	270
5.1.3. <i>Endommagement volumique des matériaux</i>	271
5.1.3.1. Mécanismes d'endommagement liés à la formulation et à la géométrie des matériaux	272
5.1.3.2. Influence de la vitesse de déformation et de la température	280
5.2. Détermination des lois de comportement intrinsèque	283
5.2.1. <i>Mise en équations</i>	283
5.2.2. <i>Applications aux matériaux selon leur mode de déformation</i>	291
5.2.2.1. Traction uniaxiale	291
5.2.2.2. Traction plane	296
5.2.3. <i>Comparaison des comportements vrais intrinsèques selon les trois chemins de déformation (critère de Von Mises)</i>	297
5.2.4. <i>Simulation des comportements vrais intrinsèques</i>	300
5.3. Etude microstructurale du retrait thermomécanique	304
5.3.1. <i>Influence de la cataphorèse sur la microstructure du matériau</i>	304
5.3.2. <i>Vitesse de chauffage, maintiens isothermes et orientation cristalline</i>	305
5.3.3. <i>Pré-déformation en traction plane</i>	310
5.3.4. <i>Prédiction rapide du retrait du film C0167 en fonction de la pré-déformation</i>	312
5.3.5. <i>Prédiction des profils de déformation du retrait du film C0167 en fonction de la pré-déformation et de la taille de l'échantillon</i>	313
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	316
ANNEXE A	322

ANNEXE B	346
ANNEXE C	364
ANNEXE D	372
ANNEXE E	377
ANNEXE F	380
ANNEXE G	385
ANNEXE H	387
ANNEXE I	393
ANNEXE J	395
ANNEXE K	396
ANNEXE L	402
ANNEXE M	405
ANNEXE N	406
ANNEXE O	407
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	410

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je tiens à remercier particulièrement les différentes personnes constituant les deux équipes qui m'ont accueillies dans leurs locaux pour la réalisation de mes travaux : l'équipe 304 'polymère' du département SI2M de l'Institut Jean Lamour (Ecole des Mines de Nancy, Institut National Polytechnique de Lorraine) et l'équipe du centre de Recherche Automobile de Montataire (ArcelorMittal). Leur disponibilité, leur savoir et leur sympathie sont des paramètres qui ont fortement contribué au bon déroulement de cette thèse.

Je remercie ensuite Madame Noëlle Billon, Monsieur Roland Séguéla et Monsieur René Fulchiron d'avoir accepté avec enthousiasme d'examiner et de juger ce travail.

J'adresse une attention particulière à mon directeur de thèse, Monsieur Abdesslam Dahoun, qui a su m'aider et me conforter dans mon travail. Je le remercie pour son soutien et pour l'engouement pour la recherche qu'il a su invoquer chez moi. Aussi, je remercie Monsieur Jean-Marie Hiver pour toutes les discussions scientifiques qu'ont pu avoir, de sa patience et de sa disponibilité. Les conseils techniques qu'il a pu m'apporter m'ont permis d'obtenir rapidement une autonomie nécessaire à un avancement efficace des travaux.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mes responsables industriels, Didier Verchère, Marjolaine Doux et Laurence Lucchini qui m'ont accompagné tout au long de ce parcours. Je les remercie pour leur accueil chaleureux avec lequel ils ont su me recevoir lors de mes nombreux passages sur le site industriel de Montataire.

Je formule une mention spéciale à l'égard de Monsieur Alain Jacques, directeur de l'équipe 304, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et pour m'avoir aidé et soutenu lors de l'hospitalisation de mon directeur de thèse. Ma gratitude va ensuite à Halima Marchand, Sylvie Migot-Choux, Olivier Godard, Olivier Ferry et Pascal Martin pour leur aide dans la réalisation de certaines études.

Je remercie le doctorant, Julien Martin, et son directeur de thèse, Monsieur Patrice Bourson, pour m'avoir permis la réalisation de travaux de grande qualité au sein de leur laboratoire, le LMOPS (Supélec, Metz). Julien est un ami cher sur qui il est toujours possible de compter.

Je tiens enfin à remercier ma Mère et mon Père pour tous les encouragements, le soutien, l'investissement et la confiance qu'ils ont pu m'accorder lors de ces nombreuses années d'études. Un grand merci à ma chère et tendre, Elise, qui a su m'encourager et me soutenir durant cette période si particulière. Ma reconnaissance à Claude pour son implication. Merci à mon frère et mes grands-parents, personnes si chères à mes yeux.

INTRODUCTION

Contexte écologique

L'Engagement de début 1998 du parlement européen sur la réglementation de l'émission de CO₂ des véhicules automobiles particulières neuves imposait un taux de rejet moyen maximal de 140 g de CO₂ / km en 2008. Cet accord signé par les associations de constructeurs automobiles européens (Association des constructeurs européens d'automobiles - ACEA, qui représente plus de 80% des immatriculations annuelles dans l'Union Européenne), japonais (Japan Automobile Manufacturers Association - JAMA, qui représente plus de 10% des immatriculations annuelles) et coréens (Korea Automobile Manufacturers Association - KAMA, moins de 5% des immatriculations annuelles) et la Commission Européenne pour contribuer aux objectifs de Kyoto (10 décembre 1997), fait partie d'une stratégie de l'Union Européenne dont le but à long terme est de réduire ces émissions à 120 g de CO₂ / km en 2012 et à 95 g de CO₂ / km en 2020. Ces objectifs doivent principalement être le résultat de progrès technologiques automobiles et de modifications du marché. Alors que le taux moyen d'émission en France était de 147 g de CO₂ / km en 2007 (ADEME, 2008), le Conseil rassemblé à Strasbourg en décembre 2008 a proposé d'imposer aux constructeurs automobiles une limite d'émission de CO₂ pour les voitures neuves immatriculées dans l'Union Européenne afin d'atteindre l'objectif moyen de 130 g de CO₂ / km. En cas de dépassement, une sanction financière serait applicable au constructeur concerné. Des mesures complémentaires comme l'instauration de "bonus écologiques" pour les acheteurs devraient permettre une réduction supplémentaire de 10 g / km, afin d'atteindre l'objectif de l'Union Européenne de 120 g de CO₂ / km¹. Actuellement, le taux moyen d'émission de CO₂ des voitures particulières est de 140 g de CO₂ / km en France (figure 0.1). Les avancées technologiques apportées par les constructeurs automobiles et le nouveau comportement propre des consommateurs sont les raisons principales qui ont permis à la France de respecter les délais. Il n'en est cependant pas le cas pour tous les pays de l'Union Européenne comme illustré par la figure 0.1. La moyenne de l'Union Européenne est de 158 g de CO₂ / km.

¹http://europa.eu/legislation_summaries/internal_market/single_market_for_goods/motor_vehicles/interactions_industry_policies/l28055_fr.htm

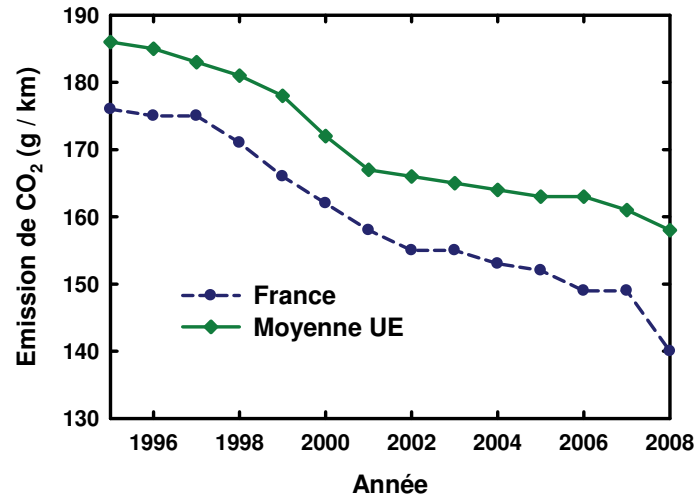


Figure 0.1 : Evolution du taux moyen d'émission de CO₂ en France et dans l'Union Européenne (ADEME, 2009).

Choix des matériaux

Dans l'objectif de répondre à la demande des constructeurs automobiles de toujours réduire le poids des véhicules tout en conservant des propriétés similaires, ArcelorMittal mise sur ses ressources en termes de recherche et développement. Ainsi, dans le cadre de ses études sur les nouveaux matériaux susceptibles de remplacer ceux actuellement utilisés, le centre de recherche et d'innovation de Montataire développe actuellement un multi-matériau à base d'acier et de polymère. L'application s'oriente en priorité vers la carrosserie automobile et en particulier vers les ailes (figure 0.2).



Figure 0.2 : Photographie d'une aile de voiture peinte avant et arrière en SmooSteelTM produite par ArcelorMittal.

L'appellation commerciale de ce composite multicouche est SmooSteelTM. Cette solution nouvelle a plusieurs objectifs majeurs dont notamment réduire le poids des voitures à un coût plus faible comparativement à d'autres matériaux concurrents (aluminium, acier). Ce

type de composite acier/polymère présente une excellente synergie des propriétés propres à chacun des matériaux comme le montre la figure 0.3.

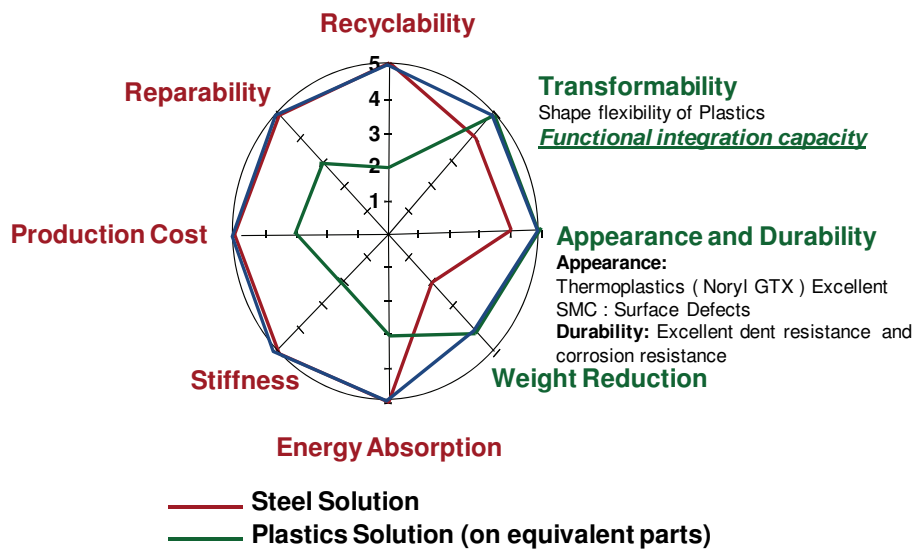
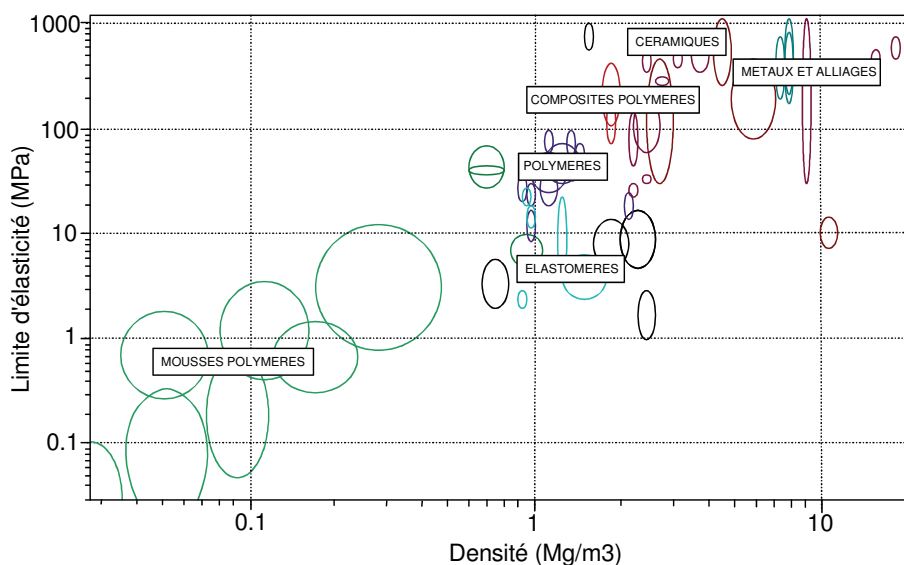


Figure 0.3 : Complémentarité de propriété des matériaux plastiques et métalliques composant le SmooSteel™.

Ashby *et al.*, (2001) et Ribeiro *et al.*, (2008) ont développé des cartes matériaux des propriétés mécaniques pour les principaux matériaux dans le but d'en faciliter leur choix pour une application donnée. La figure 0.4 présente les comparatifs de la limite élastique et du module d'Young entre les différents types de matériaux. Ces propriétés sont exprimées en fonction de la densité du matériau, paramètre déterminant dans le poids final des pièces automobiles.



a)

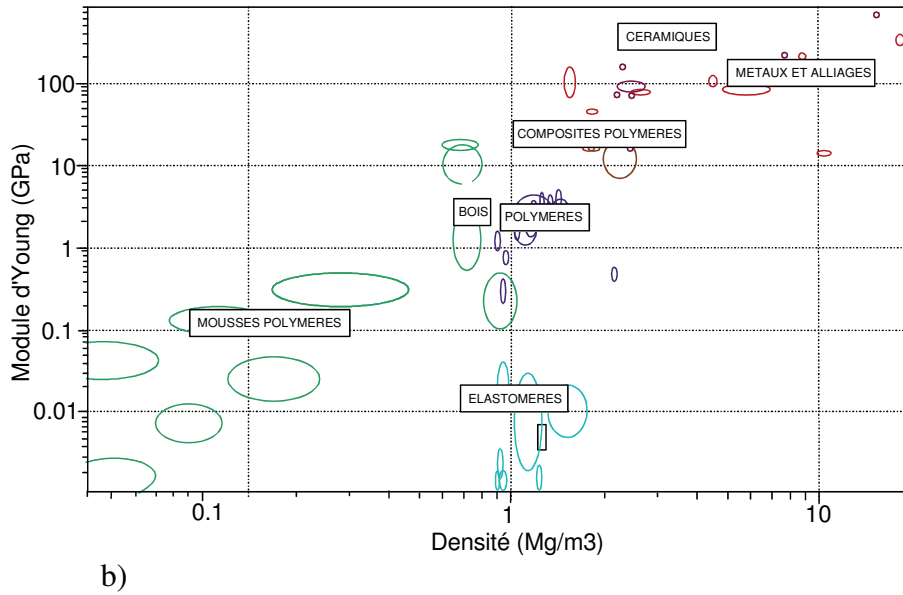


Figure 0.4 : Diagrammes de Ashby sur le choix des matériaux selon leur module d'Young et leur limite d'élasticité en fonction de leur densité (Ashby *et al.*, 2001).

Problématique industrielle - Production et mise en forme du composite SmooSteel™

Les entreprises sous-traitantes du domaine de la plasturgie fournissent à ArcelorMittal les bobines de film bicouche organique. La conception du film a été mise au point par ArcelorMittal et est breveté (numéro PCT/FR/20090006749). Cette partie du composite est ensuite colaminée sur un acier galvanisé traité (à 180 °C) après dégraissage alcalin et traitement de surface (activation acide) sur une ligne de production dénommée ligne de laquage (coil coating). Le matériau Smooteel™ est ensuite stocké sous la forme de bobines de tailles et de poids variables. C'est dans cet état que le composite est distribué aux différents clients et constructeurs automobiles.

La transformation du SmooSteel™ en produits finis (parements automobiles) est réalisée chez le constructeur. Parmi les diverses étapes du procédé de mise en forme, deux d'entre elles sont déterminantes pour la tenue du matériau : l'emboutissage et la mise en peinture par le procédé de cataphorèse. L'emboutissage est un procédé de fabrication permettant d'obtenir, à partir d'une feuille plane et mince, un objet de forme complexe (figure 0.5). La déformation induite par ce procédé provoque l'apparition de concentrations de contraintes très localisées au niveau des plis de la pièce. Les modes de déformation sollicités simultanément sont la traction, la compression et le cisaillement. La couche de polymère peut subir alors d'importantes modifications microstructurales responsables d'un affaiblissement de ses propriétés thermomécaniques.

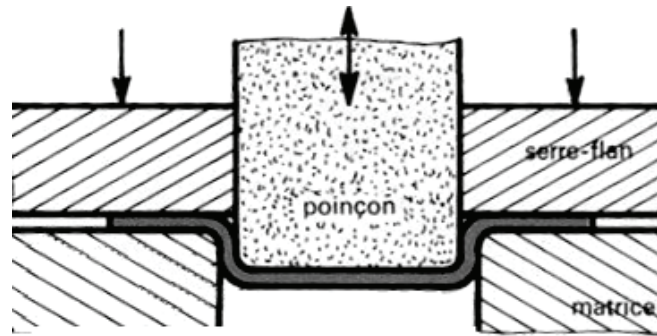


Figure 0.5 : Schéma du procédé d'emboutissage d'une pièce à base métallique.

La cataphorèse ou l'électrodéposition cationique est un traitement de mise en peinture de la pièce métallique emboutie. Elle est obtenue par immersion de la pièce dans un bain organique suivie d'un cycle de cuisson dans un four à rayonnement infrarouge à 190 °C pendant une vingtaine de minutes (figures 0.6 et 0.7 a)). Ces conditions sont celles retenues pour les études, mais la température et le temps de maintien de cette phosphatation varient suivant les constructeurs.

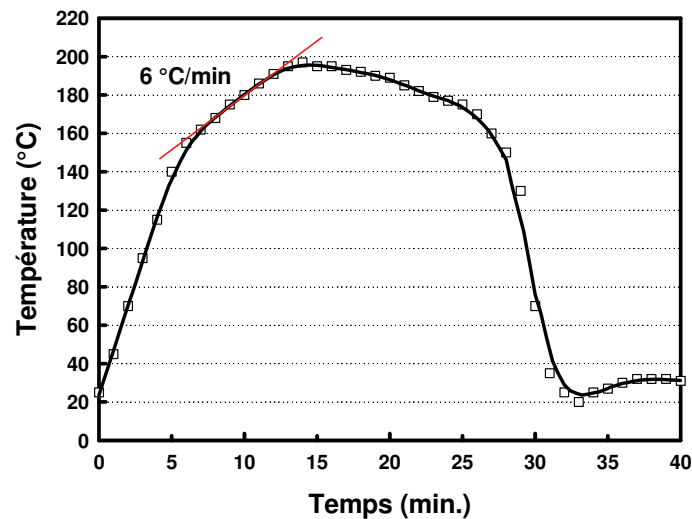


Figure 0.6 : Cycle thermique mesuré sur une pièce *In situ* au procédé de cuisson de cataphorèse (Skoda, 2008).

La cataphorèse consiste en un recouvrement par un revêtement organique filmogène sous l'effet conjugué d'un champ électrique et des réactions d'électrolyse de l'eau : une tension continue est appliquée entre la pièce à peindre (-) et une contre-électrode (+), toutes deux immergées dans la peinture. Cette dernière doit donc être chargée électriquement (+) afin de migrer sous l'effet du champ électrique et se déposer sur l'électrode sous l'effet des réactions électrochimiques de décomposition de l'eau (figure 0.7 b)). L'épaisseur déposée est d'environ 20 µm. Dans les corps creux, cette épaisseur est très légèrement inférieure (Leroux, 1989 ; Ken, 2000 ; Almeida *et al.*, 2003).

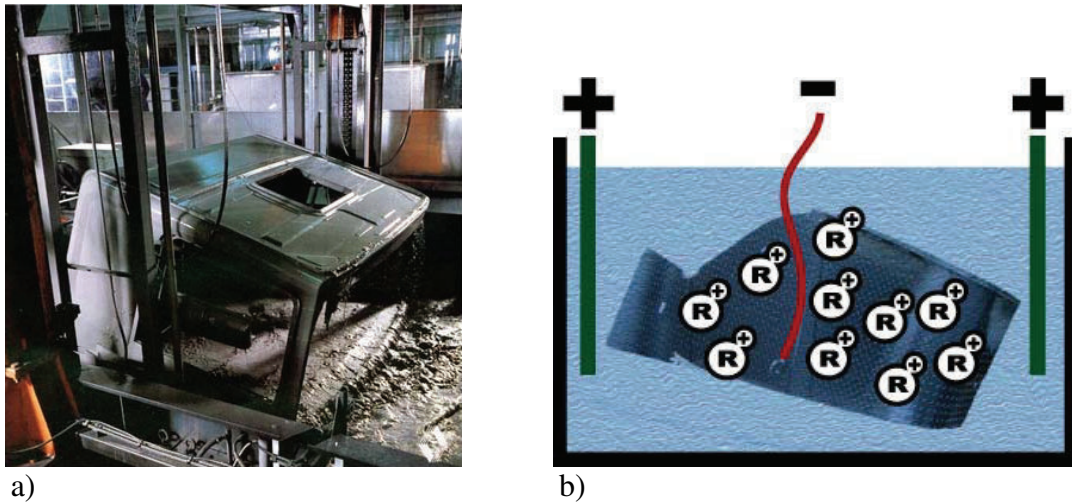


Figure 0.7 : Schéma du procédé de mise en température d'une pièce à base métallique.
a) Bain de peccataphorèse et b) principe de la réaction chimique.
(Renault SODICAM, 1985).

Lors de ce traitement thermique, la température atteinte par le composite SmooSteel™ dépasse de plus de 20 °C la température de fusion de la partie organique. De fortes instabilités dimensionnelles du film de polymère sont alors observées et peuvent entraîner la délamination partielle de la lame d'acier (figure 0.8).



Figure 0.8 : Observation sur un flanc pré-embouti du retrait de la couche organique du SmooSteel™ après l'application du procédé de cathaphorèse.

Objectifs de la thèse

La solution organique retenue pour le SmooSteel™ est un film bicouche à base de polyoléfine et plus particulièrement de polypropylène. La connaissance de l'état microstructural de cette partie organique tout au long des différentes étapes de la production et de la mise en forme du composite multicouche est essentielle afin d'être capable de connaître et de prédire ses propriétés thermomécaniques lors de son utilisation. Aussi, dans l'objectif de réaliser des simulations des différents procédés de mise en forme tels que

l'emboutissage, des lois de comportement mécanique du film bicouche de polymère sont déterminés selon différents chemins de déformation (traction uniaxiale, traction plane et cisaillement simple) pour plusieurs conditions de températures (de -30 à 80 °C) et de vitesses de chargement. L'influence des différents additifs sur les propriétés mécaniques du matériau polymère est en parallèle mise en évidence par une étude microstructurale des échantillons. Une étude focalisée sur la caractérisation des différents mécanismes de déformation en traction est développée.

La seconde partie du sujet de la thèse est l'étude du phénomène de retrait thermomécanique. Ce phénomène d'instabilité dimensionnelle de la partie organique du SmooSteelTM, lors de l'étape de cuisson du procédé de cataphorèse, nécessite une technique expérimentale efficace capable de le suivre *In Situ* lors du chauffage, de l'analyser, de le comprendre et de mettre en évidence les principaux mécanismes microstructuraux des films responsables de son apparition. A terme, le retrait doit être éliminé. Les pistes possibles de pour l'élimination des instabilités dimensionnelles reposent principalement sur les conditions de d'extrusion (vitesse, étirage, refroidissement...). L'effet des charges minérales, dans la matrice polypropylène, est également étudié.

Pour répondre à ces objectifs, ce manuscrit s'articule autour de cinq chapitres. Tout d'abord, le chapitre I constitue un résumé des éléments bibliographiques pertinents afin d'introduire les principaux phénomènes de cette étude. Le chapitre II décrit et explique l'ensemble des techniques expérimentales utilisées. Le chapitre III présente la totalité des matériaux étudiés et détaille leurs différents procédés de mise en forme. Le chapitre IV expose l'ensemble des résultats expérimentaux sur l'établissement des lois de comportements mécaniques, la caractérisation microstructurale des matériaux et le retrait thermomécanique. Finalement, le chapitre V discute de ces résultats et propose une interprétation des principaux mécanismes de déformation et de retrait. Les paramètres de simulation des comportements vrais et intrinsèques des matériaux sont présentés.

Chapitre I :

ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES

Revue bibliographique sur l'état actuel de l'art

Cette partie a pour intérêt d'introduire les notions principales utiles à la compréhension des études présentées dans ce manuscrit concernant les mécanismes de déformation des polymères semi-cristallins et le phénomène de retrait thermomécanique des matériaux mis en forme.

1.1. Mécanismes de déformation des polymères semi-cristallins

1.1.1. Déformation de la phase amorphe

La phase amorphe d'un polymère semi-cristallin existe sous deux formes selon le taux de cristallinité du matériau. On peut la rencontrer en tant que phase indépendante pour un taux de cristallinité faible ou en tant que phase confinée entre les lamelles cristallines. Le polypropylène est une polyoléfine qui présente une cristallinité toujours importante du fait du faible encombrement stérique et de la grande mobilité de ses chaînes macromoléculaires. Par conséquent, on oriente notre étude vers la partie amorphe interlamellaire. Elle est caractérisée par une partie libre contenant des enchevêtrements et une partie liée aux cristallites. Le rôle mécanique de cette phase est la transmission de contrainte d'une lamelle cristalline à une autre par l'intermédiaire de molécules de lien. Ces connexions interlamellaires sont des points de réticulation physique qui confèrent à la phase amorphe une certaine résistance mécanique. En outre, le glissement des chaînes au niveau des enchevêtrements est une source de déformation irréversible. Les modes de déformation de la phase amorphe interlamellaire sont aux nombres de deux et impliquent les molécules de lien et les lamelles cristallines. Ils sont schématisés sur la figure 1.1.1.

Le premier mode de déformation de la phase amorphe est le glissement lamellaire (figure 1.1.1 b)). Il correspond à un cisaillement de deux lamelles cristallines l'une par rapport à l'autre sous l'effet d'une contrainte de cisaillement (Baltá-Calleja et Peterlin, 1970 ; Kaufman et Schultz, 1973 ; Petermann et Schultz, 1978 ; Butler *et al.*, 1995 ; Haudin et G'sell (1995)). Ce processus conduit à une modification de la longue période. Son action la plus importante est de favoriser l'orientation des lamelles dans la direction de la sollicitation.

Le second mode de déformation de la zone amorphe est la séparation interlamellaire (figure 1.1.1 c)). Elle se manifeste avec une augmentation de l'espace pris par la zone amorphe entre deux lamelles cristallines lorsqu'une contrainte est appliquée parallèlement à la direction des chaînes macromoléculaires (Balta-Calleja et Peterlin (1970) ; Keller et Pope,

(1971) ; Petermann et Schultz (1978) ; Haudin et G'ssell (1995)). Cette déformation a pour conséquence une diminution de la densité de la phase amorphe et une création de microcavités (Balta-Calleja et Peterlin (1970) ; Friedrich (1983) ; Kramer (1983) ; Castagnet *et al.* (2000) ; Tijssen *et al.* (2000)).

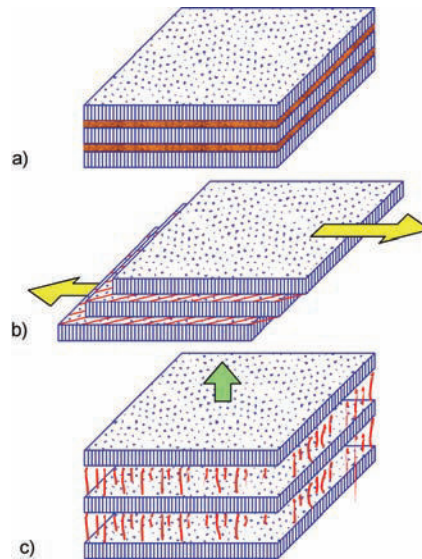


Figure 1.1.1 : Mécanismes de déformation interlamellaire. a) état non déformé, b) glissement interlamellaire et c) séparation interlamellaire (G'ssell et Dahoun, 1994).

1.1.2. Déformation de la phase cristalline

Compte tenu de la grande rigidité de cette phase cristalline par rapport aux zones amorphes, sa déformation n'intervient que lorsque les chaînes macromoléculaires interlamellaires sont totalement dépliées et étendues vers la direction de la sollicitation mécanique. Les lamelles cristallines se déforment également suivant des mécanismes de glissement, mais uniquement selon des systèmes dont les plans cristallographiques comprennent l'axe des chaînes (Peterlin (1971)). Cette restriction est due à la présence des liaisons covalentes le long des chaînes. Parallèlement aux chaînes, les plans de glissement ne dépendent que de liaisons de van der Waals entre les chaînes macromoléculaires (Lin et Argon (1994)). Ces plans présentent une densité atomique élevée. Dans le cas du polypropylène, la direction des chaînes macromoléculaires est orientée selon l'axe \bar{c} des cristaux. Les plans de glissement ont donc comme indices de Miller (hk0) et les directions de glissement ont deux orientations possibles : i) parallèle à l'axe des chaînes $\langle 001 \rangle$ et ii) perpendiculaire à l'axe des chaînes $\langle uv0 \rangle$ (figure 1.1.2). Dans le polypropylène (figure 1.3.3), les systèmes de glissement parallèles aux chaînes sont (100)[001], (010)[001]

et $\{110\}[001]$ tandis que les systèmes de glissement perpendiculaires à la direction des chaînes sont $(100)[010]$, $(010)[100]$ et $\{110\}\langle 110 \rangle$ (Dahoun, 1992).

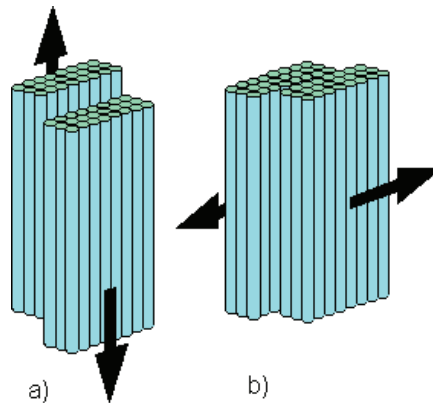


Figure 1.1.2 : a) Glissement selon la direction des chaînes "Chain Slip" et b) Glissement perpendiculaire à la direction des chaînes "Transverse Slip" (G'sell *et al.*, 1992).

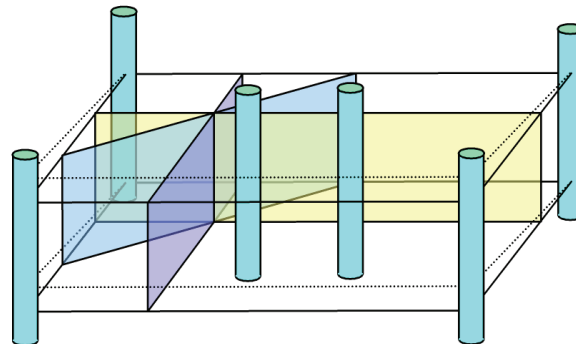


Figure 1.1.3 : Systèmes de glissement au sein d'une maille monoclinique de polypropylène α (Dahoun, 1992).

Sous l'action de la contrainte, la phase cristalline peut subir une transformation de phase ou transformation martensitique. Dans le cas du polypropylène cristallisé sous sa forme β , ce type de modification structurale intervient lorsque le matériau développe une striction : la phase β disparaît au profit de la phase α (Li et Cheung, 1998 ; Jiang *et al.*, 2004).

1.1.3. Interactions entre les zones amorphes et cristallines

Dans le cas d'un sphérolite α de polypropylène soumis à une traction uniaxiale, la déformation s'initie en son centre (Aboulfaraj *et al.*, 1995). Elle se propage ensuite aux zones équatoriales, où les lamelles vont s'écarter les unes par rapport aux autres (figure 1.1.4 a)). Dans les zones diagonales (figures 1.1.4 b) et d)), les lamelles subissent les deux types de mécanismes de déformation dits de glissement et de séparation interlamellaires. Dans la direction méridionale (zones polaires), la direction des chaînes est orthogonale à l'axe de traction. Ainsi, la compression latérale due à la déformation des zones équatoriales et

diagonales provoque une fragmentation précoce des cristallites (Fond et G'sell, 2002). Globalement, lorsqu'un sphérolite est déformé en traction : il prend une forme ellipsoïdale dont la longueur principale est orientée dans la direction de la sollicitation mécanique.

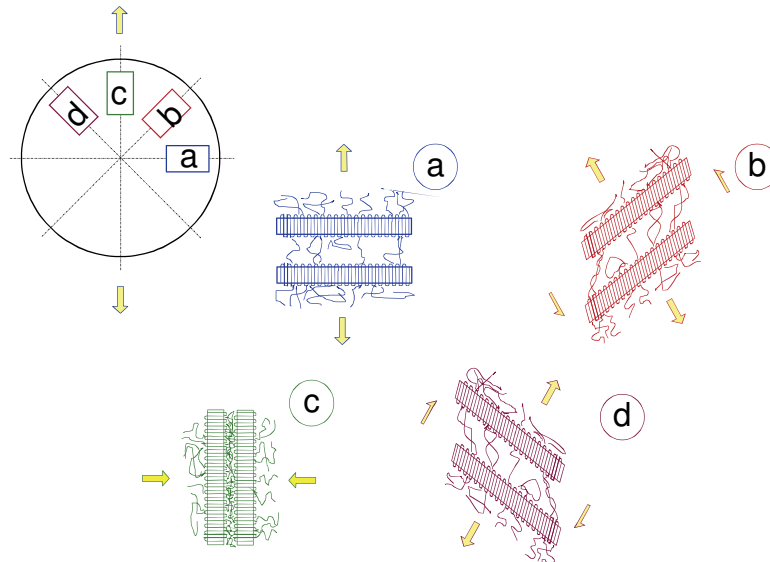


Figure 1.3.4 : Mécanismes de déformation dans un sphérolite en traction uniaxiale
(Aboulfaraj *et al.*, 1995)

En se basant sur les travaux de Balta-Calleja et Peterlin, (1970), Peterlin et Meinel, (1971), Young *et al.*, (1973) Samuels, (1974) et bien d'autres, Schultz, (1974), propose un modèle d'endommagement des polymères semi-cristallins aux grandes déformations (figure 1.1.5). Dans ce modèle, repris par plusieurs auteurs (Petermann et Schultz, 1978 ; Haudin, 1982 ; Haudin et G'sell, 1995 ; Petermann *et al.*, 1987 ; Baranov et Prut, 1992 ; G'sell et Dahoun, 1994 ; Bartczak *et al.*, 1996), la déformation de la phase amorphe et des lamelles cristallines (situées dans une zone non équatoriale), se fait en quatre étapes :

- i) sous l'effet d'une contrainte appliquée, les lamelles glissent les unes par rapport aux autres. Ce glissement induit une extension des chaînes de la phase amorphe et une séparation lamellaire.
- ii) une fois que les segments de chaînes de la phase amorphe sont fortement étirés, les contraintes sont transmises aux lamelles cristallines où les mécanismes de déformation de type cristallographique sont actifs.
- iii) après une forte déformation plastique des lamelles cristallines, les mécanismes d'endommagement ont lieu par fragmentation des lamelles selon le modèle de Peterlin, (1971) et Schultz, (1974).

iv) la fragmentation se poursuit par un débobinage des lamelles et l'orientation des chaînes parallèlement à la direction de sollicitation.

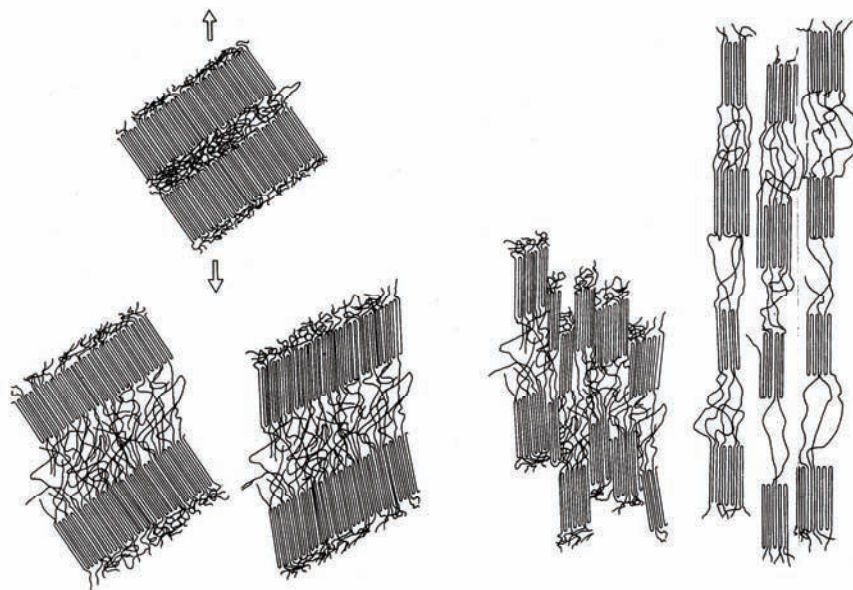


Figure 1.1.5 : Différentes étapes de déformation des polymères semi-cristallins (Schultz, 1974)

Pour les zones équatoriales d'un sphérolite, où les lamelles cristallines ont une orientation qui ne favorise pas les mécanismes de déformation de type cristallographique, Nitta et Takayanagi, (1999 et 2000) proposent un modèle d'endommagement qui prévoit après l'étape de la séparation interlamellaire (figure 1.1.6 a)), une fragmentation des lamelles cristallines. En effet, les chaînes macromoléculaires de la phase amorphe sont étirées dans la direction du chargement et soutiennent toute la force externe appliquée. Le transfert de l'effort aux surfaces des lamelles se traduit par leur fragmentation selon un mode mécanique de flexion (figure 1.1.6 b) et c)).

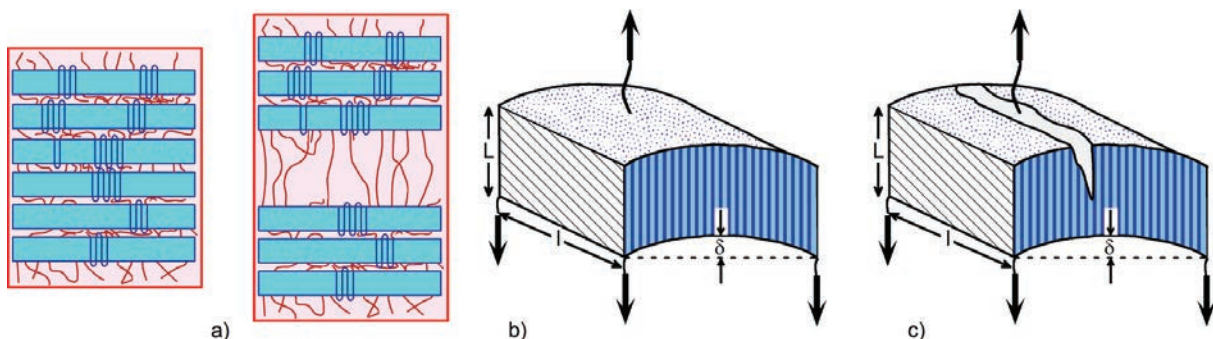


Figure 1.1.6 : Modèle de déformation des polymères semi-cristallin selon Nitta et Takayanagi, (2000) : a) séparation interlamellaire, b) déformation des lamelles en flexion et c) rupture des lamelles.

1.2. Endommagement volumique dans les polymères semi-cristallins

Dans la plupart des cas, les mécanismes de déformation précédemment décrits sont accompagnés par la création de cavités au sein de la phase amorphe interlamellaire. D'après Castagnet (1998), la notion d'endommagement volumique se définit comme la création de surface de décohésion au sein du matériau au cours de la déformation plastique. L'ajout de différentes phases de renfort accélère et modifie ce processus de destruction irréversible du matériau.

1.2.1. De la création à la rupture des craquelures

Dans la littérature, de nombreuses études ont été consacrées à l'analyse de la structure des craquelures dans le but d'identifier les micromécanismes physiques impliqués. D'après Schirrer (1995), l'étude des propriétés physiques et mécaniques des craquelures élémentaires est très difficile à réaliser car il existe peu de moyens directs qui permettent d'examiner l'évolution de ces défauts dans un matériau de manière *In Situ* et en temps réel. Ainsi, la majeure partie des études portant sur le craquelage est effectuée dans les polymères transparents (généralement amorphes) par des techniques de microscopie électronique en transmission et de diffraction des rayons X aux petits angles car l'observation des craquelures y est plus favorable (Kambour, 1973 ; Donald *et al.*, 1982 ; Kramer, 1983; Yang et Kramer, 1986 ; Berger *et al.*, 1987 ; Kramer et Berger, 1990 ; Crist, 1993 ; Tijssen *et al.*, 2000).

D'un point de vue macroscopique, les craquelures (crazes) et les fissures sont géométriquement semblables : toutes les deux sont de forme allongée aux extrémités pointues. Cependant, une craquelure n'est pas une fente, mais consiste en fait en un enchaînement de vides et de fibrilles de polymère. Les fibrilles sont préférentiellement orientées perpendiculairement au plan de la craquelure, comme illustré dans la figure 1.2.1. Les fibrilles primaires (fibrilles traversant la craquelure d'une surface à l'autre) et les fibrilles secondaires (fibrilles reliant latéralement deux microcavités), font un lien physique entre les deux surfaces de la craquelure de sorte que les contraintes puissent être transmises à travers la structure de la craquelure. D'après Kramer (1983) et Schirrer (1995), les craquelures ont un diamètre compris entre 0,01 et 1 mm et une épaisseur allant de 1 à 10 microns. Elles contiennent entre 30 et 50 % en volume de fibrilles ayant un diamètre de l'ordre de 10 nm. Ces dernières sont étirées de plusieurs centaines de pourcents. Toutes ces caractéristiques dépendent du réseau macromoléculaire du matériau (plus précisément de la nature des enchevêtrements) et de la

contrainte locale au niveau de la craquelure. Le processus de craquelage a lieu en trois étapes : i) germination, ii) croissance et iii) rupture interne.

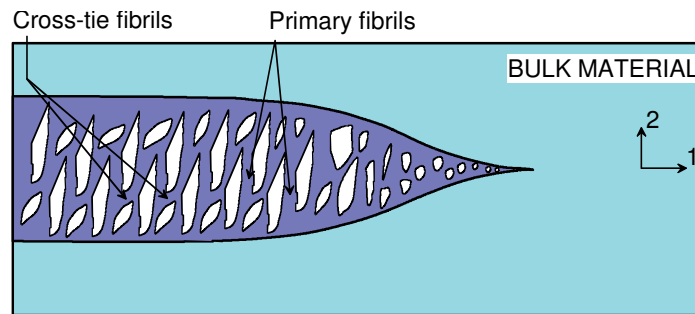


Figure 1.2.1 : Description de la structure des craquelures (Kramer et Berger, 1990).

La création des craquelures se déroule en deux étapes : i) des microvides apparaissent sous l'action d'un champ de contrainte et ii) une forte déformation plastique localisée autour de ces microvides mène à une structure fibrillaire (Kramer et Berger, 1990) (figure 1.2.2).

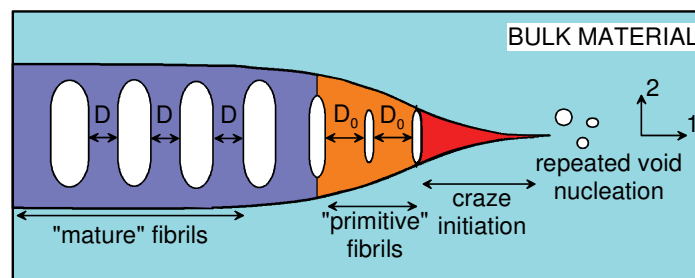


Figure 1.2.2 : Création d'une craquelure (Kramer et Berger, 1990).

La concentration de contrainte induisant une microcavité peut se produire sur une impureté ou une fluctuation de densité. Cette hétérogénéité permet de générer au niveau microscopique la forte dépression hydrostatique nécessaire à leur développement (Schirrer et Fond, 1995). Selon Kausch (1978), l'hétérogénéité de répartition des enchevêtrements et par conséquent de leurs interactions est à l'origine de la cavitation. Les défauts se forment alors dans les régions de faible densité d'enchevêtrements. A cet endroit, les chaînes subissent localement une contrainte dix fois égale à la contrainte macroscopique menant à une rupture des liaisons covalentes (Rault, 2002). Une autre source de nucléation de microvides est due à la distorsion générée par l'intersection de deux bandes de cisaillement orientées perpendiculairement l'une par rapport à l'autre selon Friedrich, (1983) (figure 1.2.3). La formation des microvides se produit généralement pour des contraintes comprises entre 0,4 et 0,5 fois la contrainte de la limite élastique (Argon et Hannoosh, 1977 ; Kramer et Berger, 1990).

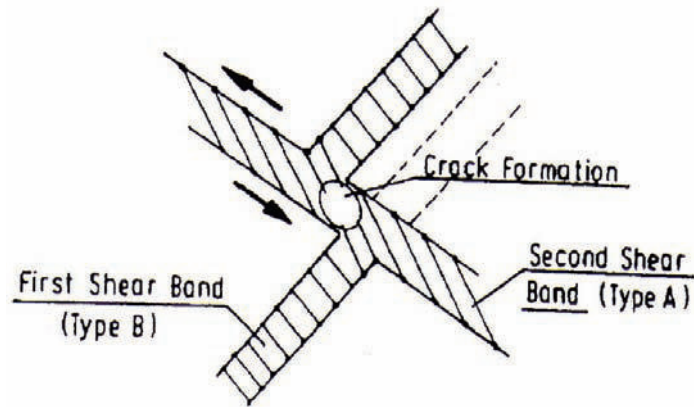


Figure 1.2.3 : Site préférentiel d'initiation d'une craquelure à l'intersection de bandes de cisaillement (Friedrich, 1983).

La croissance des craquelures a lieu par formation de fibrilles et par allongement de celles-ci entre les microvides. L'allongement des fibrilles se produit par i) un processus de fluage ayant pour conséquence une diminution du diamètre des fibrilles et par ii) extraction de matière de la masse de polymère conduisant à un maintien constant du diamètre des fibrilles (Kramer, 1983 ; Kramer et Berger, 1990). En effet, un processus d'étirement local conduit à la formation d'une nouvelle structure dans une zone active près de la frontière craquelure – matériau solide. Un désenchevêtrement des chaînes se produit alors dans cette zone active (figure 1.2.4).

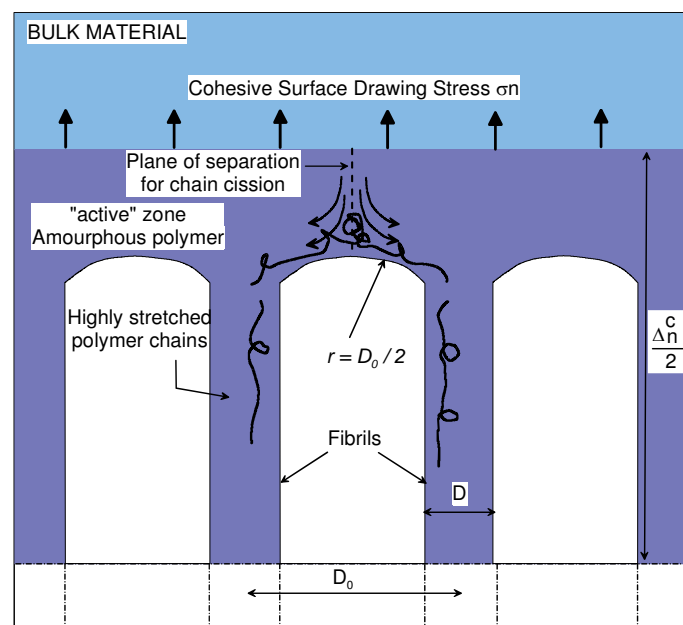


Figure 1.2.4 : Description du processus d'élargissement de craquelure (Kramer, 1983 ; Tijssens *et al.*, 2000).

Le front de craquelure avance par un mécanisme d'instabilité de ménisque. Ce processus est décrit par l'écartement progressif de deux plaques faisant un angle entre elles.

Le polymère au point de jonction des deux plaques se comporte comme un liquide en formant des “doigts” qui s’amincissent progressivement jusqu’à se séparer pour former de nouvelles fibrilles (Kramer, 1983 ; Schirrer, 1995).

La rupture des craquelures et la propagation des fissures se produisent quand une ouverture critique des craquelures est atteinte. Dans ce cas, la rupture des fibrilles apparaît le plus probablement au centre, où les fibrilles les plus déformées sont localisées (figure 1.2.5 a)) (Döll, 1983). Kramer et Berger (1990) montrent que dans plusieurs polymères vitreux, la rupture des fibrilles a lieu à l’interface craquelure - matériau solide et non pas au centre de la craquelure (figure 1.2.5 b)).

La largeur maximum des craquelures à la rupture dépend de la masse molaire qui a une influence directe sur la perte d’enchevêtrements pendant le processus d’élargissement de craquelure. Berger (1990) a identifié une masse molaire critique M_c et distingue trois domaines: i) si $M_w < M_c$, aucune craquelure stable est observée, ii) un régime de transition où la stabilité de craquelure est fortement dépendante de masse molaire tandis que iii) pour une masse molaire élevée, il existe un régime dans lequel la largeur maximum des craquelures est constante.

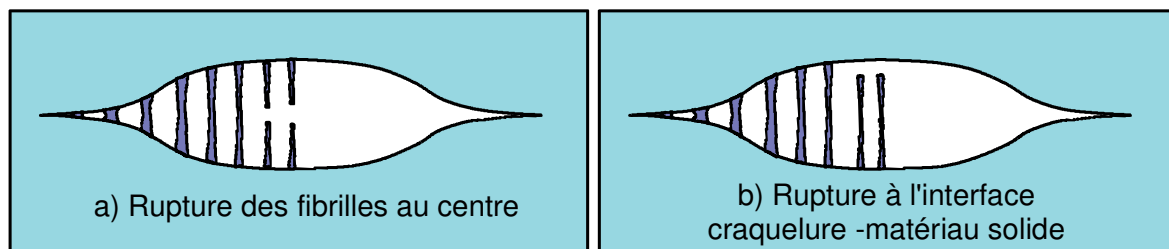


Figure 1.2.5 : Modèles de rupture des craquelures : a) au centre des fibrilles (Döll, 1983) et b) à l’interface craquelure – matériau solide (Kramer et Berger, 1990)

Finalement, le modèle développé par Schultz en 1974 est révisé par Friedrich en 1983 afin de tenir compte dans les étapes de la déformation élastoplastique du mécanisme d’endommagement volumique (figure 1.2.6).

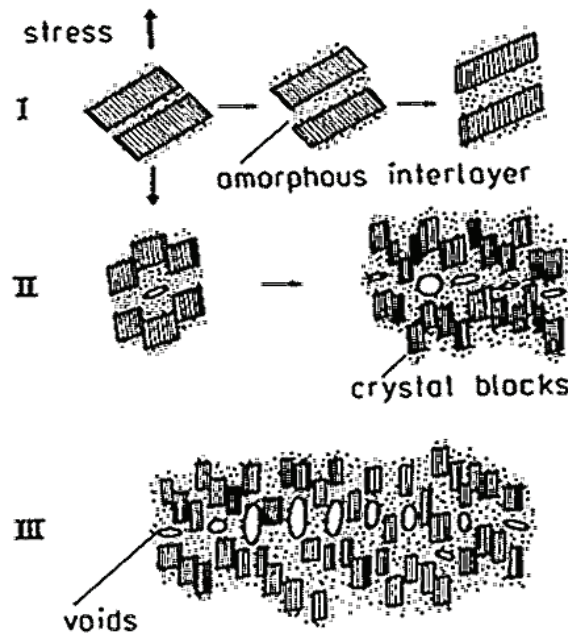


Figure 1.2.6 : Mécanismes de déformation des motifs semi-cristallins en tenant compte de la cavitation (Friedrich, 1983).

Plus récemment, Castagnet *et al.* (2000) ont proposé un modèle de formation de craquelure dans les polymères semi-cristallins en fonction de la température de sollicitation (figure 1.2.7). Au cours des mécanismes de séparation interlamellaire, la cavitation est présentée comme un processus en compétition avec l'écoulement des chaînes amorphes.

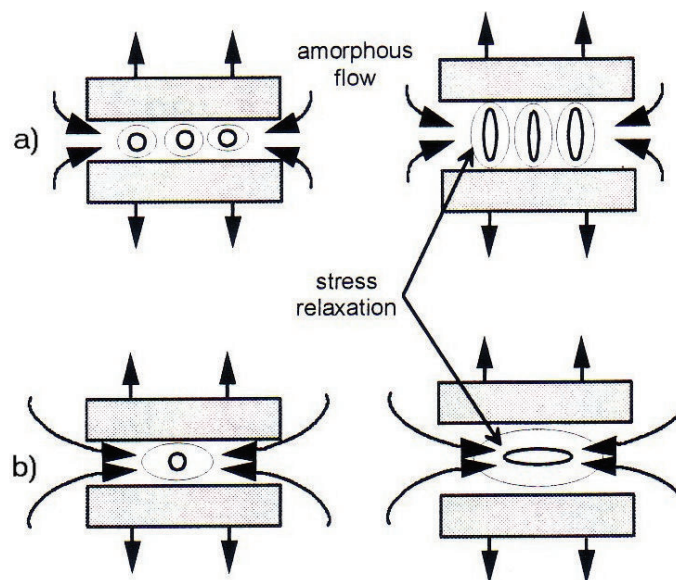


Figure 1.2.7 : Développement de la cavitation au sein de la zone amorphe interlamellaire d'un polymère semi-cristallin (Castagnet *et al.*, 2000). a) $T < T_g$ et b) $T > T_g$.

En dessous de la température de la transition vitreuse, lorsque l'écoulement visqueux ne peut plus s'accommoder à la déformation macroscopique, des microvides se forment entre

les lamelles pour relaxer les contraintes. Les craquelures sont rectilignes et de dimensions similaires à celles obtenues dans le cas des polymères amorphes. Elles sont d'autant plus stables que la masse molaire du polymère est élevée. Elles sont la cause de la rupture fragile du polypropylène à basse température (Narisawa et Ishikawa, 1990). Au dessus de T_g , la mobilité des chaînes augmente, la déformation macroscopique est mieux accommodée. Ainsi, les processus de cavitation sont retardés et ont une amplitude plus faible. On observe des fibrilles dont le diamètre est environ 10 fois supérieur à celui pour les basses températures. Les craquelures ne sont plus rectilignes, rendant compte du fait qu'elles sont plus influencées par la microstructure cristalline. Le plus souvent, comme dans le cas du polypropylène α (Plumer et Kausch, 1996 ; Aboulfaraj *et al.*, 1995), elles prennent naissance au centre d'un sphérolite pour suivre ensuite un trajet interlamellaire. La propagation aux sphérolites voisins se fait ensuite perpendiculairement à la direction de traction.

Dans le cas du polypropylène et du polyoxyméthylène, Kausch (1998) note l'influence suivante de la masse molaire moyenne M_w : pour M_w faible, il y a peu de craquelures, et elles sont de petites tailles. En augmentant M_w , elles deviennent beaucoup plus nombreuses et étendues. Pour des masses très importantes, on arrive à faire disparaître le phénomène, le désenchevêtrement n'étant alors plus possible. L'influence du taux de cristallinité peut être directement reliée à celle de la masse molaire. En effet, si M_w augmente, le taux de cristallinité a tendance à décroître car les chaînes vont avoir plus de mal à se replier pour former des lamelles. Des zones amorphes plus étendues permettront donc l'amorçage de craquelures plus nombreuses (Friedrich, 1983).

1.2.2. Modifications du processus de cavitation par l'ajout de charges de renfort

Ce manuscrit traite d'un polypropylène dit "renforcé aux chocs" ce qui équivaut à un matériau biphasé constitué d'une matrice principale de polypropylène isotactique dans lequel sont incorporés des nodules d'élastomère de type EPR (Ethylene Propylene Rubber). Les modifications microstructurales induites par ces ajouts au niveau de la matrice principale sont développées dans l'annexe A. De plus, ce polymère est chargé par des particules minérales (μ -talc et carbonate de calcium).

Dans cette partie, nous orientons notre étude bibliographique sur les modifications des mécanismes d'endommagement précédemment décrits dans le cas de polymères semi-cristallins vierges apportées par ces différentes particules de renfort du composite.

- Ajout d'une phase élastomère :

Dans la gamme de températures de notre étude (de -30 à 80 °C), les nodules d'EPR sont toujours dans leur état caoutchoutique ($T_g < -50$ °C, selon le pourcentage d'éthylène d'après Bucknall, (1977)). Par conséquent, nous assimilons ces nodules à des particules à cœur mou. Fréquemment, les craquelures sont associées à un comportement fragile du matériau. Or, cela n'en est pas du tout le cas avec notre système. En effet, dans un polymère semi-cristallin renforcé choc, les particules d'élastomère peuvent jouer le double rôle d'amorceur (sites privilégiés des concentrations de contraintes (figure 1.2.8)), mais aussi d'inhibiteur à la propagation des craquelures pour une qualité d'adhésion suffisante avec la matrice. La multiplication des craquelures entre les nodules conduit à une forte absorption d'énergie du matériau et ainsi permet à la matrice d'atteindre des niveaux de déformation très importants (Jang, 1985 ; Wu, 1985 ; Plummer et Kausch, 1996). L'ajout d'élastomère permet alors de passer d'un mode de rupture fragile à une rupture ductile où interviennent bon nombre de craquelures et bandes de cisaillement. C'est notamment le cas du HIPS (polystyrène renforcé choc) (Dagli *et al.*, 1995).

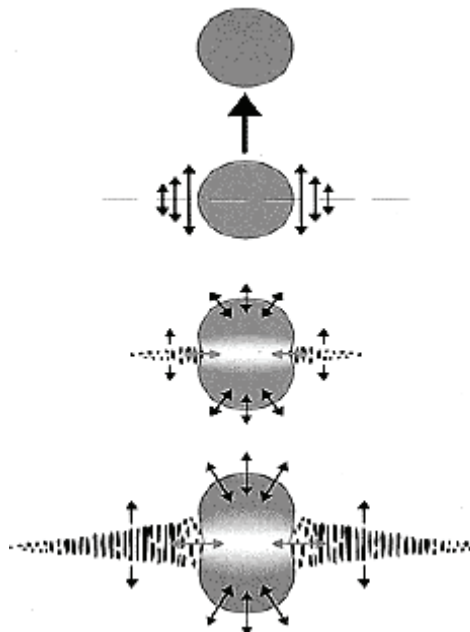


Figure 1.2.8 : Illustration schématique du développement des concentrations de contrainte au niveau des particules d'élastomère lors d'un chargement en traction uniaxiale (Morbitzer, 2004).

Jang, (1985), Wu (1985) et Dagli *et al.*, (1995) ont mis en évidence l'importance d'une taille minimale des nodules pour le développement de la cavitation. En effet, pour des sphères de diamètre inférieur à 0,5 μm , l'apparition des craquelures dans la matrice n'est pas

observée. Les concentrations de contrainte au niveau des particules sont alors trop faibles pour initier la cavitation. Pour des tailles suffisantes de particule, le développement du mécanisme de cavitation est dû à une importante différence des modules de cisaillement locaux au sein du matériau. L'élastomère est assimilé comme un fluide compressible du fait de la très faible valeur de son module de cisaillement vis-à-vis de celui de la matrice. Si l'on considère par exemple le cas d'une déformation en traction uniaxiale, le chargement se traduit par une forte dépression hydrostatique quasiment pure à l'intérieure des nodules : la partie déviatorique du tenseur des contraintes est quasiment nulle (Fond *et al.*, 1996). Il suffit alors d'un défaut tel qu'une variation de densité pour déclencher le processus de cavitation.

Lazzeri et Bucknall (1993) ont remarqué que les nodules ayant cavités ont tendance à s'organiser selon des bandes de dilatation par cisaillement (dilatational shear band) comme illustrées par la figure 1.2.9. Elles s'orientent alors préférentiellement entre 10 et 45 degrés par rapport à la direction de traction.

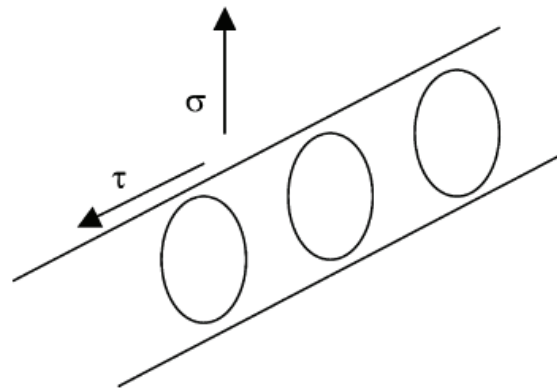


Figure 1.2.9 : Illustration schématique des bandes de dilatation par cisaillement formées par coalescence des particules d'élastomère présentant de la cavitation lors d'un chargement en traction uniaxiale (Lazzeri et Bucknall, 1993).

D'un point de vue mécanique, l'ajout de cette phase caoutchoutique modifie les comportements en traction comme illustré par la figure 1.2.10 (Nitta et Yamaguchi, 2008). Les particules d'élastomère ajoutées sont de type EHR (Ethylene-Hexene-1 Rubber). Les températures des essais mécaniques de -20 et 25 °C sont supérieures à celle de la transition vitreuse des particules. Les nodules EHR33 sont immiscibles dans la matrice de PP alors que ceux d'EHR51 le sont. Cela a une forte influence sur la proportion de molécules de lien au sein de la phase amorphe interlamellaire et par conséquent sur le comportement mécanisme du matériau. En effet, les particules miscibles se logent entre les cristallites du PP en augmentant sa longue période (diminution de l'épaisseur des lamelles cristallines et augmentation de l'espace interlamellaire). Cet encombrement résulte en la diminution de la

proportion des molécules de lien. A la température ambiante (figure 1.2.10 a)), Nitta et Yamaguchi (2008) rapportent un blanchissement immédiat et intense des éprouvettes d'iPP et des mélanges iPP/EHR33 dès la limite élastique. Les mélanges iPP/EHR51 ne présentent alors pas de blanchissement et montrent un comportement mécanique beaucoup plus ductile avec un crochet de traction très faiblement marqué. La concentration de contrainte induite par la présence des particules d'élastomère implique une diminution du seuil d'élasticité du matériau par rapport au matériau vierge et par conséquent la contrainte nécessaire au développement de la cavitation. Cette diminution est d'autant plus importante que la quantité de particules d'élastomère est grande. Cette diminution est aussi fonction de la miscibilité des particules dans la matrice d'iPP. Lorsqu'elles sont miscibles, la contrainte seuil diminue fortement. A -20 °C (figure 1.2.10 b)), toutes les courbes ont été déplacées vers de plus hautes valeurs de contraintes. L'iPP et les mélanges iPP/EHR33 (10%wt.) (particules immiscibles) présentent une rupture fragile puisque cette température est inférieure à la transition vitreuse de l'iPP. Lorsque la quantité d'EHR33 augmente (de 10 à 30 %wt.), le matériau devient ductile. Dans le cas des mélanges miscibles (iPP/EHR51), les comportements mécaniques sont de types ductiles puisque la Tg du matériau est inférieure à celle du matériau vierge.

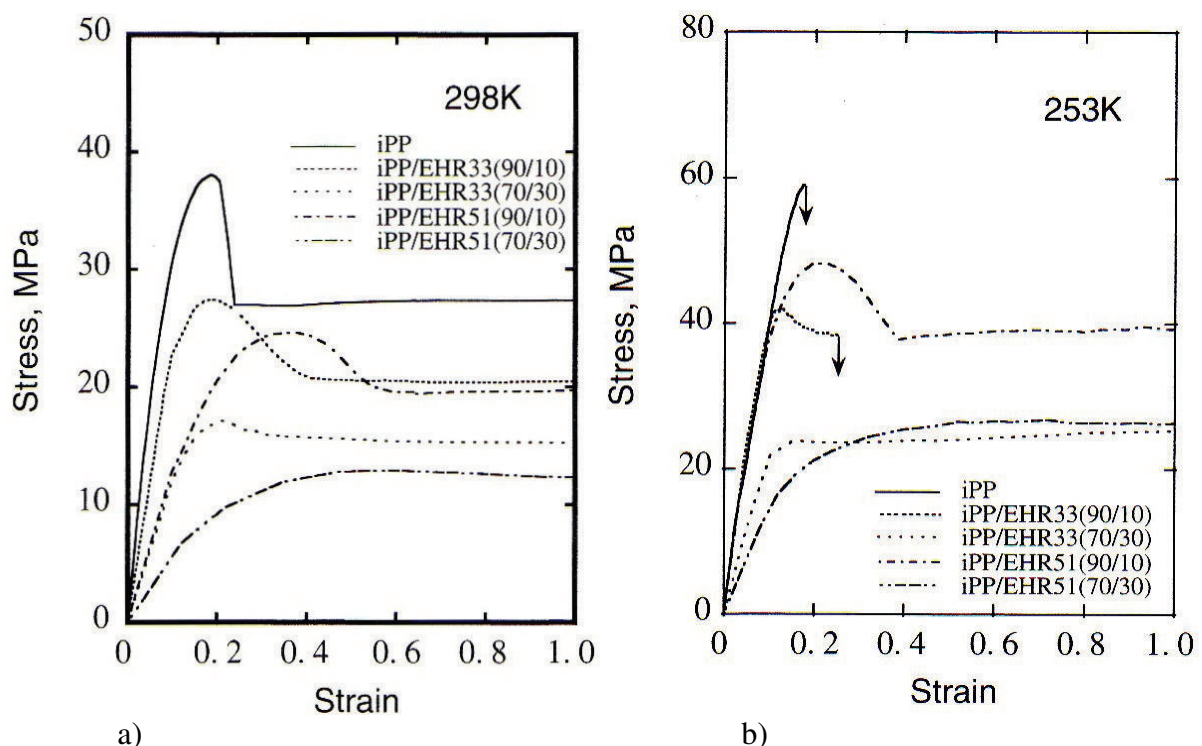


Figure 1.2.10 : Courbes contrainte nominale – déformation nominale du iPP et des mélanges iPP/EHR à température ambiante (25 °C) et à -20 °C. (Nitta et Yamaguchi, 2008).

- Ajout de charges minérales :

Pukansky *et al.*, (1994) ont étudié les mécanismes d'endommagement dans le cas de polypropylène renforcé par des particules de CaCO_3 . Ils ont trouvé que le processus de déformation dominant est la décohésion des charges minérales au niveau des interfaces avec la matrice et que la contrainte nécessaire à la création des microcavités est proche de la contrainte du seuil élastique du matériau. Ils notent une certaine résistance à l'endommagement volumique lorsque les charges minérales ont subi un traitement chimique de surface (fonctionnalisation) avec de l'anhydride maléique par exemple. Lors d'un essai de traction, les concentrations de contraintes au niveau des charges minérales sont très importantes au niveau des pôles de particules. Mae *et al.*, (2008) ont réalisé des simulations sur des observations faites au microscope électronique en transmission sur le comportement en déformation de mélanges à base de iPP, d'EPR et de talc (figure 1.2.11). Ils ont ainsi pu théoriquement modifier les forces d'interaction matrice/particules. D'après leurs résultats, ils affirment que quelle que soit l'adhésion matrice/particule, la cavitation s'initie toujours en premier autour des particules minérales. La déformation volumique n'apparaît qu'en seconde position dans les nodules d'EPR. La structure fibrillaire de l'iPP ne se développe qu'à des valeurs de déformations supérieures. C'est pourquoi ils stipulent qu'il est plus intéressant de modifier les interactions entre les nodules d'EPR et la matrice d'iPP pour améliorer la rigidité et la ductilité du composite.

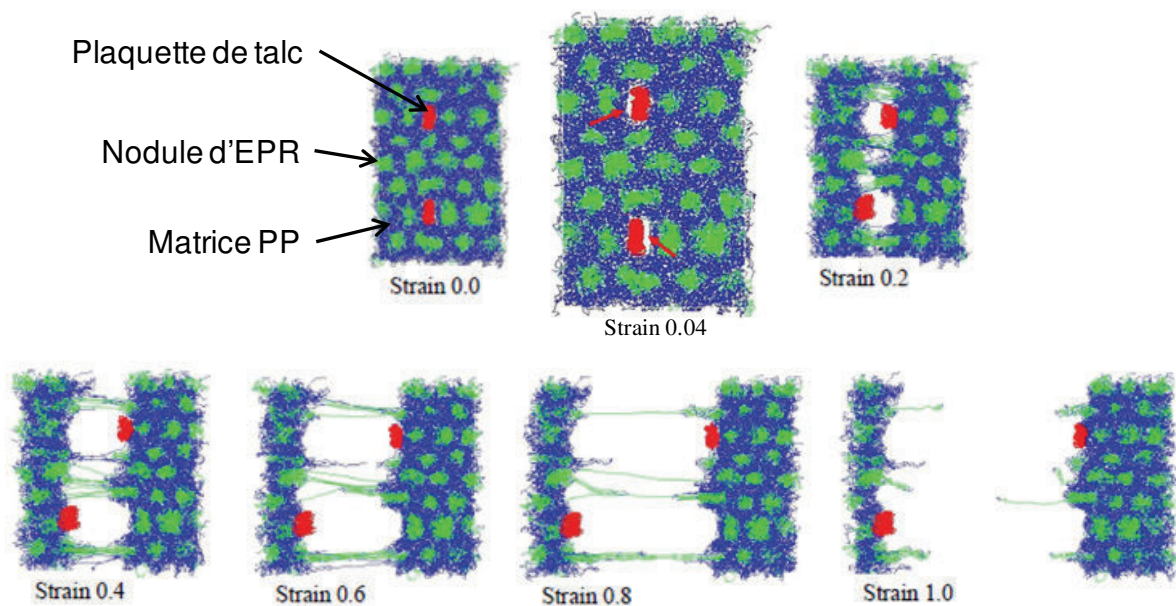


Figure 1.2.11 : Simulation de l'endommagement en traction uniaxiale (direction horizontale) d'un mélange iPP/EPR/talc (Mae *et al.*, 2008).

Au niveau des propriétés mécaniques du polypropylène, l'ajout de charges minérales induit diverses modifications. Selon Chan *et al.* (2002) et Zuiderduin *et al.* (2003), les particules de CaCO₃ (diamètre moyen de 0,7 µm) diminuent la contrainte du seuil de plasticité du matériau linéairement avec leur proportion (figure 1.2.12).

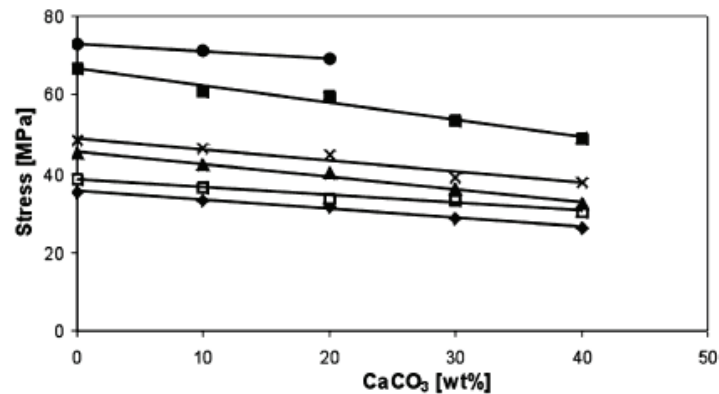


Figure 1.2.12 : Evolution de la contrainte du seuil de plasticité en traction uniaxiale à 60 mm/min. d'un polypropylène chargé avec différents pourcentages de CaCO₃ en fonction de la température (● = -50 °C, ■ = -30 °C, × = -10 °C, ▲ = 0 °C, □ = 10 °C et ◆ = 20 °C) (Zuiderduin *et al.*, 2003).

Au contraire, selon Leong et Abu Bakar (2004), l'ajout de talc (diamètre moyen de 6 µm) et de kaolin (diamètre moyen de 3 µm) augmente cette contrainte du seuil de plasticité (figure 1.2.13).

Cependant, il faut noter qu'au dessus d'une fraction volumique de 0,12, la contrainte du seuil de plasticité diminue, même pour ces deux types de charges. Le talc reste toujours le meilleur candidat pour augmenter la rigidité du polypropylène par rapport au CaCO₃ (diamètre moyen de 3 µm)

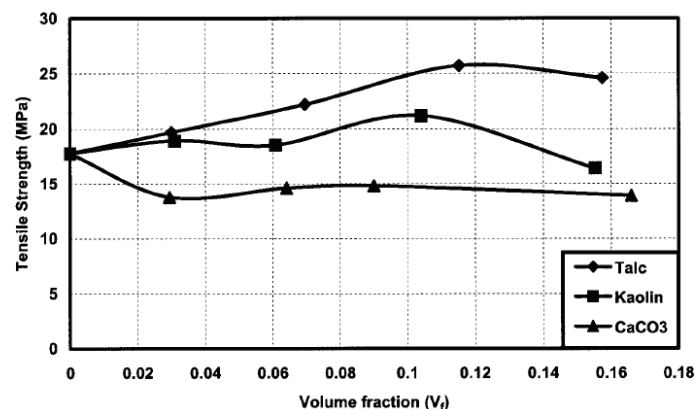


Figure 1.2.13 : Evolutions de la contrainte du seuil de plasticité du polypropylène en fonction du type de charges minérales et de son pourcentage (Leong et Abu Bakar, 2004).

Des résultats identiques en traction ont été obtenus par Zuiderduin *et al.*, 2003. La figure 1.2.14 renseigne sur la diminution de la contrainte du seuil de plasticité avec le pourcentage incorporé de particules de carbonate de calcium. On note cependant sur cette figure une augmentation de la pente élastique aux petites déformations traduisant une augmentation du module d'Young du matériau.

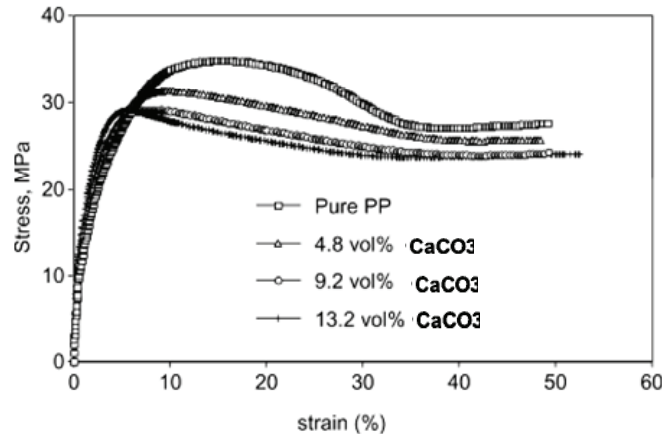


Figure 1.2.14 : Modifications du crochet de traction d'un polypropylène en fonction de son taux de charges minérales de type CaCO₃ (Zuiderduin *et al.*, 2003).

En effet, l'ajout de particules minérales au sein d'une matrice de polypropylène augmente sa dureté et donc son module d'Young comme illustré par la figure 1.2.15. Cet effet est observé pour les trois types de particules étudiées : le talc, le CaCO₃ et le kaolin avec cependant des efficacités différentes pour le même volume ajouté.

Le talc présente le pouvoir de renforcement le plus important suivi par le kaolin et finalement par le CaCO₃. Pour une fraction volumique de 0,16, le module d'Young du matériau augmente de 210 % pour le talc, de 110 % pour le kaolin et seulement de 70 % pour le CaCO₃.

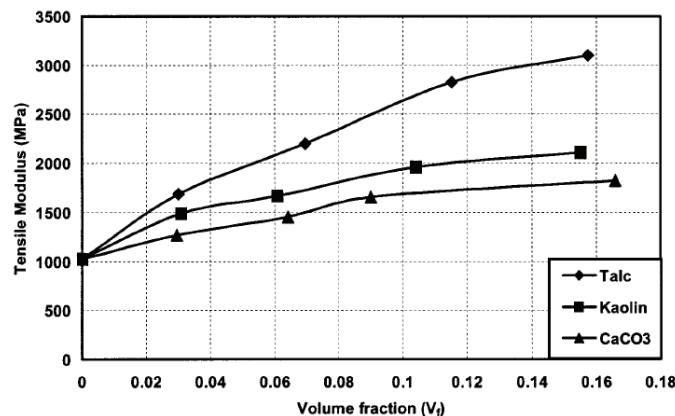


Figure 1.2.15 : Evolution de la rigidité du polypropylène en fonction du type de charges minérales et de leur fraction volumique (Leong et Abu Bakar, 2004).

1.3. Le retrait thermomécanique :

Actuellement, nous sommes exposés à d'importants problèmes de retrait du revêtement plastique du composite SmooSteel™ après mise en forme et cycle thermique de type cataphorèse : maintien à 200 °C pendant une trentaine de minutes. L'objectif de cette partie est de présenter un nombre d'études menées sur ce problème d'instabilités dimensionnelles et rapportées dans la littérature. Ce recueil bibliographique est essentiellement orienté vers le retrait de films extrudés et déformés uni- ou bi-axialement.

1.3.1. Influence d'un traitement thermique post-déformation, le recuit

Une part importante des déformations internes induites lors d'un essai de traction uni- ou bi-axial peut être rétablie par un recuit thermique en l'absence de contraintes externes. La dissipation d'énergie potentielle stockée sous ces conditions est accompagnée par des changements dimensionnels (retrait) qui s'avèrent très rapides au dessus de 100°C dans le cas de films orientés de polypropylène (Baltá-Calleja et Peterlin, 1970 ; Tunnicliffe *et al.*, 1980). Selon Baltá-Calleja et Peterlin (1970), le recuit de polymère semi-cristallin étiré augmente la longue période, élimine les défauts des cristaux et libère la partie amorphe déformée de ces contraintes. Ces effets se traduisent par une forte augmentation de l'intensité diffractée aux rayons X aux petits angles. De plus, ce post-traitement se caractérise par un lissage des plis contenant les surfaces des lamelles cristallines. Le recuit désoriente donc partiellement les échantillons déformés et réduit leur dimension (retrait). Ces effets dépendent fortement des conditions de l'essai : taux et température de déformation (λ).

Vries (1982) a étudié le retrait thermique sur des films mono- et bi-étirés de polypropylène. Il a montré que dans tous les films, l'orientation moléculaire dans la phase cristalline est très largement supérieure à celle de la phase amorphe. Dans le cas des films orientés bi-axialement (obtenus par étirements séquencés), l'orientation moléculaire est toujours plus grande dans la direction de la seconde sollicitation mécanique (soit, dans ce cas, dans le sens transversal à l'extrusion). Cependant, le degré de déséquilibre de l'orientation moléculaire induit par des taux différents de déformation selon MD (direction d'extrusion) et TD (direction transverse) est beaucoup plus important dans la phase amorphe que dans la zone cristallisée car pour un degré donné d'orientation cristalline, les valeurs du facteur d'orientation de la phase amorphe varient beaucoup. En effet, la partie amorphe est très influencée par l'histoire thermomécanique induite lors de la mise en forme.

Samuels (1974) propose la formule suivante de l'orientation moléculaire moyenne au sein d'un polymère semi-cristallin :

$$f_{av} = v_x f_x + (1 - v_x) f_{am} \quad (1.3.1)$$

avec v_x le taux de cristallinité volumique.

La figure 1.3.1 trace l'orientation moléculaire moyenne en fonction de l'orientation de la phase cristalline. Vries (1982) s'est aperçu que la contribution de la phase amorphe est négligeable dans le cas de ses films mono- et bi-étiré. Par conséquent, il est difficile de déterminer l'influence particulière d'une des deux phases sur une propriété du matériau.

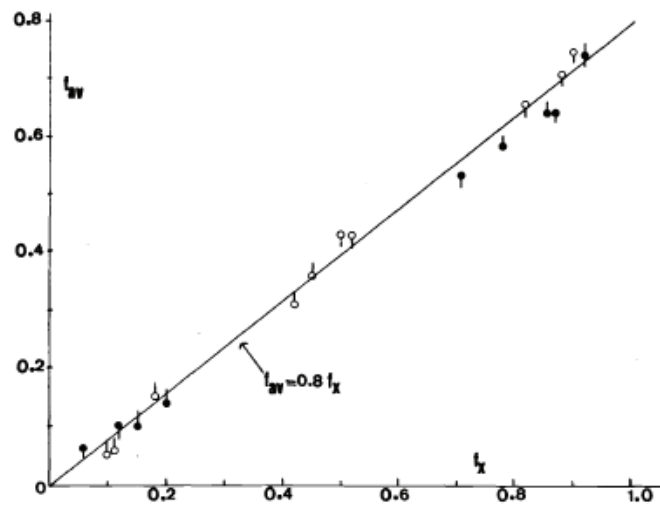


Figure 1.3.1 : Orientation moyenne en fonction de l'orientation cristalline pour les films mono- et bi-étirés (Vries, 1982).

Dans le cas où la déformation λ_0 induite par la traction uni-axiale est totalement recouvrable, le retrait est défini comme le rétrécissement maximal selon la relation :

$$[SR]_{\max} = \left[\frac{(l_i - l_f)}{l_i} \right]_{\max} = \frac{\lambda_0 - 1}{\lambda_0} \quad (1.3.2)$$

avec l_i la longueur initiale et l_f la longueur post-retrait.

Les résultats de la figure 1.3.2 a) obtenus pour les films mono-étirés de polypropylène mettent en évidence une rapide augmentation du retrait avec la température de recuit comprises entre 110 et 160 °C même s'il reste inférieur à la valeur maximale théorique correspondant à une recouvrance totale de la déformation. Les courbes montrent un maximum dans le domaine de déformation plastique lorsqu'apparaît une réduction de la section transverse à la direction de traction (striction). Au-delà de cette région, pour des taux supérieurs à 4 pour cette série de films, l'instabilité dimensionnelle diminue en augmentant le

degré d'orientation jusqu'à des températures de recuit au moins égales à 150 °C. Cette amélioration peut être attribuée à la création d'une structure micro-fibrillaire orientée en substitution à la structure isotrope ou faiblement orientée initiale sphérolitique. A de plus hautes températures, une majeure partie de la phase cristalline orientée fondra rapidement et le retrait sera complètement déterminé par la quantité de déformation recouvrable dans la phase non cristalline orientée qui se comporte alors comme un réseau élastique caoutchoutique.

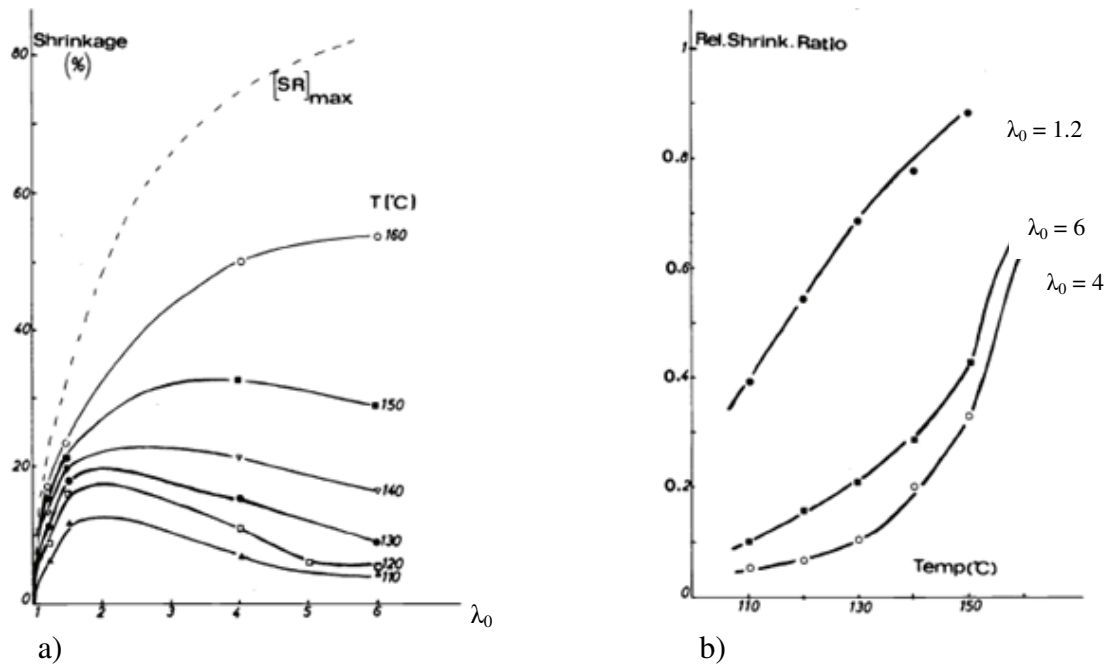


Figure 1.3.2 : a) Retrait à différentes température pour des films mono-étirés de polypropylène en fonction du taux de déformation nominal et b) Retrait relatif pour des films mono-étirés de polypropylène en fonction de la température de recuit (Vries, 1982).

L'effet de la température est clairement démontré par la figure 1.3.2 b). Cette figure illustre le retrait relatif, c'est-à-dire la valeur absolue du rétrécissement de la longueur pendant le retrait divisée par l'augmentation de la longueur due à l'étirement selon la formule suivante :

$$\frac{l_i - l_f}{l_i - l_0} = \frac{\lambda_0 - \lambda_f}{\lambda_0 - 1} \quad (1.3.3)$$

Le retrait relatif est proche de sa valeur optimale uniquement pour des échantillons étirés à des taux de déformation inférieurs ou égaux à 1,2. Cependant, l'allure des courbes des films les plus orientés ($\lambda_0 \geq 4$) suggèrent que le retrait peut continuer encore pour des températures de recuits supérieures et qu'une majeure partie de la déformation induite lors de

l'essai de traction pourra se recouvrir à la température de fusion, en accord avec les observations faites dans la littérature (Baltá-Calleja et Peterlin, 1970 ; Tunnicliffe *et al.*, 1980).

Les figures 1.3.3 a) et b) mettent en évidence l'influence d'une déformation non équivalente et équivalente, respectivement, selon les directions de la machine (MD) et transverse (TD). Dans le cas de films bi-étirés, le retrait et le retrait relatif sont beaucoup plus faibles que précédemment. Les films à déformation non isotrope ont un retrait plus faible dans la direction la plus sollicitée (la plus orientée: TD) et ce jusqu'à 150 °C. Au contraire, pour les films déformés plus uniformément, le retrait est le plus important selon la direction transverse (TD) à l'orientation cristalline induite lors du premier étirement (MD) pour toutes les températures supérieures à 120 °C.

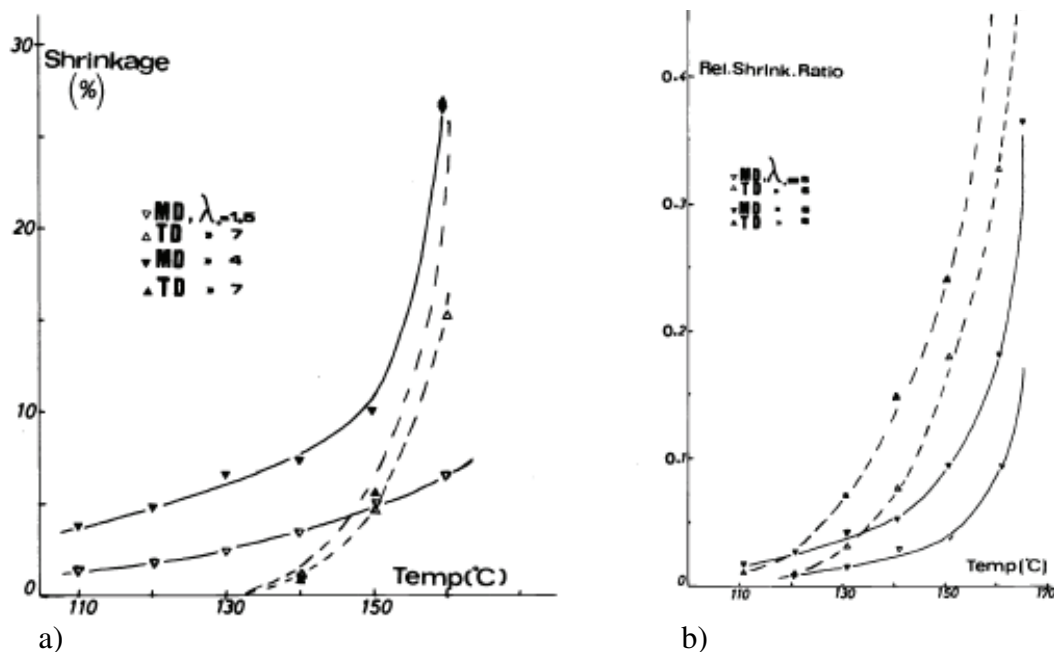


Figure 1.3.3 : a) Retrait de deux films bi-étirés de polypropylène de manière inégale (faible selon MD puis grand selon TD) en fonction de la température de recuit et b) Retrait relatif de deux films bi-étirés de polypropylène de manière homogène (même taux selon MD que selon TD) en fonction de la température de recuit (Vries, 1982).

Le retrait que peut atteindre un échantillon déformé à une température de recuit donnée (inférieure à la température de fusion) dépend fortement des conditions de mise en forme du film et en particulier de la température à laquelle ont été effectués les étirements successifs selon MD et TD. Ainsi, les paramètres structuraux tels que la cristallinité et le degré d'orientation moléculaire des phases cristalline et amorphe sont affectés. Les effets de l'histoire thermique jouent sur les températures de fusion des jonctions cristallines créées lors

de la mise en forme d'après les relations de Thomson-Gibbs et de Hoffman-Weeks. En effet, ces dernières fondent à une température de 10 à 15 °C supérieure à la température de cristallisation. Des preuves expérimentales en faveur de cette hypothèse ont été apportées par Tunnicliffe *et al.* (1980). Ils ont mis en évidence une forte corrélation entre le retrait relatif et la fusion de fractions cristallisées. Cette dernière quantité a été calculée à partir des pics endothermiques mesurés lors d'essais de calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Vries (1982) a obtenu par cette méthode les résultats de la figure 1.3.4. Elle montre l'existence d'une corrélation entre le retrait et la fusion des cristaux induits sous contraintes dans le cas de films mono- et bi-étirés.

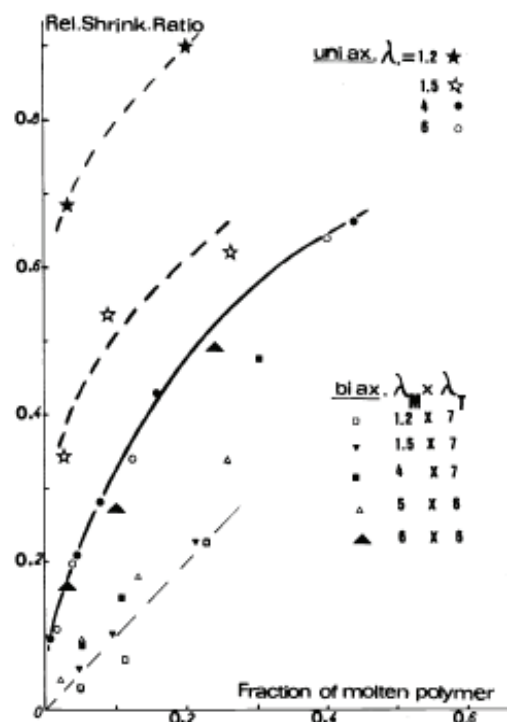


Figure 1.3.4 : Retrait relatif en fonction de la fraction de cristaux fondus entre 110 °C et 160 °C (Cas de films mono- et bi-étirés) (Vries, 1982).

A partir d'un taux de déformation de 4, les films mono-étirés semblent présenter une seule et même courbe caractéristique de la structure cristalline micro-fibrillaire. Dans le cas des films faiblement orientés, la structure sphérolitique de départ ne doit pas être complètement détruite, par conséquent l'élimination des déformations internes semble requérir une très faible quantité de fusion de partie cristalline. Cette figure 1.3.4 présente aussi des résultats obtenus sur des films bi-étirés. Le retrait relatif est dans ce cas défini de la manière suivante, afin de tenir compte des deux directions MD et TD (M et T sur la figure 1.3.4) :

$$(\text{Rel.SR})_{\text{biax}} = \left[(\lambda_{\text{MD}} \lambda_{\text{TD}})_i - (\lambda_{\text{MD}} \lambda_{\text{TD}})_f \right] / \left[(\lambda_{\text{MD}} \lambda_{\text{TD}})_i - 1 \right] \quad (1.3.4)$$

Pour les films dont la déformation est homogène dans les deux directions (6 x 6), les résultats sont en accord avec la courbe expérimentale des films mono-étirés. La structure cristalline est assimilée être micro-fibrillaire. Dans les autres cas, la relation est différente et tend à se rapprocher d'une corrélation de type 1:1. Ces résultats confirment le fait que l'effet prédominant de l'histoire thermomécanique sur le retrait peut être expliqué en termes d'instabilité thermiques de certains domaines cristallins dans une plage plus ou moins grande de températures inférieures à la température de fusion thermodynamique du polypropylène isotactique. L'importance de cette plage de températures est supposée être intimement liée à la température à laquelle les cristallites ont été formées ou recuites.

Les échantillons étirés présentent une structure fibrillaire fortement ordonnée. Elle consiste en des micro-fibrilles contenant chacune des blocs de chaînes repliées connectés par une quantité très importante de molécules de lien intra-fibrillaires. Ces micro-fibrilles sont formées dans les micro-domaines de striction au niveau des fissures induites par la destruction d'une lamelle. La grande majorité de ces domaines est localisée dans la striction où la transformation de la structure sphérolitique initiale en une structure fibrillaire a lieu. Ensuite, la déformation de cette dernière structure entraîne le glissement longitudinal des micro-fibrilles adjacentes ce qui permet l'extension des molécules de lien intra-fibrillaires par le dépliage partiel des chaînes auxquelles elles sont ancrés dans les cristaux. Un tel dépliage engendre une augmentation de la fraction volumique de molécules de lien et ainsi le module élastique et la résistance à la traction des fibres.

Le retrait en fonction du temps de recuit est mesuré de la manière suivante:

$$S_t = \frac{l_d - l_t}{l_d - l_0} = \frac{\lambda_0 - \lambda_t}{\lambda_0 - 1} \quad (1.3.5)$$

avec l_d la longueur de l'échantillon étiré, l_0 la longueur initiale, l_t la longueur après le retrait.

Baltá-Calleja et Peterlin (1970) ont aussi étudié l'influence d'un recuit sur le retrait de films de polypropylène déformés uniaxialement. Ils ont trouvé que les valeurs macroscopiques du retrait sont très faiblement dépendantes du temps de recuit, mais au contraire très influencées par la température de maintien. Seulement pour des températures de recuit faibles, c'est-à-dire inférieures à 100 °C, le retrait augmente avec le temps. Pour de fortes températures (> 100 °C), une valeur limite du retrait semble être obtenue et ce pour des temps de maintien très courts (figure 1.3.5).

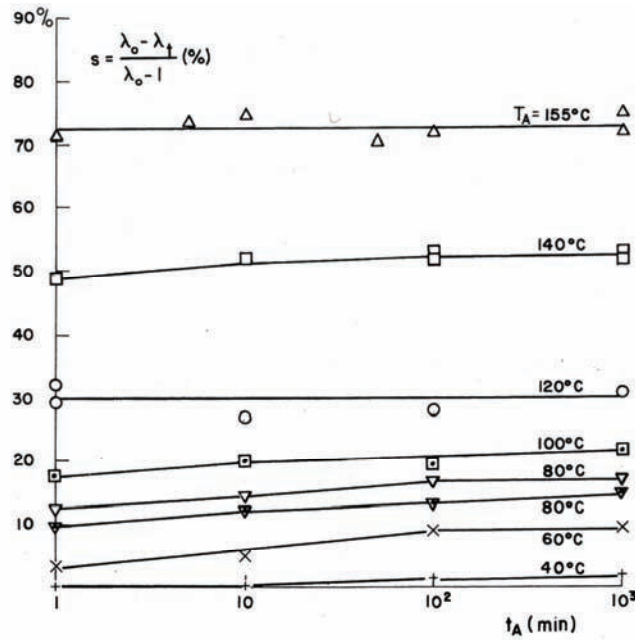


Figure 1.3.5 : Retrait de films de PP étirés à 20 °C jusqu'à $\lambda = 6$ en fonction de la température et du temps de recuit (Baltá-Calleja et Peterlin, 1970).

Ces auteurs (Baltá-Calleja et Peterlin, 1970) ont aussi montré qu'un échantillon plus étiré voit son retrait augmenter (figure 1.3.6). De plus, ils notent une légère dépendance au temps recuit, mais cette différence s'explique par la chute de température du bain de recuit lorsque l'échantillon y est plongé.

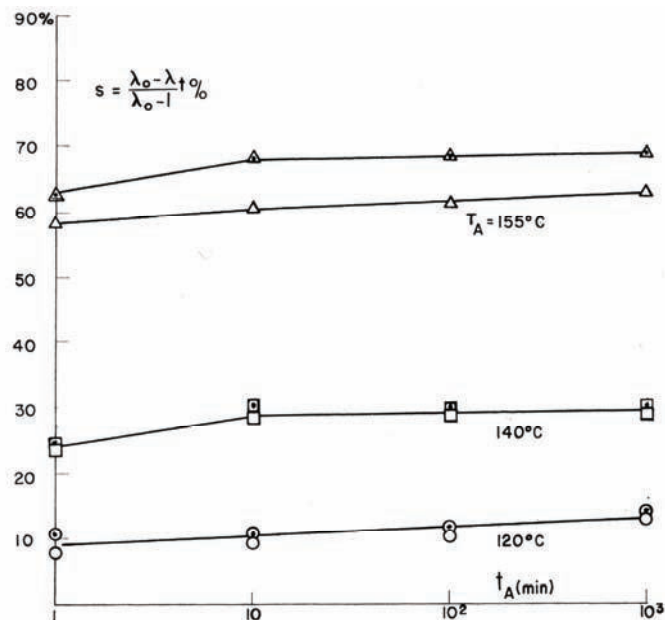


Figure 1.3.6 : Retrait de films de PP étirés à 100 °C jusqu'à $\lambda = 6$ (○, □, △) et $\lambda = 10$ (⊙, △, ⊠) en fonction de la température et du temps de recuit (Baltá-Calleja et Peterlin, 1970).

Pour finir, ils montrent en accord avec Maruhashi (2001) sur ses étude de relaxation de PET bi-étirés, que le retrait est plus important dans le cas d'échantillons étirés à faible température pour les mêmes taux de déformation. Maruhashi (2001) ajoute que la vitesse de déformation joue un rôle important sur le retrait. Pour de grandes vitesses, le recuit à moins d'effet sur le retrait que pour de faibles vitesses. Il faut noter que les effets d'un recuit sur le retrait ne sont pas observables s'il est de plus basse température que le prétraitement.

Baltá-Calleja et Peterlin (1970) ont montré qu'au dessus de 100 °C, la valeur limite du retrait pour des échantillons étirés à 20 °C et à $\lambda = 6$ est atteinte en moins d'une minute alors qu'en dessous de cette température, la stabilisation du retrait est seulement atteinte au bout d'une centaine de minutes. Le perfectionnement de la maille cristalline, le retour à l'équilibre thermodynamique de la phase amorphe et la désorientation de la phase cristalline lors du recuit ne sont pas étudiés quantitativement en fonction du temps. Une dépendance linéaire avec le logarithme du temps est cependant espérée : un changement initial extrêmement rapide suivi par une diminution graduelle de la vitesse de retrait et finalement une pseudo-saturation durant laquelle le retrait ne change pas lors de temps prolongés. Aussi, Baltá-Calleja et Peterlin (1970) propose une dépendance du retrait avec le temps du type $exp(-t/\tau)$ caractéristique des mécanismes de relaxation mécanique incorporant un simple temps de relaxation τ (loi de relaxation de Kohlrausch (Philips, 1995)). La dépendance des effets du recuit sur le logarithme du temps de recuit peut avoir la même origine que l'augmentation de la longue période lors du recuit, c'est-à-dire, la diffusion longitudinale des chaînes orientées dans la direction de la sollicitation mécanique à travers la maille cristalline. Une telle mobilité coopérative est la condition pour un réajustement de la longueur des boucles et des molécules de lien ayant leurs extrémités fixées à la maille cristalline de un ou deux cristaux, respectivement.

Des recuits à des températures très proches du point de fusion produisent un retrait de quasiment 100 % avec une complète désorientation. Comme dirigé par la tendance au repliement des molécules de lien, l'échantillon retrouve quasiment sa morphologie de départ excepté pour les chaînes qui ont été tellement dépliées qu'elles ont perdues le contact avec leur environnement cristallin de départ.

Lorsque le polymère étiré est totalement fondu, les chaînes moléculaires reprennent la conformation d'équilibre thermodynamique la plus stable, la pelote statistique. Lors du refroidissement, la cristallisation engendre une organisation des chaînes de plus haute densité.

Cette création de la morphologie sphérolitique provoque donc un retrait dimensionnel. Selon les conditions de cristallisation et donc le profil de refroidissement en l'occurrence, les différentes phases cristallines présentées au paragraphe 3.1.2 peuvent se former. De part l'observation des valeurs de leur densité respective, nous nous apercevons qu'il serait préférable de favoriser la création des sphérolites β de plus faible densité pour diminuer le retrait. Un autre facteur pouvant améliorer cette instabilité dimensionnelle, bien que très intimement lié au premier, est la vitesse de cristallisation. En effet, plus celle-ci est grande moins les chaînes ont le temps de se réorganiser et plus le retrait est ralenti. De nombreux modèles utilisés et développés par de nombreux auteurs ont été élaborés dans la littérature caractérisant les cinétiques de cristallisation, tels que le modèle d'Avrami (cristallisation primaire isotherme), les modèles de Khanna, de Dietz, de Velisaris-Seferis et de Malkin (cristallisation primaire et secondaire isotherme) et le modèle d'Osawa (cristallisation non-isotherme).

En conclusion de ces observations, les effets du recuit de films de polypropylène hautement étirés sont en accord avec le modèle en deux étapes de la déformation plastique de polymères semi-cristallins :

- Dans la striction, la destruction des lamelles cristallines et la formation de micro-fibrilles par micro-strictions transforme la structure sphérolitique initiale en une structure finale fibrillaire.
- La déformation de cette structure fibrillaire s'opère par le glissement longitudinal de micro-fibrilles.

La première étape de ce processus de déformation plastique du polypropylène produit des molécules de lien intra-fibrillaires en très grande quantité. Celles-ci connectent les blocs de chaînes repliées (cristaux) dans la direction de l'axe des micro-fibrilles. Ainsi, elles confèrent aux micro-fibrilles une haute résistance dans le sens longitudinal (direction d'étirement). La seconde étape agrandit les molécules de lien inter-fibrillaires par un partiel dépliement des chaînes, ce qui augmente encore la résistance longitudinale des fibres. Les molécules de lien sont alors maintenues dans une conformation étendue par les cristaux qui jouent alors un rôle similaire aux molécules de lien au sein d'un caoutchouc étiré.

Les recuits à hautes températures augmentent considérablement la mobilité des chaînes dans la phase amorphe, ce qui mobilise les forces d'entropie des molécules de lien trop étendues et réduit les forces de frottement entre les blocs cristallins. Les premières conséquences sont le retour partiel des zones amorphes entre les blocs cristallins ("folded-

chain crystal”) (figure 1.3.7) vers un état d'équilibre thermodynamique, le retrait partiel de l'échantillon par un glissement interlamellaire inversé des micro-fibrilles vers leur position initiale, et éventuellement la désorientation des cristaux (si la température est suffisante). Cependant, une relaxation complète ne peut être possible que si la mobilité des chaînes est suffisante afin de permettre la diffusion des chaînes au sein de la maille cristalline. Dans ce cas, la déformation des boucles et des molécules de lien disparaît très vite. De plus, ces conditions éliminent les défauts au sein des cristaux, lissent les surfaces limites entre cristaux et zone amorphe et entraînent aussi une augmentation de la longue période de l'échantillon. Le retrait est donc une conséquence de la compétition entre la relaxation des molécules de lien par glissement au sein des micro-fibrilles et la rotation des blocs ordonnés d'un côté, et par le glissement à travers la maille cristalline de l'autre côté. Pour toutes les températures, le premier mécanisme est prédominant (plus rapide) car il dépend seulement de la mobilisation des couches les moins ordonnées “quasi-amorphes” liant des blocs cristallins voisins alors que le second suggère la mobilisation des chaînes au sein même de la maille cristalline (figure 1.3.7).

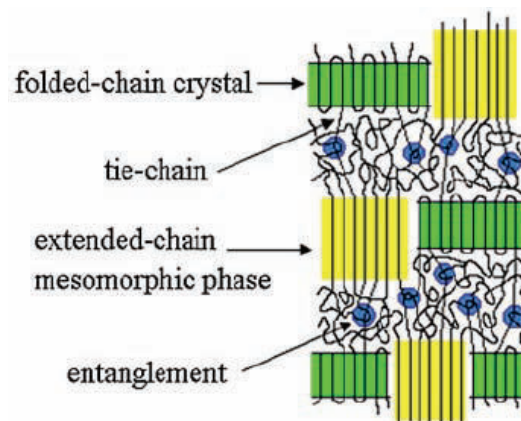


Figure 1.3.7 : Schéma général illustrant les effets d'un étirage uniaxiale sur un polymère semi-cristallin (cas d'une traction uniaxiale à faible vitesse de déformation)
(Zuo *et al.*, 2007).

La relaxation des molécules de lien, le retrait et la désorientation des chaînes sont des phénomènes qui se produisent très rapidement alors que l'augmentation de la longue période et de la densité sont des phénomènes lents variant linéairement avec le logarithme du temps de recuit. Ces observations sont le résultat de la tendance qu'ont les molécules de lien à diminuer leur énergie libre, c'est-à-dire à atteindre un état de conformation d'équilibre, et voir même à cristalliser.

Candia *et al.* (1985), Capaccio *et al.* (1978), Prevorsek et Tobolsky (1963) proposent quant à eux des explications sur les mécanismes du retrait en totale contradiction avec ce que nous venons de voir. En effet, ils affirment que plus λ est grand plus le film est stable et plus le retrait est faible. Ils disent aussi que l'extension et le glissement des molécules de lien est irréversible. Cependant, Candia *et al.* (1985) comparent des retraits d'échantillons de PP étirés à des températures différentes. Or, nous venons de voir que cette température influe sur le retrait.

Si un polymère orienté est chauffé alors que ses dimensions sont maintenues constantes, une force externe de tension est mesurée. La force de retrait passe par un maximum lorsqu'elle est tracée en fonction de la température de recuit. Vries (1982) et Candia *et al.* (1985) expliquent ce phénomène par la compétition entre la cristallisation des chaînes amorphes orientées et la relaxation de la phase amorphe non orientée. Un déplacement de ce maximum vers les plus hautes températures de recuit est observé lorsque le taux de déformation est plus grand. Candia *et al.* (1985) ont montré que la vitesse de chauffe du recuit et le taux de déformation influencent les valeurs de la force de rétraction. En effet, celle-ci augmente en même temps que ces deux paramètres.

1.3.2. Influence des charges minérales

L'ajout de charges minérales non traitées augmentent de manière significative la viscosité du composite. Par conséquent, la mobilité des chaînes est réduite et la cristallisation ralentie. Cependant, la valeur de la cristallinité du polypropylène par rapport à la fraction de polypropylène est identique voir augmentée par le pouvoir nucléant des charges minérales. La diminution de la fraction cristalline dans le composite globale calculée en DSC est justement due au poids des charges ajoutées lorsqu'elle n'est pas déduite.

La société Multibase a réalisé une étude comparative du retrait de film chargé carbonate de calcium, talc et micro-talc (Multibase, 2006). Elle montre à la figure 1.3.8 que la stabilité dimensionnelle du composite dans le sens d'extrusion est améliorée lorsque le taux de charges augmentent et ce quelle que soit leur nature (Shelesh-Nezhad et Taghizadeh, 2007). En effet, les particules agissent comme des points de réticulations améliorant la stabilité des chaînes amorphes et comme des concentrateurs de contrainte. Le retrait est toujours plus important dans le cas du carbonate de calcium quel que soit son pourcentage dans la matrice de polypropylène du fait de sa structure à géométrie beaucoup plus isotrope que celle du talc. En effet, le talc est en forme de plaquettes qui s'orientent dans le sens d'extrusion et/ou

d'injection, ce qui rend son efficacité plus importante a contré le retrait dans le sens d'écoulement que le CaCO_3 . Le retrait est encore plus faible avec la présence de particules de talc de taille micrométrique lorsque la dispersion dans la matrice est suffisamment efficace (Rybnikar, 1991 ; Revilla-Díaz *et al.*, 2007).

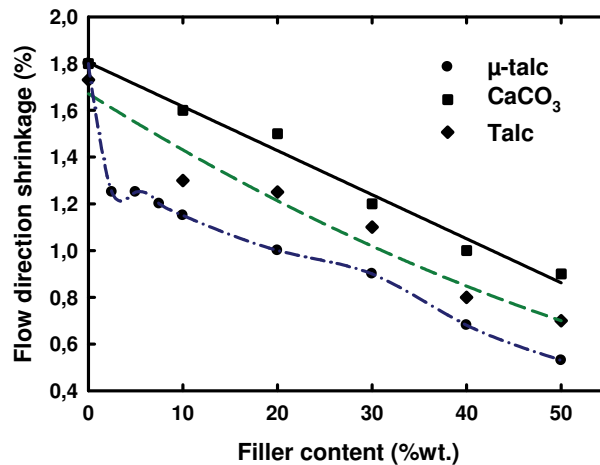


Figure 1.3.8 : Evolution du retrait dans la direction d'extrusion en fonction du pourcentage de charges minérales ajoutées (Multibase, 2006).

Dans un film extrudé, l'orientation est inévitable dans le sens d'écoulement, par conséquent le retrait des films est anisotrope et est plus important dans le sens de la machine. L'ajout de particules telles que le talc ou des fibres de verre par exemple permettrait d'obtenir un retrait isotrope du fait de leur structure allongée (plaquettes et fibres).

Shelesh-Nezhad et Taghizadeh (2007) ont étudié l'effet de l'anisotropie de structure du talc (diamètre moyen de 10 μm) dans des plaques injectées. La figure 1.3.9 met en évidence les capacités de ces charges à rendre le retrait homogène selon les directions transverse et longitudinale de l'injection.

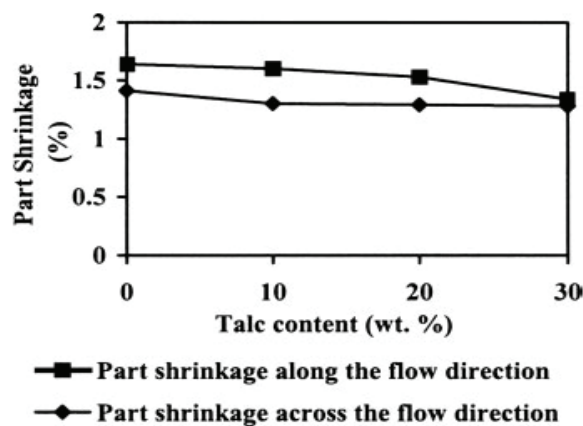


Figure 1.3.9 : Retrait isotrope induit par la présence de talc de plaques injectées (Shelesh-Nezhad et Taghizadeh, 2007).

1.3.3. Multiples étirements/recuits et effet de l'ajout de cristaux liquides

Qin (1994), dans son étude sur la stabilité dimensionnelle de fibres de polypropylène étirées pour des application de renforts d'élastomères, a montré que des étirements multiples successifs suivis d'un temps de relaxation et d'un recuit ou l'ajout de composants tels que des cristaux liquides de polymères ou du PET améliorent nettement la stabilité thermique des fibres. Il affirme que le temps de relaxation des fibres est d'autant plus grand que la température de l'étirement est élevée. Ainsi, la première étape de la mise en forme consiste en un premier étirement à une faible température suivi d'un second à une température plus grande puisque la fibre est pré-orientée donc plus stable qu'à l'état de sortie de l'extrudeuse. La ténacité, le module et le retrait des ces fibres sont accrus. Ce système permet d'obtenir les fibres communément appelées : "super-drawn fibers". Un troisième étirement peut être réalisé à une température supérieure à la température de fusion du fait de la grande stabilité dimensionnelle obtenue par une large orientation et cristallisation de la matrice PP. Le tableau 1.3.1 rassemble l'ensemble des résultats du retrait mesuré selon les différentes étapes de mise en forme des fibres.

Drawing Temperature (°C)	Draw Ratio ^a			Tenacity (N/tex)	Thermal Shrinkage (%)	
	r ₁	r ₂	r ₃		At 130°C	At 150°C
130	7.71			0.711		
150		1.18		0.812	-16.1	-46.5
170			1.33	0.885	-9.0	-41.4
175			1.41	0.863	-6.5	-27.9
180			1.35	0.931	-5.3	-24.2
185			1.29	0.798	-3.3	-9.8

^a The as-spun fibers were drawn at 130°C for the first-stage drawing; they were then drawn at 150°C before they were drawn in the third stage at temperatures between 170 and 185°C.

Tableau 1.3.1 : Retrait thermique de fibres étirées en trois étapes (Qin, 1994).

Plus la température du troisième étirement est élevée, plus la fibre est stable. A 185 °C, il est possible que les structures imparfaites et thermiquement instables soient détruites et qu'alors de nouvelles structures plus stables se forment lors de cette dernière étape de mise en forme. Pour améliorer le retrait à des températures proches de la fusion du PP, Qin (1994) a étudié l'ajout de cristaux liquides de polymères (LCP) au sein de la matrice. Dans des conditions spécifiques, il est possible d'obtenir lors de l'étirement de longues microfibrilles de cristaux liquides de polymères. Le tableau 1.3.2 présente les résultats obtenus sur des mono-filaments de fibres et montre la diminution du retrait avec l'incorporation de ce type de copolymère.

Sample	Thermal Shrinkage			
	Two-stage Drawn Samples		Annealed at 130°C for 5 h	
	At 130°C	At 150°C	At 130°C	At 150°C
PP	-13.3	-35.3	-2.6	-18.3
PP/Vectra A900 (wt/wt ratio = 100/10)	-7.7	-25.9	-2.0	-11.9
PP/Vectra B950 (wt/wt ratio = 100/10)	-7.5	-25.2	-2.5	-14.2
PP/Rodrun LC3000 (wt/wt ratio = 100/10)	-7.0	-26.0	-1.8	-11.0
PP/Rodrun/PET (wt/wt ratio = 100/10/2)	-6.4	-19.0	-1.4	-7.9
PP/Rodrun LC3000 (wt/wt ratio = 100/20)	-4.4	-7.2	-0.5	-2.9

Tableau 1.3.2 : Retrait thermique de fibres contenant des cristaux liquides de polymères et du PET étirées en deux étapes (Qin, 1994).

Un recuit de 5 heures à 130 °C et un taux minimal de 20 % d'ajouts sont nécessaires pour que le retrait soit diminué à 150 °C. Par conséquent, cette solution est contraignante et de plus ces LCP sont chers. L'influence de l'ajout de PET n'est pas négligeable et participe à la stabilité du matériau grâce à son retrait plus faible que le polypropylène.

Chapitre II :

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Techniques expérimentales

2.1. Essais mécaniques à pilotage vidéométrique

Trois types d'essais mécaniques ont été effectués : le premier en traction uniaxiale, le second en cisaillement simple et le troisième en traction plane. Chacun d'entre eux utilise une technique dérivée du système VidéoTractionTM, mais qui repose toute sur le suivi et la mesure en direct de la déformation axiale localisée dans un volume élémentaire représentatif (VER) des éprouvettes.

2.1.1. Préparation des éprouvettes

Chaque mode de déformation possède sa propre géométrie d'éprouvettes. Elles présentent toutes un défaut géométrique afin de localiser la déformation plastique et permettre les mesures vidéométriques de la déformation. Dans le cas de la traction uniaxiale et du cisaillement simple, les éprouvettes ont été usinées sur des matériaux massifs injectés sous forme de plaques comme décrit dans la partie 3.2.1. Leur découpe a été réalisée à l'aide d'une fraiseuse numérique de marque CHARLYROBOT (modèle CR.A4) pilotée par un ordinateur équipé d'un logiciel de type CAO. La géométrie d'éprouvette utilisée en traction uniaxiale se présente sous la forme d'un haltère présenté à la figure 2.1.1.

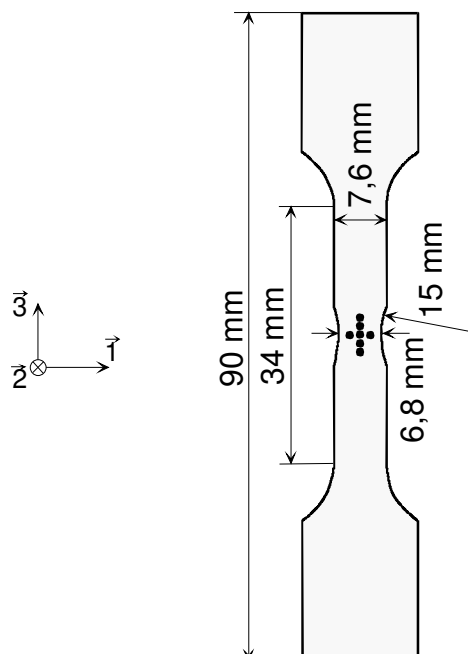


Figure 2.1.1 : Géométrie des éprouvettes d'essais mécaniques en traction uniaxiale.

Ces éprouvettes ont respectivement comme longueur et épaisseur 90 et 4 mm. La partie centrale de l'éprouvette est légèrement amincie avec un rayon de courbure de 15 mm

(défaut géométrique) jusqu'à une largeur de 6,8 mm afin de localiser la déformation plastique. Avant les essais, les éprouvettes sont polies de manière à éliminer toutes imperfections de surface pouvant initier une éventuelle fissuration en dehors de ce défaut.

Les éprouvettes des essais mécaniques en traction plane ont quant à elle été préparées et découpées à la main à partir de films extrudés obtenus comme décrit dans la partie 3.2.2. Les épaisseurs des films mesurent $290 \pm 10 \mu\text{m}$. La figure 2.1.2 illustre la géométrie de ces éprouvettes.

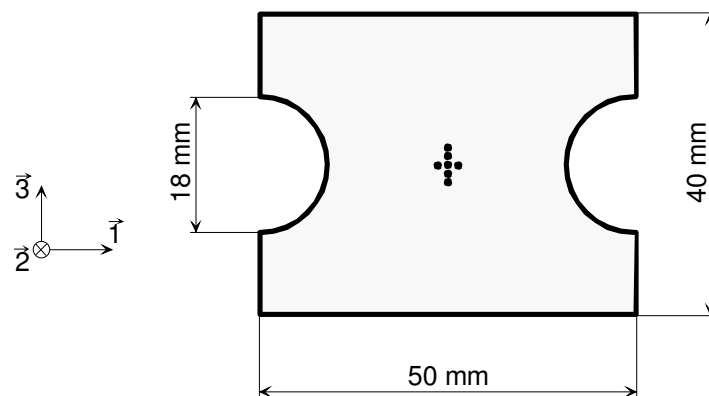


Figure 2.1.2 : Géométrie des éprouvettes d'essais mécaniques en traction plane.

La zone utile où nous mesurons la déformation est délimitée au centre d'un rectangle de $40 \times 50 \text{ mm}^2$ par la découpe de larges encoches en arc de cercle dont le rayon de courbure vaut 9 mm. Finalement, la largeur des éprouvettes fait $50 - (9 * 2) = 32 \text{ mm}$. Cette valeur est suffisante pour remplir les conditions bien définies de la traction plane, c'est-à-dire un rapport largeur sur épaisseur très largement supérieur à 1.

Les éprouvettes utilisées dans le cas du cisaillement simple sont de forme rectangulaire et leurs dimensions sont indiquées sur la figure 2.1.3 a). Les mors utilisés sont présentés sur la figure 2.1.3 b).

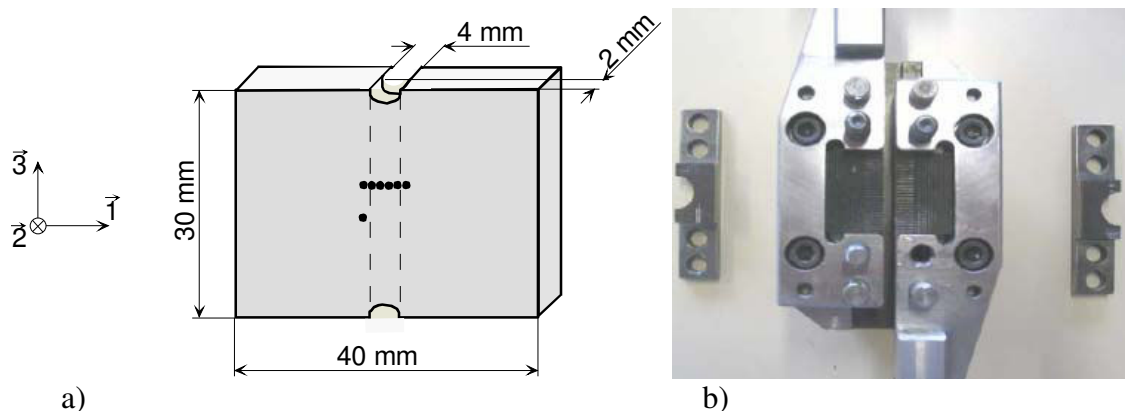


Figure 2.1.3 : a) Géométrie des éprouvettes d'essais mécaniques en cisaillement simple, b) Photographie des mors utilisés pour les essais mécaniques en cisaillement simple.

Au centre de l'échantillon, une rainure de diamètre 4 mm est fraisée jusqu'à laisser au point le plus bas (fraise à bout arrondie pour obtenir une rainure incurvée) une épaisseur minimale de matière de 2 mm. Cette zone utile étroite à fond rond et parallèle à la direction de cisaillement permet la localisation de la déformation.

2.1.2. Principe du système VidéoTractionTM en traction uniaxiale, traction plane et cisaillement simple

Le système VidéoTractionTM est une technique d'essais mécaniques à pilotage vidéométrique commercialisé par Apollor S.A. (Moncel Lès Lunevilles, Meurthe et Moselle) et développé au sein du Laboratoire de Physique des Matériaux (actuellement Institut Jean Lamour Département Science et Ingénierie des Matériaux et Métallurgie) dans les années 90 par G'ssell *et al.* (1992) puis breveté par G'ssell et Hiver (2001). Cette technique permet la détermination du comportement vrai d'un matériau à partir de mesures vidéo du déplacement de points imprimés au niveau d'un volume élémentaire représentatif (VER) préalablement localisé au sein des éprouvettes par l'usinage d'un défaut géométrique. Tout le dispositif expérimental est décrit par la figure 2.1.4.

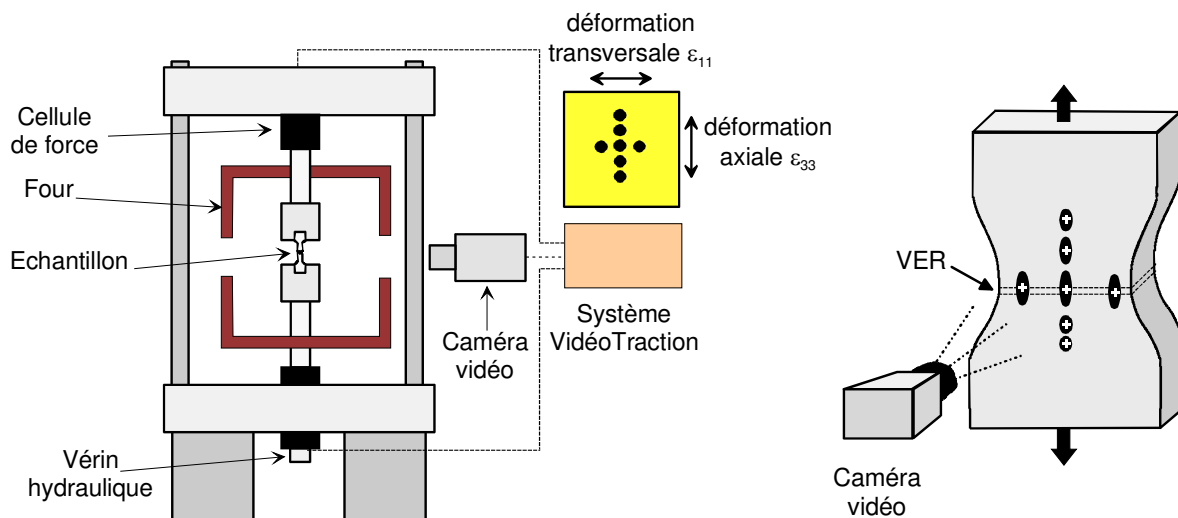


Figure 2.1.4 : Montage expérimental de la VidéoTractionTM (G'ssell *et al.*, 2002).

La déformation dans le VER est obtenue en direct par l'analyse vidéo des déplacements de marqueurs placés à la surface de l'éprouvette. Ces taches de peinture fluorescente sont appliquées sous une loupe binoculaire. La peinture employée est composée d'une poudre de céramique fluorescente, de latex et d'un solvant organique. A tout instant le programme détermine le barycentre de chaque tache et par la suite évalue les déplacements relatifs entre chacune d'elles ce qui lui permet de calculer selon le mode déformation les paramètres mécaniques principaux. Le relevé continu du temps, le calcul en direct de la

déformation et l'auto-asservissement de la machine de traction autorise la réalisation d'essais mécaniques à vitesse de déformation vraie constante. La machine de traction utilisée est de marque MTS (référence 810). Les taches fluorescentes sont illuminées à l'aide d'une lampe à rayonnement ultraviolet, tandis qu'une camera CCD de résolution 800 x 600 pixels suit l'évolution en temps réel des taches. Le signal de la camera est traité à une cadence de 50 images par seconde par un micro-ordinateur équipé d'une carte d'acquisition d'images Genesis de Matrox et d'une carte de conversion analogique - digitale National Instrument (G'sell *et al.*, 2002).

Le système de tâches utilisé en traction uniaxiale et en traction plane est identique. Il est également illustré sur la figure 2.1.4. Le VER des éprouvettes est alors défini par le plus petit élément contenant le barycentre des trois points F, C et G. Lors d'un essai de traction, le logiciel analyse et enregistre, à intervalle de temps régulier, les données suivantes :

- la force axiale,
- la position du barycentre des taches (A, B, C, D, E, F et G).

Ces variables sont alors suffisantes pour déterminer le comportement vrai du matériau. La déformation vraie axiale ainsi que la déformation vraie transverse sont obtenues par interpolation Lagrangienne des déplacements du barycentre de chacune des taches. La contrainte vraie axiale (contrainte de Cauchy) est obtenue en tenant compte de la réduction de la section.

Selon le mode de déformation, traction uniaxiale ou traction plane, une hypothèse forte est faite afin de réduire les inconnues et de déduire les variations de la section du VER.

- Traction uniaxiale

Dans ce cas, nous supposons que la déformation transverse selon la largeur (selon X_1) est égale à la déformation selon l'épaisseur (selon X_2). Cette hypothèse est très largement formulée dans des travaux ultérieurs par de nombreux auteurs (G'sell *et al.*, 2002 ; Addiego *et al.*, 2006 ; Castagnet, 1998 ; Bucknall et Clayton, 1972 ; Naqui et Robinson, 1993 ; Pukanszky *et al.*, 1994).

Ainsi, il devient possible de déterminer la déformation volumique au cours de l'essai par le calcul de la trace du tenseur des déformations de Hencky. Cette formule est présentée par l'équation 2.1.1 suivante :

$$\varepsilon_v = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33} \quad (2.1.1)$$

De la même manière, la contrainte vraie axiale est calculée par l'expression suivante :

$$\sigma_{33} = \frac{F}{S_0} \exp(-2\varepsilon_{11}) \quad (2.1.2)$$

- Traction plane

En traction plane, les essais respectent les hypothèses suivantes après vérification systématique :

$$\varepsilon_{22} = -\varepsilon_{33} \text{ et } \varepsilon_{11} = 0 \quad (2.1.3) \quad \text{car } \frac{L}{e} \gg 1 \quad (2.1.4)$$

Par conséquent, la contrainte vraie axiale vaut :

$$\sigma_{33} = \frac{F}{S_0} \exp(\varepsilon_{33}) \quad (2.1.5)$$

- Cisaillement simple

Dans le cas du cisaillement simple, le système de taches servant à la mesure du comportement mécanique est différent de celui de la traction. Les sept taches sont positionnées au centre de la face lisse de l'éprouvette, c'est-à-dire du côté où il n'y a pas la rainure. Elles sont placées de la manière présentée sur la figure 2.1.5.

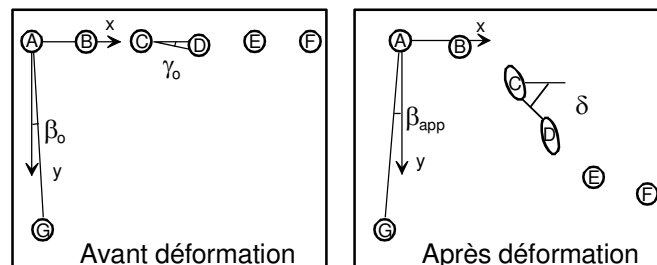


Figure 2.1.5 : Schéma explicatif du calcul de la déformation dans le cas du cisaillement simple (Paupert, 2004).

A chaque acquisition d'images, l'ordinateur calcule les barycentres de chacun des marqueurs. Parmi ces taches, A et G sont situées dans une zone qui ne se déforme pas. Ils peuvent subir une rotation lors du démarrage de l'essai qui sera alors prise en compte dans le calcul de la déformation globale. Les taches B, C, D, E et F se déplacent et suivent la déformation. Dès lors, le cisaillement se calcule à partir de la plus grande pente formée par les positions des taches au cours de la déformation suivant la formule :

$$\gamma = \tan(\delta) \quad (2.1.6)$$

La section initiale ne variant pas au cours de l'essai, la scission moyenne vraie est donnée par l'équation 2.1.7 :

$$\tau = \frac{F}{S_0} \quad (2.1.7)$$

2.1.3. Equivalence des chemins de déformation et conditions des essais

Dans le cas de la traction uniaxiale, on obtient facilement une loi de comportement liant la seule contrainte principale à la déformation correspondante. Dans le cas d'une sollicitation complexe, il serait intéressant d'avoir une relation semblable liant une seule contrainte et une seule déformation. Il serait encore plus intéressant de l'obtenir sans faire l'essai, mais en la déduisant de l'essai de traction. Ainsi, il serait possible de vérifier l'exactitude des résultats et bien sûr de pouvoir comparer les différents modes de chargement pour un matériau donné. C'est dans ce but que l'on introduit les expressions des contraintes et déformations équivalentes. Cette contrainte est obtenue à partir du critère de plasticité de Von Mises et cette déformation à partir de l'expression de la déformation généralisée.

Le chemin de référence étant la traction uniaxiale, les expressions des contraintes et déformations équivalentes pour le cisaillement sont :

$$\sigma_{\text{equ}} = \sqrt{3} \cdot \tau_{31} \quad (2.1.8) \quad \varepsilon_{\text{equ}} = \frac{\gamma_{13}}{\sqrt{3}} \quad (2.1.9)$$

$$\dot{\gamma} = \dot{\varepsilon}_{\text{equ}} \cdot \sqrt{3} \quad (2.1.10)$$

et pour la traction plane :

$$\sigma_{\text{equ}} = \frac{\sqrt{3}}{2} \sigma_{33} \quad (2.1.11) \quad \varepsilon_{\text{equ}} = \frac{2}{\sqrt{3}} \varepsilon_{33} \quad (2.1.12)$$

$$\dot{\varepsilon}_{\text{equ}} = \frac{2}{\sqrt{3}} \dot{\varepsilon} \quad (2.1.13)$$

La théorie sur la détermination de ces équations est développée à l'annexe E.

Les conditions d'essais en température sont déterminées pour couvrir au mieux les plages d'utilisation des matériaux (-30 °C, 30 °C et 80 °C). Les vitesses sont choisies afin d'assurer la meilleure régulation possible et d'éviter tout auto-échauffement du matériau ($5 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$).

2.1.4. Essais mécaniques *In Situ*

Dans l'objectif de mieux comprendre les mécanismes d'endommagement de nos matériaux, des analyses *In Situ* par diffraction des rayons X, par spectroscopie Raman et par microscopie électronique à balayage au cours d'essais mécaniques en traction sont réalisées. Cette investigation nécessite l'utilisation d'une mini-machine de traction dont les dimensions sont : 220 mm x 120 mm x 65 mm. Elle est commercialisée par Kammrath & Weiss et est présentée à la figure 2.1.6. La vitesse de la traverse choisie pour les essais est de $10 \mu\text{m.s}^{-1}$. La gamme de vitesse disponible est comprise entre 0,1 et $20 \mu\text{m.s}^{-1}$. Le chargement est appliqué de manière symétrique et ne peut excéder 5000 N. Le capteur déplacement est de type LVDT. Ainsi, les têtes des éprouvettes se déplacent d'une quantité identique de part et d'autre de la zone centrale, ce qui évite de recentrer les appareils de mesure au niveau de la zone d'étude.

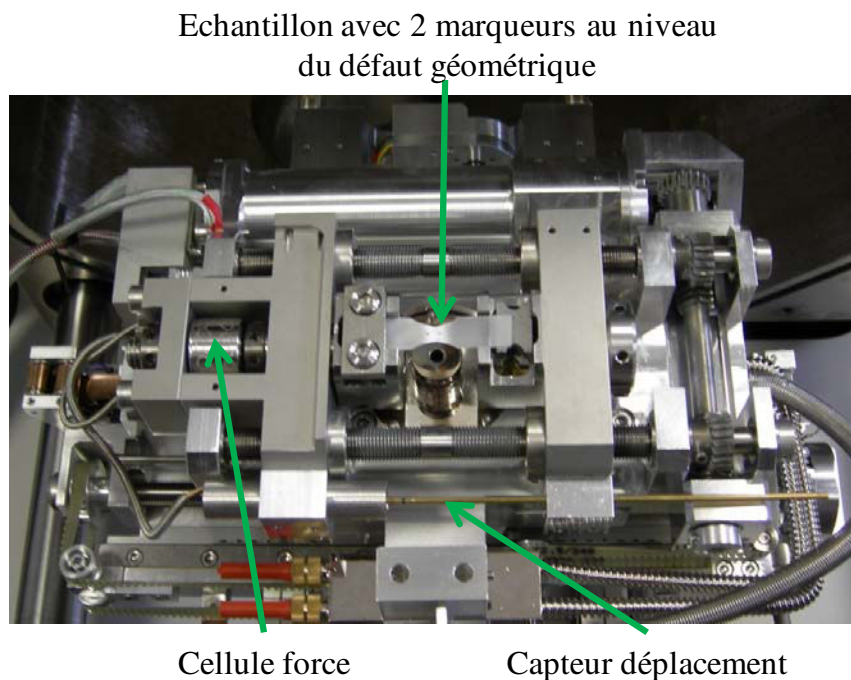


Figure 2.1.6 : Photographie présentant la mini-machine de traction utilisée pour les analyses *In situ* des mécanismes de déformation en traction.

Les échantillons utilisés sont des éprouvettes dont la partie centrale est réduite par la découpe ou l'usinage d'un défaut géométrique de 10 mm de rayon de courbure. Au milieu du défaut où se localise la déformation, deux marqueurs noirs de très petite taille séparés par une distance moyenne de 1 mm sont disposés comme illustré par la figure 2.1.7.

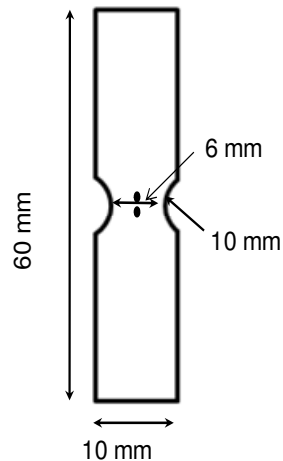


Figure 2.1.7 : Géométrie des éprouvettes utilisées pour les essais mécaniques *In Situ* avec la mini-machine de traction.

Ces marqueurs permettent d'évaluer la déformation vraie au centre du défaut géométrique. C'est à cet endroit précis que le faisceau de rayons X traverse l'échantillon. Nous réalisons des analyses pour différentes valeurs de déformation vraie. Pour chaque valeur choisie, nous immobilisons la traverse de la machine de traction. La force peut évoluer, ce qui renseigne sur le fait que le matériau se relaxe dès l'arrêt de l'essai. C'est pourquoi, nous prenons les photographies des marqueurs avant et après les acquisitions. Finalement, la déformation vraie est déterminée par la moyenne entre les deux valeurs trouvées avant et après l'analyse par rayons X. Les clichés sont traités par un programme réalisé sous Matlab7 qui calcule par traitement d'image le barycentre des taches et la distance qui les sépare (Annexe D.2). La déformation vraie est ensuite obtenue avec le calcul de $\ln(l/l_0)$ où l_0 et l sont les longueurs avant et après déformation.

2.2. Caractérisation microstructurale des matériaux

2.2.1. Calorimétrie différentielle

Cette technique est utilisée afin de détecter les changements microstructuraux d'un polymère induisant un transfert de chaleur aussi bien exothermique qu'endothermique telles que la fusion et la cristallisation (transition du premier ordre) et la transition vitreuse (transition du second ordre). Ces variations d'énergie sont liées à des variations d'enthalpie que l'on mesure par calorimétrie. En particulier, une variation endothermique est observée lors de la fusion de cristallites qui est proportionnelle à leur quantité. L'appareillage est composé de deux fours (figure 2.2.1). Le premier four servant de référence contient une capsule vide. Le second four est celui dans lequel est introduite la capsule de l'échantillon à analyser. Typiquement, la masse de matériau à analyser est comprise entre 5 et 15 mg. Ces

deux fours sont chauffés à la même vitesse et/ou sont maintenus à la même température. Lors d'une transition microstructurale de l'échantillon, la calorimétrie différentielle est conçue pour déterminer le flux de chaleur différentiel nécessaire pour maintenir l'échantillon et la référence à la même température.

Le système contient donc des boucles thermiques d'autorégulation utilisant des résistances en platine. Lorsqu'une différence de température se produit entre l'échantillon et la référence, ces dernières permettent d'ajuster la puissance d'entrée de manière à la corriger. Un signal proportionnel à la différence de puissance fournie à l'échantillon par rapport à la référence est enregistré en fonction de la température ou du temps.

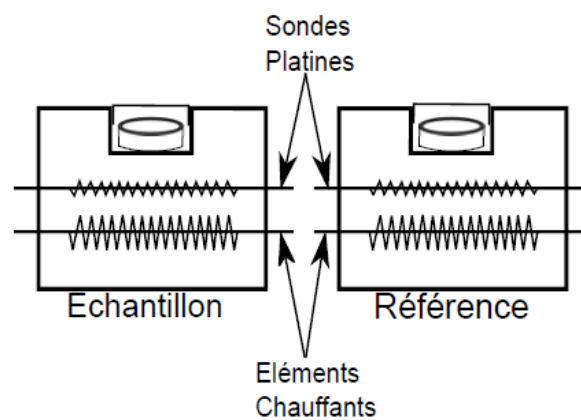


Figure 2.2.1: Représentation schématique du système de calorimétrie différentielle (DSC).

Au laboratoire, une DSC 7 commercialisée par la société PERKIN ELMER associée à une unité de refroidissement de type PERKIN ELMER Intercooler IIP est disponible. Toutes les mesures ont été réalisées sous un flux d'azote de 2 bars afin de garder toujours une atmosphère inerte. La calibration est réalisée à partir d'un échantillon référence d'indium dont la température et l'enthalpie de fusion sont connues avec une bonne précision : $T_f = 156,6 \text{ °C}$ et $\Delta H_f = 25,45 \text{ J/g}$. Dans le but de réaliser une comparaison microstructurale fiable, les conditions expérimentales utilisées pour les différents polymères étudiés sont les suivantes :

- Vitesse de chauffe de 10 °C/min .
- Plage de température : -30 à 200 °C .
- Masse de l'échantillon : $5 - 15 \text{ mg}$

Dans le cas d'un polymère semi-cristallin, à partir des résultats de la DSC, on détermine les températures des transformations (fusion et/ou cristallisation, et transition vitreuse), le taux de cristallinité χ_c et l'épaisseur des lamelles cristallines L_c . La mesure de la

valeur de l'enthalpie de fusion ΔH_f , par intégration de la courbe puissance - temps lors de la fusion, permet d'accéder au taux de cristallinité par la formule suivante :

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \quad (2.2.1)$$

avec ΔH_f^0 l'enthalpie de fusion théorique du même polymère 100 % cristallin.

L'épaisseur des cristallites peut être déterminée à partir de la position en température du pic de fusion selon la formule de Gibbs – Thomson :

$$T_f = T_f^0 \cdot \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\rho_c \Delta H_f^0 \cdot L_c} \right) \quad (2.2.2)$$

avec T_f la température de fusion déterminée par DSC, T_f^0 la température de fusion d'un cristal de taille infinie, σ_e l'énergie de surface, ΔH_f^0 l'enthalpie de fusion par unité de volume du polymère 100% cristallin, L_c l'épaisseur des lamelles cristallines et ρ_c la densité de la phase cristalline. En réalité, nous calculons grâce à cette formule l'épaisseur principale des cristallites, c'est-à-dire la taille de la population cristalline majoritaire.

L'analyse calorimétrique différentielle donne également accès à la température de transition vitreuse. Il faut noter toutefois que le changement de la ligne de base de la courbe différence de puissance en fonction du temps est particulièrement difficile à détecter pour des polymères semi-cristallins à haute cristallinité comme le polypropylène (Runt et Harrison, 1980). Ce paramètre intrinsèque du matériau sera plutôt mesuré par analyse mécanique dynamique (DMA), technique décrite plus loin dans cette partie.

2.2.2. Diffraction des rayons X en transmission et en incidence rasante

Le dispositif utilisé au laboratoire est schématisé sur la figure 2.2.2. Les rayons X sont produits par un générateur, dont la tension et l'intensité sont respectivement de 30 KV et 40 mA. Le rayonnement émis est la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda = 0,154$ nm) qui est sélectionnée par un miroir multicouche parabolique de marque OSMIC puis réglée à l'aide d'un collimateur de 350 μ m de diamètre. Le système possède deux modes de détection aux grands angles (WAXS) (compteur courbe 1D INEL ou film plan 2D FUJIFILM de résolution 25 microns) et un mode de détection aux petits angles (SAXS) (film plan identique à celui utilisé aux grands angles). Dans les cas des détections par film plan, celui-ci est situé à 75 mm de l'échantillon

pour les grands angles et à 830 mm pour les petits angles. Les clichés sont numérisés à l'aide d'un scanner de marque Fujifilm (modèle BAS 5000) et traités avec le logiciel Tina (Raytest). Les diffractogrammes obtenus par le compteur courbe aux grands angles représentent une moyenne de la diffraction des cristaux dans le plan de l'échantillon analysé puisque celui-ci est en rotation lors de l'acquisition afin de s'affranchir de la texture du matériau et calculer une valeur globale de la cristallinité.

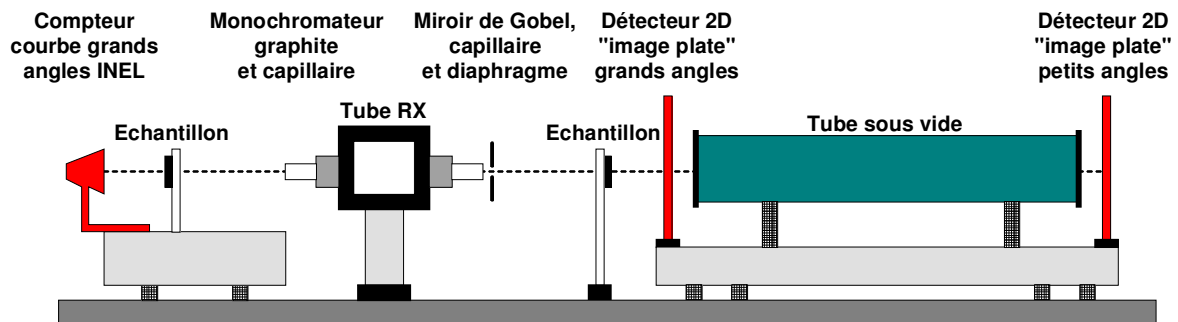


Figure 2.2.2 : Dispositif de diffraction des rayons X aux petits et grands angles.

Le dispositif de diffraction aux grands angles peut aussi être ajusté de manière à travailler en incidence rasante et cela des deux cotés de l'appareillage, soit aussi bien du côté compteur courbe que du côté image plate. L'objectif est de caractériser l'état microstructurale des échantillons colaminés. Le faisceau incident et le film de polymère forment alors un angle inférieur à 5° comme illustré par la figure 2.2.3.

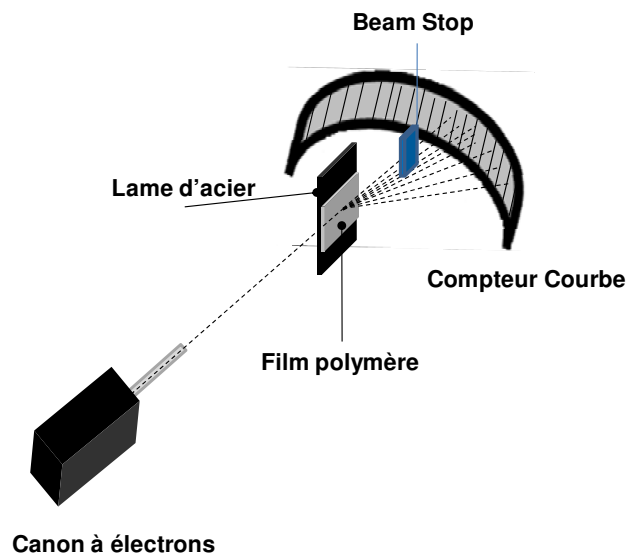


Figure 2.2.3 : Description du dispositif de diffraction des rayons X en incidence rasante.

Cette analyse microstructurale par rayonnement X est basée sur le principe suivant : si un faisceau de rayons X rencontre une famille de plans réticulaires d'indices de Miller h , k et l

avec un angle incident θ , on observe une diffraction de ce faisceau lorsque ces plans sont dits en position de Bragg (figure 2.2.4), c'est-à-dire qu'ils vérifient la relation de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (2.2.3)$$

où n est un nombre entier, λ , la longueur d'onde du faisceau incident et d_{hkl} , la distance interréticulaire.

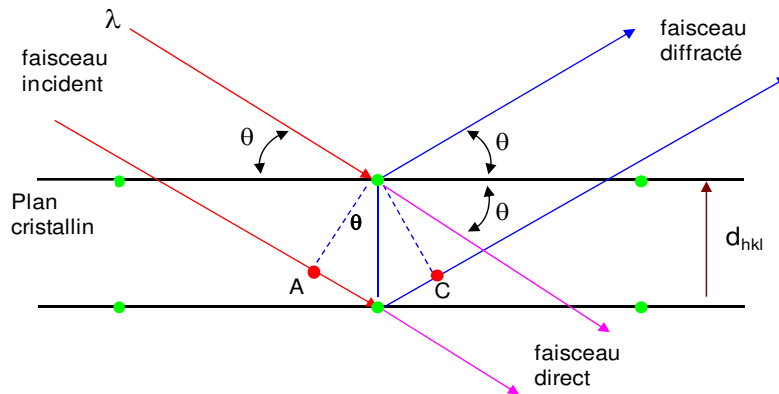


Figure 2.2.4 : Diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires d'une maille cristalline de polymère (règle de Wulff) (Devisme, 2006).

La distance interréticulaire d'une même famille de plans cristallins peut être calculée dès que l'on connaît le type de maille ainsi que ses paramètres géométriques :

- Maille monoclinique (PP α) :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \cdot \sin^2\beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \cdot \sin^2\beta} - \frac{2 \cdot h \cdot l \cdot \cos\beta}{a \cdot c \cdot \sin^2\beta} \quad (2.2.4)$$

- Maille hexagonale (PP β) :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + k^2 + h \cdot k}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.2.5)$$

- Maille orthorhombique (PP γ) :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.2.6)$$

Tous les plans d'un cristal ne diffractent pas les rayons X. Cela dépend de la valeur du facteur de structure des plans de la maille élémentaire cristalline (Kakudo, 1972).

$$I = A|F(nh, nk, nl)|^2 \neq 0 \quad (2.2.7)$$

Un plan réticulaire est dit diffractant lorsqu'il est en position de Bragg et que la valeur de son facteur de structure est non nulle.

2.2.2.1. Détermination de la cristallinité et des proportions de phases

Sur les diffractogrammes $I = f(2\theta)$ obtenus en diffraction des rayons X aux grands angles par le compteur courbe, il est possible de déterminer le taux de cristallinité du matériau selon la méthode de Hermans et Weidinger (Hermans *et al.*, 1948). Le logiciel de traitement PeakFit (SPSS Inc.) permet, en effet, la déconvolution des pics i) en éliminant l'intensité du fond continu et ii) en extrayant le halo amorphe comme illustré par la figure 2.2.5. L'intensité I obtenue par ce logiciel est corrigée à l'aide de la relation de Beer-Lambert qui tient compte du volume de matière absorbant en fonction de la position angulaire 2θ :

$$I = I_0 \cdot \exp\left(\frac{\mu \cdot e}{\cos(2\theta)}\right) \quad (2.2.8)$$

avec μ , le coefficient d'absorption en cm^{-1} , e , l'épaisseur de l'échantillon et I_0 , l'intensité du faisceau incident.

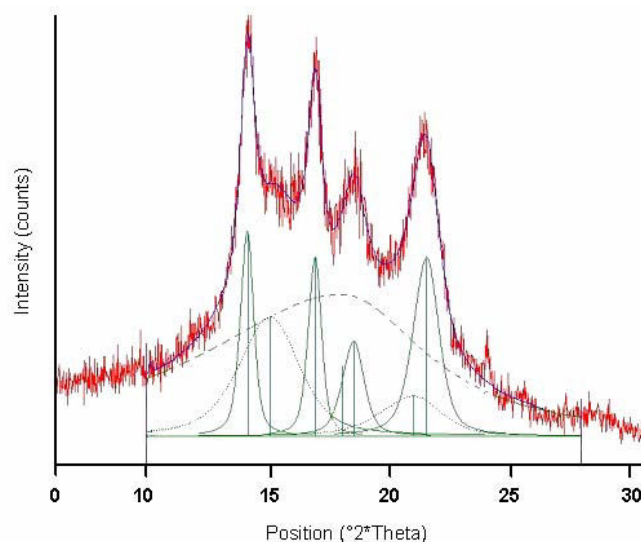


Figure 2.2.5 : Illustration de la déconvolution d'un diffractogramme de rayons X du polypropylène isotactique (Devisme, 2006).

A l'aide du logiciel PeakFit, nous modélisons ainsi les contributions des phases cristallines et amorphes par des fonctions gaussiennes (Galeski *et al.*, 1991 ; Bartczak *et al.*, 1996). Les aires de ces dernières permettent de déterminer le taux de cristallinité en masse par la formule suivante :

$$\chi_c = \frac{C}{A+C} \quad (2.2.9)$$

Cette relation est le rapport entre l'aire des pics cristallins C et l'aire totale de tous les pics cristallins et du halo amorphe C + A.

Dans le cas d'un matériau présentant des pics de diffraction de plusieurs familles de plans appartenant à diverses mailles cristallines, la déconvolution des diffractogrammes permet d'évaluer la quantité de chacune des phases cristallines. Dans le cas du polypropylène isotactique, trois phases cristallines peuvent coexister et les formules suivantes rendent compte de leurs proportions respectives :

$$\alpha(\%) = \frac{A_{\alpha(110)} + A_{\alpha(130)} + A_{\alpha(111)} + A_{\alpha(041)}}{A_{\beta(301)} + A_{\beta(300)} + A_{\alpha(110)} + A_{\alpha(040)} + A_{\alpha(130)} + A_{\alpha(111)} + A_{\alpha(041)}} \times \chi_c \quad (2.2.10)$$

$$\beta(\%) = \frac{A_{\beta(301)} + A_{\beta(300)}}{A_{\beta(301)} + A_{\beta(300)} + A_{\alpha(110)} + A_{\alpha(040)} + A_{\alpha(130)} + A_{\alpha(111)} + A_{\alpha(041)}} \times \chi_c \quad (2.2.11)$$

$$\gamma(\%) = \frac{A_{\gamma(040)}}{A_{\alpha(110)} + A_{\beta(300)} + A_{\alpha(130)} + A_{\alpha(040)} + A_{\gamma(130)} + A_{\alpha(111)} + A_{\beta(301)} + A_{\alpha(041)}} \times \chi_c \quad (2.2.12)$$

avec $A_{X(hkl)}$, l'aire du pic de diffraction des plans (hkl) de la maille cristalline X et χ_c , le taux de cristallinité globale du matériau défini par l'équation 2.2.9.

2.2.2.2. *Mesure de la taille des cristaux (WAXS)*

La taille des cristaux est obtenue à partir de l'élargissement angulaire à mi hauteur des pics du diffractogramme aux grands angles du compteur courbe. La dimension d'une cristallite L_{hkl} définie dans la direction normale aux plans cristallins (hkl), est déterminée sur le pic de diffraction correspondant et centré sur $2\theta_{hkl}$ en utilisant la formule de Debye-Scherrer (Alexander, 1969 ; Kakudo, 1972) :

$$L_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\Delta 2\theta \cdot \cos\theta} \quad (2.2.13)$$

où λ est la longueur d'onde de la radiation utilisée, $\Delta 2\theta$ la largeur à mi-hauteur du pic (hkl) considéré, θ le demi angle de diffraction des plans (hkl) considérés, et K, appelé constante de Scherrer qui vaut 0,9 (Smole et Zipper, 2002).

Ainsi, la mesure de la largeur à mi-hauteur des plans diffractant (h00), (0k0) et (00l) lorsqu'ils existent, permet de déterminer les dimensions des lamelles cristallines respectivement dans les directions \vec{a} , \vec{b} , et \vec{c} de la maille cristalline. Dans le cas de la phase

monoclinique α du polypropylène isotactique (figure 2.2.6), la longueur et la largeur des lamelles cristallines sont obtenues à partir des pics de diffraction des plans (040) et (130), respectivement. L'erreur commise sur le calcul de la largeur est faible et peut être négligée. En effet, l'angle qui sépare la normale \vec{a} de la normale aux plans (130) est de 6° . On déduit la véritable valeur de la largeur en divisant L_{130} par $\cos(6^\circ) = 0,99$.

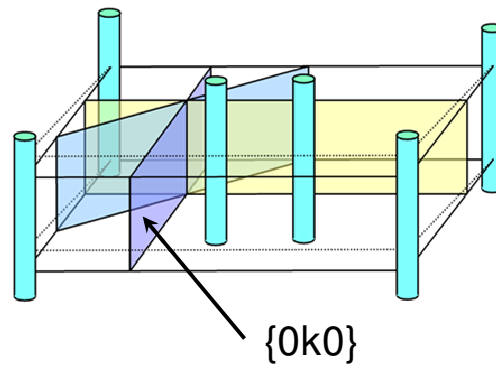


Figure 2.2.6 : Arrangement cristallographique des plans réticulaires d'une maille monoclinique α du polypropylène (Dahoun, 2004).

2.2.2.3. Calcul de la longue période (SAXS)

Les clichés de diffraction des rayons X aux petits angles permettent de remonter à la longue période d'un polymère semi-cristallin (figure 2.2.7), c'est-à-dire à la longueur moyenne (au sommet du pic de diffraction) d'un motif lamelle cristalline et zone amorphe.

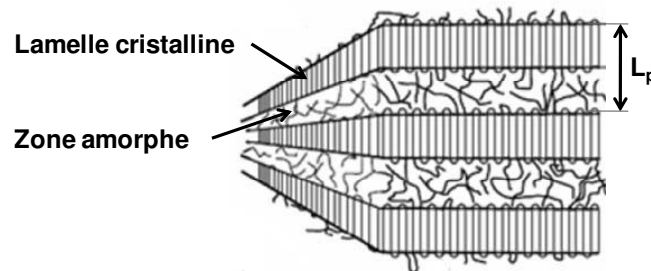


Figure 2.2.7 : Illustration de la longue période d'un polymère semi-cristallin (Ponçot, 2006).

En effet, d'après Guinier (1939), Porod (1951), Kratky (1966) et Glatter et Kratky (1982), lorsque des rayons X sont diffractés par des particules colloïdales (ou une seconde phase, au sens large) du fait de différences de densité d'électrons (les densités d'électrons des phases amorphes et cristallines varient de 10 à 15 % selon Cser (2001)), l'intensité de la radiation diffractée est la transformée de Fourier de ces densités d'électrons telle que :

$$I(q) = \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho^2(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (2.2.14)$$

où r représente le vecteur d'onde dans l'espace réel et q , ce même vecteur d'onde dans l'espace réciproque. Ce dernier terme s'exprime par :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) \quad (2.2.15)$$

où λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident et θ le demi angle de diffraction.

La solution de l'équation 2.2.14 dans le cas de sphères de rayon r est donnée par Guinier (1939) :

$$I(q) = 3V \cdot (\rho_p - \rho_m)^2 \cdot \left(\frac{\sin(qr) - qr \cos(qr)}{(qr)^3} \right)^2 \quad (2.2.16)$$

où ρ_p et ρ_m sont les densités d'électrons de la particule et de la matrice respectivement, et V est le volume des particules. Cette fonction forme approximativement un pic gaussien centré en 0. Guinier (1939) présente une approximation pour décrire l'intensité diffractée aux alentours de l'angle zéro ($q \ll 1 \text{ nm}^{-1}$) de diffraction en utilisant le rayon de giration des particules. Elle s'exprime par l'équation suivante :

$$I(q) = I_0 \exp\left(\frac{-R^2 q^2}{3}\right) \quad (2.2.17)$$

où I_0 est l'intensité diffractée du rayon incident pour un angle nul et R est le rayon de giration de la particule.

La dimension moyenne des longues périodes dans le cas d'un polymère semi-cristallin est faible ce qui induit un signal de diffraction dont le pic se situe à des valeurs de q très largement inférieures à 1 nm^{-1} . C'est la raison pour laquelle, après les traitements d'image des résultats, une correction, dite correction de Lorentz est réalisée (Peticolas *et al.*, 1971 ; Dulgosz *et al.*, 1976 ; Capaccio *et al.*, 1978 ; Schultz *et al.*, 1978 ; Russel et Koberstein, 1985 ; Jonas *et al.*, 1995 ; Zhou *et al.*, 1997 ; Butler *et al.*, 1997). Basée sur l'approche de Guinier (1939), elle consiste à multiplier l'intensité I par q^2 . Ainsi, l'évolution de $I \cdot q^2$ en fonction de q est représentée (représentation de Kratky, Deschamps (2009)). La position du pic de diffraction nous donne accès à la longue période définie par :

$$L_p = \frac{2\pi}{q} \quad (2.2.18)$$

Les traitements d'images qui précèdent cette correction de Lorentz sont réalisés à l'aide d'un cliché SAXS de référence obtenu sans échantillon. Les résultats sont alors corrigés par soustraction afin de supprimer le bruit de fond et d'éliminer les taches induites par la fente du collimateur.

Le calcul de L_p au sommet du halo de diffraction détermine la valeur de la longue période majoritaire dans le matériau. Connaissant le taux de cristallinité du matériau, les épaisseurs des lamelles cristallines et de la phase amorphe sont obtenus avec respectivement :

$$L_c = \chi_c \cdot L_p \quad (2.2.19) \quad \text{et} \quad L_a = L_p - L_c \quad (2.2.20)$$

où χ_c est le taux de cristallinité mesuré par WAXS (équation 2.2.9).

2.2.2.4. Caractérisation de l'orientation cristalline (WAXS)

Afin de décrire quantitativement les textures cristallines induites soit par le procédé de mise en forme (extrusion et colaminage), soit par l'emboutissage et l'étape de cataphorèse chez le client automobile, les fonctions d'orientation sont déterminées à partir des résultats de l'analyse de diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS). Elles permettent de caractériser la distribution de l'orientation des cristallites, par rapport à un référentiel donné (direction d'extrusion/d'injection et/ou direction de sollicitation mécanique de traction/cisaillement).

Initialement introduite par Hermans *et al.*, (1946), pour étudier l'orientation de fibres de cellulose, la notion de "fonctions d'orientation" a été ensuite généralisée à l'étude des chaînes macromoléculaires de polymères déformés par étirage (Kakudo, (1972) ; Stein, (1958) et Balta-Calleja et Vonk, (1989)).

Soient \vec{u} une direction cristallographique donnée de la structure cristalline étudiée et \vec{X} une direction macroscopique de référence, la fonction d'orientation $F_{\vec{u}/\vec{X}}$ de la direction \vec{u} par rapport à la direction \vec{X} de référence, est définie par la relation :

$$F_{\vec{u}/\vec{X}} = \frac{3 \langle \cos^2(\alpha_{\vec{u}/\vec{X}}) \rangle - 1}{2} \quad (2.2.21)$$

où $\langle \cos^2(\alpha_{\vec{u}/\vec{X}}) \rangle$ est la valeur moyenne du carré du cosinus de l'angle ($\alpha_{\vec{u}/\vec{X}}$) entre l'axe \vec{X} et les vecteurs \vec{u} de même type. Il est donné par l'expression suivante :

$$\langle \cos^2(\alpha_{\vec{u}/\vec{X}}) \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I_{hkl} \cdot \cos^2\varphi \cdot \sin\varphi \cdot d\varphi}{\int_0^{\pi/2} I_{hkl} \cdot \sin\varphi \cdot d\varphi} \quad (2.2.22)$$

où I_{hkl} représente l'intensité maximale diffractée par les plans de type (hkl) pour un angle azimutal φ donné.

Les valeurs remarquables de la fonction $F_{\vec{u}/\vec{X}}$, et leurs textures associées sont données dans le tableau 2.2.1.

$\langle \cos^2(\alpha_{\vec{u}/\vec{X}}) \rangle$	$F_{\vec{u}/\vec{X}}$	Textures
0	- 1/2	Toutes les directions \vec{u} sont perpendiculaires à l'axe \vec{X}
1/3	0	Répartition isotrope des directions \vec{u} dans l'espace
1/2	1/4	Répartition isotrope des directions \vec{u} dans le plan parallèle à \vec{X}
1	1	Toutes les directions \vec{u} sont parallèles à l'axe de référence \vec{X}

Tableau 2.2.1 : Valeurs remarquables de $F_{\vec{u}/\vec{X}}$ avec les textures associées.

Nous n'appliquerons cette méthode de quantification de l'orientation cristalline que dans le cas de la maille monoclinique α du polypropylène (phase largement majoritaire dans chacun de nos matériaux).

Les paramètres cristallographiques de cette maille sont définis par :

$$a \neq b \neq c, \alpha = (\vec{b}, \vec{c}) = \gamma = (\vec{a}, \vec{b}) = 90^\circ \text{ et } \beta = (\vec{c}, \vec{a}) \neq 90^\circ.$$

Notre objectif est de déterminer les fonctions d'orientation des axes cristallographiques \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} par rapport à une direction de référence \vec{X} . Le fait que la maille monoclinique ne soit pas orthogonale complique le calcul de $\langle \cos^2(\alpha_{\vec{u}/\vec{X}}) \rangle$ puisque l'expression possède alors quatre inconnues. Pour la résoudre, il serait donc nécessaire d'introduire les profils azimutaux de quatre familles de plans {hkl} distinctes. Or, d'après la structure des cristaux α de polypropylène, seuls trois plans possèdent un facteur de structure non nul assurant leur diffraction par le rayonnement X incident ((110), (040) et (130)). Les autres sont soit mal définis (de faible intensité tels que (060) et (220)), soit couplés ((111) et (041)). Par conséquent, pour réduire ce nombre d'inconnus, on définit une nouvelle maille orthogonale formée par les directions cristallographiques \vec{b} et \vec{c} et une nouvelle direction \vec{A}

perpendiculaire aux deux premiers avec un module égal à celui de la direction cristallographique \vec{a} ($|\vec{a}| = |\vec{A}|$). Dans ce système orthogonal défini par $(\vec{A}, \vec{b}, \vec{c})$, on a :

$$\langle \cos^2(\alpha_{\vec{A}/\vec{X}}) \rangle + \langle \cos^2(\alpha_{\vec{b}/\vec{X}}) \rangle + \langle \cos^2(\alpha_{\vec{c}/\vec{X}}) \rangle = 1 \quad (2.2.23)$$

et

$$\langle \cos(\alpha_{\vec{A}/\vec{X}}) \cdot \cos(\alpha_{\vec{c}/\vec{X}}) \rangle = 0 \quad (2.2.24)$$

Avec ce changement de repère, l'expression de $\langle \cos^2(\alpha_{\vec{u}/\vec{X}}) \rangle$ ne comporte plus que deux inconnues $\langle \cos^2(\alpha_{\vec{A}/\vec{X}}) \rangle$ et $\langle \cos^2(\alpha_{\vec{b}/\vec{X}}) \rangle$, permettant alors de déterminer les facteurs d'orientation $F_{\vec{A}/\vec{X}}$, $F_{\vec{b}/\vec{X}}$ et $F_{\vec{c}/\vec{X}}$ des axes \vec{A} , \vec{b} et \vec{c} . D'après Dahoun (1992), on aboutit aux résultats suivants :

$$\langle \cos^2(\alpha_{\vec{A}/\vec{X}}) \rangle = \frac{(b^2 + a^2 \sin^2(\beta)) \langle \cos^2(\alpha_{110/\vec{X}}) \rangle - a^2 \sin^2(\beta) \langle \cos^2(\alpha_{040/\vec{X}}) \rangle}{b^2} \quad (2.2.25)$$

$$\langle \cos^2(\alpha_{\vec{b}/\vec{X}}) \rangle = \langle \cos^2(\alpha_{040/\vec{X}}) \rangle \quad (2.2.26)$$

$$\langle \cos^2(\alpha_{\vec{c}/\vec{X}}) \rangle = 1 - \frac{(b^2 + a^2 \sin^2(\beta)) \langle \cos^2(\alpha_{110/\vec{X}}) \rangle - a^2 \sin^2(\beta) \langle \cos^2(\alpha_{040/\vec{X}}) \rangle}{b^2} \quad (2.2.27)$$

avec $a = 0,666$ nm, $b = 2,078$ nm, $c = 0,649$ nm et $\beta = 99,6$ degrés.

Les résultats numériques de ces expressions permettent de calculer les facteurs d'orientations de Hermans à partir de l'équation 2.2.8 pour les trois axes de la nouvelle maille orthogonale $(\vec{A}, \vec{b}, \vec{c})$ selon la direction \vec{X} de référence.

Dans ce qui précède, nous avons calculé $F_{\vec{A}/\vec{X}}$, $F_{\vec{b}/\vec{X}}$ et $F_{\vec{c}/\vec{X}}$ des axes cristallographiques \vec{b} et \vec{c} et la direction \vec{A} perpendiculaire à (\vec{b}, \vec{c}) sans tenir compte de l'axe cristallographique \vec{a} . L'erreur commise sur l'orientation de l'axe \vec{a} par le calcul du facteur de \vec{A} n'est pas très importante puisque l'angle qui les sépare est seulement de $9,6^\circ$. Ainsi, elle peut être négligée et nous pouvons caractériser la texture de nos matériaux par les valeurs de $F_{\vec{A}/\vec{X}}$, $F_{\vec{b}/\vec{X}}$ et $F_{\vec{c}/\vec{X}}$.

Le programme présenté à l'annexe D.1, réalisé sous Matlab 7, permet le calcul de ces trois facteurs pour toutes les valeurs de l'angle azimutal en prenant la direction de référence comme position initiale.

2.2.2.5. Analyse *In Situ* par diffraction des rayons X en transmission au cours d'un essai de traction des films

Des essais mécaniques *In situ* à la diffraction des rayons X aux grands et petits angles ont été réalisés en utilisant la mini-machine de traction décrite dans la partie 2.1.4 et par la figure 2.1.6. Le montage sur le banc des rayons X est illustré par la figure 2.2.8.

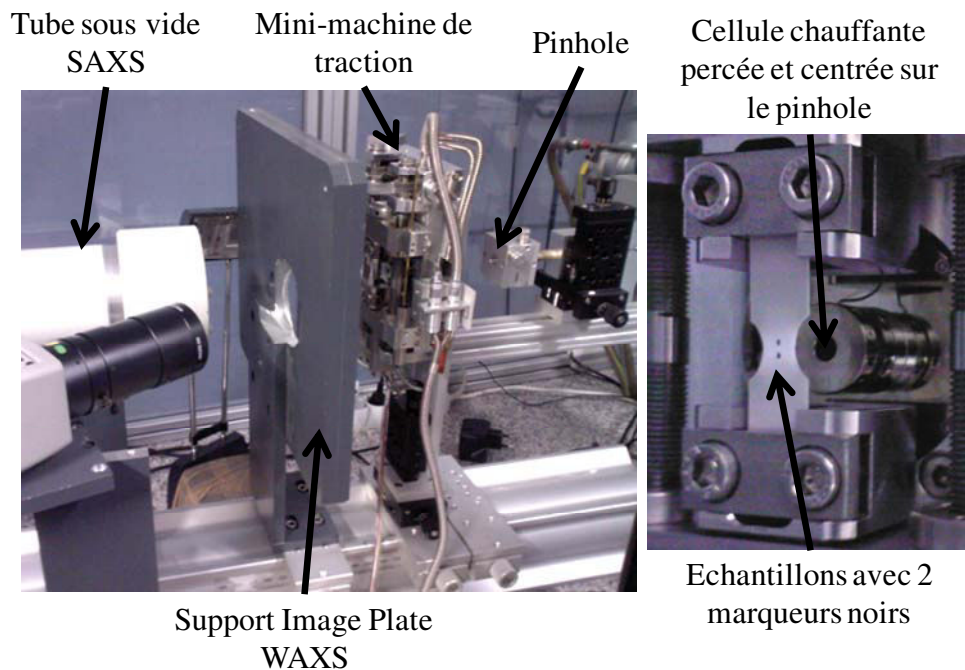


Figure 2.2.8 : Illustrations du montage de la mini-machine de traction sur le banc des rayons X en transmission (WAXS et SAXS).

La géométrie des éprouvettes est décrite par la figure 2.1.7. Des analyses sont réalisées pour différentes valeurs de la déformation vraie. Or, le temps d'acquisition nécessaire à une bonne résolution des résultats est de 8 heures. Pendant cette période, bien que la traverse soit immobilisée, nous observons une diminution de la force. Ceci traduit le phénomène de relaxation microstructurale du matériau. Par conséquent, des photographies des marqueurs sont prises avant et après l'analyse. Ainsi, nous moyennons les déformations et utilisons cette valeur comme la déformation caractéristique pour les résultats obtenus.

2.2.3. Diffraction des rayons X en réflexion

Nous avons aussi utilisé un diffractomètre de rayons X en réflexion afin de déterminer la cristallinité *Post Mortem* de nos échantillons déformés en traction uniaxiale. Cet appareillage appartient à l'IUT Matériaux de Forbach, dépendance de l'Université Paul Verlaine de Metz.

L'appareillage est commercialisé par Bruker AXS GmbH, modèle D8 Advance. Le générateur de rayons X est réglé sur une intensité et une tension respectives de 40 mA et 40 kV. L'anticatode est un filament de cuivre dont la raie $K_{\alpha 1}$ des rayons X générés est sélectionnée par un monochromateur de type Johansson. La largeur de fente du faisceau incident est de 3 mm. La plage des angles (2θ) choisie au niveau du balayage du détecteur Linxeye est comprise entre 10 et 40° avec un pas de 0,021°/s. Les distances source-échantillon et échantillon-détecteur sont identiques et valent 217,5 mm. Les échantillons sont placés sur un support rotatif afin d'obtenir une valeur moyenne de la diffraction des plans de la phase cristalline et ainsi de s'affranchir de la texture éventuelle du matériau. La vitesse de rotation est de 1 tour/s, ce qui équivaut à environ 47 tours par degré lors de l'acquisition.

Cette technique a été utilisée pour déterminer les taux de cristallinité *Post Mortem* des éprouvettes étirées en traction uniaxiale à différents taux de déformation. Elle est plus rapide et donne des informations complémentaires par rapport à l'équipement que nous possédons au laboratoire car elle permet d'obtenir un diffractogramme en 24 minutes au lieu de 8 heures. Les volumes élémentaires représentatifs (VER) ont été soigneusement polis de moitié selon leur épaisseur afin d'être sûr d'analyser la microstructure du cœur des échantillons.

Afin d'être sûr de bien analyser uniquement le cœur des matériaux, la profondeur d'analyse des rayons X en réflexion a été évaluée. Usuellement, la condition géométrique d'un échantillon pour un rendement du faisceau incident optimale est telle que dans la relation de Beer-Lambert (Equation 2.2.8), on a $\mu \cdot e = 1$ avec μ , le coefficient d'absorption du polypropylène égal à 3.85 cm^{-1} et e le chemin moyen parcouru par le faisceau. Dans ce cas, il vaut alors 2,6 mm soit 1,3 mm de part et d'autre du point de diffraction. Le balayage du système de rayons X en réflexion balaye les valeurs 2θ de 10 et 40°. Selon la trigonométrie présentée sur la figure 2.2.4, la profondeur d de pénétration des rayons X vaut 0,13 mm pour $2\theta = 10^\circ$ et 0,44 mm pour $2\theta = 40^\circ$. D'après Cullity et Stoke (2001), le calcul la fraction G_x de rayons X diffractés à la profondeur d de la surface est donnée par l'expression suivante :

$$G_x = 1 - \exp\left(\frac{-2 \cdot \mu \cdot d}{\sin\theta}\right) \quad (2.2.28)$$

Ainsi, pour $2\theta = 10^\circ$ et $d = 0,13 \text{ mm}$, nous calculons que 68 % des RX sont diffractés à cette profondeur. De la même manière, pour $2\theta = 40^\circ$ et $d = 0,44 \text{ mm}$, 63 % des RX sont diffractés à cette distance d . Ensuite, plus d est grand, moins les photons réémis ont de

l'énergie et par conséquent moins leur contribution dans le faisceau réfléchi est importante. Ils peuvent donc être négligés dans notre analyse. De ces résultats, nous pouvons conclure qu'au maximum, le premier demi-millimètre de nos échantillons est analysé par le faisceau de rayons X incident.

Les diffractogrammes obtenus ont ensuite été déconvolués comme précédemment (Figure 2.2.3) avec le logiciel Peakfit et les taux de cristallinité calculés à partir de l'équation 2.2.9 toujours selon la méthode de Hermans et Weidinger (Hermans *et al.*, 1948).

2.2.4. Radiographie et tomographie X

- Radiographie X :

Lorsqu'un matériau est traversé par des rayons X, une certaine quantité des rayons incidents est dissipée par diffusion et par éjection d'électrons orbitaux. En présence de vide, le faisceau incident est moins altéré et l'intensité récupérée est d'autant plus intense que la quantité de vide est grande d'où une mesure possible de la différence de densité dans le matériau. Sur ce principe, nous avons réalisé des essais dits de radiographie X afin de mettre en évidence les différences d'intensité des rayons X transmis, donc de densité, tout au long d'une éprouvette de traction déformée (figure 2.2.9), c'est-à-dire après essai mécanique et relaxation d'au minimum trois heures à contrainte nulle. Les échantillons sont polis de chaque côté avec le même grain (10 µm) afin de s'assurer d'une homogénéité d'épaisseur permettant de simplifier la loi de Beer-Lambert (Equation 2.2.8).

Ainsi, la radiographie X (*Post Mortem*), d'après la loi d'absorption de Beer-Lambert, permet d'estimer la déformation volumique résiduelle par la relation suivante :

$$\varepsilon_{v,rès.} = \log\left(\frac{\rho_1}{\rho_2}\right) = \log\left[\frac{\log\left(\frac{I_0}{I_1}\right)}{\log\left(\frac{I_0}{I_2}\right)}\right] \quad (2.2.29)$$

où ρ_1 et ρ_2 sont respectivement les masses volumiques de l'échantillon non déformé et déformé (VER), I_0 , I_1 et I_2 sont respectivement les intensités incidente, transmise à travers l'échantillon non déformé et transmise à travers l'échantillon déformé.

Cette relation évalue le rapport d'intensité de rayons X transmis dans un échantillon déformé (contenant de la cavitation) par rapport au même échantillon, mais à l'état non déformé.

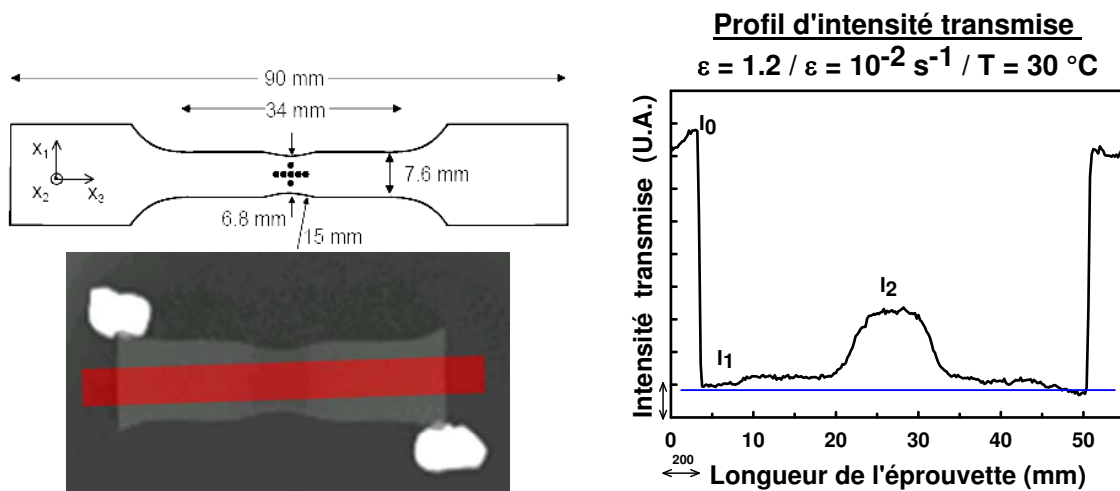


Figure 2.2.9 : Principe de la mesure de la déformation volumique résiduelle par radiographie X d'une éprouvette de traction préalablement déformée.

- Tomographie X :

La tomographie est une technique non destructive qui permet d'obtenir la numérisation volumique d'un objet. Cette technique consiste à radiographier par rayons X un objet sous diverses incidences dans une rotation de 360°. Un cliché est pris à chaque pas de rotation qui, suivant la précision recherchée, varie d'un quart de degré à quelques degrés. Le dispositif peut traiter jusqu'à 1440 images. L'amplitude relevée par le détecteur dépend de la masse volumique de la matière sondée. Ainsi, une région dense absorbe plus de rayons X qu'une région peu dense. Les radiographies sont traitées par un système informatique selon un algorithme de reconstruction qui calcule l'intensité réelle de chaque voxel de l'objet pour aboutir à une distribution tridimensionnelle de l'intensité. Le nombre de voxels et le nombre de niveaux de gris sont imposés par l'utilisateur. Plus le nombre de voxels est important, plus le temps de reconstruction est long. On peut ainsi visualiser la structure interne d'un matériau contenant plusieurs phases de densités variables. Dans notre étude, l'utilisation de cette technique a pour but de déterminer la distribution des microcavités dans un matériau endommagé. Pour cela, le volume sondé doit être inférieur à la taille de ces microcavités.

L'appareil utilisé au laboratoire est un Nanotom, de marque Phoenix X-Ray. Le détecteur de l'appareil est de marque Hamamatsu Photonics. Il s'agit d'un capteur de type CCD de 50 x 50 μm^2 avec une résolution de 2300 x 2300 pixels. La source est constituée de la superposition de deux feuilles métalliques : une de béryllium de 400 μm d'épaisseur et une de

tungstène de 200 nm. Le canon à électrons possède deux séries de condensateurs, ce qui permet des analyses à l'échelle nanométrique. Dans le cas de l'analyse des matériaux massifs, la tension d'accélération est de 90 kV et l'intensité est de 90 μA . La taille du foyer est de 1,9 μm et la distance entre l'échantillon et le détecteur est de 15 mm. La précision de mesure est alors de 3,75 μm par voxel. Pour les géométries fines telles que les films, la tension d'accélération est de 90 kV et l'intensité de 160 μA . Le foyer mesure 0,9 μm et la distance entre l'échantillon et le détecteur est 10 mm. La précision de mesure est alors de 2,5 μm par voxel.

2.2.5. Analyse dynamique mécanique (DMA)

L'analyse mécanique dynamique (DMA) permet de déterminer, l'évolution des propriétés mécaniques comme de module d'élasticité et le facteur de perte en fonction de la température aux petites déformations à différentes fréquence de sollicitation. Elle permet aussi de déterminer certaines propriétés caractéristiques des matériaux polymères telles que la transition vitreuse.

2.2.5.1. Principe

Dans une mesure de DMA, l'échantillon est soumis à une contrainte dynamique sinusoïdale $\sigma = \sigma_0 \cdot \sin(\omega t)$, à une fréquence donnée. Celui-ci répond à cette sollicitation par une déformation dynamique sinusoïdale de même fréquence que celle de la force, mais avec un certain déphasage φ : $\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \sin(\omega t + \varphi)$. Les amplitudes de la contrainte, de la déformation et du décalage de phase permettent de déterminer le module complexe du matériau compte tenu d'un facteur géométrique. En fonction du mode de sollicitation, on obtient le module de cisaillement, G^* , ou le module d'élasticité, E^* .

Dans notre étude, nous utilisons le système de sollicitation mécanique en traction dans le cas des films d'épaisseur de 300 μm et le système de sollicitation en flexion 3 points dans le cas d'échantillons massifs (plaques injectées de 4 mm d'épaisseur). Le dispositif expérimental varie en fonction des géométries des échantillons, mais permet d'obtenir les mêmes résultats.

Le module E^* exprime le rapport entre la contrainte et la déformation selon la loi de Hooke puisque le système n'induit que de très petites déformations au matériau, ce qui permet de rester dans son domaine élastique. Ce terme comprend une composante de conservation

(E') qui caractérise le comportement élastique (lorsque la déformation est en phase avec la contrainte périodique appliquée) et une composante de perte (E'') mesurant l'énergie mécanique dissipée sous forme de chaleur lors de la déformation élastique. Cette partie imaginaire du module est dite visqueuse et illustre un déphasage de $\pi/2$ entre la force et la déformation. Les valeurs déterminées du module dépendent fortement des variations possibles de la géométrie de l'échantillon pendant la mesure. Une grandeur qui ne dépend théoriquement pas de ces variations est le facteur de perte ou coefficient d'amortissement défini par $\tan \delta = E''/E'$. Les variations de E^* et de $\tan \delta$ en fonction de la température correspondent à des phénomènes de relaxation associés aux divers degrés de libertés des chaînes macromoléculaires. En particulier, au passage de la transition vitreuse (T_g), on observe une forte chute des propriétés mécaniques. Lorsque la fréquence d'oscillation augmente, nous pouvons observer un shift du pic de $\tan \delta$ caractéristique de la T_g vers de plus hautes températures. Ceci illustre la forte dépendance au temps de cette transition structurale.

Pour une fréquence donnée, les températures des transitions microstructurales peuvent être déterminées selon différentes méthodes :

- en traçant le logarithme de la courbe $E'(T)$, dans ce cas, la température recherchée est la valeur du point d'inflexion de la courbe,
- par la dérivée de la courbe $E'(T)$ en fonction du temps ; dans ce cas la température recherchée est le sommet du pic,
- par la valeur du sommet du pic de la courbe $\tan \delta$.

Typiquement, la température de transition vitreuse est relevée au sommet du pic $\tan \delta$ pour une fréquence de sollicitation de 1 Hz. C'est cette dernière méthode que nous utiliserons dans le reste de ce mémoire.

Les énergies d'activation E_a des processus de relaxation sont obtenues selon la loi d'Arrhenius (équation 2.2.30) :

$$v = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (2.2.30)$$

où v est la fréquence d'oscillation, A le facteur pré-exponentiel et R la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). E_a est déterminé à partir de la pente de la droite $\ln(v)$ en fonction de $\frac{1}{RT}$.

Nos matériaux en service sont susceptibles d'être utilisés dans une large gamme de température. Ainsi, connaître les évolutions du module d'élasticité entre - 30 et 80 °C est primordial¹. De plus, les courbes obtenues sont exploitées afin d'estimer l'influence de la fréquence de sollicitation mécanique sur le module à travers le calcul d'un coefficient de sensibilité à la vitesse. Celui-ci pourra être comparé avec celui obtenu à partir des courbes des essais mécaniques en traction. Pour une température donnée, on déduit le coefficient de sensibilité à la vitesse, m , comme étant la pente de la courbe du logarithme du module en fonction du logarithme de la fréquence ν d'oscillation :

$$m = \left(\ln E' / \ln \nu \right)_T. \quad (2.2.31)$$

L'appareil utilisé est de marque NEZSCH (référence DMA 242C). Les fréquences d'oscillation choisies sont : 0.25, 1, 5 et 20 Hz. La plage de température étudiée s'étend de -150 à 140 °C pour le matériau PP-co-PE-g-MAH et de -150 à 160 °C pour le PP/EPR. Dans le cas des films bicouches, la plage de température respectée est celle du PP-co-PE-g-MAH ; l'objectif étant d'éviter de faire fondre entièrement l'échantillon dans les mors. Pour atteindre la température de -150 °C, les échantillons sont refroidis *via* une circulation d'azote liquide. Ensuite, la vitesse de chauffage est de 2 °C/min. L'amplitude maximale de l'oscillation mécanique et par la suite la force maximale appliquées à l'échantillon sont de 100 μm et de 6 N, respectivement.

2.2.5.2. Flexion 3 points (Dual Cantiliver)

Ce mode de sollicitation mécanique a été retenu pour les matériaux massifs. C'est-à-dire les matériaux obtenus sous forme de plaque de 4 mm d'épaisseur par injection. Les échantillons ont été usinés de la même manière que les éprouvettes d'essais mécaniques à l'aide du CHARLYROBOT. Ils sont de forme parallélépipédique et ont comme dimensions 60×10×4 mm³. On effectue des essais de flexion en double porte-à-faux (dual cantiliver) dont le descriptif expérimental est présenté par la figure 2.2.10.

¹ - 30 °C : conditions extrêmes en Scandinavie et 80 °C : parking en canicule.

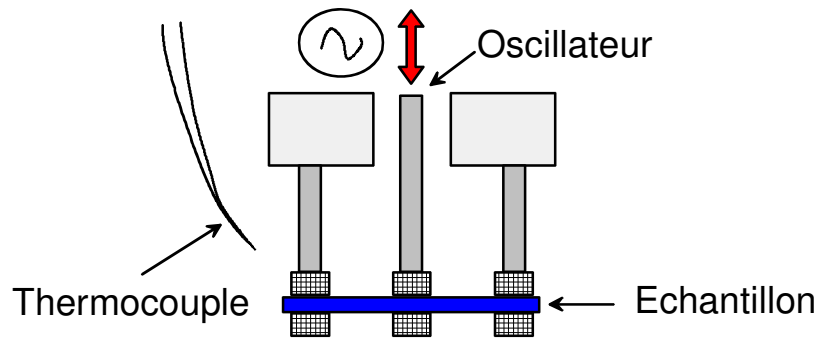


Figure 2.2.10 : Dispositif expérimental de DMA en double encastrement (Dual Cantiliver).

2.2.5.3. Traction

Ce mode de sollicitation mécanique a été retenu pour les matériaux de type film d'épaisseur inférieure à 300 μm . Le dispositif expérimental est illustré par la figure 2.2.11. Les échantillons ont été découpés à l'aide d'une lame de rasoir afin de s'assurer que les coupes soient les plus nettes possibles. Aucun défaut ne doit pouvoir être susceptible d'initier la striction hors du défaut géométrique et fausser les mesures. Leurs dimensions sont $40 \times 6 \times 0,3 \text{ mm}^3$.

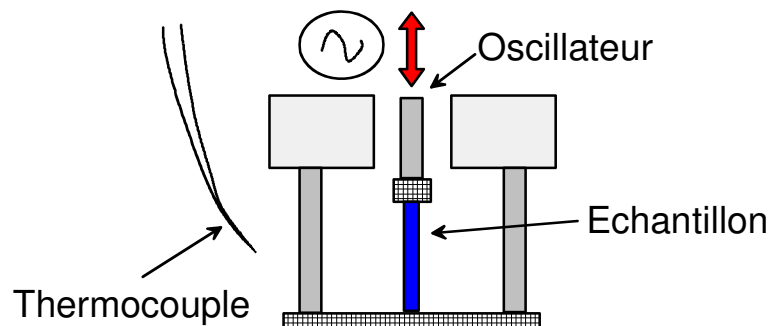


Figure 2.2.11 : Dispositif expérimental de DMA en traction.

2.2.6. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est une technique d'observation de la microstructure des matériaux très efficace. Elle permet d'identifier les différentes phases qui coexistent dans les polymères semi-cristallins et de mettre en évidence leurs micromécanismes de déformation. Aussi, elle a été utilisée pour observer les états finaux des films colaminés après qu'ils aient subi le traitement type de la cataphorèse.

Deux microscopes électroniques à balayage (MEB) ont servi pour réaliser nos différentes observations : tout d'abord, un FEG XL 30 à émission de champ puis un QUANTA FEG 600 environnemental, tous les deux commercialisés par FEI Company. L'avantage de ce dernier est de pouvoir travailler sous pression de vapeur saturante d'eau et

ainsi de ne plus être obligé de métalliser nos échantillons de polymère. Il possède aussi une large chambre permettant l'incorporation d'une mini-machine de traction. Nous avons travaillé sous une pression de 120 Pa avec une tension de 3KV. Les images sont prises principalement en mode de détection électrons secondaires (Large Field Detector) et en électrons rétrodiffusés (Backscattered Electrons Detector) afin d'observer plus en profondeur les microcavités et d'obtenir des clichés de plus fort contraste. Dans le cas du MEB XL 30, les échantillons ont été métallisés par le dépôt d'une fine couche nanométrique d'or à l'aide d'un métalliseur EMScope modèle SC-500 réglé sur une intensité de 20 mA et sur un temps de pose de 2 min. Ainsi, nous avons pu réaliser des clichés de plus forts grossissements (jusqu'à x120000) sans trop endommager le polymère en travaillant avec des tensions d'accélération d'électrons équivalentes à celles utilisées avec le QUANTA FEG 600 sans métallisation (< 5 KV).

2.2.6.1. Observations des échantillons Pré- et Post-Mortem

Les échantillons de polymères injectés ou extrudés ont été observés avant et après déformation de deux manières différentes. Soit ils ont été attaqués chimiquement après coupe au microtome, soit ils ont été cryofracturés. Ces deux méthodes permettent de révéler la morphologie, la microstructure et les défauts des matériaux.

L'attaque chimique consiste à éliminer préférentiellement et superficiellement la phase amorphe ainsi que la couche d'écrouissage induite lors des coupes microtomes. La solution d'attaque a été mise au point par Olley *et al.* (1979) puis améliorée par Olley et Basset (1982). Elle est constituée d'acide sulfurique concentré H₂SO₄ (98 %), d'acide orthophosphorique H₃PO₄ pur (85 %) et de permanganate de potassium KMnO₄, dont les proportions sont données dans le tableau 2.2.2.

Produits	% massique	% volumique	ρ (g.cm ⁻³)	V (mL) pour 120 mL	m (g) pour 120 mL
H ₂ SO ₄	65,8	65	1,83	78	-
H ₃ PO ₄	32,9	35	1,7	42	-
KMnO ₄	1,3	-	-	-	2,81

Tableau 2.2.2 : Composition chimique de la solution d'attaque

Ce mélange produit la substance active O₃MnOSO₃H, tandis que l'acide orthophosphorique permet l'élimination des artefacts se formant à la surface du matériau

durant l'attaque. Le mélange est réalisé sous une hôte ventilée dans un bécher sous agitation magnétique lui-même placé dans un bac d'eau froide. Après refroidissement du mélange des deux acides, la poudre de permanganate de potassium y est introduite doucement afin d'obtenir une dispersion homogène sans la formation de gros agrégats. Enfin, les échantillons sont suspendus à un fil d'acier inoxydable pendant un temps variable selon l'observation souhaitée. Pour distinguer la microstructure cristalline, une durée de 7h est nécessaire afin d'éliminer la zone amorphe confinée entre les lamelles cristallines qui composent le sphérolite. Pour éliminer la couche d'écrouissage, deux heures sont suffisantes. Dans le cas des films, une attaque d'une heure est nécessaire afin d'éliminer la fine couche gelée de surface.

Une fois l'attaque terminée, le rinçage des échantillons s'opère de la manière suivante :

- Trempe dans un bain de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ,
- Rinçage abondant avec une pipette d'eau distillée,
- Rinçage à l'éthanol pur.

La rupture cryogénique consiste à réaliser une fracture franche et fragile de l'échantillon dans une direction souhaitée. Nous avons utilisé une ancienne lame de microtome en acier inoxydable. Une légère entaille est d'abord réalisée dans l'échantillon. Sans retirer la lame, nous plongeons le tout dans un dewar d'azote liquide pendant une dizaine de minutes dans le cas des matériaux les plus épais. Puis, d'un geste sec, nous terminons la découpe en laissant tomber l'extrémité de la lame où se trouve l'échantillon sur un support en polycarbonate. Nous obtenons ainsi, un faciès de rupture fragile du matériau. La cassure se produit par amorçage de multiples microfissures qui se propagent selon les défauts de l'échantillon (Kausch, 1978).

2.2.6.2. Observations de la déformation des films In Situ

Nous avons observé la déformation en traction plane des films grâce à l'incorporation de la mini-machine de traction au sein de la chambre sous vide du MEB Quanta FEG 600 (figure 2.2.12). Le protocole expérimental est identique à celui décrit dans la partie 2.1.4. La géométrie des échantillons est aussi identique à celle présentée sur la figure 2.1.7. La déformation vraie est calculée à partir de clichés obtenus au plus faible grossissement du MEB et les taches sont à base de noir de carbone afin d'avoir un important contraste avec le matériau facilitant ainsi le post-traitement informatique. Lors de la prise de micrographies, le matériau peut se relaxer, c'est pourquoi la valeur de la déformation retenue est la moyenne

entre celle calculée avant et celle calculée après les observations. Avant la réalisation de l'essai mécanique *In Situ*, les films ont été au préalable attaqués chimiquement pendant trois heures selon le même protocole que celui décrit précédemment (§ 2.2.6.1).

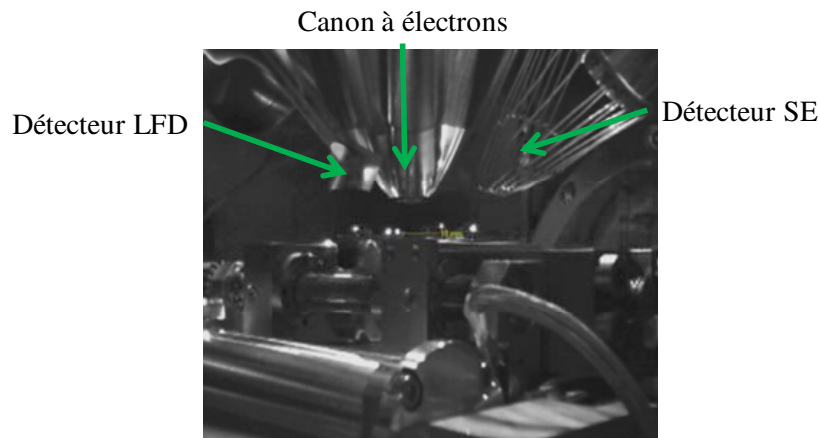


Figure 2.2.12 : Présentation de l'installation de la mini-machine de traction au sein du MEB Quanta FEG 600.

2.2.7. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique réellement bien adaptée pour l'étude des spectres vibrationnels d'entités moléculaires spécifiques que peut contenir certains monomères. Le principe fondamental est identique à la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) et à la diffusion de l'UV visible (Gaillard, 1991 ; Debontride et Verchère, 1995 ; Szumilo, 1994 ; Schneider *et al.*, 2002). Cependant, elle autorise des analyses locales d'un volume minimal de $1 \mu\text{m}^3$. De plus, il n'est pas nécessaire d'avoir une réflexion sur une surface métallique comme dans le cadre de la réflexion/transmission en FTIR. La spectroscopie Raman est utilisée dans le groupe ArcelorMittal dans l'étude des produits de corrosion et des revêtements peinture (Phillips, 1993 ; Merlin, 1999)

La spectroscopie Raman utilise en général comme sonde un faisceau laser cohérent de forte intensité (Koenig, 1971 ; Hollas, 1996). Cette technique permet d'obtenir un bon nombre d'informations fondamentales relatives aux conformations et à la régularité architecturale des chaînes moléculaires. Par exemple, les liaisons saturées et insaturées C-C présentes dans la plupart des polymères en tant que groupements fonctionnels et surtout en tant que squelette de la chaîne principale font de la spectroscopie Raman un outil idéal pour l'analyse des polymères (Gerrard et Maddams, 1986 ; Edward *et al.*, 1993).

La détermination des spectres vibrationnels propres au polypropylène isotactique a été le sujet de nombreuses recherches par le passé et les assignements de chacune des bandes caractéristiques en Infrarouge et en Raman sont relativement bien établis de nos jours (Tadokoro *et al.*, 1965 ; Fraser *et al.*, 1973 ; Chalmers *et al.*, 1981).

L'appareil utilisé, schématisé par la figure 2.2.13, est un micro-spectromètre ARAMIS commercialisé par Horiba-JobinYvon (Lille, France), équipé d'un microscope confocal Olympus et d'une table motorisée autorisant des déplacements micrométriques dans le plan d'observation. La longueur d'onde du laser est 785 nm, soit une diode laser proche infrarouge. La résolution spatiale est de $1,2 \text{ cm}^{-1}$ avec un réseau de 1200 traits et une ouverture du pinhole de $150 \text{ }\mu\text{m}$. La gamme de nombre d'onde étudiée est comprise entre 700 et 1800 cm^{-1} . Le pouvoir d'illumination sur les échantillons de polymère est de 12 mW. Les spectres sont enregistrés à l'aide du logiciel d'acquisition Labspec[®] développé par la même société. Ils sont ensuite tous interpolés au sens des moindres carrés et ajustés par des fonctions de type Lorentzienne (Gallardo *et al.*, 2006).

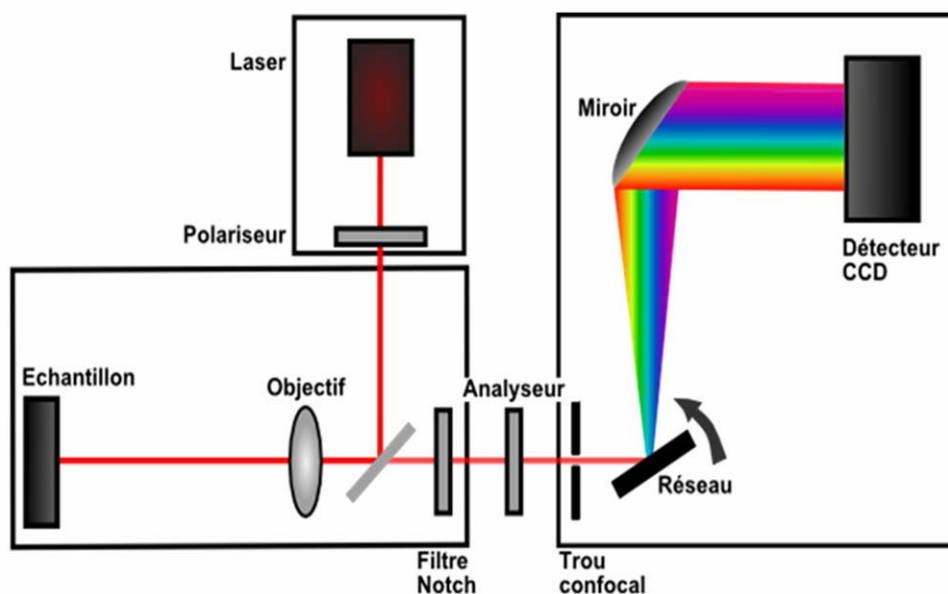


Figure 2.2.13 : Représentation schématique d'un spectromètre Raman confocal.

Les polariseurs et analyseurs sont des parties amovibles du système. Pour l'évaluation de la texture des matériaux ceux-ci sont essentiels alors que dans le cas de la détermination de la densité des échantillons déformés, ceux-ci favorisent un signal par rapport à une autre et peuvent ainsi fausser les mesures de l'intensité spectrale globale. La confocalité est une technique optique très utile pour la spectrométrie Raman. Elle permet non seulement de

réaliser des analyses en profondeur, mais elle réduit aussi nettement la fluorescence du signal Raman perçu.

Everall (2000), et Michielsen (2001) ont montré qu'une descente mécanique à partir d'une focalisation en surface pour une analyse en profondeur n'induit en aucun cas un point focal à cette distance (figure 2.2.14). Il faut tenir compte de la différence d'indice de réfraction n entre l'air et l'échantillon. Everall (2000), propose alors la correction suivante :

$$DR = \Delta \cdot \left\{ \left[\frac{NA^2 \cdot (n^2 - 1)}{(1 - NA^2)} + n^2 \right]^{1/2} - n \right\} \quad (2.2.32)$$

avec NA, l'ouverture numérique, n , l'indice de réfraction du matériau, Δ , la profondeur théorique de focalisation (descente mécanique), et DR, la distance réelle de focalisation par rapport à Δ .

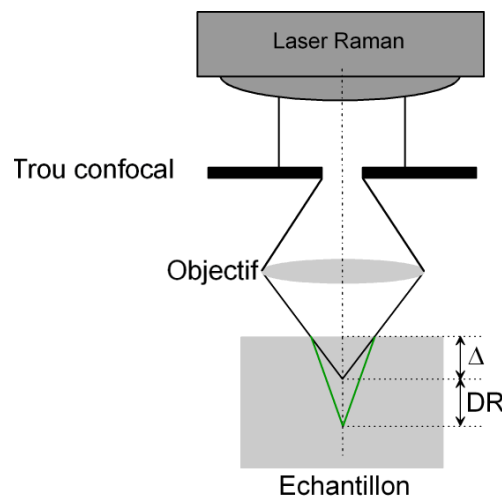


Figure 2.2.14 : Influence de l'indice de réfraction n du matériau sur la profondeur réelle du point confocal en réflexion selon la loi optique de Snell-Descartes (1621) et (1637).

Dans le cas d'un polypropylène pur ($n = 1,49$, Jacobs et Kilduff, 2001), d'une ouverture numérique de 0,95 et d'un objectif x100, la figure 2.2.15 présente le profil de correction de la profondeur d'analyse en fonction de Δ , la profondeur théorique de focalisation (descente mécanique).

Il faut noter que cette évolution n'est plus valable dans le cas d'un matériau hétérogène tel que nos matériaux, c'est-à-dire contenant des charges minérales ou du vide au sein de la matrice de polypropylène. Cependant, elle permet de fournir un ordre de grandeur beaucoup plus fiable que la valeur de la descente mécanique car les éléments ajoutés ne font qu'augmenter l'indice de réfraction moyen du composite.

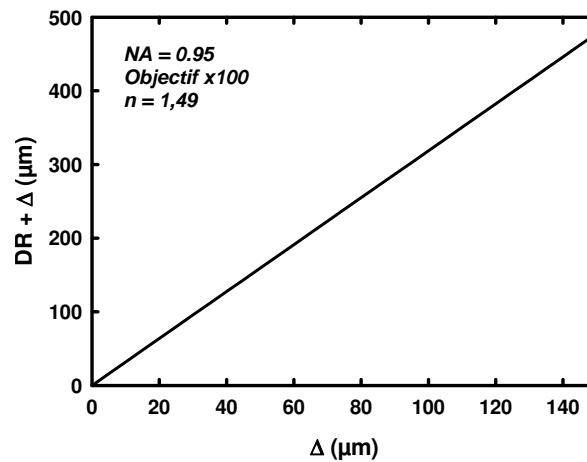


Figure 2.2.15 : Courbe de correction de la profondeur focale d'analyse d'un polypropylène homogène.

2.2.7.1. Mesure de l'orientation macromoléculaire

De nombreux auteurs (Hendra *et al.*, 1979 ; Arruebarrena de Báez *et al.*, 1995 ; Tanaka et Young, 2005) ont, par le passé, étudié un moyen de caractériser l'orientation des chaînes macromoléculaire d'un matériau polymère en polarisant le laser incident dans une direction donnée. L'intensité d'une raie caractéristique d'un mode de vibration d'une liaison connue varie selon l'angle formé par la direction de référence de l'échantillon et la polarisation du faisceau incident. Sur la base des travaux de Hendra *et al.* (1979), Arruebarrena de Báez *et al.* (1995) préconisent l'utilisation de la paire de raies spectrales à 809 et 842 cm^{-1} par le calcul du rapport de leurs intensités : $I(809 \text{ cm}^{-1}) / I(842 \text{ cm}^{-1})$ pour la détermination de l'orientation des chaînes macromoléculaires de la phase cristalline. On retrouve le même phénomène de variation des rapports d'intensité en fonction de l'orientation pour la paire de pics à 973 et 998 cm^{-1} où cette fois-ci la variation n'est pas affectée par la présence d'un pic de la phase amorphe. La figure 2.2.16 illustre la variation des intensités des deux bandes de la paire à 973 et 998 cm^{-1} en fonction de la déformation, d'où l'orientation.

Une corrélation entre ces deux rapports montre la similarité des résultats obtenus sur ces deux régions spectrales (figure 2.2.17). Nous prendrons donc préférentiellement le rapport de la paire la mieux définie lors de l'exploitation des résultats. Les rapports d'intensités spectrales intégrées sont des valeurs moyennes sur l'acquisition d'au minimum cinq spectres par zone d'analyse. L'étude des matériaux déformés a été réalisée au cœur des éprouvettes. Connaissant les problèmes de contrôle de la profondeur réelle de focalisation, nous avons préféré polir nos échantillons de moitié et faire nos analyses à une profondeur de 20 μm . De cette manière, nous nous affranchissons de la microstructure de surface modifiée par le

polissage et nous nous assurons d'analyser et donc de comparer toujours la même zone de cœur des EVR des éprouvettes. Dans le cas des films libres ou colaminés dont l'épaisseur est en moyenne inférieure à 300 μm , aucune préparation spécifique des échantillons n'est nécessaire. Une analyse en profondeur de 20 μm est réalisée afin de s'affranchir de la microstructure de l'extrême surface.

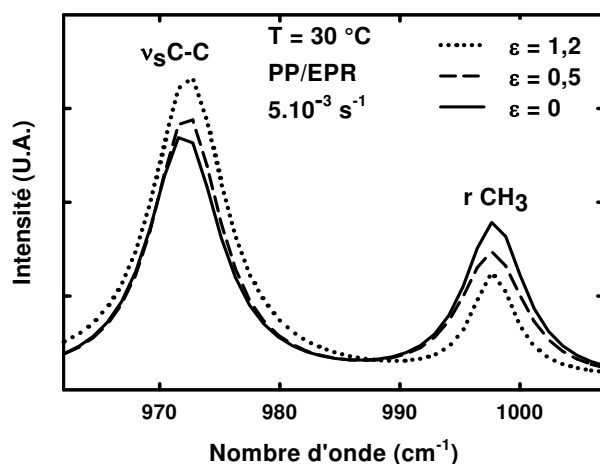


Figure 2.2.16 : Illustration de l'évolution des raies 973 et 998 cm^{-1} avec l'orientation cristalline entre un matériau déformé et non déformé.

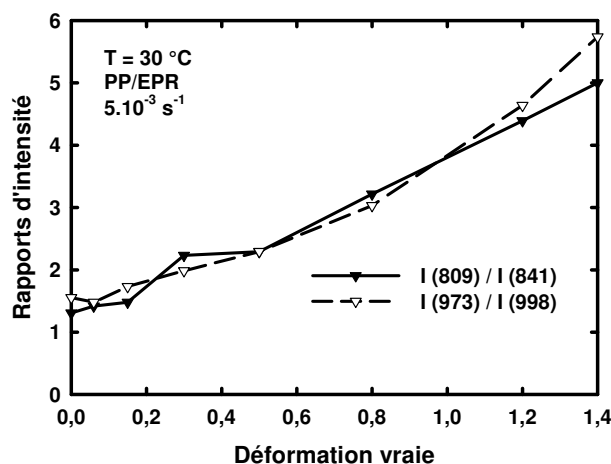


Figure 2.2.17 : Corrélation des résultats des rapports d'intensité pour les deux régions spectrales étudiées.

2.2.7.2. Evaluation du taux de cristallinité

D'après Nielsen *et al.* (2002), il est possible de déterminer la cristallinité d'un polymère semi-cristallin à partir d'analyses par spectroscopie Raman en étudiant l'évolution de la région spectrale 808-840 cm^{-1} . Cette zone montre l'existence d'une structure triphasique : une phase cristalline relative à l'intensité de la bande 808 cm^{-1} , une phase pseudo-cristalline relative à la bande 840 cm^{-1} et une phase amorphe relative à la bande 830 cm^{-1} . La figure 2.2.18 illustre la méthode utilisée pour l'ajustement de cette zone spectrale de l'iPP.

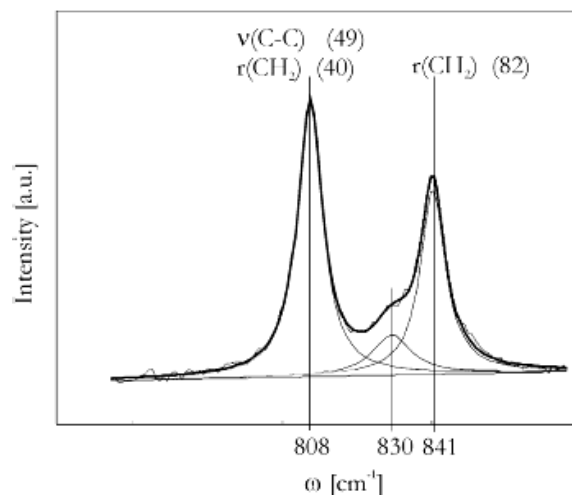


Figure 2.2.18 : Ajustement par des fonctions de type lorentzienne et gaussienne de la zone spectrale 808 à 840 cm^{-1} de l'iPP. Identification de la contribution de chaque groupe (%) (Gallardo *et al.*, 2006).

Pour une structure tri-phasique, une relation générale entre les intensités diffusées peut être écrite de la manière suivante :

$$C_a \frac{I_{808}}{I_{\text{ref}}} + C_b \frac{I_{840}}{I_{\text{ref}}} + C_c \frac{I_{830}}{I_{\text{ref}}} = 1 \quad (2.2.33)$$

où l'indice a se réfère à la phase amorphe de type fondue, l'indice b à la phase mésomorphe présentant un certain degré de défauts de structure, et l'indice c à la phase cristalline. C_a , C_b et C_c sont des constantes de calibration et I_{ref} , l'intensité de référence. Cette intensité de référence est utilisée pour corrélérer les changements d'intensité qui ne sont pas liés à la cristallinité du matériau. La somme $\bar{I} = I_{808} + I_{830} + I_{840}$ est indépendante du taux de cristallinité. En utilisant cette somme des intensités comme intensité de référence, cela revient à dire que $C_a = C_b = C_c$. La cristallinité (χ_c), la quantité de phase amorphe (χ_a) et de phase mésomorphe (χ_b) sont alors calculées à partir des formules suivantes :

$$\chi_c = \frac{I_{808}}{\bar{I}} \quad (2.2.34) \quad \chi_b = \frac{I_{840}}{\bar{I}} \quad (2.2.35) \quad \chi_a = \frac{I_{830}}{\bar{I}} \quad (2.2.36)$$

Il convient de préciser que Nielsen *et al.* (2002) compare les résultats obtenus par spectroscopie Raman et les résultats obtenus par DSC en introduisant un facteur correctif tel que $\chi_c^{\text{Raman}} = 0,93 \cdot \chi_c^{\text{DSC}}$. Cette méthode sera utilisée dans le but de suivre l'évolution de la cristallinité des matériaux lors d'une déformation en traction. Contrairement à la mesure de l'orientation des chaînes macromoléculaire de la phase cristalline énoncée dans la partie

précédente, le laser incident ne présente aucune polarisation artificielle dans une direction particulière.

2.2.7.3. *Mesure de la cavitation*

Cette manipulation se base sur le principe fondamental de la spectroscopie Raman qui stipule que l'intensité d'un spectre Raman est directement proportionnelle à la quantité de matière sondée (Colomban et Badot, 1992 ; Herrera, 2004 ; Kim *et al.*, 2009). Selon cette même idée, Kim *et al.* (2009) ont réussi à mesurer la densité de polyéthylènes de basse densité dont le grade varie de 0,918 à 0,961 g.cm⁻³. Pour cette analyse spectrale, le laser incident ne doit pas être polarisé afin d'obtenir un signal équivalent dans toutes les directions. La figure 2.2.19 présente la zone d'interaction du laser Raman incident avec un matériau présentant de la cavitation.

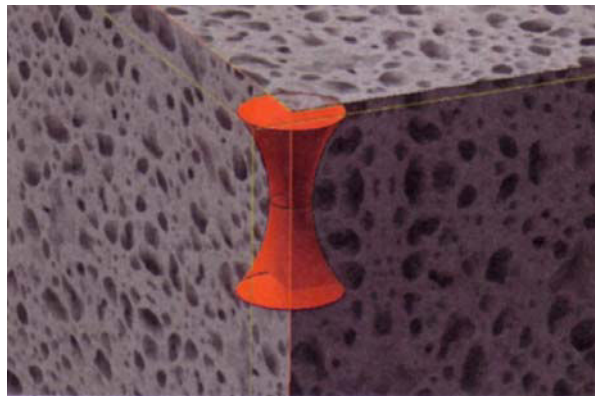


Figure 2.2.19 : Illustration de la zone d'analyse Raman au sein d'un matériau présentant une certaine quantité de cavités (Carranza, 2009).

La figure 2.2.20 illustre la différence d'intensité du signal Raman collecté entre un matériau non déformé et un matériau déformé présentant de l'endommagement volumique (cavitation, vide). On observe aisément la perte d'intensité du signal induite par la présence de vide au sein du matériau.

Il est alors possible de remonter à une valeur de la déformation volumique (ϵ_v) par la formule suivante :

$$\epsilon_v = 1 - \frac{I_{\text{Int. Def.}}}{I_{\text{Int. Non Def.}}} \quad (2.2.37)$$

où $I_{\text{Int. Def.}}$ représente l'intensité intégrée sous le spectre de l'échantillon déformé et $I_{\text{Int. Non Def.}}$, l'intensité intégrée sous le spectre de l'échantillon non déformé.

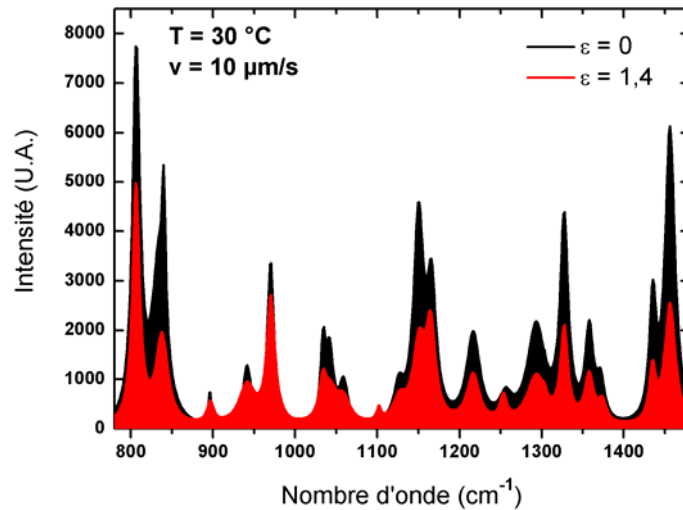


Figure 2.2.20 : Illustration de la différence d'intensité Raman collectée entre un matériau déformé et le même matériau non déformé.

L'objectif optique utilisé pour ces mesures est le x100. L'ouverture numérique du diaphragme est de 100 μm . Nous avons utilisé cette technique pour mettre en évidence la déformation volumique dans le cas des films. En effet, de par leur géométrie fine, les méthodes communément applicables aux matériaux massifs injectés (VidéoTractionTM et radiographie X) ne sont plus utilisables. Des analyses *In Situ* au spectromètre Raman pour lequel la focalisation est aisément réglable à chaque arrêt de la machine grâce au microscope optique intégré, sont réalisées sur les films libres et colaminés. Le protocole expérimental et la géométrie des éprouvettes sont alors identiques à ceux développés dans la partie 2.1.4. Des mesures *Post Mortem* sur des échantillons pré-déformés par VidéoTractionTM sont au préalable menées sur les matériaux injectés. Cette étude permet la validation de cette nouvelle technique par comparaison avec les résultats obtenus par VidéoTractionTM et radiographie X. Des profils sur la longueur des éprouvettes ont été réalisés (figure 2.2.21).

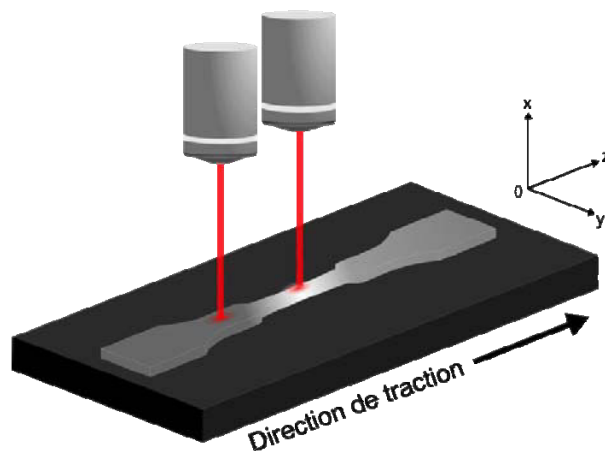


Figure 2.2.21 : Profil de cavitation réalisé sur une éprouvette injectée déformée par spectroscopie Raman.

La déformation volumique se calcule à partir des intensités collectées au niveau de la tête et du centre du VER. Des analyses *Post Mortem* sur les films sont finalement faites afin de montrer l'influence de la relaxation sur la valeur finale de la déformation volumique.

2.2.7.4. Spectroscopie Raman In Situ aux essais mécaniques

2.2.7.4.1. Mesures In Situ à la VidéoTraction[®]

Nous avons réalisé des mesures de l'orientation des chaînes macromoléculaires de la phase cristalline sur le principe décrit dans la partie 2.2.7.1 *In Situ* aux essais mécaniques vidéo-métriques VidéoTractionTM dont le montage est décrit sur la figure 2.2.22.

Le spectromètre Raman portable utilisé est un iHR 320 (Horiba-JobinYvon) équipé d'une diode laser dont la longueur d'onde de la radiation monochromatique émise est $\lambda = 785 \text{ nm}$. Cet appareil travaille en mode rétrodiffusion ; c'est-à-dire que le faisceau réémis passe par le même objectif que le faisceau incident. Cependant, deux câbles de fibre optique différents sont nécessaires au transport de ces radiations vers la chambre d'analyse. La composante Rayleigh de la diffusion est bloquée par un filtre Edge installé dans la tête optique. La chambre d'analyse du spectrographe est équipé d'un réseau de diffraction 1200 traits/mm et d'un détecteur CCD Synapse (2000 x 256 pixels, Horiba Jobin Yvon). La résolution spectrale est de $0,6 \text{ cm}^{-1}$.

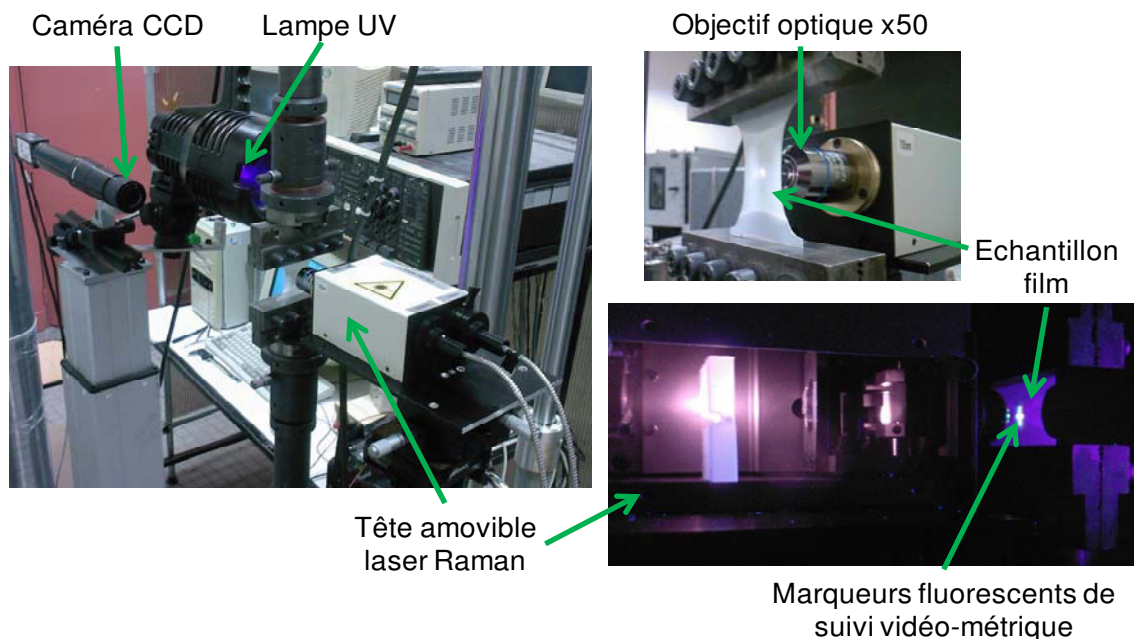


Figure 2.2.22 : Photographies du montage expérimental du spectromètre Raman portable sur le système de mesure mécanique vidéo-métrique VidéoTractionTM en traction plane.

Cette manipulation n'est réalisable que dans le cas d'essais mécaniques à faible vitesse de déformation. Tous nos essais ont alors été réalisés à 5.10^{-4} s^{-1} . En effet, la lumière UV utilisée pour révéler les marqueurs fluorescents placés au niveau du VER de nos éprouvettes induit au signal Raman une fluorescence telle que les spectres deviennent très difficiles à interpréter par le programme informatique d'ajustement. Ainsi, pour chaque acquisition spectrale d'une durée inférieure à 30 secondes (selon le matériau et les charges qu'il contient), cette lampe UV doit être arrêtée. Or la perte des marqueurs est immédiate. Pour éviter de provoquer un bug du système VidéoTraction™, celui-ci doit être mis en mode automatique, c'est-à-dire que l'acquisition des images des marqueurs est stoppée et que la déformation continue selon les dernières mesures effectuées. Par conséquent, au cours de ce laps de temps nécessaire à l'acquisition Raman, la déformation n'est en réalité plus exactement constante. Pour une vitesse de déformation lente, cela n'a pas d'influence significative. Lorsque le programme est relancé (lampe UV et acquisition des images des marqueurs en temps réel), le système recalcule toutes les positions des marqueurs et détermine alors la vitesse de déformation par rapport à l'instant où le système vidéo avait été coupé. Il régule alors si besoin la vitesse de la traverse.

Aucune mesure de la déformation volumique n'a pu être réalisée suivant cette manipulation car la diminution de la section du matériau (striction) lors de la déformation induit une perte de focalisation du laser incident ce qui modifie le volume de matière sondée et altère donc nos mesures. La solution serait d'incorporer un système d'auto-focalisation sur la tête amovible Raman.

2.2.7.4.2. Mesures In Situ à la mini-machine de traction

Des essais mécaniques utilisant la mini-machine de traction ont été réalisés *In Situ* au spectromètre Raman ARAMIS. Le protocole expérimental est identique à celui décrit dans la partie 2.1.4. La géométrie des échantillons est aussi identique à celle présentée par la figure 2.1.7. La déformation vraie est calculée à partir de clichés obtenus au plus faible grossissement du microscope. Ils permettent de mesurer à tout instant la distance entre deux taches placées au préalable à la surface de l'échantillon au niveau du VER des éprouvettes. Lors de l'acquisition des spectres, le matériau peut se relaxer, c'est pourquoi la valeur de la déformation retenue est la moyenne entre celle calculée avant et celle calculée après les analyses. Ces essais *In Situ* ont permis, contrairement au cas précédent, de faire des mesures

de cavitation puisque la focalisation n'est plus un problème sur l'ARAMIS du fait de sa platine motorisée.

2.3. Mesure et analyse du retrait thermomécanique

Une fois le matériau composite mis en forme par le constructeur, la pièce emboutie subit un traitement de peinture type cataphorèse. L'étape de cuisson de ce procédé est déterminante pour la validation du SmooSteel™ en tant que nouveau matériau pour l'habillage automobile. Le revêtement organique doit alors être capable de conserver ses dimensions et ainsi ne pas découvrir certaine partie de la pièce laissant la tôle d'acier sans protection et sujette à un vieillissement par corrosion accélérée.

En réponse au problème de retrait thermomécanique rencontré, nous avons mis au point une série de techniques expérimentales qui permettent dans un premier temps de suivre et de modéliser ce phénomène puis de déduire et d'analyser les phénomènes microstructuraux responsables de cette instabilité dimensionnelle.

2.3.1. Mesure vidéo-métrique du phénomène de retrait

L'ensemble de nos résultats a été obtenu sur des films colaminés afin de tenir compte de l'adhésion entre l'acier galvanisé et le film polymère. La mesure du retrait est réalisée à partir du suivi en temps réel des déplacements de points en fonction de la vitesse de chauffe et/ou du temps de maintien. La platine chauffante utilisée permet des vitesses de chauffe comprises entre 6 et 80 °C/min, et des maintiens en température avec une précision de ± 1 °C. Les marqueurs sont préalablement disposés sur la surface organique du composite comme illustrée par la figure 2.3.1. Ils sont composés de la même solution faite à base de latex et de fines particules de céramique phosphorescentes dilués dans un solvant que celle utilisée dans le cas des mesures mécaniques vidéométriques de la VidéoTraction™. Le suivi des déplacements de ces taches est obtenu par un programme informatique d'analyse d'image qui détermine à chaque instant la variation de la position de leurs barycentres respectifs. La binarisation des images issues de la caméra CCD est réalisée manuellement par l'ajustement d'un seuil noir/blanc de l'histogramme des niveaux de gris. Afin d'augmenter le contraste entre le matériau et les marqueurs, une lampe à rayonnement ultra-violet éclairent les taches démultipliant ainsi leur phosphorescence.

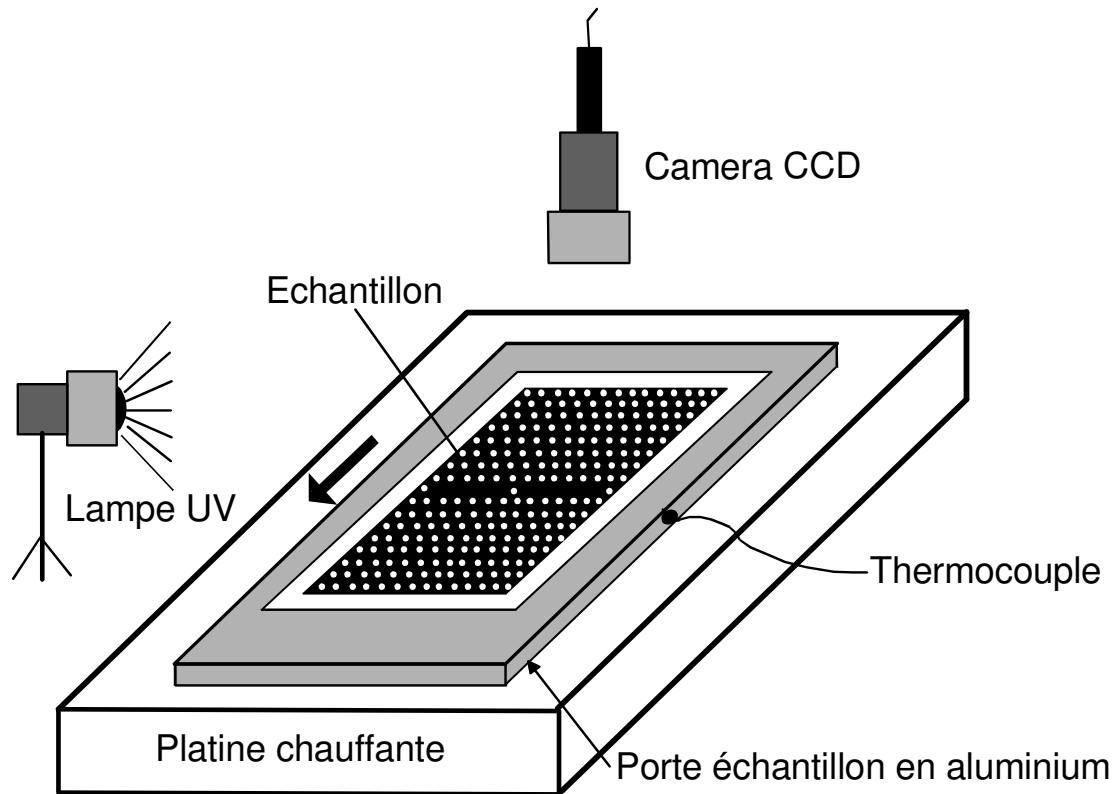


Figure 2.3.1 : Montage expérimental du système vidéo-métrique de mesure du retrait thermomécanique.

Dans le but d'homogénéiser le transfert de chaleur entre la platine et le composite, un porte échantillon en aluminium est utilisé. Le contact avec l'échantillon est obtenu par une graisse thermique à base de silicone. La mesure de la température est réalisée grâce à un thermocouple placé dans la pièce d'aluminium juste en dessous de la lame d'acier de l'échantillon (figure 2.3.1). La précision de la mesure sur la couche organique est alors de ± 1 °C.

Des études préliminaires sur le dimensionnement des échantillons ont montré qu'une taille minimale de 15 mm est nécessaire dans la direction principale du retrait (direction d'extrusion et/ou direction de sollicitation mécanique). Ainsi, la géométrie usuelle des échantillons est de 30 x 30 mm².

Le programme développé sous Matlab7 permettant le dépouillement des résultats est présenté à l'annexe D.

2.3.2. Mesure par spectroscopie Raman du retrait thermique

Suivant le même montage que précédemment utilisé pour la mesure vidéo-métrique du retrait, nous plaçons à la place de la lampe UV et de la caméra CCD, un spectromètre

RAMAN (figure 2.3.2). L'appareil utilisé est le même que celui décrit dans la partie 2.2.7. Cette manipulation utilise un laser Raman incident polarisé dans la direction principale du retrait. Ainsi, elle nous permet de suivre en temps réel la désorientation et la fusion du matériau au cours du traitement thermique type cataphorèse. La vitesse maximale de chauffage utilisée pour ces essais est de 6 °C/min. Cette vitesse correspond à celle mesurée industriellement sur une pièce lors du cycle de cuisson de la cataphorèse. De plus, elle est faible et nous permet de réaliser les acquisitions Raman (20 secondes) sur de petites plages de température.



Figure 2.3.2 : Montage de suivi *In Situ* du retrait par spectroscopie Raman.

2.3.3. Mesure du retrait d'échantillons pré-déformés

Le comportement mécanique en traction plane du composite métal/polymère est obtenu à la température ambiante et à une vitesse de déformation de $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

La figure 2.3.3 a) présente le résultat après correction en tenant compte de la déformation élastique de la machine de traction lors de l'essai. A partir de cette courbe, cinq pré-déformations nominales ont été choisies (0,05, 0,8, 0,1, 0,15 et 0,2) de manière à caractériser toute la gamme de déformation du matériau et de déduire l'influence des différentes microstructures induites sur les résultats des mesures de retrait thermomécanique.

La striction formée par la lame d'acier lors de la déformation reste faible au cours de l'essai et ce jusqu'à la déformation nominale de 20 %. Ainsi, nous pouvons assumer que la déformation du polymère est homogène dans la zone utile. Les valeurs de la déformation vraie peuvent alors être directement déterminées à partir de la relation suivante :

$$\varepsilon_{\text{vraie}} = \ln(\varepsilon_{\text{nominale}} + 1) \quad (2.3.1)$$

Les déformations vraies pour lesquelles l'état microstructurale des films est déterminé sont donc : 0,05, 0,08, 0,95, 0,14 et 0,18. Ainsi, il est possible de faire un lien entre les paramètres microstructuraux du matériau et les résultats de retrait thermomécanique.

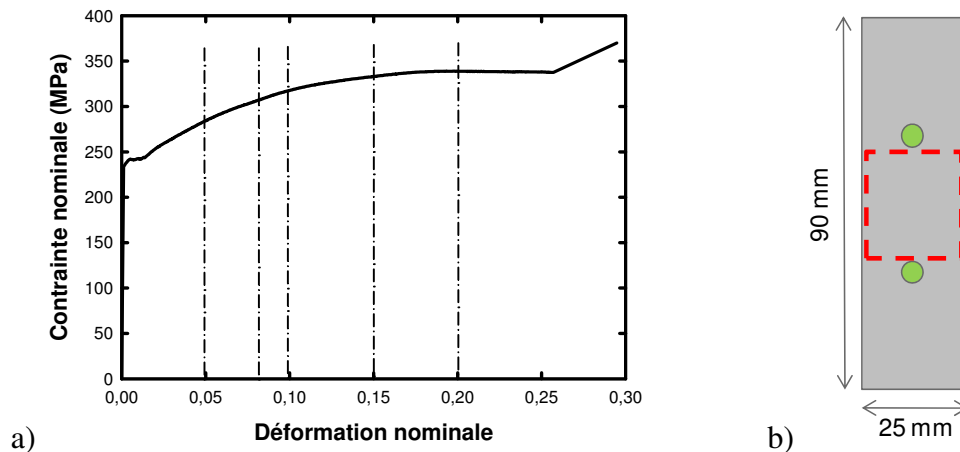


Figure 2.3.3 : a) Illustration de la sélection des cinq valeurs de pré-déformation étudiées sur la courbe nominale du SmooSteel™ à $T = 30\text{ °C}$ pour une vitesse de déformation constante de $10\ \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
b) Dimensions des échantillons utilisés pour l'étude des influences de la déformation mécanique sur le retrait.

La figure 2.3.3 b) présente la géométrie des échantillons ayant permis l'étude des influences de la déformation sur le retrait thermomécanique du film organique lors d'un cycle type cataphorèse. La figure 2.3.4 présente un set d'éprouvettes déformées du film C0167.

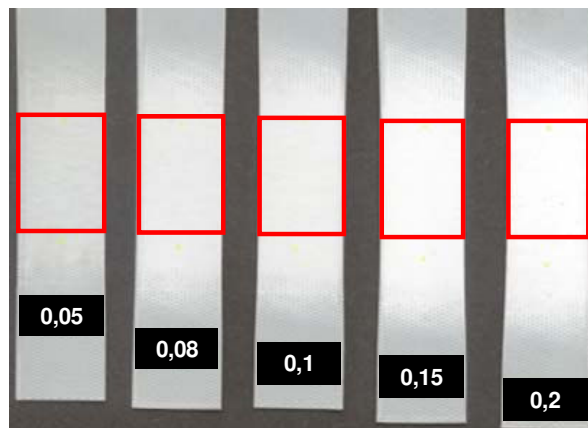


Figure 2.3.4 : Set d'éprouvettes déformées du film C0167 pour l'étude de l'influence d'une déformation en traction plane sur le retrait (valeurs des déformations vraies choisies).

Les déformations vraies sont contrôlées en direct par le système VidéoTraction™ en mode deux taches. Entre les deux marqueurs, nous assumons que le polymère se déforme de manière homogène, ce qui nous permet de calculer les déformations vraies avec l'expression $\ln(l/l_0)$.

2.3.4. Profilométrie 3D des échantillons avant et après retrait thermique

La topographie de nos échantillons après avant et après retrait est déterminée par profilométrie 2D. Cette technique permet d'évaluer la rugosité de surface, le profil et les épaisseurs des couches respectives de polymère. L'appareil utilisé est un Surfascan 3S de marque SOMICRONIC dont la partie mécanique mobile est présentée sur la figure 2.3.5. Le stylet de référence S4ST a un rayon de 2 μm .

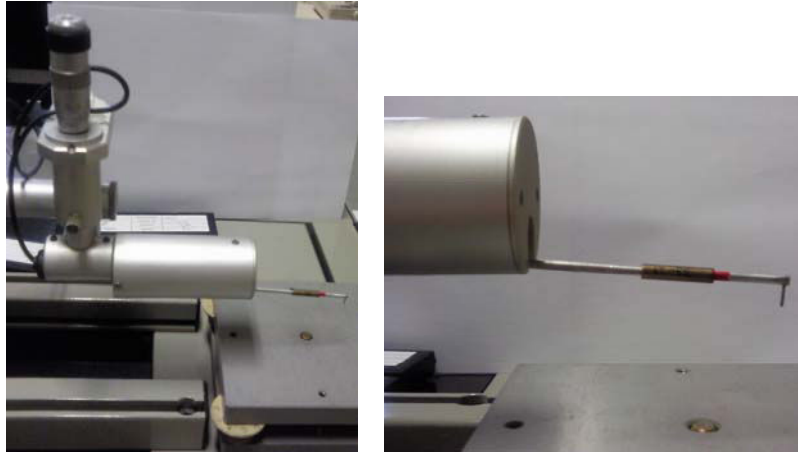


Figure 2.3.5 : Tête et stylet du profilomètre 2D utilisé pour les analyses de surface de nos films polymères.

Chapitre III :

MATERIAUX

Matériaux

Ce chapitre 3 est dédié à l'introduction de nos matériaux d'étude et à la description des techniques expérimentales utilisées et mises au point au laboratoire. Dans un premier temps, les caractéristiques physico-chimiques de formulation du PP/EPR et du PP-co-PE-g-MAH sont énoncées. Puisque le polypropylène est la matrice principale de chacun d'entre eux, une attention plus particulière lui est accordée. La microstructure semi-cristalline de nos échantillons est alors présentée à partir d'éléments bibliographiques et de résultats expérimentaux. Les procédés de mise en forme des échantillons tels que l'injection et la co-extrusion sont décrits et les différentes microstructures qu'ils induisent sur les matériaux sont analysées afin d'en déterminer l'histoire thermomécanique. Enfin, l'ensemble des échantillons et leurs différentes géométries sont référencés et commentés.

3.1. Caractéristiques générales des matériaux

3.1.1. Origine et références commerciales

La figure 3.1.1 schématise le composite métal/polymère, SmooSteel™, mis au point par le centre de recherche ArcelorMittal de Montataire. La partie organique du SmooSteel™ est un film bicouche élaboré par le procédé de co-extrusion.

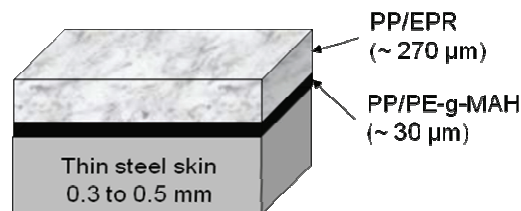


Figure 3.1.1: Coupe selon l'épaisseur du système multicouche SmooSteel™.

Il est constitué d'une première épaisseur au contact de la tôle destinée à servir de couche adhésive entre le film principal de polymère et l'acier. Il s'agit du PP-co-PE-g-MAH, un copolymère statistique particulier de base polypropylène dont la vocation principale est de permettre le scellage sur lui-même à très basse température. Les chaînes de PP sont greffées avec de l'anhydride maléique à hauteur de 800 ppm. La formule chimique est présentée à la figure 3.1.2. La quantité de copolymère du type polyéthylène (PE) ajoutée dans l'objectif de plastifier le matériau est faible et ne peut être communiquée pour des raisons de confidentialité. Pour les mêmes raisons de confidentialité, aucune autre information concernant la formulation du PP-co-PE-g-MAH ne peut être communiquée.

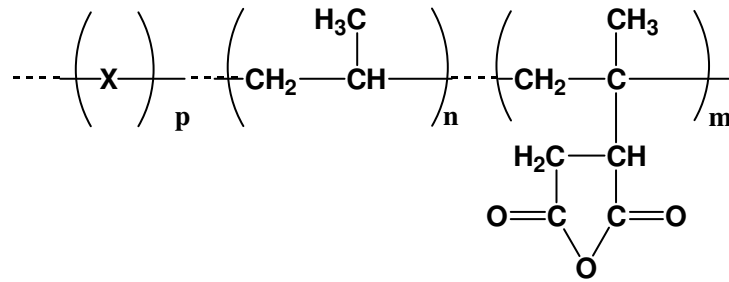


Figure 3.1.2 : Formule chimique du copolymère statistique PP-CO-PE-G-MAH.

La couche principale de polymère recouvrant la tôle est un polypropylène choc noté PP/EPR dans la suite du manuscrit. Il est obtenu par étapes dans des réacteurs en série. Sa matrice principale est un polypropylène isotactique (iPP) auquel sont ajoutés des particules de renfort présentes sous forme de nodules d'élastomère éthylène propylène (EPR). La fraction massique de cette phase nodulaire est de 17 %. Les propriétés intrinsèques de ce matériau ne peuvent être communiquées pour des raisons de confidentialité.

3.1.2. Microstructure semi-cristalline du polypropylène isotactique

Le polypropylène est une polyoléfine résultant de la polymérisation du monomère propylène par le procédé Ziegler Natta (figure 3.1.2), c'est-à-dire d'une polymérisation radicalaire en présence de catalyseur (métallocène) à haute stéréosélectivité. En effet, c'est la structure de ce catalyseur qui régie la tacticité du polypropylène obtenu. Dans notre cas, nous nous intéresserons uniquement au polypropylène isotactique noté iPP (> 99%).

Selon divers auteurs tels qu'Arranz-Andrés *et al.* (2007), le module d'Young et la contrainte au seuil de plasticité lors d'un essai de traction uniaxiale augmentent avec le degré d'isotacticité puisque la cristallinité aussi. Il faut garder à l'esprit que cette observation dépend aussi beaucoup de l'histoire thermomécanique du polymère avant les essais mécaniques. Une étude bibliographique de la microstructure et de ses paramètres intrinsèques est développée à l'annexe A.

L'iPP est un polymère semi-cristallin polymorphe. Il peut cristalliser suivant trois types de mailles distinctes dont les caractéristiques principales sont rassemblées dans le tableau 3.1.1.

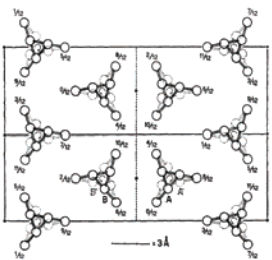
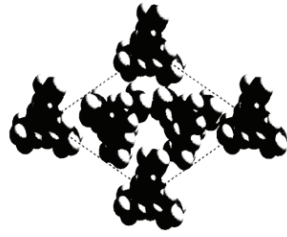
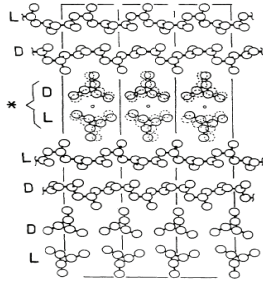
	α monoclinique	β hexagonale	γ orthorhombique
Paramètres de maille	$a = 6,666 \text{ \AA}$ $b = 20,78 \text{ \AA}$ $c = 6,495 \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 99,6^\circ$ $\gamma = 90^\circ$ (Turner-Jones <i>et al.</i> , 1994 ; Natta et Corradini, 1960)	$a = b = 19,08 \text{ \AA}$ $c = 6,42 \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ (Turner-Jones <i>et al.</i> , 1974 ; Samuels <i>et al.</i> , 1972)	$a = 8,6 \text{ \AA}$ $b = 10 \text{ \AA}$ $c = 43 \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$ (Meille et Bruckner, 1989)
T_f (°C)	160 (selon le degré d'isotacticité)	150 (selon le degré d'isotacticité)	140 (selon le degré d'isotacticité)
ρ_c (g/cm³) (cristal parfait)	0,936 (Basset <i>et al.</i> , 1974 ; Natta et Corradini, 1960 ; Chatani <i>et al.</i> , 1977)	0,922 (Basset <i>et al.</i> , 1974, Natta et Corradini, 1960 et Chatani <i>et al.</i> , 1977)	0,939 (Basset <i>et al.</i> , 1974 ; Addink <i>et al.</i> , 1961 ; Chatani <i>et al.</i> , 1977)
ΔH_f° (J/g) (cristal parfait)	165 (Wunderlich, 1980)	115 (Monasse et Haudin, 1985)	Inconnue
Structure cristalline	 (Natta et Corradini, 1960)	 (Lotz <i>et al.</i> , 1994)	 (Meille et Bruckner, 1989)

Tableau 3.1.1 : Structures et propriétés des 3 phases cristallines principales de l'iPP.

Les autres organisations moléculaires possibles sont globalement appelées phases mésomorphes et ne sont pas présentées ici car leur apparition résulte de conditions spécifiques. Selon les conditions de mise en forme (histoire thermomécanique), les chaînes macromoléculaires peuvent s'ordonner de manière courante pour donner des cristaux dits de types α , β et/ou γ .

La forme α est la plus rencontrée et fut découverte par Natta et Corradini (1960). Sa vitesse de germination est rapide, mais sa vitesse de croissance est lente. Ainsi, elle est obtenue dans le cas de refroidissement lent pour des températures supérieures à 132 °C.

Quant à la phase β , elle fut initialement découverte par Keith *et al.* (1959), puis étudiée par Turner-Jones et Cobbold (1968), mais n'a que clairement été identifiée et définie simultanément par Meille *et al.* (1994) et par Lotz *et al.* (1994). Elle est principalement obtenue lors d'un refroidissement rapide dans la gamme de température 141 °C à 105 °C ou

en présence d'agent nucléant tel que le talc (Lotz *et al.*, 1996). Sa vitesse de croissance est très rapide comparée à sa vitesse de germination.

La phase γ , quant à elle, est restée méconnue durant de nombreuses années. Elle a été observée pour la première fois sur un diffractogramme X de poudres par Addink et Beintema (1961). Elle s'obtient préférentiellement sous haute pression (Mezghani et Phillips, 1997 ; Angeloz et Fulchiron, 2000) ou en présence de copolymère en faible quantité (Mezghani et Phillips, 1995).

Quel que soit le type de phases et selon les conditions de refroidissement, les entités cristallines s'organisent sous forme de sphérolites caractérisées par une croissance radiale des lamelles cristallines à partir d'un germe initial.

En microscopie optique sous lumière polarisée, on les observe par l'apparition de croix de Malte illustrant la biréfringence radiale des sphérolites (figure 3.1.3) (Olley et Bassett, 1989 ; Norton et Keller, 1985 ; Aboulfaraz *et al.*, 1995).

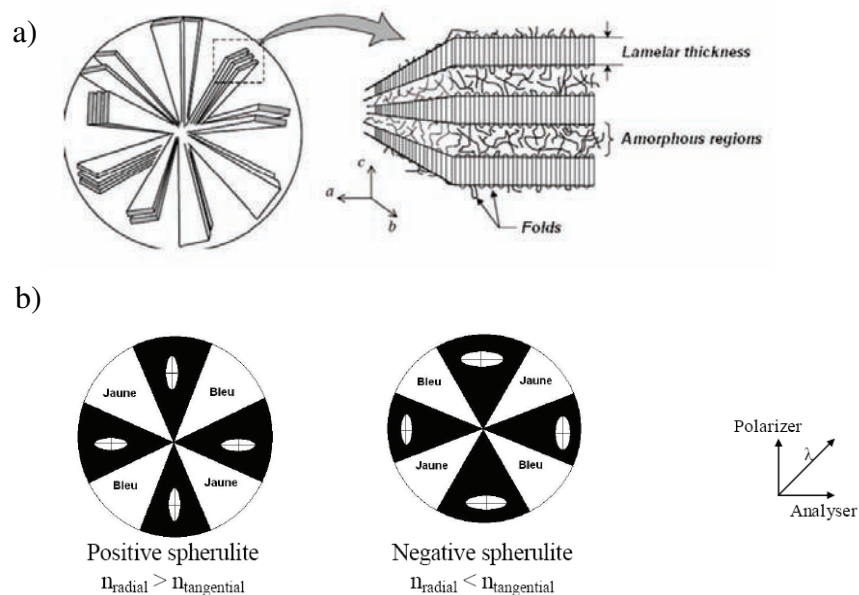


Figure 3.1.3 : a) Structure d'un sphérolite (Riande *et al.*, 1999). b) Représentation d'un sphérolite observé sous lumière polarisée (n = indice de réfraction) avec l'utilisation d'une lame quart d'onde jaune (Ponçot, 2006).

En microscopie électronique à balayage (MEB), les sphérolites β se distinguent des α de part leur différence de contraste (Norton et Keller, 1985 ; Aboulfaraz *et al.*, 1995). Comme cela est illustré par le cliché de la figure 3.1.4 : ils présentent un aspect nettement plus brillant. Ce phénomène est le résultat d'une topographie plus ou moins plane après l'attaque chimique des échantillons. Cette attaque chimique est une étape importante permettant de révéler en

microscopie électronique à balayage la microstructure cristalline car elle élimine les phases d'écroutissage et amorphe. Les sphérolites de la phase β possèdent une plus grande quantité de phase amorphe interlamellaire. Par conséquent, leur surface observée au MEB est plus rugueuse ce qui entraîne une diffusion multidirectionnelle des électrons incidents dans l'espace. Le signal perçu par le détecteur d'électrons secondaires est alors plus intense.

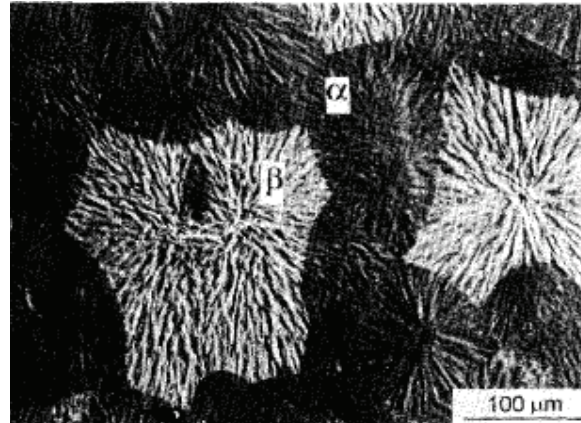
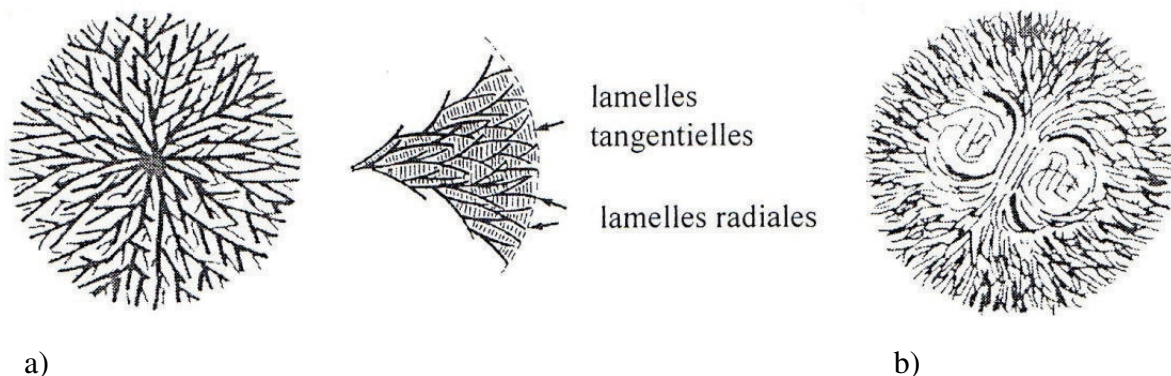


Figure 3.1.4 : Morphologie des sphérolites α (sombres) et β (clairs) révélée sur un échantillon de polypropylène (3050 MN1 d'Atochem) poli et attaqué chimiquement (élimination de la phase amorphe) (Aboulfaraz *et al.*, 1995).

La topographie des sphérolites observée au MEB est directement liée aux proportions de lamelles radiales et tangentielles au sein d'un même sphérolite. La formation de ce dernier est initiée par croissance radiale des lamelles à partir d'un site de nucléation. Le sphérolite α voit ses lamelles croître dans toutes les directions de l'espace. Aussi, un deuxième réseau cristallin quasiment orthogonal au premier vient s'ajouter et créer une structure dite "en treillis" ou "croisée". Deux populations de lamelles cristallines se distinguent alors, l'une "radiale" et l'autre "tangentielle" (figure 3.1.5 a)). Les lamelles du sphérolite β se développent de manière unidirectionnelle, ce qui donne au réseau l'allure d'une gerbe comme illustrée par la figure 3.1.5 b) (Scodellaro, 2001).



a) Figure 3.1.5 : Schéma de deux types de croissance lamellaire au sein d'un sphérolite de polypropylène : a) Sphérolite α : croissance multidirectionnelle à partir d'un noyau, b) Sphérolite β : croissance unidirectionnelle en gerbe (Norton et Keller, 1985).

Lors d'un écoulement, les chaînes macromoléculaires s'orientent selon le flux de matière entraînant la formation de morphologies semi-cristallines particulières (Keller et Machin, 1967 ; Pennings *et al.*, 1970). Le premier effet de l'orientation moléculaire est d'augmenter le nombre de germes, voire dus aligner. Il résulte de l'augmentation du nombre, une diminution de la taille moyenne des sphérolites. Selon l'intensité de l'écoulement, les sphérolites peuvent se présenter sous une forme aplatie en ellipsoïde, de disque en gerbe ou de cylindrite (figure 3.1.6 a)). Une morphologie fibrillaire et lamellaire est également observée et est connue sous l'appellation "shish-kebab" (figure 3.1.6 b)).

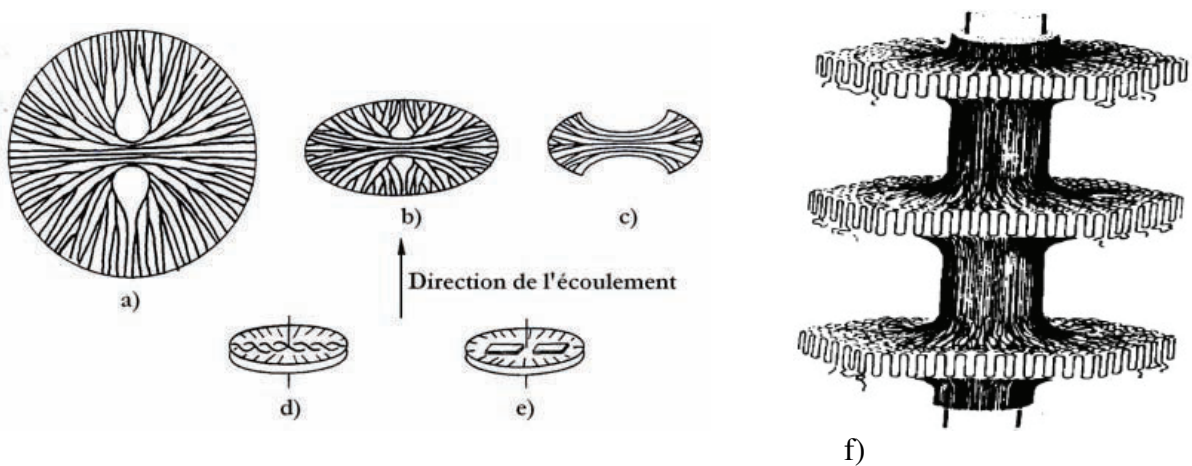


Figure 3.1.6 : Schéma des formes des sphérolites formées dans un écoulement : a) Sphérolite, b) Sphérolite aplati en ellipsoïde, c) Disque en forme de gerbe, d) et e) cylindrites, et f) "shish-kebab" (Pennings *et al.*, 1970).

De nombreux auteurs (Dahoun, 1992 ; Aboulfaraz *et al.*, 1995 ; Karger-Kocsis et Varga, 1996 ; Li et cheung, 1998 ; Labour *et al.*, 2001 ; Tjong *et al.*, 2003 ; Xu *et al.*, 2005) ont étudié les mécanismes de déformation de phases cristallines α et β du polypropylène lors de sollicitations en traction uniaxiale et en cisaillement simple. L'arrangement des lamelles cristallines au sein de chacun des deux types de sphérolites impose des mécanismes totalement différents. Ces auteurs rapportent que les sphérolites β possèdent une très bonne aptitude à la déformation alors que les α font apparaître des craquelures qui se développent à partir du centre et perpendiculairement à la direction de traction.

Le comportement des polymères semi-cristallins aux grandes déformations est contrôlé par des mécanismes de glissements inter-plans. Les lamelles cristallines tangentielles présentes au sein des sphérolites α agissent alors comme des éléments bloquants limitant ces glissements.

3.1.3. Modifications microstructurales induites par l'ajout de divers additifs

Cette partie montre succinctement les modifications microstructurales induites lors de divers ajouts (nodules d'élastomère, copolymère, anhydride maléique et charges minérales) au sein d'une matrice de polypropylène isotactique. Pour plus de détails, le lecteur est invité à consulter l'annexe A de ce manuscrit.

L'ajout de particules d'élastomère telles que l'éthylène propylène au sein d'une matrice de polypropylène permet d'améliorer les propriétés de résistance à la déformation du matériau final. Ce type de matériau est communément appelé polypropylène "choc" (PP choc) et est obtenu par extrusion mélange d'un masterbatch à base de polyéthylène hautement chargé en nodules d'élastomère éthylène propylène et d'une base de polypropylène. Namura *et al.* (1975) ont étudié les mécanismes de durcissement du système PP/EPR pour les applications automobiles. Ils ont trouvé qu'un mélange avec moins de 30% d'EPR laisse trop de matrice PP vierge pour un rendu optimal des propriétés de résistance mécanique (adoucissement, ductilité, résilience, absorption d'énergie). Ils suggèrent qu'un pourcentage d'au minimum 40% d'EPR permet d'obtenir une morphologie homogène et continue. La taille des particules est intimement liée au pourcentage volumique des nodules au sein de la matrice. D'après Bucknall (1977), pour une bonne action de cette phase dispersée, la taille des particules ne doit pas excéder 2 μm . Par ailleurs, les travaux de Lohse (1986) indiquent que les particules d'EPR et la matrice iPP sont immiscibles même à l'état fondu. Ces nodules modifient les mécanismes d'endommagement du matériau puisqu'ils sont des sites de concentrations de contraintes. Ainsi, ils peuvent rendre un matériau initialement fragile, ductile. Lors d'une déformation, ces nodules induisent la formation de cavités soit au niveau de l'interface avec la matrice soit directement en leur centre dans le cas de renforts dits à cœur dur. Les structures nodulaires de type "core shell" sont constituées de cristallites de polyéthylène (figure 3.1.7) (Kim *et al.*, 1998 ; Scodellaro (2001)). Les particules d'élastomère sont distribuées de manière homogène à l'intérieur de la phase cristalline du PP. Par conséquent, la taille de ces entités cristallines est plus faible (Karger-Kocsis et Csikai (1987) ; Martuscelli *et al.* (1983) ; Speri et Patrick (1975)). Le taux de cristallinité n'est cependant affecté que dans le cas de pourcentages volumiques élevés. Malheureusement, l'ajout de nodules d'EPR au sein d'une matrice iPP, bien qu'améliorant les propriétés d'impact à basse température, inflige une diminution nette de la rigidité finale du matériau. Par conséquent, des auteurs tels que Petrović *et al.* (1996) et Yang *et al.* (1998) ont montré qu'incorporer une légère quantité de PE dans les polypropylènes modifiés élastomère, contrecarre cette faiblesse.

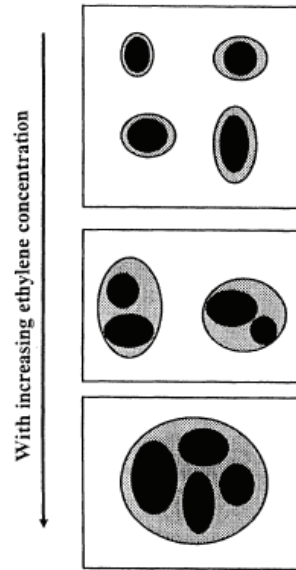


Figure 3.1.7 : Influence de la quantité de PE au sein de nodules d'EPR (Kim *et al.*, 1998).

Speri et Patrick (1975) ont montré que l'ajout de PE à la phase élastomère améliore considérablement la résistance à l'impact. Ce copolymère permet une diffusion homogène des nodules au sein de la matrice de PP. Stheling *et al.* (1981), quant à eux, ont mis en évidence le fait que pour arriver à de tels résultats, la concentration de PE au sein de l'EPR devait être supérieure à 50%. Au dessus de ce taux, le PE n'est pas totalement recouvert par l'EPR ce qui entraîne un affaiblissement de l'adhésion des nodules avec la matrice.

Pour finir, ils suggèrent que le fait de copolymériser au préalable le PE avec l'EPR permet d'obtenir une structure interpénétrante. Cependant, quelle que soit la structure (interpénétrante ou "core shell") la capacité à augmenter la résilience du matériau est la même.

L'anhydride maléique est couramment utilisée dans l'industrie chimique dans le but de comptabiliser certaines charges minérales incorporées au sein d'une matrice polymérique et/ou d'assurer une bonne adhésion entre un polymère et une surface métallique (Szumilo, 1994 ; They *et al.*, 1996 ; Schneider *et al.*, 2002). Sa formule chimique est :

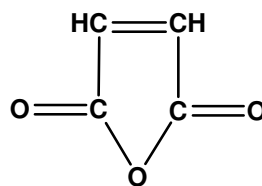


Figure 3.1.8 : Formule chimique de l'anhydride maléique (MAH) (INRS, 2004).

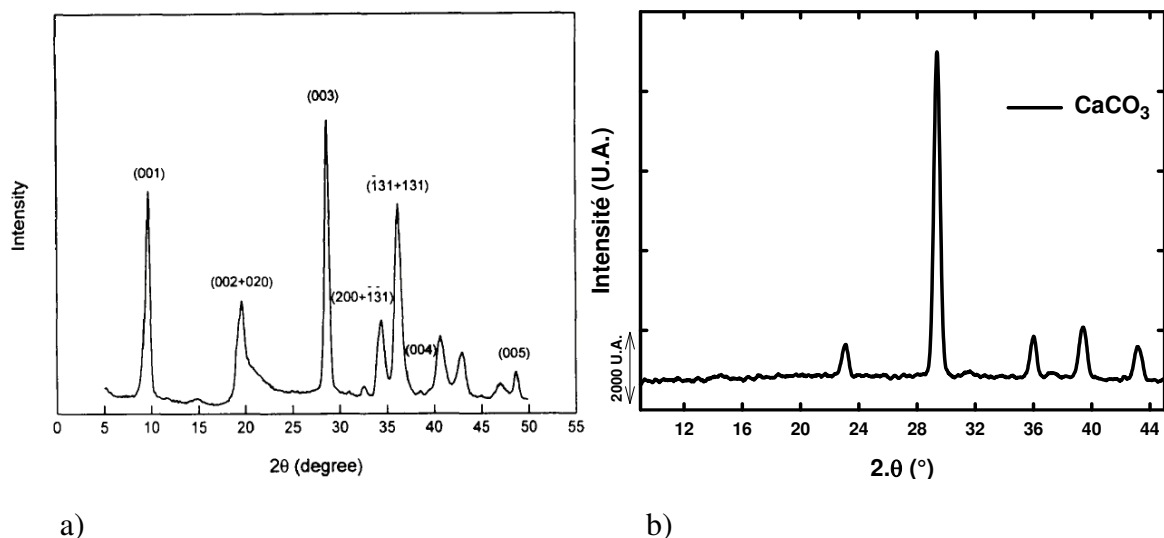
L'adhésion entre un polymère et un substrat métallique est due à la combinaison de plusieurs phénomènes, notamment un ancrage mécanique et des interactions physiques et/ou chimiques entre le polymère et le substrat. Dans l'approche par ancrage mécanique, la bonne adhésion résulte d'une pénétration du polymère dans les aspérités du substrat. Ainsi, une rugosité importante peut être un facteur favorable pour l'adhésion (Stralin et Hjertberg, 1993 ; Szumilo, 1994 ; Darque-Ceretti et Felder, 2003). D'après de nombreux auteurs (Comien, 1987 ; Bistac *et al.* 1997 ; van den Brand, 2004), lors de la réaction entre des fonctions acides et des oxydes métalliques, des liaisons de type carboxylate se forment bien que la formation de liaisons de type ester, soit un scénario envisageable au départ. Aussi, They *et al.* (1996), ont montré par des analyses infrarouges, la présence de pics caractéristiques du carboxylate ce qui prouve la formation d'une liaison de type "complexe de charge bidenté" : la fonction acide est d'abord physisorbée sur les oxydes hydratés avant de former un complexe bidenté par une réaction de type acide/base.

L'influence de l'anhydride maléique sur la cristallisation du matériau est caractérisée par une vitesse de germination plus grande. La nucléation est alors dite hétérogène et sporadique. La croissance des entités cristallines est sphérique (Seo *et al.* 2000). Aussi, Harper *et al.* (2009) ont montré par des essais d'analyse mécanique dynamique (DMA), une légère augmentation du module d'Young de quelques MPa pour de faible quantité de PP-g-MAH incorporée à une matrice PP.

L'incorporation de charges minérales telles que le carbonate de calcium et le μ -talc au sein d'une matrice polymère en modifie largement sa microstructure et par la suite son comportement lors de sollicitations mécaniques. L'utilisation de charges minérales dans l'industrie plastique est un moyen courant d'améliorer les propriétés mécaniques des polymères thermoplastiques telles que : dureté, rigidité et stabilité dimensionnelle. Les effets de ces charges dépendent fortement de leur forme, de la taille des particules, de la taille des agrégats, des caractéristiques de surface (fonctionnalisation) et du degré de dispersion au sein de la matrice polymère (Foster et Wernett, 2005 ; Leong et Abu Bak, 2004 ; Leong et Mohd. Ishak, (2004) ; Wah *et al.*, 2000 ; Khare *et al.* 1996). Le carbonate de calcium, de forme sphérique, n'induit pas de texturation particulière de chaînes macromoléculaires alors que le talc, de forme plaquettaire, va s'orienter dans la direction du flux d'écoulement de la mise en forme, induit une orientation macromoléculaire. De plus, Leong et Abu Bakar, (2004) et Leong et Mohd. Ishak, (2004) affirment que plus le pouvoir de nucléation d'une charge minérale est grand (talc) et plus il va modifier et changer la structure cristalline du PP vers la

forme α . Au contraire, le carbonate de calcium, au plus faible pouvoir de nucléation, est assimilé comme étant un agent nucléant spécifique de la phase β . Dans le cas du talc, le phénomène de transcristallinité a lieu en surface des particules (Naiki *et al.*, 2001). On l'appelle aussi orientation des cristaux PP selon l'axe \bar{b} puisqu'ils ont leurs axes \bar{a} et \bar{c} dans le plan de l'écoulement. Ceci induit une orientation des cristaux perpendiculaire aux charges et donc perpendiculaire à la direction d'écoulement (Obata *et al.*, 2001 ; Choi et Kim, 2004). Des informations plus détaillées sur les influences des particules minérales sur la microstructure de la matrice polymère dans laquelle elles sont incorporées, sont rassemblées à l'annexe A.

Enfin, il convient de présenter les diffractogrammes de poudre des deux types de charges minérales obtenus par analyse de diffraction des rayons X aux grands angles (figure 3.1.9). La connaissance des pics de diffraction de ces deux particules minérales facilitera l'interprétation des diffractogrammes lors de la caractérisation microstructurale des matériaux étudiés (partie organique du composite SmooSteelTM).



a) **Figure 3.1.9 :** a) Diffractogramme de poudre des rayons X aux grands angles de particules de talc (Suh *et al.*, 1996).
b) Diffractogramme de poudre des rayons X aux grands angles de particules de carbonate de calcium (CaCO₃). Poudre obtenue par dégradation de la matrice polymère du masterbatch (24 h à 500 °C).

3.2. Mise en forme des échantillons

3.2.1. Injection de plaques massives

3.2.1.1. PP/EPR et PP-co-PE-g-MAH sans charge minérale

La figure 3.2.1 illustre la géométrie des plaques injectées de 200 mm de long, de 150 mm de large et de 4 mm d'épaisseur. Chaque plaque a une masse de 185 ± 5 g. Les trois échantillons dénommés Pe1 à Pe3 sont répartis dans les zones caractéristiques du plan de la plaque. Ainsi, une étude de la microstructure a pu être réalisée afin d'évaluer l'état d'anisotropie dû à la mise en forme par injection en analysant chaque millimètre de chaque partie disposée de part et d'autre de la plaque.

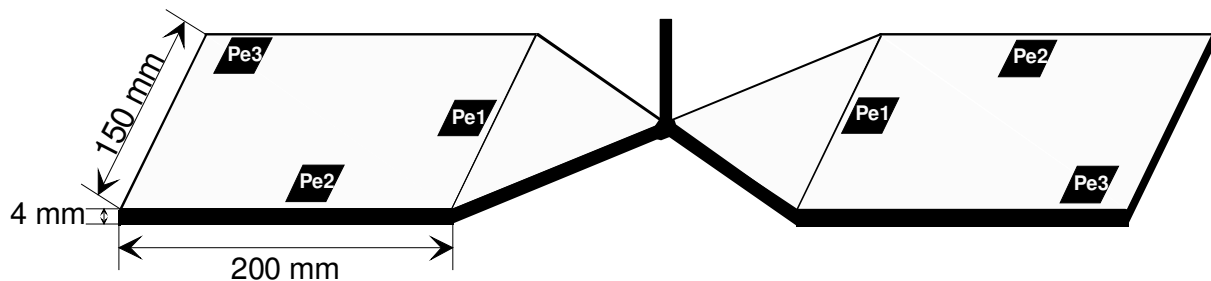


Figure 3.2.1 : Schéma d'une moulée de plaques obtenue par injection. Les zones prélevées pour la caractérisation microstructurale des plaques sont repérées par les notations Pe1 à Pe3.

L'injection s'est déroulée au sein d'Apollor S.A. implantée à Moncel-Lès-Luneville. La presse d'injection est une Ferromatik Milacron série MAXIMA de type KS275 (figure 3.2.2).

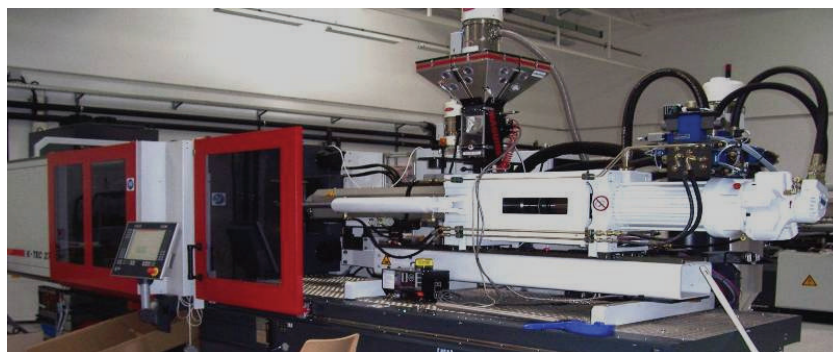


Figure 3.2.2 : Machine d'injection Ferromatik Milacron modèle Maxima KS275.

Au préalable, la matière première a été placée dans un déshumidificateur pendant deux heures à une température de 70°C afin d'éliminer l'eau absorbée qui nuirait au bon déroulement du procédé d'injection et qui pourrait causer la détérioration du matériau

polymère. Une partie de la matière a servi à la purge et à la définition des paramètres d'injection. Le reste a été utilisé pour terminer l'ajustement des paramètres et la production des plaques. Ces dernières doivent alors être dépourvues de toute orientation et ne pas contenir de phase β . Notre étude sera menée sur des matériaux de microstructure isotrope.

De part leurs propriétés intrinsèques différentes (notamment au niveau de la température de fusion et de la viscosité), le PP/EPR et le PP-co-PE-g-MAH n'ont pas été injectés avec les mêmes paramètres. Seul le diamètre de la vis d'injection reste le même : $d = 60 \text{ mm}$.

Caractéristiques d'injection	PP-co-PE-g-MAH	PP/EPR
Température du moule (°C)	28	28
Pression du moule (bar)	50	40
Vitesse d'injection (mm/s)	80	50
Pression d'injection (bar)	140	140
Temps de refroidissement (s)	35	35
Pression de maintien (bar)	180	150
Contre pression (bar)	35	10 à 30
Temps de maintien (s)	20	7 à 15

Tableau 3.2.1 : Paramètres d'injection des deux matériaux PP/EPR et PP-co-PE-g-MAH.

Les profils de température au sein de l'extrudeuse sont présentés par la figure 3.2.3 a) pour le PP/EPR et par la figure 3.2.3 b) pour le PP-co-PE-g-MAH.

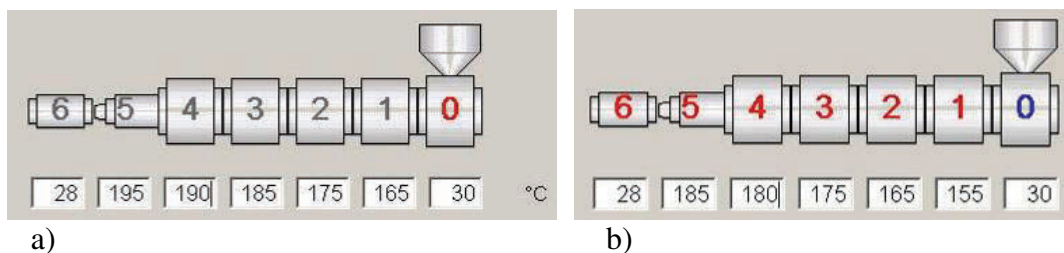


Figure 3.2.3 : Profils de température tout au long des différentes parties de l'extrudeuse. a) Cas du PP/EPR et b) cas du PP-co-PE-g-MAH.

3.2.1.2. PP/EPR chargé μ -talc et carbonate de calcium

L'influence des charges sur le comportement thermomécanique du PP/EPR a également été étudiée à partir de matériaux injectés.

Deux types de charges minérales ont été retenus au départ : le carbonate de calcium (33 %wt) et le μ -talc (7 %wt). L'injection s'est déroulée au sein du CRITT Polymère Picardie.

Les plaques obtenues sont décrites à la figure 3.2.4. Elles mesurent 394 mm de long sur 98,5 mm de large. Leur épaisseur est de 5 mm. Le point de remplissage se situe au centre de la plaque (figures 3.2.4 et 3.2.5), détail qui a une conséquence sur la texture macromoléculaire du matériau. Pour les analyses de la microstructure, nous supposons la direction d'injection (MD) comme décrite sur la figure 3.2.4 ; c'est-à-dire la direction longitudinale de la plaque.

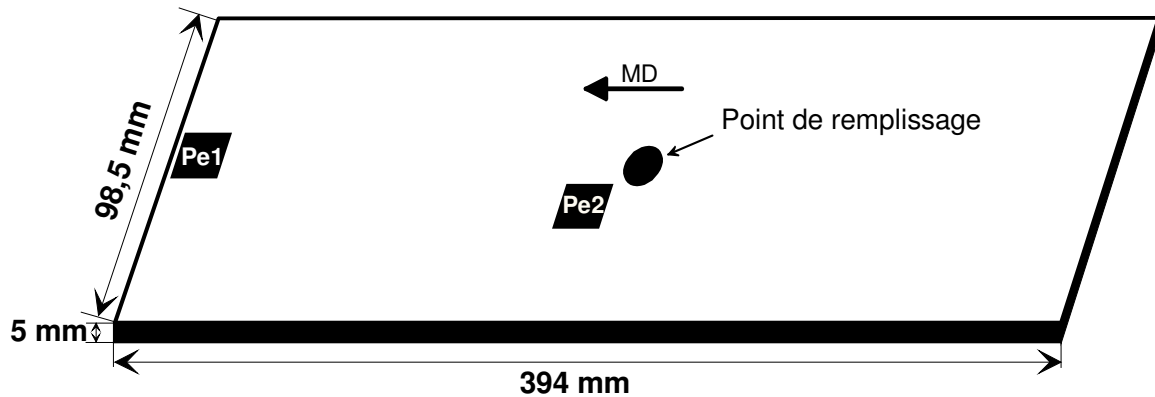


Figure 3.2.4 : Schéma d'une plaque obtenue par injection au CRITT Polymères Picardie. Les zones prélevées pour la caractérisation microstructurale sont repérées par les notations Pe1 et Pe2.

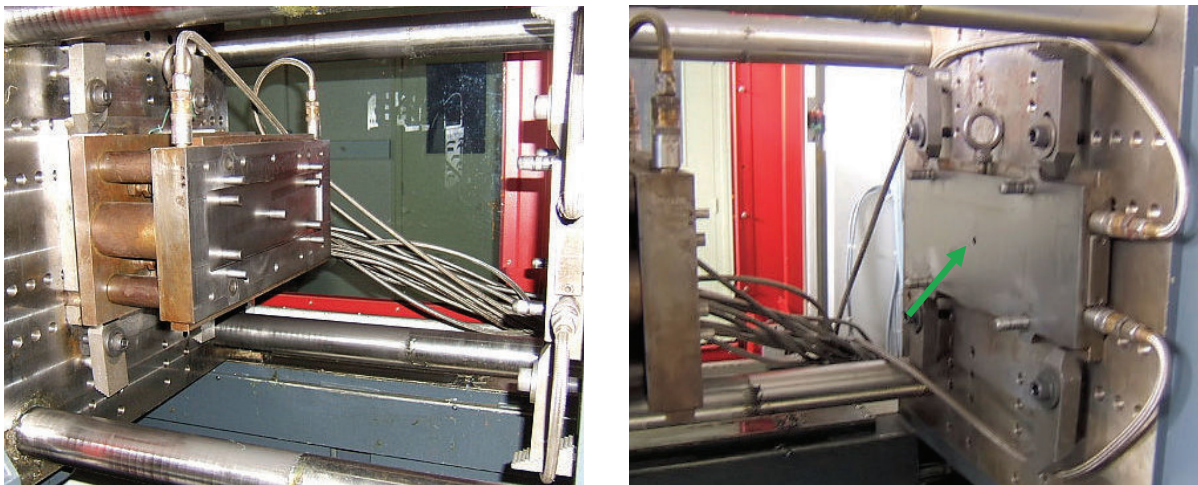


Figure 3.2.5 : Moule d'injection utilisé au CRITT Polymères Picardie pour la mise en forme des plaques de PP/EPR chargé par des particules minérales (CaCO_3 et μ -talc). La flèche indique le point de remplissage.

Avant l'insertion des granulés dans la trémie, tous les matériaux ont été séchés afin d'en éliminer l'eau afin d'éviter toute dégradation chimique du matériau.

Les caractéristiques du procédé d'injection utilisées sont rassemblées dans le tableau 3.2.2. Le profil de température du fourreau est le suivant : 220°C (buse) / 215°C / 210°C / 200°C / 195°C (trémie).

Caractéristiques d'injection	PP/EPR chargé
Température du moule (°C)	30
Pression du moule (bar)	60
Vitesse d'injection (mm/s)	40
Pression d'injection (bar)	1000
Temps de refroidissement (s)	60
Pression de maintien (bar)	200
Contre pression (bar)	10
Temps de maintien (s)	15

Tableau 3.2.2 : Paramètres d'injection des deux matériaux PP/EPR chargé CaCO₃ et μ -talc.

3.2.2. Extrusion et colaminage de films multicouches

Les films bicouches ont été obtenus par co-extrusion. Il s'agit d'un système de deux extrudeuses possédant la même tête d'extrusion. Cette dernière répartit chacune des deux matières l'une au dessus de l'autre.

La figure 3.2.6 illustre un dispositif de type laboratoire (Centre Català del Plastics, Terrassa, Espagne). Il faut noter que ce système permet aussi de mettre en œuvre des films monocouches en utilisant qu'une seule des deux filières.



Figure 3.2.6 : Système COLLIN de co-extrusion à dimension laboratoire pour l'élaboration de films polymères bicouches (Ponçot, 2006).

Afin d'obtenir la meilleure qualité de film en termes de microstructure semi-cristalline et de texture des chaînes macromoléculaires, nous avons essayé différentes méthodes d'extrusion, ou plus exactement divers systèmes de refroidissement post-extrusion. Ils sont présentés par la figure 3.2.7.

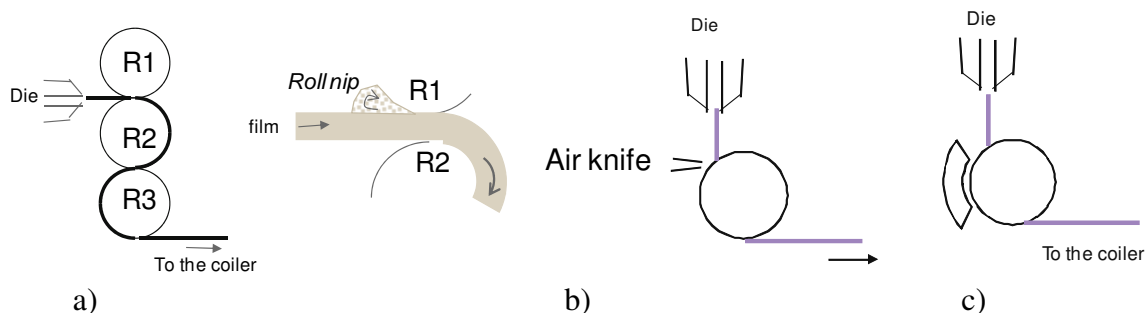


Figure 3.2.7 : Schémas descriptifs des 3 systèmes post-extrusion de refroidissement.
 a) Calandrage (CRITT Polymères Picardie), b) Air Knife et c) Steel Belt

Le système de calandrage a été utilisé au CRITT Polymères de Picardie. C'est le système le plus courant dans l'industrie du film thermoplastique. Le film de polymère passe, après la tête de l'extrudeuse, dans un montage constitué de trois rouleaux. Ceux-ci sont réglés de manière à appliquer une certaine pression sur le film organique afin d'obtenir l'épaisseur désirée. Ces rouleaux sont thermorégulés par un circuit d'eau réfrigérée. Le passage dans les rouleaux permet également le contrôle de la cinétique de refroidissement du film polymère.

Le calandrage permet un bon contrôle de la planéité et de la rugosité de surface. Cependant, il présente quelques inconvénients majeurs lorsqu'il est monté sur une ligne industrielle. Pour de hautes vitesses de production (100 m/min), il est impossible de produire des épaisseurs inférieures à 300 μm . De plus, le bourrelet (*Roll nip*) qui se crée à l'entrée des rouleaux induit un flux de matière qui entraîne le développement de fortes contraintes internes dans le film. Lors d'une cristallisation rapide par un refroidissement violent, ces dernières peuvent se figer dans le matériau.

Les paramètres d'extrusion qui ont servi à la production du film monocouche de PP/EPR (290 μm) et des films bicouches sont rassemblés dans les tableaux 3.2.3 et 3.2.4, respectivement. Les épaisseurs des films P0161 et P0163 sont respectivement de 290 μm et 300 μm .

Nomenclature films libres extrudés	Ouverture filière (mm)	T (°C) d'extrusion / T (°C) filière	T (°C) calandrage (R ₁ /R ₂ /R ₃)	Distance filière/calandrage (cm)	Vitesse ligne (m/min)	Vitesse vis (t/min)
P0270-1	0,65	220 / 230	65 / 60 / 25	7	1	18,2

Tableau 3.2.3 : Paramètres d'extrusion calandrage utilisés au CRITT Polymères Picardie pour la mise en forme du film monocouche de PP/EPR, le P0270-1.

Nomenclature films libres extrudés	Polymère	Ouverture filière (mm)	T (°C) d'extrusion (trémie-tête)	T (°C) calandrage (R ₁ /R ₂ /R ₃)	Distance filière / calandrage (cm)	Vitesse ligne (m/min)	Vitesse vis (t/min)
P0161 et P0163	PP/EPR	0,65	220/210/200	50/45/25	7	0,9	45
	PP-co-PE-g-MAH	0,65	215/210/200				50

Tableau 3.2.4 : Paramètres d'extrusion calandrage utilisés au CRITT Polymères Picardie pour la co-extrusion des films bicouches de PP/EPR + PP-co-PE-g-MAH.

Les systèmes de refroidissement Air Knife et Steel Belt diffèrent du calandrage par la position verticale de la filière et de la tête d'extrusion et par la présence d'un seul rouleau évitant ainsi la formation d'un bourrelet nuisible à l'homogénéité microstructurale du film. Dans le cas de la technique Air Knife (dérivée de la technologie Cast), le polymère est déposé au contact d'un rouleau thermorégulé par un jet d'air. Les inconvénients de ce système sont multiples : impossibilité de produire des films d'épaisseurs supérieures à 300 µm, contrôle de la planéité et de la rugosité sur une seule des deux faces (coté rouleau). Pour le système Steel Belt, il s'agit d'une lame d'acier qui assure le contact avec le rouleau. Cette technique permet la fabrication de film avec une large gamme d'épaisseurs et un très bel aspect. En effet, les deux surfaces sont contrôlées en termes de planéité et de rugosité. Par mesure de confidentialité, les paramètres d'extrusion des films bicouches produits selon ces deux systèmes (Steel Belt et Air Knife) ne sont pas présentés.

Finalement, un film monocouche de PP-co-PE-g-MAH a été étudié. Il a été obtenu par pressage à chaud puis refroidit dans l'eau à température ambiante. Il est mis en forme par Florence Avril, doctorante au Laboratoire des Matériaux Polymères et Biomatériaux de l'Université Claude Bernard Lyon 1.

Une fois les comportements thermomécaniques des plaques injectées et des films extrudés mono- et bicouches connus, nos analyses se sont tournées vers le composite SmooSteel™ dans son intégralité, c'est-à-dire le film bicouche colaminé sur la tôle d'acier galvanisé et traité. Les études ont été réalisées sur des matériaux colaminés industriellement et en laboratoire dont les systèmes sont présentés par la figure 3.2.8. En amont de ce procédé, l'acier subit différents traitements tels que la galvanisation, le dégraissage alcalin et un traitement de conversion à base de H₂TiF₆. Le film polymère est déposé sur l'acier galvanisé lorsque cette dernière est à environ 180 °C. Au laboratoire, ces plaques sont préalablement chauffées dans une étuve à 220 °C pendant 10 à 15 minutes. Une fois sorties du four et après 27 seconde d'attente à la température ambiante les plaques sont insérées dans le colamineur

($P = 5$ bars / $T = 180$ °C). A cette température la couche de PP-co-PE-g-MAH fond sur une certaine épaisseur, état physique nécessaire pour une bonne adhésion du film organique avec la tôle : migration vers l'interface des groupements fonctionnels des greffons d'anhydride maléique présents dans le PP-co-PE-g-MAH puis réaction physicochimique avec la couche d'oxyde superficielle de l'acier comme décrit dans la partie 4) de l'annexe A.

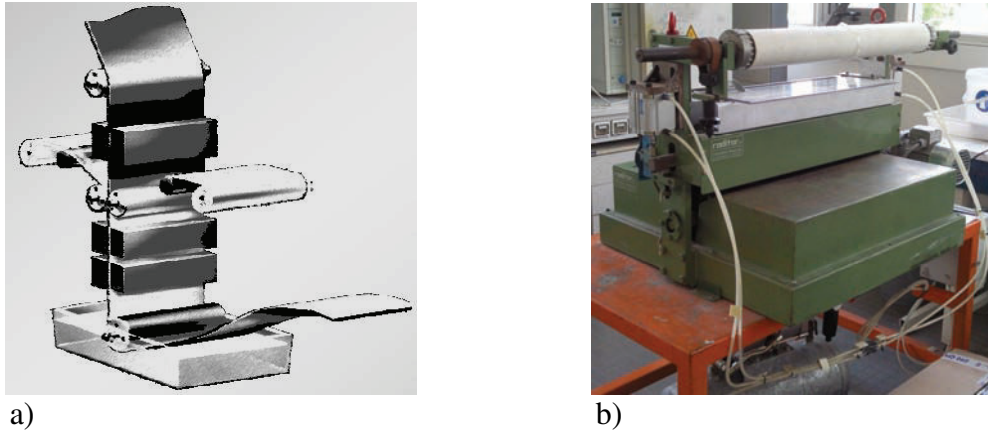


Figure 3.2.8 : Schéma et photographie des 2 systèmes de colaminage du film polymère bicouche sur la tôle d'acier. a) Colaminage sur une ligne de laquage industrielle, b) Colaminage laboratoire.

3.3. Microstructures et propriétés physico-chimiques des échantillons

Cette partie a pour objectif de présenter l'état microstructural initial (taux de cristallinité, phases cristallines, dimensions des lamelles cristallines et longue période, textures, propriétés thermomécaniques, transitions microstructurales) de chacun des échantillons étudiés à partir de différents résultats expérimentaux obtenus par calorimétrie différentielle (DSC), diffraction des rayons X (petits et grands angles), analyse dynamique mécanique, microscopie optique sous lumière polarisée, microscopie électronique à balayage, spectroscopie Raman... Les différentes géométries des échantillons induites par les différents procédés de mise en forme seront développées et leurs microstructures semi-cristallines seront décrites.

3.3.1. Matériaux purs injectés

La connaissance de l'état microstructural initial de nos échantillons est primordiale pour une bonne compréhension des mécanismes de déformation. Dans un premier temps, nous avons étudié les deux matériaux, le PP/EPR et le PP-co-PE-g-MAH, sous la forme de plaques injectées obtenues comme décrit précédemment.

Les plaques de PP-co-PE-g-MAH sont transparentes. Ainsi, d'après l'analyse par diffusion de lumière des plaques à travers un système polariseur-analyseur croisés, nous observons que la zone de remplissage ainsi que les extrêmes bords sur 10 mm présentent d'importants niveaux de contraintes internes induites par le procédé d'injection (zones hachurées de la figure 3.3.1). Cette observation est une preuve d'une hétérogénéité microstructurale. Par conséquent, ces zones ont été éliminées lors de l'étude des deux matériaux. Le rectangle rouge de la figure 3.3.1 illustre la partie dont la microstructure est déterminée.

Dans le but de vérifier que les plaques sont toutes identiques entre elles en termes de microstructure semi-cristalline, nous en avons sélectionnées trois pour chacun des deux matériaux de la manière suivante : Plaque 1 a été prélevée au début de la série d'injection, Plaque 2 au milieu et Plaque 3 en fin de procédé. Puis trois zones ont été étudiées pour chacune de ces plaques. Elles sont représentées sur la figure 3.3.1 par Pe1, Pe2 et Pe3.

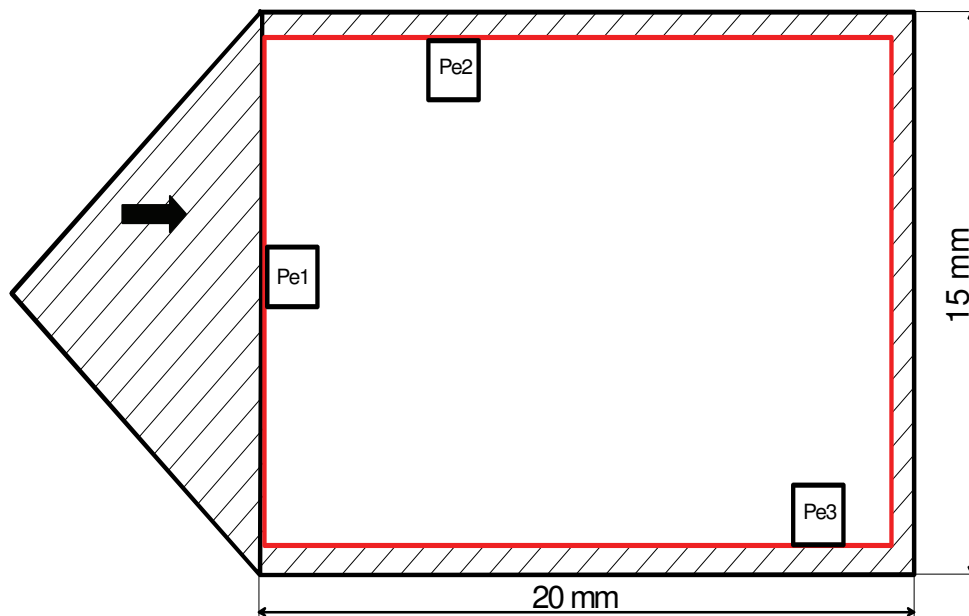


Figure 3.3.1 : Schéma d'une plaque obtenue par injection de 4 mm d'épaisseur. La flèche représente la direction du flux d'injection. La partie rectangulaire en rouge délimite la zone utile de nos études mécaniques.

Les échantillons Pe1 à Pe3 ont été analysés millimètre par millimètre dans l'épaisseur de la plaque (figure 3.3.2 a)) par diffraction des rayons X en transmission aux grands et petits angles et par analyse enthalpique différentielle. Aussi les directions transversales et longitudinales ont été étudiées afin d'évaluer une orientation éventuelle des chaînes macromoléculaires dans le cœur des plaques (figure 3.3.2 b)). On notera I, la direction d'injection. L'orientation dans l'épaisseur des chaînes macromoléculaires au niveau de la peau

des matériaux injectés est déterminée à partir des résultats de diffraction des rayons X aux grands angles dans le mode en incidence rasante. Enfin, une observation au microscope optique sous lumière polarisée mettra en évidence les observations faites à partir des analyses précédentes.

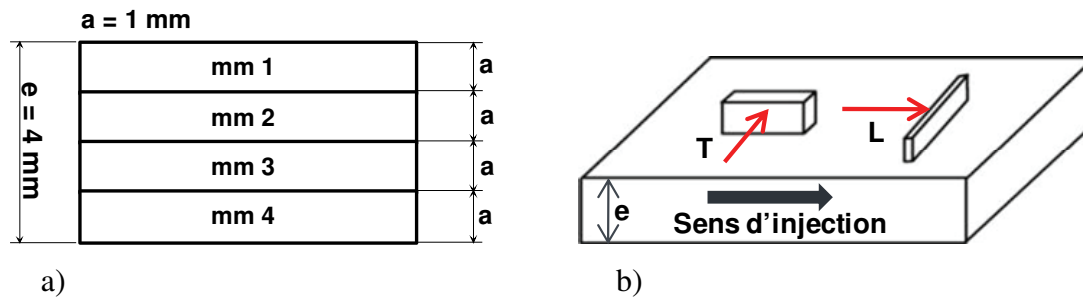


Figure 3.3.2 : Illustrations des échantillons prélevés Pe1, Pe2 et Pe3 au sein d'une plaque injectée : a) dans l'épaisseur et b) dans les directions transversales et longitudinales au flux d'injection.

Nous présentons ici un bref résumé de l'étude sur chacun des deux matériaux. L'ensemble des résultats (thermogrammes, diffractogrammes et clichés des rayons X et tableaux numériques) est détaillé dans l'annexe B.

- Analyses calorimétriques (DSC) :

Pour l'analyse calorimétrique nous précisons les points suivants : i) les analyses DSC sont faites par des montées en température à une vitesse standard de 10 °C/min de -30 à 180 °C , et ii) les températures et enthalpies caractéristiques sont moyennées. Par conséquent, les erreurs respectives sont de $\pm 2 \text{ °C}$ et $\pm 2 \text{ J/g}$. Dans le cas du PP-co-PE-g-MAH, la largeur du pic de fusion est telle que les erreurs de mesure de l'enthalpie est plus grande : $\pm 4 \text{ J/g}$. Ces incertitudes induisent alors des valeurs du taux de cristallinité à $\pm 2 \%$ pour le PP/EPR et à $\pm 4 \%$ pour le PP-co-PE-g-MAH. Aussi les calculs des épaisseurs des cristallites selon la loi de Gibbs-Thomson varient de $\pm 2 \text{ nm}$ pour les deux matériaux.

Quel que soit le matériau, l'allure des thermogrammes obtenus par DSC sur les quatre millimètres de l'épaisseur au niveau de la zone Pe1 de la Plaque 1 est similaire (figures B.1 b) et B.2 b)). La figure 3.3.3 présente les thermogrammes du PP/EPR et du PP-co-PE-g-MAH.

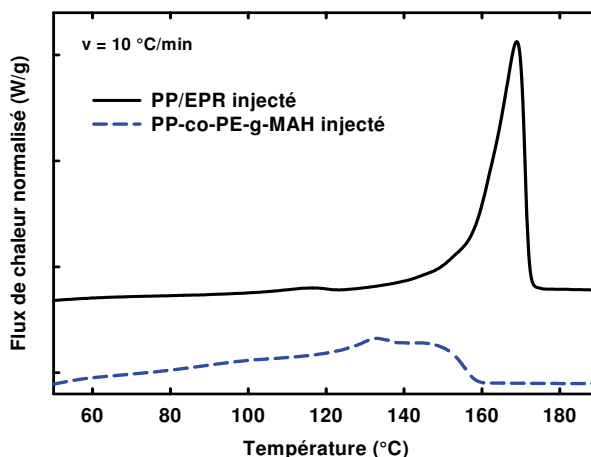


Figure 3.3.3 : Thermogrammes types (cœur et peau) des matériaux PP/EPR et PP-co-PE-g-MAH injectés.

Le PP/EPR présente deux endothermes dont les sommets se situent à $T_f = 114$ °C et $T_f = 167$ °C. Ces pics sont caractéristiques de la fusion de phases cristallines de polyéthylène et de polypropylène α . Les enthalpies de fusion respectives sont de 1 et 75 J/g. La température de fusion des cristaux de polypropylène α correspond à celle répertoriée dans la littérature (tableau 3.1.1).

Les nodules d'élastomères présents dans la matrice PP ne réduisent donc pas la taille théorique majoritaire des cristaux de polypropylène α . Ils n'ont par conséquent aucune liaison chimique avec les chaînes macromoléculaires du polypropylène qui pourrait engendrer un encombrement stérique et par la suite induire une réduction de la taille des cristallites.

Le PP-co-PE-g-MAH ne présente qu'un large endotherme s'étendant de 60 °C à 158 °C. L'enthalpie de fusion de cette phase cristalline est de 71 J/g. Le pic principal caractéristique de la famille majoritaire de taille des cristallites se situe à $T_f = 134$ °C. Cette température correspond à la température de fusion du matériau fourni sous forme de granulés (figure B.2 a). D'après les informations du fournisseur, ce large endotherme correspond à la fusion de cristaux de type polypropylène α . Sur certain endotherme, il est possible de distinguer une légère bosse aux alentours de 100 °C que l'on attribue à la fusion de la phase cristalline de polyéthylène. Cette grande population de taille de lamelles cristallines est le résultat de la présence du polyéthylène en tant que copolymère bloc aléatoire et du greffage de l'anhydride maléique sur le squelette carboné des chaînes macromoléculaires du polypropylène qui tendent à réduire la mobilité des chaînes du matériau.

De plus, comme nous le décrivons dans l'annexe A, les greffons sont des sites de nucléation hétérogène qui augmentent le nombre de points de germination. Ainsi, du fait du

nombre important de germes soit alors très grand par rapport à un matériau pur et de la faible mobilité des chaînes, le matériau crée de plus petites entités cristallines qu'à l'accoutumé. Les résultats numériques caractéristiques des essais de DSC au niveau de la zone Pe1 de la Plaque 1 pour ces deux matériaux qui composent la partie organique du SmooSteel™ sont regroupées dans les tableaux B.1 et B.4 de l'annexe B. Ces observations et résultats sont ensuite comparés avec ceux obtenus sur les échantillons Pe2 et Pe3 des plaques 2 et 3 (figure B.1 c) et d) et figure B.2 c) et d) ; tableaux B.2, B.3, B.5 et B.6) pour chacun des deux matériaux. Les mêmes observations ont été constatées.

Enfin, les caractéristiques thermiques des plaques injectées de PP/EPR et de PP-co-PE-g-MAH obtenues à partir de la DSC sont résumées dans le tableau 3.3.1. Le calcul de la cristallinité néglige la quantité de polyéthylène et est obtenu en ne considérant l'existence que de la phase cristalline α du polypropylène isotactique ($\Delta H_f^0 = 165 \text{ J/g}$, Wunderlich (1980)).

Plaques Injectées	T_g (°C)	T_{fPE} (°C)			T_{fPP} (°C)			ΔH_f (J/g)		$*X_c$ (%)
		onset	pic	end	onset	pic	end	PE	PP	
PP/EPR	nd	105	114	120	156	167	174	1	75	45
PP-co-PE-g-MAH	nd	-	-	-	104	132	158	-	71	43

Tableau 3.3.1 : Propriétés thermiques des matériaux injectés PP/EPR et PP-co-PE-g-MAH mesurées par DSC. * $\Delta H_f^0 = 165 \text{ J/g}$, Wunderlich (1980) et la contribution de la phase cristalline de polyéthylène est négligée.

Les épaisseurs des lamelles cristallines constituant ces deux matériaux ont été déterminées à partir de la relation de Gibbs-Thomson comme décrit dans la partie 2.2.1.

Les paramètres utilisés sont :

- pour le polyéthylène :

σ_e	0,07 J/m ²	Wunderlich (1976) et (1980)
ΔH_f^0	292 J/g	Wunderlich (1980)
T_f^0	143,5 °C	Wunderlich (1980)
ρ_c	0,997 g/cm ³	Wunderlich (1973)

Tableau 3.3.2 : Données caractéristiques de la phase cristalline du polyéthylène.

- pour le polypropylène α :

σ_e	0,1 J/m ²	Wunderlich (1980)
ΔH_f^0	165 J/g	Wunderlich (1980)
T_f^0	187,5 °C	Wunderlich (1980)
ρ_c	0,936 g/cm ³	Basset <i>et al.</i> (1974), Natta <i>et al.</i> (1960) et Chatani <i>et al.</i> (1977)

Tableau 3.3.3 : Données caractéristiques de la phase cristalline du polypropylène α .

Les valeurs des températures “onset” et “end” de l'endotherme de chacune des phases cristallines ont été utilisées pour le calcul de l'intervalle renseignant sur les épaisseurs minimales et maximales des cristallites. Les valeurs déduites du pic de fusion permettent le calcul de l'épaisseur des lamelles cristallines dont la population est majoritaire dans le matériau. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 3.3.4 suivant.

Les très faibles valeurs de la température de fusion, de l'enthalpie de fusion et des épaisseurs des cristallites du polyéthylène présent dans le PP/EPR nous indiquent que les cristaux sont très petits, de très faible perfection et qu'ils sont très peu nombreux dans le matériau. Par conséquent, nous déduisons que ce sont des cristaux présents au sein des nodules d'élastomère chargeant la matrice principale de polypropylène isotactique.

Plaques Injectées	e_{PE} (nm)			e_{PP} (nm)		
	e_{min}	e_{maj}	e_{max}	e_{min}	e_{maj}	e_{max}
PP/EPR	1,8	2,4	3	7	12	18
PP-co-PE-g-MAH	-	-	-	3	4,4	9

Tableau 3.3.4 : Epaisseurs des lamelles cristallines des matériaux injectés PP/EPR et PP-co-PE-g-MAH.

Des observations au microscope électronique à transmission permettent de justifier cette hypothèse. En effet, nous avons réalisé des coupes nanométriques de nos échantillons injectés de PP/EPR avec une lame diamant d'un cryotomographe. Les coupes ont été ensuite colorées par vaporisation d'oxyde de Ruthénium (RuO₂). Ce traitement chimique permet de contraster le matériau en colorant la phase amorphe par adsorption. La figure 3.3.4 a) montre la présence de cristaux de PE au sein des nodules d'élastomère.

De la même façon, nous avons pu observer la phase cristalline par microscopie électronique à balayage après attaque chimique par une solution de permanganate de potassium. Ce traitement chimique élimine préférentiellement la phase amorphe des

polymères semi-cristallins. La figure 3.3.4 montre la présence de lamelles cristallines au cœur des nodules d'EPR (Kim *et al.*, 1998 ; Scodellaro, 2001).

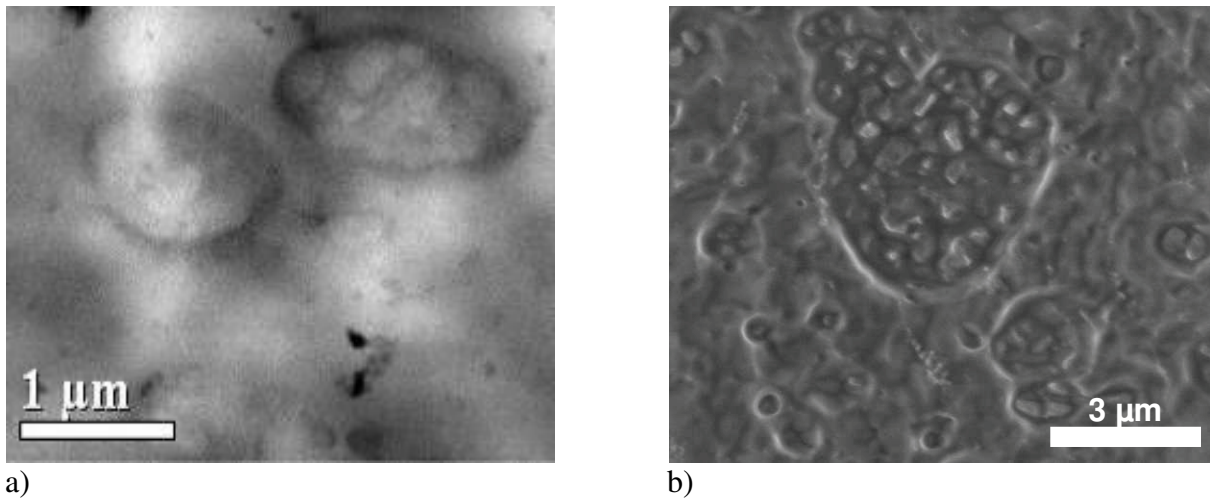


Figure 3.3.4 : Détails de la structure nodulaire dans le PP/EPR

a) observés au MET (coupe cryo-microtome du PP/EPR colorée à l'oxyde de ruthénium),
b) observés au MEB (cas du PP/EPR poli et attaqué chimiquement).

- Analyses par diffraction des rayons X aux grands et petits angles (WAXS, SAXS) :

Des analyses par diffraction des rayons X aux grands et petits angles confortent les résultats précédents sur la cristallinité et les tailles de cristallites pour les deux matériaux. De plus, ils apportent de nouvelles informations telles que les phases cristallines présentes, la longue période et la texture du matériau. L'ensemble des résultats est présenté dans l'annexe B.

Dans le cas du PP/EPR, les diffractogrammes de la figure B.3 nous renseignent sur la présence de la phase β du polypropylène dans la peau (mm 1) de chacune des plaques : la même microstructure est observée quelle que soit la zone d'analyse Pe1, Pe2 ou Pe3. On la distingue principalement par l'apparition du pic de diffraction des plans (300) et par l'augmentation de l'intensité du pic situé à 21,3 degrés combinant alors la diffraction des plans cristallins (111) de la phase α et (301) de la phase β . D'après les calculs de proportion de phase cristalline (Equations 2.2.10 et 2.2.11), moins de 3% de phase β (tableaux B.7, B.8 et B.9) est estimée pour un taux global de cristallinité de 45 %. Au cœur des plaques, seule la phase α existe. Par conséquent, nous pouvons assimiler que le PP/EPR injecté possède une microstructure cristalline majoritaire de type α (la phase β n'est même pas observée en DSC). Les dimensions latérales des cristallites (dans les directions cristallographiques a et b) sont déterminées d'après la méthode décrite dans la partie 2.2.2.2. Leur dimension moyenne est de

16 nm selon l'axe b et de 14,7 nm selon l'axe a. La distance moyenne inter-chaîne dans la phase amorphe est de 0,49 nm. La figure 3.3.5 suivante présente les diffractogrammes types de cœur et de peau du PP/EPR injecté.

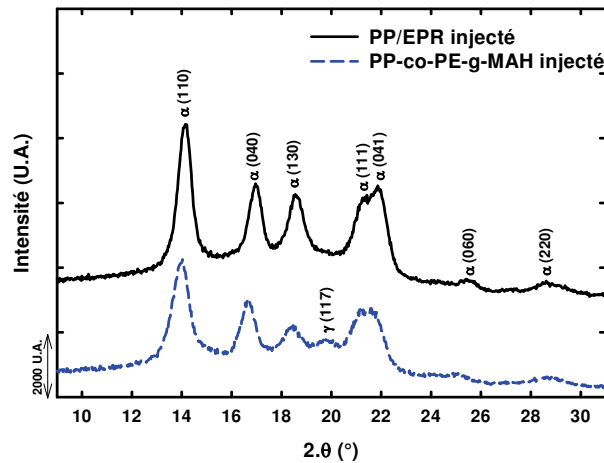


Figure 3.3.5 : Diffractogrammes types des matériaux PP/EPR et PP-co-PE-g-MAH injectés.

De la même manière, tous les millimètres des trois plaques de PP-co-PE-g-MAH étudiées nous montrent, d'après la figure B.6, qu'ils possèdent tous la même microstructure cristalline essentiellement constituée de phase α du polypropylène. Un pic de diffraction apparaît sur tous les diffractogrammes à un angle $2\theta = 19,8^\circ$. Il peut être attribué à la diffraction des plans cristallins (117) de la phase γ du polypropylène. En effet, celle-ci s'obtient préférentiellement sous haute pression (Mezghani et Phillips, 1997 ; Angeloz *et al.* 2000) ou en présence de copolymère en faible quantité (Mezghani et Phillips, 1995), ce qui est le cas de ce matériau puisqu'il contient une quantité inconnue, mais faible de copolymère et qu'il a été obtenu sous forme de plaques par injection, soit sous haute pression à l'état fondu. D'après les calculs de proportion de phase cristalline (Equations 2.2.10, 2.2.11 et 2.2.12) (tableaux B.13, B.14 et B.15), moins de 6% de phase γ est mesurée dans le PP-co-PE-g-MAH. Par conséquent, nous déduisons que le PP-co-PE-g-MAH injecté possède une microstructure cristalline majoritaire de type α . Le taux de cristallinité calculé vaut 46 %. D'après la méthode décrite dans la partie 2.2.2.2, les dimensions latérales moyennes des cristallites valent 13 nm selon les axes \bar{b} et \bar{c} . La distance moyenne interchaîne dans la phase amorphe est d'environ 0,51 nm. La figure 3.3.6 suivante présente les diffractogrammes types de cœur et de peau du PP-co-PE-g-MAH injecté.

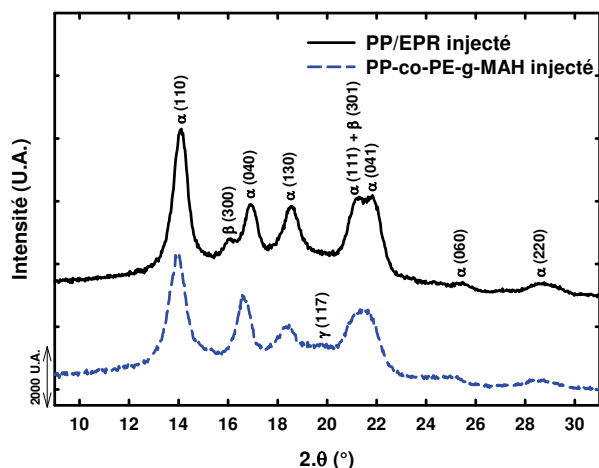


Figure 3.3.6 : Diffractogrammes types des matériaux PP/EPR et PP-co-PE-g-MAH injectés.

La texture des plaques est ensuite illustrée par les clichés WAXS obtenus sur films plans aux niveaux du cœur et de la peau des matériaux en transmission (WAXS-T) et en incidence rasante (WAXS-IR) (figures B.4 et B.5 pour le PP/EPR et figures B.7 et B.8 pour le PP-co-PE-g-MAH). Ils sont interprétés par le calcul des facteurs d'orientation de Hermans comme décrit dans la partie 2.2.2.4. Les résultats numériques des facteurs d'orientation sont déterminés pour les axes cristallographique \vec{A} , \vec{b} et \vec{c} selon la direction d'injection (\vec{I}). Ils sont rassemblés dans les tableaux B.10, B.11 et B.12 pour le PP/EPR et B.16, B.17 et B.18 pour le PP-co-PE-g-MAH.

Le cœur des plaques montre une distribution de l'orientation des chaînes macromoléculaires isotrope dans l'espace ($F_{\vec{A}/\vec{I}} = F_{\vec{b}/\vec{I}} = F_{\vec{c}/\vec{I}} = 0$ en transmission et en incidence rasante) comme illustré par la figure 3.3.7 c), d), g) et h). Par contre, les millimètres de peau présentent une légère orientation des chaînes macromoléculaires dans la direction d'injection (figure 3.3.7 a), b), e) et f)). Ces interprétations sont expliquées plus en détails dans l'annexe G.

Ces observations sont équivalentes quelle que soit la plaque, la zone et le matériau étudiés. L'unique différence est que le PP-co-PE-g-MAH, en surface, présente une orientation de chaînes macromoléculaires plus prononcée que celle du PP/EPR ($F_{\vec{b}/\vec{I}} = -0,22$ pour le PP-co-PE-g-MAH et $F_{\vec{b}/\vec{I}} = -0,15$ pour le PP/EPR, par diffraction des rayons X en transmission).

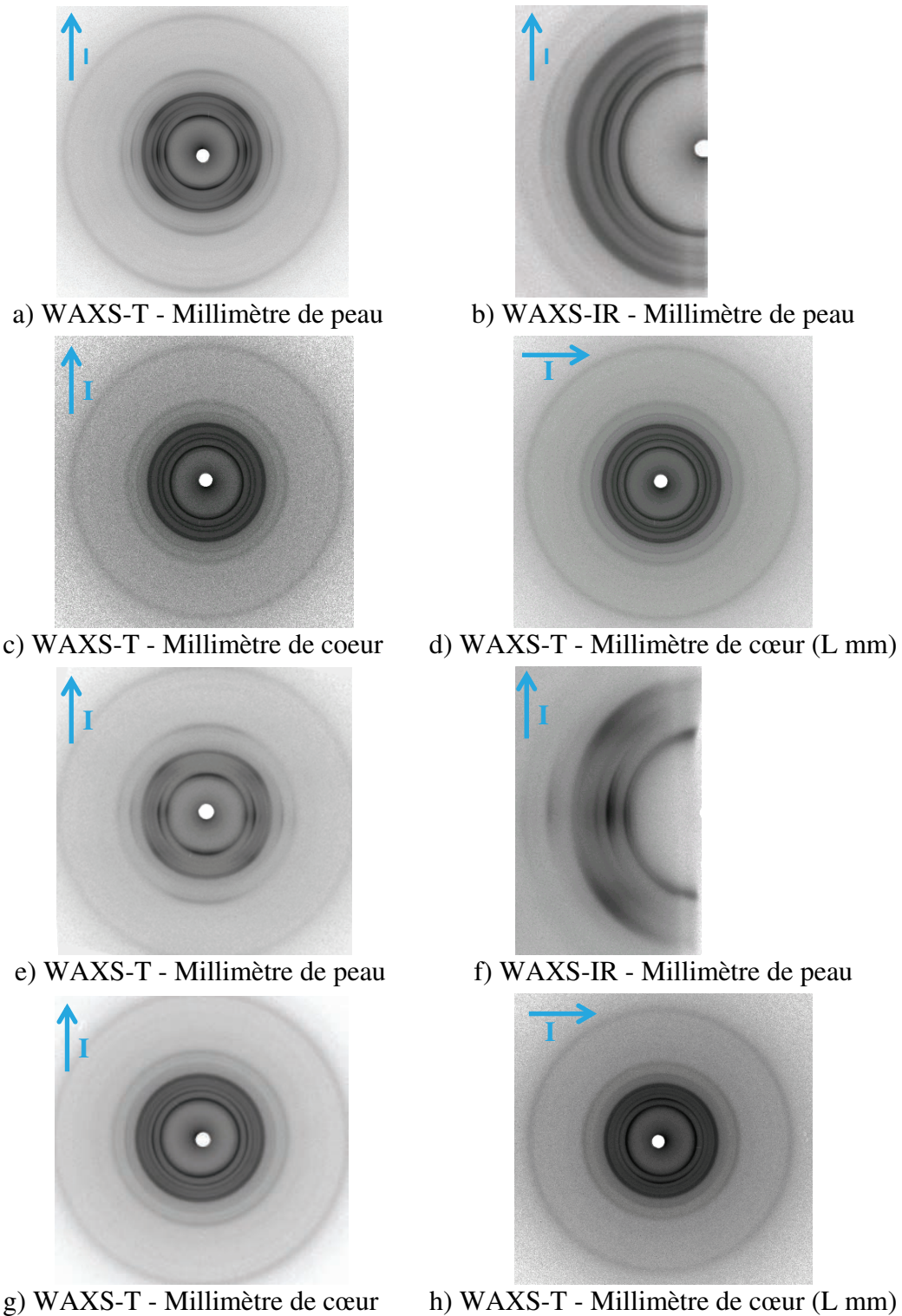


Figure 3.3.7 : Clichés types de diffraction des rayons X aux grands angles de la peau et du cœur des matériaux injectés PP/EPR, clichés a) b) c) et d), et PP-co-PE-g-MAH, clichés e), f), g) et h).

La diffraction des rayons X aux petits angles nous renseigne sur la longue période des deux matériaux. Les représentations de Kratky (figure B.9 pour le PP/EPR et B.10 pour le PP-co-PE-g-MAH) et les tableaux B.19, B.20 et B.21 pour le PP/EPR et B.22, B.23 et B.24 pour

le PP-co-PE-g-MAH issus de la diffraction des motifs équatoriaux à la direction d'injection montrent que toutes les plaques ont la même longue période et par la suite la même épaisseur de lamelle cristalline. Il n'y a pas d'effet cœur/peau pour cette caractéristique microstructurale : $L_p = 19,1$ nm et $L_c = 8,6$ nm. Ce résultat est en accord avec les mesures faites précédemment par DSC. Sur les clichés SAXS, il est difficile d'observer une différence significative entre les longues périodes mesurées dans les directions parallèle et perpendiculaire au flux d'injection. Or, il devrait en être ainsi si les sphérolites α présents au sein du matériau ont une forme allongée due à l'écoulement (figure 3.2.7). La longue période selon la direction d'injection serait alors plus grande avec des cristallites plus épaisses que dans le sens perpendiculaire. D'après nos résultats, les matériaux présentent donc une structure sphérolitique sphérique sur l'ensemble de l'épaisseur des plaques. Or, en extrême surface, la microstructure n'est pas sphérolitique comme nous le montre les photographies de la section transverse des plaques ci-après (figures 3.3.8 et 3.3.10)). Les échantillons de surface d'une épaisseur de 1 millimètre et dits précédemment "de peau" montrent en fait une épaisseur maximale de peau de 500 μm où la structure mésoscopique est différente du reste. Les mesures faites par SAXS englobent donc la structure de surface et la structure du cœur qui est majoritaire.

- Observations par microscopie optique sous lumière polarisée :

Des coupes microtomes dans l'épaisseur d'une plaque ont été réalisées afin de révéler la microstructure par microscopie optique sous lumière polarisée des deux polymères (figure 3.3.8 pour le PP/EPR et figure 3.3.10 pour le PP-co-PE-g-MAH).

Dans le cas du PP/EPR, la micrographie 3.3.8 a) montre la juxtaposition de plusieurs microstructures entre la surface et le cœur de la coupe. Nous observons l'existence d'une peau d'injection de 330 μm d'épaisseur sur laquelle est concentrée une grande quantité de sphérolites qui grossissent et dont la concentration diminue jusqu'au cœur de la pièce.

Pour expliquer ces microstructures de façon simple, nous commençons par décrire la microstructure observée au cœur (figure 3.3.8 c) et d)) puis nous nous attarderons sur le cas de la surface de microstructure plus complexe (figure 3.3.8 c) et d)).

Dans le cœur du matériau injecté, comme de nombreux auteurs (Olley et Bassett, 1984 et 1989, Norton et Keller, 1985), nous observons sur les micrographies c) et d) de la figure 3.3.8 des croix de Malte caractéristiques des entités sphérolitiques du polypropylène.

Nous pouvons attribuer ces gros sphérolites brillants d'environ 50 μm de diamètre à de la phase cristalline β puisque leur biréfringence est négative (Norton et Keller, 1985). Cette biréfringence variable est directement reliée aux proportions relatives de lamelles radiales et tangentielles dont la nature a été explicitée dans la partie 3.1.2 de ce chapitre. Les petites entités de 10 à 20 μm entourant cette phase β sont des sphérolites α .

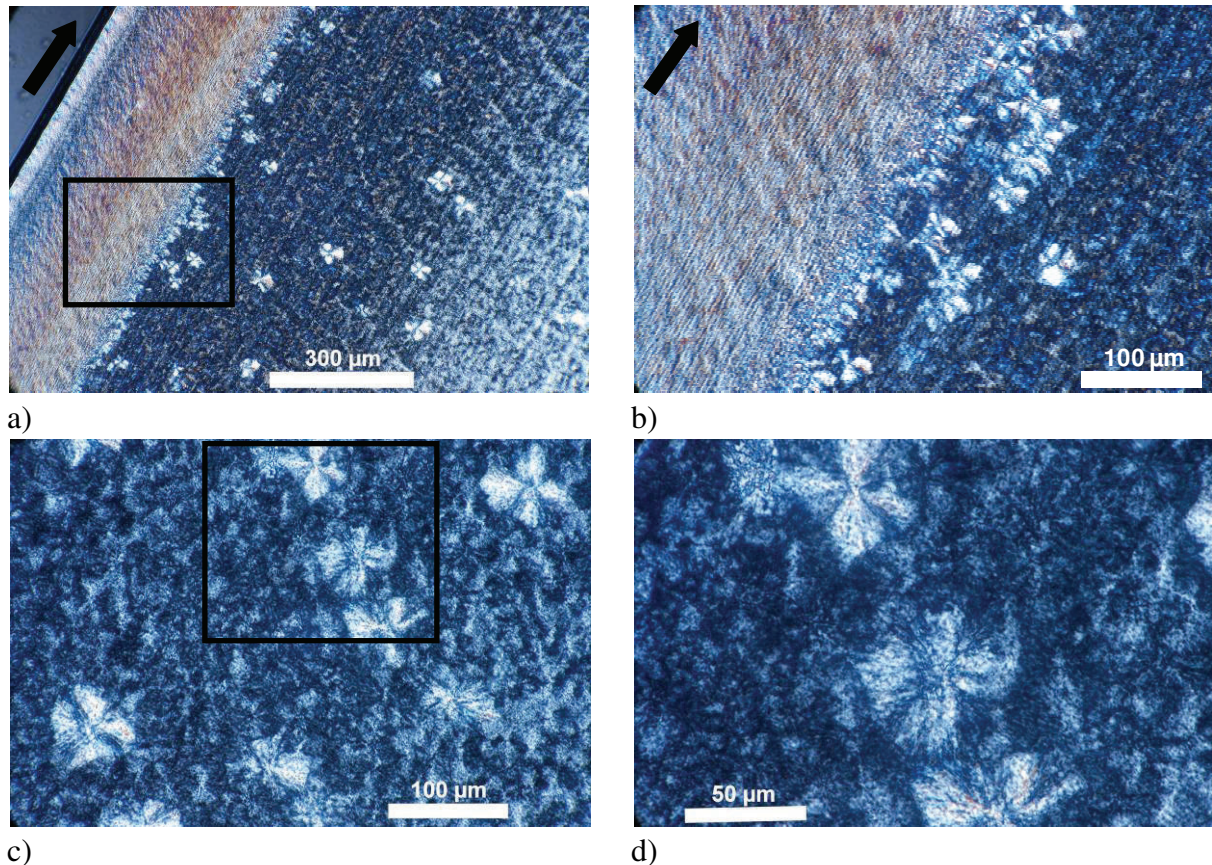


Figure 3.3.8 : Micrographies d'une coupe microtome d'une plaque injectée de PP/EPR.

La direction d'injection est indiquée par la flèche.

- a) Vue générale de l'épaisseur d'une plaque,
- b) Zoom sur l'interphase cœur/peau (carré noir du cliché a) et
- c) et d) Cœur de la plaque.

Selon Kantz *et al.* (1972), une pièce injectée peut présenter jusqu'à trois couches de morphologies différentes à travers son épaisseur. Une première, fortement orientée, présente une morphologie fibrillaire induite par un cisaillement très important (effet fontaine). Aucun sphérolite n'apparaît dans cette zone, on parle couramment de microstructure cristalline en "shish-kebab" orientée dans le sens d'écoulement (Figure 3.1.6, Pennings *et al.* (1970)). Plus précisément, Fujiyama *et al.* (1988) ont montré que cette couche hautement cisillée possède en fait une orientation biaxiale avec une substructure lamellaire imparfaite qui cristallise dans les espaces interlamellaires des "shish-kebab". La seconde couche, de faible dimension, est

composée de strates alignées dans la direction d'écoulement formées de sphérolites β dont la taille augmente en se rapprochant du cœur de la pièce (micrographie b)), c'est-à-dire au fur et à mesure que le cisaillement induit par le remplissage baisse en intensité. On parle alors de morphologie cristalline en "comète". La troisième, le cœur de la pièce, est formée principalement de phase cristalline α . Sa morphologie est de type sphérolitique puisque dans cette zone, le cisaillement et le refroidissement sont modérés.

Fitchmun et Newman (1970) et Fitchmun et Mencik (1973), donne une explication sur la présence à l'extrême surface de la plaque d'une couche transparente d'environ 30 μm d'épaisseur (micrographie a)). Cette zone serait sujette à un cisaillement faible, mais un gradient thermique d'autant plus fort que la température du moule est basse. Ajouté au pouvoir de germination du moule, la morphologie de cette zone est souvent dite transcristalline (croissance préférentielle des entités cristallines perpendiculairement à la paroi du moule et au sens d'écoulement). Cette microstructure est identique à celle mise en évidence dans le cas de la cristallisation à partir de la surface de charges minérales telles que le talc présentée dans l'annexe A.4.

D'après Pantani *et al.* (2007), l'épaisseur de la peau d'un matériau injecté dépend essentiellement de sa masse molaire ainsi que des paramètres d'injection tels que la température d'injection du matériau, la température du moule, la vitesse d'injection et la pression de remplissage.

L'épaisseur exacte de la peau d'injection a pu être mesurée par spectroscopie Raman en étudiant l'évolution de l'orientation cristalline sur une coupe transverse d'une plaque. Le rapport $I(973) / I(998)$ défini précédemment renseigne sur le degré d'anisotropie de la phase cristalline du matériau. La peau est fortement orientée (haute valeur du rapport $I(973) / I(998)$) tandis que le cœur présente une morphologie cristalline isotrope. La figure 3.3.9 montre le résultat obtenu sur un profil d'une demi-épaisseur d'une plaque injectée. Elle permet de révéler une épaisseur de peau équivalente à celle mesurée sur les micrographies obtenues en microscopie optique.

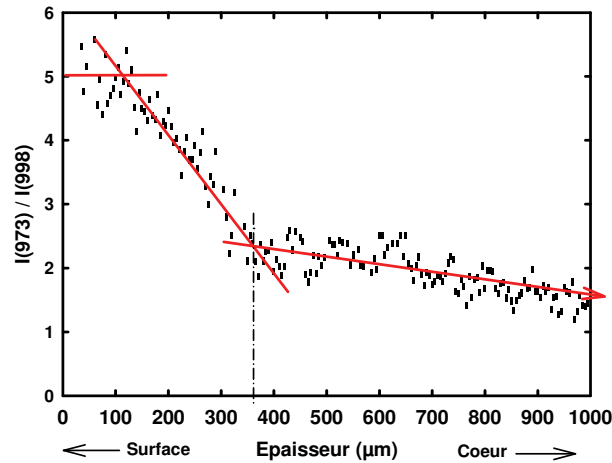


Figure 3.3.9 : Evolution de l'orientation macromoléculaire mesurée par spectroscopie Raman entre la surface et le cœur d'une plaque injectée de PP/EPR.

Dans le cas du PP-co-PE-g-MAH, la micrographie 3.3.10 a) montre aussi la juxtaposition de plusieurs microstructures entre la surface et le cœur de la coupe. La peau d'injection mesure 500 μm d'épaisseur. La micrographie 3.3.10 b) montre que les entités cristallines au cœur des plaques est beaucoup plus fine que dans le cas du PP/EPR. On n'observe pas de gros sphérolites caractéristiques de la phase cristalline β du PP. De plus les sphérolites α sont aussi plus petits que sur la micrographie c) de la figure 3.3.8.

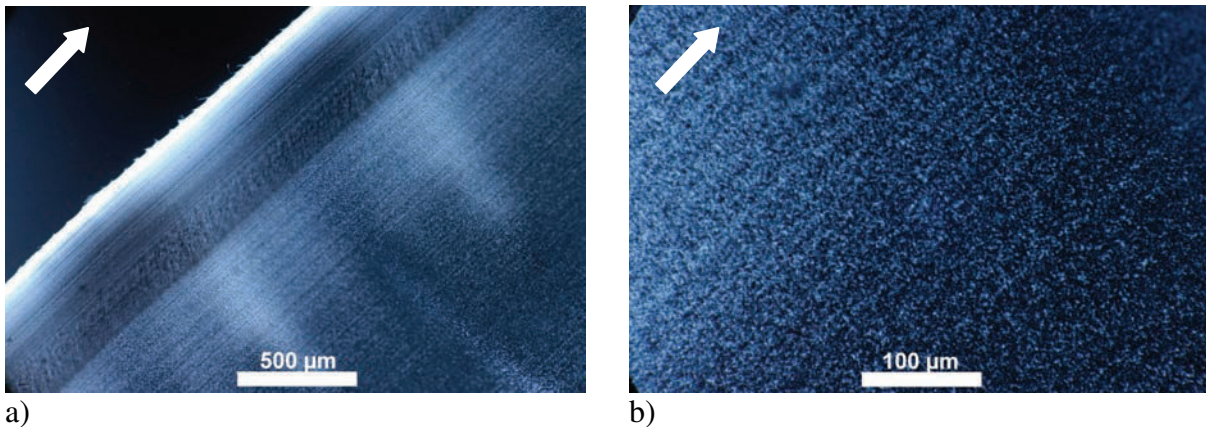


Figure 3.3.10 : Micrographies d'une coupe microtome d'une plaque injectée de PP-co-PE-g-MAH. La direction d'injection est indiquée par la flèche.

a) Vue générale de la demi-épaisseur de la plaque, et b) Zoom sur le cœur de la plaque.

Bien qu'il n'existe pas de phase β , nous pouvons décrire cet effet cœur/peau et ces différentes couches de la même manière que précédemment : une première couche blanche de microstructure transcristalline, une seconde couche très orientée formée de "shish-kebab" et le cœur de la plaque dont la structure est homogène et isotrope à l'échelle micrométrique.

- Analyses mécaniques dynamiques (DMA) :

Les analyses DSC ne donnant aucune information sur la température de transition vitreuse des matériaux, nous avons alors réalisé des essais d'analyse mécanique dynamique afin de mettre en évidence toutes les transitions microstructurales des deux matériaux injectés. Les courbes du module d'Young et du facteur de perte sont représentées en fonction de la température et de la fréquence de sollicitation mécanique sur la figure 3.3.11 pour le PP/EPR et 3.3.12 pour le PP-co-PE-g-MAH.

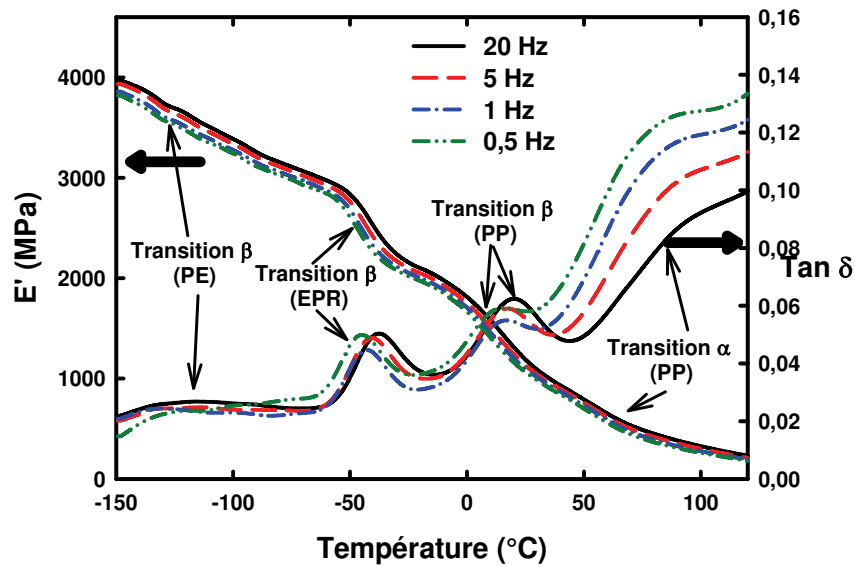


Figure 3.3.11 : Evolutions du module d'Young et du facteur de perte en fonction de la température et de la fréquence d'oscillation d'un échantillon de PP/EPR injecté.

A la figure 3.3.11, quatre transitions microstructurales peuvent être mises en évidence : les transitions α et β du polypropylène isotactique, la transition β de la phase élastomère EPR et la transition β du polyéthylène. Elles se caractérisent par une chute du module d'élasticité E et une oscillation de l'angle de perte $\tan \delta$. Usuellement, la température mesurée est celle obtenue au niveau du pic de la courbe $\tan \delta (T)$ à 1 Hz. Les relaxations β du PP et de l'EPR et du PE, aussi dénommées transitions vitreuses, illustrent quant à elles d'importants changements de conformations, principalement de type trans-gauche, au sein des chaînes macromoléculaires de la phase amorphe. On trouve $T_{\beta \text{ PP}} = 14 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\beta \text{ EPR}} = -43 \text{ }^\circ\text{C}$ et $T_{\beta \text{ PE}} = -122 \text{ }^\circ\text{C}$ (Wada et Hatta, 1968 ; Boyer, 1973 ; Bartenev et Aliguliev, 1984 ; van der Wal, 1999). La relaxation α du PP, dite de pré-fusion (Jourdan *et al.*, 1989 ; Read, 1989 ; Schmidt-Rohr et Spiess, 1991), représente les faibles mouvements locaux de liaisons au sein la phase cristalline. On trouve $T_{\alpha \text{ PP}} = 90 \text{ }^\circ\text{C}$.

Les énergies d'activation E_a de ces processus de relaxation sont obtenues selon une loi d'Arrhenius développée dans la partie 2.2.5.1. Le tableau 3.3.5 rassemble l'ensemble des résultats obtenus lors de cette analyse mécanique dynamique. Nous observons que la transition la plus difficile à réaliser pour le matériau est la transition vitreuse du polypropylène. Elle nécessite 626 kJ/mol.

PP/EPR	T (°C)	E_a (kJ/mol.)
relaxation β_{PE}	-130	21
relaxation β_{EPR}	-43	249
relaxation β_{PP}	16	626
relaxation α_{PP}	85	285

Tableau 3.3.5 : Résultats numériques des essais d'analyse mécanique dynamique des plaques injectées de PP/EPR.

Dans le cas du PP-co-PE-g-MAH, les courbes $E'(T)$ et $\tan\delta(T)$ mettent en évidence quatre transitions microstructurales que l'on peut attribuer aux transitions microstructurales suivantes : la transition vitreuse d'un copolymère de type polyéthylène à -135 °C, la relaxation γ et la transition vitreuse de la matrice de polypropylène isotactique à -53 °C et à 8 °C respectivement, et enfin à 82 °C, la relaxation α du PP (tableau 3.3.6).

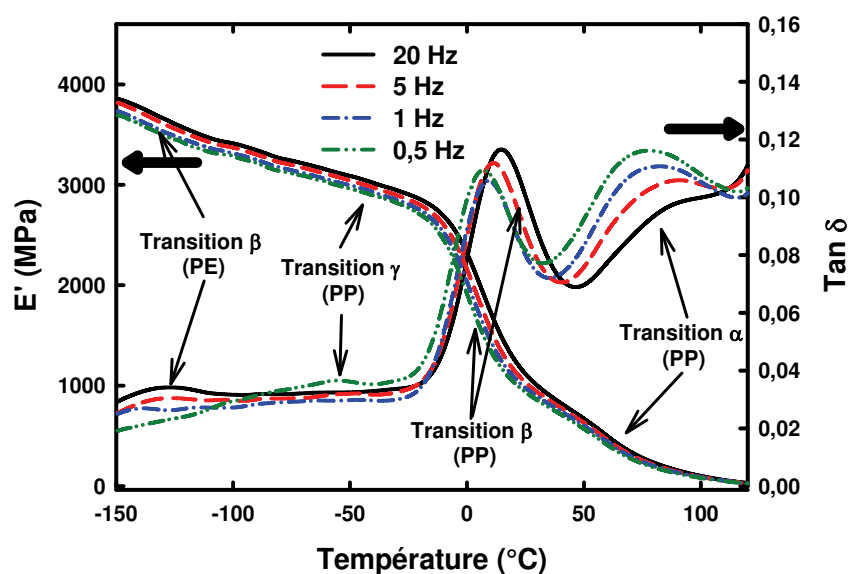


Figure 3.3.12 : Evolutions du module d'Young et du facteur de perte en fonction de la température et de la fréquence d'oscillation d'une plaque injectée d'PP-CO-PE-G-MAH.

Il faut noter que la transition γ du polypropylène est vraiment de très faible amplitude. Elle représente de petits mouvements coopératifs de liaisons dans la phase amorphe (Bartenev et Aliguliev, 1984 ; McCrum *et al.*, 1991), principalement dus aux groupements latéraux

méthyle au sein de la chaîne de polymère. Le pic de n'a pas pu être observé dans le cas du PP/EPR du fait de la présence de la T_g des nodules d'élastomère qu'il contient.

PP-co-PE-g-MAH	T (°C)	E_a (kJ/mol.)
relaxation β_{PE}	-135	2,5
relaxation γ_{PP}	-53	98
relaxation β_{PP}	8	343
relaxation α_{PP}	82	182

Tableau 3.3.6 : Résultats numériques des essais d'analyse mécanique dynamique des plaques injectées de PP-co-PE-g-MAH.

Bien que ce soit toujours la transition vitreuse de la matrice de polypropylène qui nécessite le plus d'énergie pour son activation, toutes les valeurs des quatre transitions microstructurales sont inférieures à celles déterminées pour le PP/EPR. Cela met en évidence une plus grande mobilité des chaînes macromoléculaires dans le PP-co-PE-g-MAH.

Conclusion :

La caractérisation microstructurale des deux matériaux injectés, le PP/EPR et le PP-co-PE-g-MAH, permet d'affirmer que toutes les plaques sont identiques entre elles sur toute la série d'injection. De plus, elle a permis de délimiter une zone utile pour laquelle la microstructure semi-cristalline est identique en tout point. Elle présente un effet cœur/peau dont la distribution de l'orientation macromoléculaire et les phases cristallines présentes diffèrent d'un matériau à l'autre. Ces différences sont essentiellement dues aux formulations caractéristiques des matériaux.

A la suite de ces travaux, les différentes éprouvettes d'essais mécaniques sont prélevées toujours dans la même zone (zone délimitée par le carré rouge dans la figure 3.2.2) comme illustré par la figure 3.3.13. Les mécanismes microstructuraux de déformation pourront ainsi être comparés d'un échantillon à l'autre. Bien que conservant ce phénomène cœur/peau sur les éprouvettes d'essais mécaniques, nous orienterons notre étude des mécanismes d'endommagement principalement au cœur des échantillons. L'influence de la peau d'injection sur les comportements mécaniques sera étudiée plus loin dans ce manuscrit.

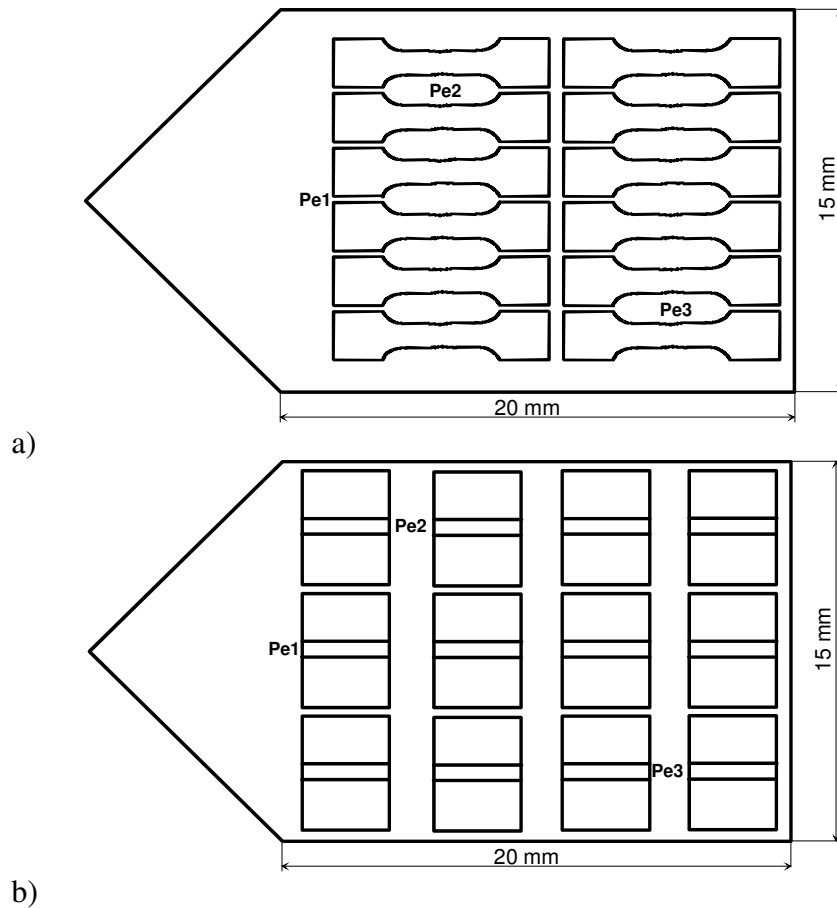


Figure 3.3.13: Description du prélèvement des éprouvettes a) de traction uniaxiale et b) de cisaillement simple au sein d'une plaque injectée.

La zone utile des plaques présente donc une microstructure semi-cristalline dont la matrice principale de polypropylène est essentiellement constituée de cristaux de la phase α .

Dans le cas du PP/EPR, les nodules d'EPR sont semi-cristallins, mais la quantité de phase cristalline est tellement faible qu'elle est négligée dans les calculs du taux de cristallinité.

Le PP-co-PE-g-MAH injecté présente des entités cristallines de plus petite taille que le PP/EPR. L'espace entre les chaînes macromoléculaires de la phase amorphe est plus important, ce qui illustre l'encombrement stérique des greffons d'anhydride maléique.

D'après les différents résultats, nous prendrons comme valeur de la cristallinité des deux matériaux : 45 % pour le PP/EPR et 46% pour le PP-co-PE-g-MAH.

3.3.2. Echantillons massifs injectés de PP/EPR chargé par des particules minérales

Dans son application industrielle, le composite SmooSteel™ est composé d'une couche de PP/EPR chargé par des particules minérales de type μ -talc. Auparavant, des charges de type carbonate de calcium (CaCO_3) étaient envisagés. Dans le but de conforter ce choix, nous étudierons l'une et l'autre des compositions en termes de comportement thermomécanique. Nous avons donc fait injecter au CRITT Polymères Picardie des plaques de PP/EPR chargées avec 33 %wt. de CaCO_3 et des plaques de PP/EPR chargées avec 7 %wt. de μ -talc. En premier lieu, nous avons réalisé une étude microstructurale des plaques selon la même procédure que précédemment. Cependant, ne connaissant pas l'ordre d'injection des plaques, nous avons décidé de n'en prendre qu'une au hasard au sein de chacun des lots et de caractériser les millimètres de peau et de cœur au niveau de deux zones Pe1 et Pe2 comme illustré par la figure 3.3.14.

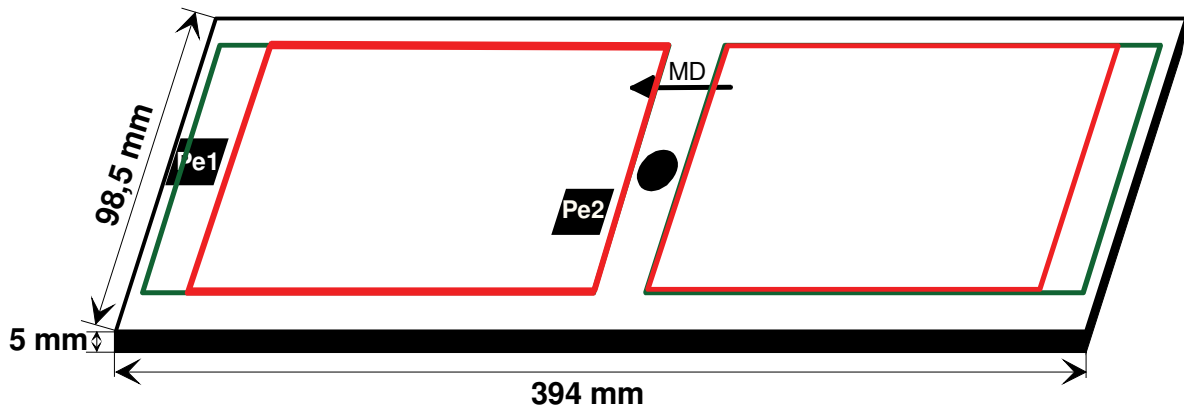


Figure 3.3.14 : Schéma d'une plaque obtenue par injection au CRITT Polymères Picardie. Les zones prélevées pour la caractérisation microstructurale sont repérées par les annotations Pe1 et Pe2.

Le point d'injection étant situé au centre de la plaque, nous nous attendons à trouver une distribution radiale de l'orientation des chaînes macromoléculaires autour de ce point de remplissage et cela au moins en surface des plaques. C'est pourquoi nous avons choisi de placer la perte Pe1 à 45° par rapport à la direction d'injection (MD). Les mêmes études que précédemment ont été menées afin de connaître la microstructure semi-cristalline et la texture des plaques.

- Analyses calorimétriques :

Dans un premier temps, nous avons réalisé des essais de calorimétrie différentielle sur chaque millimètre de peau et de cœur de chacune des zones Pe1 et Pe2 de chaque type de plaque de PP/EPR chargé. L'ensemble des résultats est présenté dans l'annexe C. La figure

C.2 rassemble les thermogrammes obtenus et les tableaux C.1 et C.2 regroupent les résultats numériques. Comme dans le cas du PP/EPR pur injecté, nous observons, sur les thermogrammes des matériaux chargés CaCO₃ et μ-talc, la fusion d'une phase cristalline de polyéthylène à T_f = 114 °C et d'une phase cristalline de polypropylène à T_f = 164 °C. Cette dernière peut être attribuée à la fusion de cristallites de type α de polypropylène. Le pouvoir nucléant des charges minérales sur la cristallisation de la matrice polymère PP/EPR (annexe A.5) est observée par l'apparition sur les thermogrammes d'un faible pic de fusion à T_f = 146 °C. Cet endotherme met en évidence la présence de la phase cristalline β du polypropylène au sein des plaques injectées. La similarité des résultats DSC pour chaque type de matériau entre les différents millimètres de chaque zone des plaques montre que la microstructure cristalline est sensiblement identique (figure 3.3.15). Le tableau 3.3.7 résume les valeurs caractéristiques des matériaux.

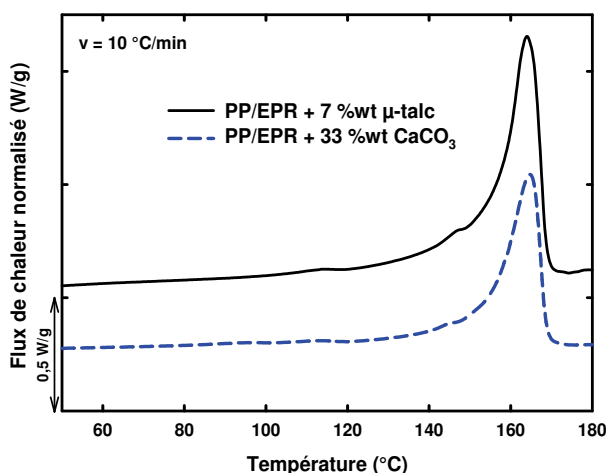


Figure 3.3.15 : Thermogrammes types (cœur et peau confondus) des matériaux injectés de PP/EPR chargé μ-talc et CaCO₃.

Plaques Injectées	T _g (°C)	T _f PE (°C)			T _f PP (°C)			ΔH _f (J/g)		*X _c (%)
		onset	pic	end	onset	pic	end	PE	PP	
PP/EPR + 7 %wt μ-talc	nd	103	114	118	154	164	169	0,5	78	47
PP/EPR + 33 %wt CaCO ₃	nd	89	112	119	155	165	169	1	77	47

Tableau 3.3.7 : Propriétés thermiques mesurées par DSC des plaques injectées de PP/EPR chargés par des particules minérales. * ΔH_f⁰ = 165 J/g, Wunderlich (1980) et les contributions de la phase cristalline de PE et de la phase β du PP sont négligées.

Il est cependant possible de noter une petite différence dans le cas du PP/EPR chargé μ-talc au niveau de la zone d'analyse Pe1 entre les millimètres de cœur et de peau. Cette zone est la plus éloignée du point de remplissage de la plaque et subit donc une force d'écoulement

plus faible que la zone Pe2. Le millimètre de peau présente une plus large population de taille de lamelles cristallines qu’au cœur avec une dimension supérieure des cristallites majoritaires. Le taux de cristallinité calculé en négligeant la phase cristalline de PE et la phase β du PP est cependant plus faible de 5 %. Des analyses complémentaires par diffraction des rayons X pourront sans doute permettre de mieux comprendre ce phénomène. Les valeurs des températures “onset” et “end” de l’endotherme de chacune des phases cristallines, ont été utilisées pour le calcul de l’intervalle renseignant sur les épaisseurs minimales et maximales des cristallites. Les valeurs déduites du pic de fusion permettent le calcul de l’épaisseur des lamelles cristallines dont la population est majoritaire dans le matériau. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 3.3.8 en utilisant la loi de Gibbs-Thomson détaillée dans la partie 2.2.1 (Equation 2.2.2).

Plaques Injectées	e_{PE} (nm)			e_{PP} (nm)		
	e_{min}	e_{maj}	e_{max}	e_{min}	e_{maj}	e_{max}
PP/EPR + 7 %wt μ-talc	1,7	2,3	2,8	7,5	10,3	13,1
PP/EPR + 33 %wt $CaCO_3$	1,3	2,2	2,8	7,3	10,8	13,1

Tableau 3.3.8 : Epaisseurs des lamelles cristallines des matériaux injectés PP/EPR chargé μ -talc et $CaCO_3$.

La comparaison des épaisseurs de lamelles cristallines avec les valeurs du tableau 3.3.4 dans le cas du matériau PP/EPR pur injecté met en évidence l’influence des charges minérales sur le développement de la microstructure semi-cristalline de la matrice de polypropylène. La plage de taille des cristaux de polyéthylène très peu affectée. Comme cela est explicité dans l’annexe A.5, les charges minérales ont deux influences majeures pouvant réduire la taille des cristallites : en plus d’être des sites de germination hétérogènes augmentant le nombre des entités cristallines, elles occupent l’espace et par conséquent limitent leur croissance.

- Analyses par diffraction des rayons X :

Les diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X aux grands angles en transmission sont rassemblés respectivement sur les figures 3.3.16 et 3.3.17 pour le PP/EPR chargé $CaCO_3$ et μ -talc.

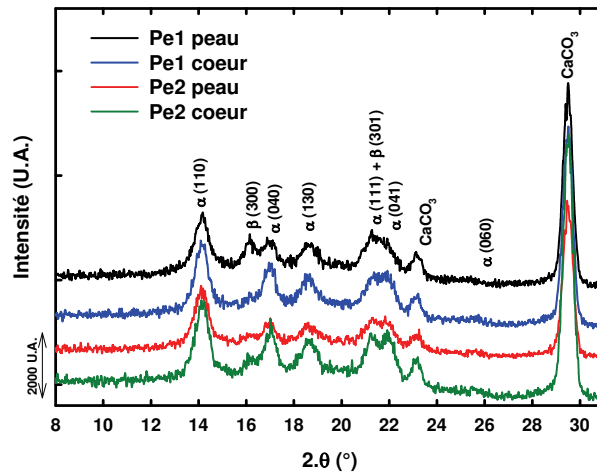


Figure 3.3.16 : Diffractogrammes des rayons X aux grands angles en transmission des millimètres de cœur et de peau des deux zones Pe1 et Pe2 d’une plaque injectée de PP/EPR + 33 %wt CaCO₃.

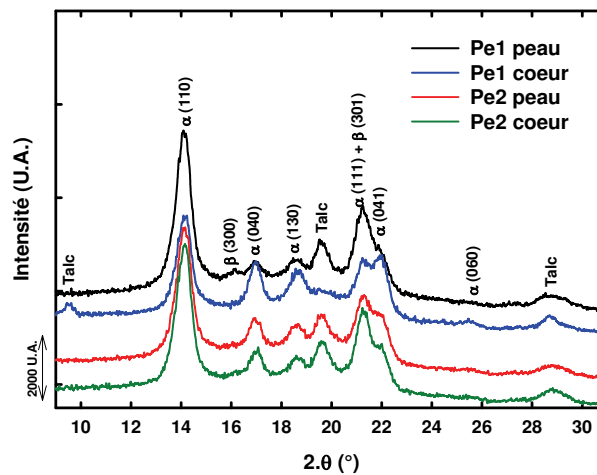


Figure 3.3.17 : Diffractogrammes des rayons X aux grands angles en transmission des millimètres de cœur et de peau des deux zones Pe1 et Pe2 d’une plaque injectée de PP/EPR + 7 %wt μ -talc.

Pour les deux matériaux, on note la présence des phases α et β du PP sur tous les échantillons analysés qu’ils proviennent du cœur ou de la peau et quelle que soit la zone (Pe1 ou Pe2). En effet, on la distingue par le pic de diffraction de ses plans (300) et l’augmentation de l’amplitude du pic de diffraction du plan (111) de la phase α du PP illustrant la présence du plan (301) de la phase β .

Les proportions de phases et le taux de cristallinité total du matériau ont été déterminés par la méthode de Hermans et Weidinger (Hermans *et al.*, 1948). Les tableaux C.3 et C.4 détaillent les résultats du tableau 3.3.9.

Plaques injectées	χ_c (%)	α (%)	β (%)	Longueur = $L_{\alpha(040)}$ (nm)	Largeur = $K^*L_{\alpha(130)}$ (nm)	d_a (Å)
PP/EPR + 7 %wt μ -talc	55	90 (peau) 95 (cœur)	10 (peau) 5 (cœur)	17,2	14	4,85
PP/EPR + 33 %wt CaCO_3	49	90 (peau) 95 (cœur)	10 (peau) 5 (cœur)	15,4	13,2	4,87

Tableau 3.3.9 : Caractéristiques semi-cristallines en cœur et en peau des matériaux injectés PP/EPR chargés par des particules minérales.

D'après la formule de Debye-Scherrer (Equation 2.2.13), les dimensions des lamelles cristallines en termes de longueur et de largeur (l'épaisseur étant déterminée par DSC et par SAXS) ont été déterminées. Comparées aux valeurs obtenues dans le cas du PP/EPR pur (longueur = 16 nm et largeur = 14,7 nm), le matériau chargé μ -talc présente des lamelles cristallines plus longues (longueur = 17,2 nm) et le matériau chargé CaCO_3 des lamelles plus courtes (longueur = 15,4 nm). Les largeurs sont plus petites que dans le matériau pur (largeur = 14 nm pour le μ -talc et largeur = 13,2 nm pour CaCO_3).

Enfin, la distance moyenne entre les chaînes dans la phase amorphe reste identique avec ou sans la présence de charges minérales ($d_a \approx 0,49$ nm).

De plus, les diffractogrammes montrent des pics de diffraction propres aux plans cristallographiques des charges minérales. Nous observons, quel que soit le diffractogramme, exactement les mêmes pics de diffraction avec les amplitudes et les largeurs à mi-hauteurs équivalentes, ceci confirme la géométrie sphérique des particules de carbonate de calcium. Dans le cas du μ -talc, l'échantillon prélevé au cœur de la zone d'analyse Pe1 ne présente pas les mêmes pics de diffraction du talc que les autres échantillons de la plaque. La géométrie de ces particules étant sous la forme de plaquettes, cette différence indique une distribution hétérogène d'orientation des charges minérales en cœur et en peau au niveau de la zone d'analyse Pe1.

Dans le but d'évaluer une éventuelle texture des matériaux, des analyses de diffraction des rayons X aux grands angles en mode de transmission et en mode d'incidence rasante ont été réalisées. Les clichés obtenus par les films plans sont présentés aux figures 3.3.18 et 3.3.19. Les résultats des calculs des facteurs d'orientation de Hermans sont regroupés dans les tableaux C.5 et C.6. Une direction de référence (injection) a été fixée dans un premier temps selon la longueur des plaques comme illustré sur la figure 3.3.14. Elle est utilisée comme référence (I) dans le cas de la zone d'analyse Pe1 pour le calcul des facteurs d'orientation.

Afin de faciliter l'exploitation des clichés obtenus au niveau de la zone Pe2, une seconde direction de référence a été prise suivant (I') orientée à 45 degré par rapport à (I).

Dans le cas du PP/EPR chargé CaCO₃ (figure 3.3.18), et quelle que soit la zone d'analyse, le cœur des plaques montre une distribution de l'orientation des chaînes macromoléculaires isotrope dans l'espace ($F_{\bar{A}\bar{I}} = F_{\bar{b}\bar{I}} = F_{\bar{c}\bar{I}} = 0$). Les millimètres de peau présentent une légère distribution de l'orientation des chaînes macromoléculaires dans la direction de référence caractérisée par les normales aux plans (040) perpendiculaires à \bar{I} (cas de Pe1) et à I' (cas de Pe2). Par conséquent, le point de remplissage induit une orientation radiale des chaînes en peau. Loin du point d'injection (Pe1), on a une orientation des chaînes (au niveau de la peau) parallèlement à la longueur de la plaque.

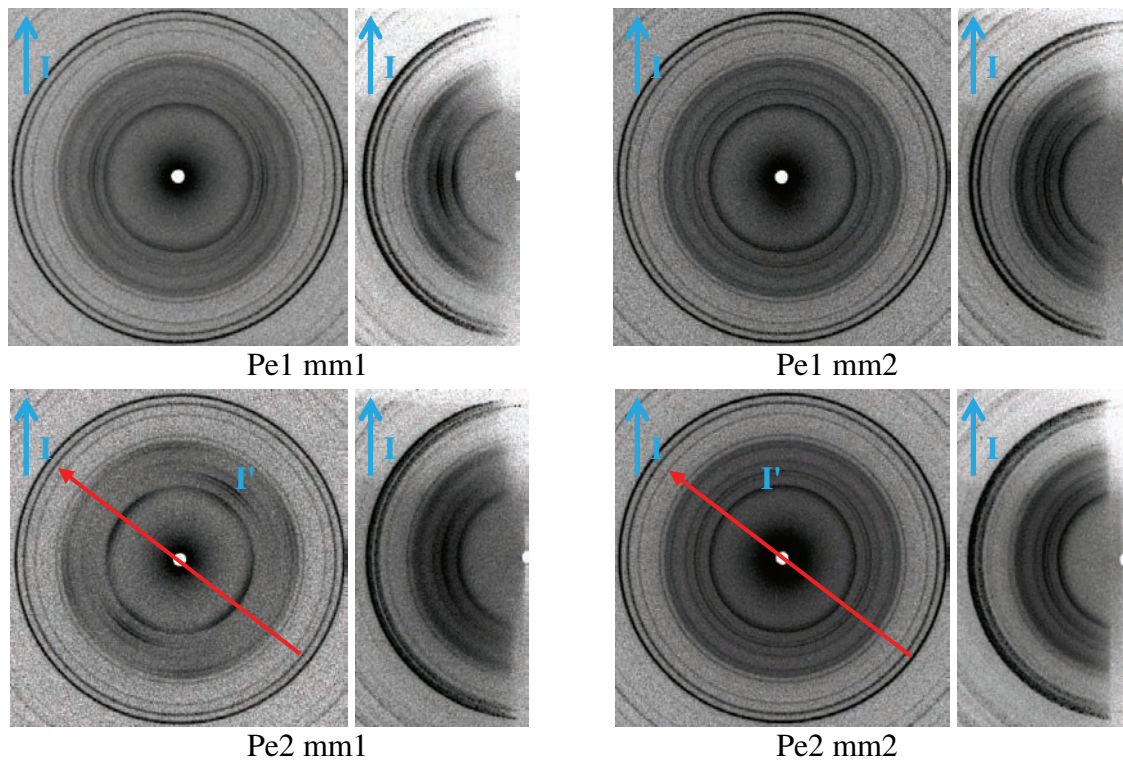


Figure 3.3.18 : Clichés WAXS en transmission (WAXS-TR) et en incidence rasante (WAXS-IR) des plaques injectées de PP/EPR chargé CaCO₃.

(I) représente la direction d'injection qui est prise comme référence pour Pe1.

La référence pour Pe2 est une direction (I') à 45 °C par rapport à I.

Dans le cas du PP/EPR chargé μ -talc (figure 3.3.19), les mêmes conclusions sont formulées sauf pour l'échantillon de cœur de la zone Pe1. Le cliché WAXS et les facteurs de Hermans révèlent la présence d'un phénomène communément appelé "effet fontaine" (Mavridis *et al.*, 1988). Les chaînes macromoléculaires de polypropylène sont alors orientées préférentiellement à cœur à 45 degrés par rapport à la normale de la plaque.

Cette observation est confortée par la présence d'un arc de diffraction à $2\theta = 9,5$ degrés propre aux plans (001) du talc. D'après Suh *et al.*, (1996), le plan (001) du talc correspond aux plans cristallins parallèles à la surface des particules. Il est normal à l'axe cristallographique \vec{c} du talc. Les plaquettes de talc sont alors orientées à 45 degrés par rapport à la normale de la plaque.

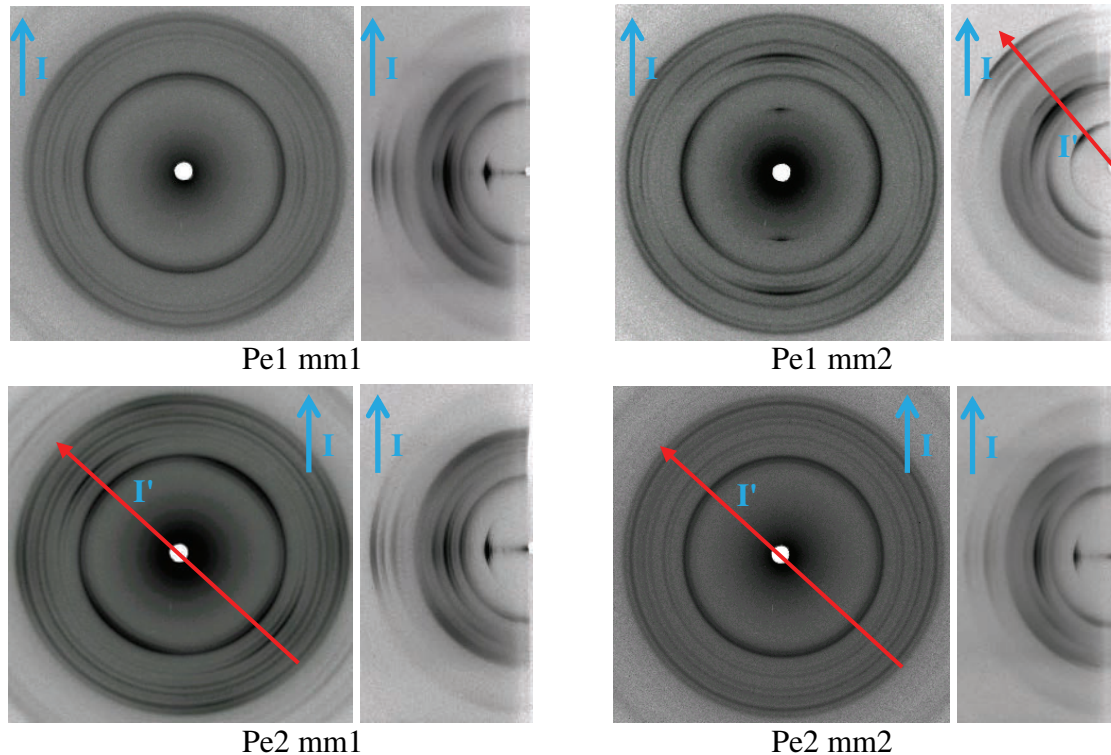


Figure 3.3.19 : Clichés WAXS en transmission (WAXS-TR) et en incidence rasante (WAXS-IR) des plaques injectées de PP/EPR chargé μ -talc.

(I) représente la direction d'injection qui est prise comme référence pour Pe1.

La direction (I') est placée à 45 °C par rapport à I.

L'analyse des clichés SAXS permet de calculer les longues périodes des matériaux. Nous avons calculé ces valeurs selon les deux directions de références, I et I', et perpendiculairement. Aucune différence significative n'a été mise en évidence, ce qui indique une isotropie des entités cristallines à cette échelle.

Comme dans le cas du PP/EPR pur, en extrême surface, la microstructure semi-cristalline ne peut être sphérolitique. Puisqu'aucune observation au microscope optique sous lumière polarisée n'a pu être obtenue, nous devons admettre que l'épaisseur de la microstructure est faible sur le millimètre de peau étudié.

Les résultats des calculs des longues périodes et des épaisseurs de lamelles cristallines déduites connaissant le taux de cristallinité sont rassemblés dans les tableaux C.7 et C.8. La

similarité des résultats entre les différents échantillons permet de dire que quel que soit le matériau, la longue période vaut en moyenne 17,5 nm et les épaisseurs de lamelles cristallines valent 9,1 nm. Ce résultat est en accord avec les valeurs des épaisseurs de lamelles cristallines calculées en DSC (tableau 3.3.8).

- Analyses mécaniques dynamiques :

Des analyses mécaniques dynamiques ont été réalisées afin de déterminer si les charges minérales modifient ou pas les différentes transitions microstructurales observées dans le cas du matériau non chargé (tableau 3.3.5). Les courbes $E'(T)$ et $\tan\delta(T)$ sont présentées aux figures 3.3.20 et 3.3.21.

Les tableaux 3.3.10 et 3.3.11 rassemblent les températures et énergies d'activation propres à chaque transition. Comme dans le cas du PP/EPR pur, quatre transitions microstructurales sont observées. Aucune variation en température ou en énergie d'activation n'a lieu du fait de l'ajout de charges minérales (la variation du module sera abordée dans le paragraphe comportement mécanique du chapitre résultats expérimentaux).

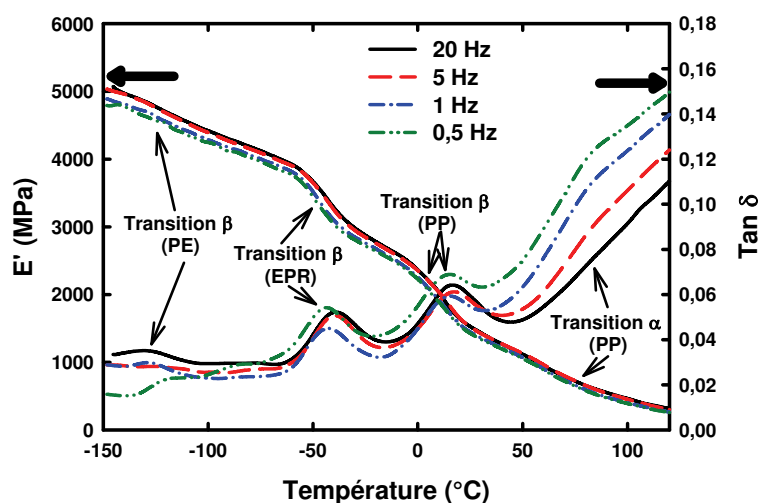


Figure 3.3.20 : Evolutions du module d'Young et du facteur de perte en fonction de la température et de la fréquence d'oscillation d'une plaque injectée de PP/EPR chargé μ -talc.

PP/EPR + 7 %wt μ -talc	T (°C)	E_a (kJ/mol.)
relaxation β_{PE}	-129	7
relaxation β_{EPR}	-44	252
relaxation β_{PP}	17	625
relaxation α_{PP}	82	322

Tableau 3.3.10 : Résultats numériques des essais d'analyse mécanique dynamique des plaques injectées de PP/EPR chargé μ -talc.

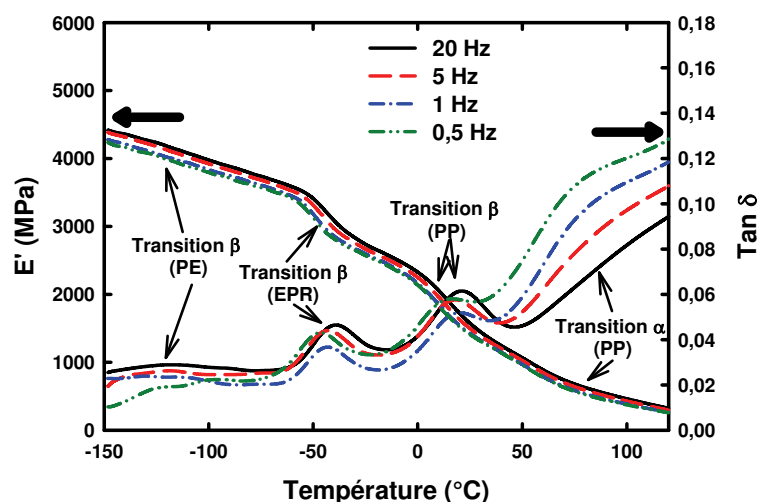


Figure 3.3.21 : Evolutions du module d'Young et du facteur de perte en fonction de la température et de la fréquence d'oscillation d'une plaque injectée de PP/EPR chargé CaCO₃.

PP/EPR + 33 %wt CaCO ₃	T (°C)	E _a (kJ/mol.)
relaxation β _{PE}	-131	9
relaxation β _{EPR}	-44	261
relaxation β _{PP}	13	618
relaxation α _{PP}	77	236

Tableau 3.3.11 : Résultats numériques des essais d'analyse mécanique dynamique des plaques injectées de PP/EPR chargé CaCO₃.

- Conclusion :

L'étude microstructurale des plaques injectées de PP/EPR chargé par des particules minérales telles que le μ -talc et le CaCO₃, a permis non seulement d'établir l'état microstructural initial des plaques pour les études ultérieures en déformation, mais également de déterminer une zone utile où la microstructure est suffisamment homogène pour prélever les éprouvettes d'essais mécaniques. Ces zones sont repérées par des rectangles rouge (PP/EPR + 7 %wt μ -talc) et vert (PP/EPR + 33 %wt CaCO₃) sur la figure 3.3.14.

L'usinage des éprouvettes de traction uniaxiale et de cisaillement simple est présenté à la figure 3.3.22. Afin de s'affranchir au maximum de la texture du matériau (essentiellement dans le cas du PP/EPR chargé μ -talc, nous choisissons de réaliser les essais avec des éprouvettes usinées perpendiculairement à cette orientation, c'est-à-dire selon la direction transverse des chaînes macromoléculaires.

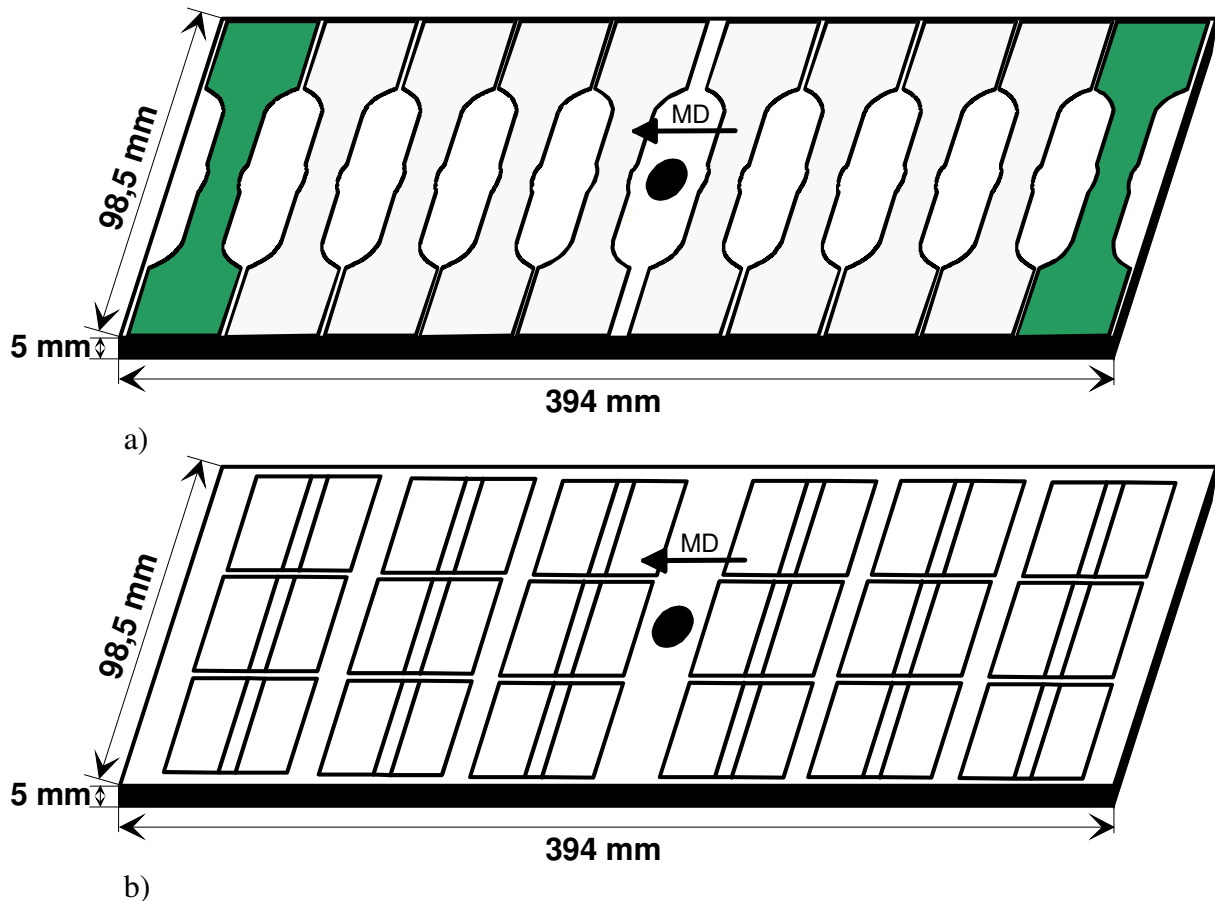


Figure 3.3.22: Description du prélèvement des éprouvettes a) de traction uniaxiale et b) de cisaillement simple au sein d'une plaque injectée de PP/EPR chargée par des particules minérales. Les éprouvettes vertes ne sont prélevées que dans le cas des plaques chargées CaCO_3 .

Les zones de prélèvement diffèrent d'un matériau à l'autre puisque dans le cas du PP/EPR chargé μ -talc, un effet fontaine modifiant la microstructure et la texture du matériau a été observé au niveau des extrémités des plaques (zone Pe1). Les effets de l'ajout de charges minérales sur la microstructure semi-cristalline du PP/EPR ont pu être observés. Ils diffèrent selon le type de charges : i) l'ajout de CaCO_3 réduit la taille des cristallites, mais ne modifie pas la cristallinité du matériau et ii) le μ -talc augmente la taille des lamelles cristallines ainsi que le taux de cristallinité.

Dans la suite de ce manuscrit, les cristallinités initiales prises pour référence correspondent à celles obtenues par déconvolution des diffractogrammes des rayons X : 55 % pour le PP/EPR chargé μ -talc et 47 % pour le PP/EPR chargé CaCO_3 . Les charges minérales n'ont pas d'influence sur la texture du matériau qui présente un effet cœur peau comme dans le cas du matériau pur. Les transitions microstructurales ne sont pas modifiées par l'ajout de charges minérales.

3.3.3. Films extrudés libres

Quatre films, différents par leur formulation et leur mode de mise en forme, ont été choisis pour l'étude du comportement thermomécanique en traction plane. Leur état microstructural initial est développé dans cette partie. Le tableau 3.3.12 décrit ces films et renseigne sur leur nomenclature, leur formulation et leur mode de mise en forme.

Nomenclature	Formulation	Mode de mise en forme
ORC	Monocouche PP-co-PE-g-MAH $e \approx 400 \mu\text{m}$	Presse chauffante / Refroidissement à l'eau (LMPB, Lyon 1)
P0161	Bicouche PP/EPR + PP-co-PE-g-MAH $e \approx 320 \mu\text{m}$ (280/40)	Extrudé au CRITT Polymères Picardie par calandrage
P0270-1	Monocouche de PP/EPR $e \approx 290 \mu\text{m}$	Extrudé au CRITT Polymères Picardie par calandrage
P0238	Bicouche PP/EPR chargé CaCO_3 (33 %wt) + PP-co-PE-g-MAH $e \approx 300 \mu\text{m}$ (230/70)	Extrudé par la technologie Steel Belt
P0239	Bicouche PP/EPR chargé μ -talc (7 %wt) + PP-co-PE-g-MAH $e \approx 360 \mu\text{m}$ (320/40)	Extrudé par la technologie Steel Belt

Tableau 3.3.12 : Description des films libres étudiés.

Lors du procédé d'extrusion, des effets de bords modifient la microstructure par des gradients de vitesses, de températures et de pressions différents aux niveaux de la tête d'extrusion et des rouleaux (Robert *et al.*, 2001 ; Ponçot, 2006), principalement observés lors d'une mise en forme par calandrage. De plus, les bords montrent des aspérités de surface ainsi que des variations d'épaisseur rendant les analyses mécaniques difficiles et non reproductibles. Pour cela, la partie utile étudiée au sein des films est la zone centrale, c'est-à-dire loin des extrémités. L'hétérogénéité de texture des bords est montrée sur un film bicouche à l'annexe I.

- Analyses calorimétriques :

Des analyses calorimétriques différentielles de ces films permettent de révéler leur histoire thermomécanique et de déterminer quelques modifications importantes des propriétés microstructurales induites par les différentes charges minérales. Les thermogrammes sont présentés à la figure 3.3.23 et les résultats numériques dans le tableau 3.3.13 ci-après.

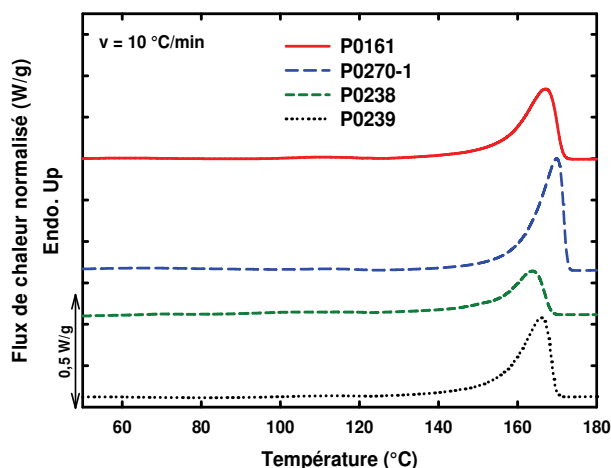


Figure 3.3.23 : Thermogrammes types des films libres.

Films libres	T_g (°C)	T_{fPE} (°C)			T_{fPP} (°C)			ΔH_f (J/g)		$*X_c$ (%)
		onset	pic	end	onset	pic	end	PE	PP	
ORC	nd	-	-	-	97	141	156	-	58	36
P0161	nd	97	110	122	156	167	171	1,7	61	37
P0270-1	nd	102	113	122	160	170	173	0,9	75	45
P0238	nd	92	105	122	153	164	168	1,5	63	38
P0239	nd	99	110	122	155	166	170	1	68	41

Tableau 3.3.13 : Propriétés thermiques des films libres mesurées par DSC. * $\Delta H_f^0 = 165 \text{ J/g}$, Wunderlich (1980). La contribution de la phase cristalline de polyéthylène est négligée.

En première observation, il ressort que la présence d'une fine couche d'PP-CO-PE-G-MAH ne modifie pas l'allure des courbes par rapport au film P0270-1 constitué uniquement de PP/EPR. La participation de cette couche adhésive dans les signaux calorimétriques des endothermes de fusion des films bicouches est négligeable du fait de ses faibles proportions (20 % au maximum de l'épaisseur totale du composite).

La figure 3.3.24 compare les thermogrammes du film libre ORC et d'un échantillon d'anhydride maléique pur à 99 %. Le léger endotherme à 62 °C présent sur le thermogramme du film ORC est donc attribué à la fusion de particules d'anhydride maléique non greffées.

Les intervalles des épaisseurs des cristallites calculées à partir de la loi de Gibbs-Thomson sont donnés dans le tableau 3.3.14.

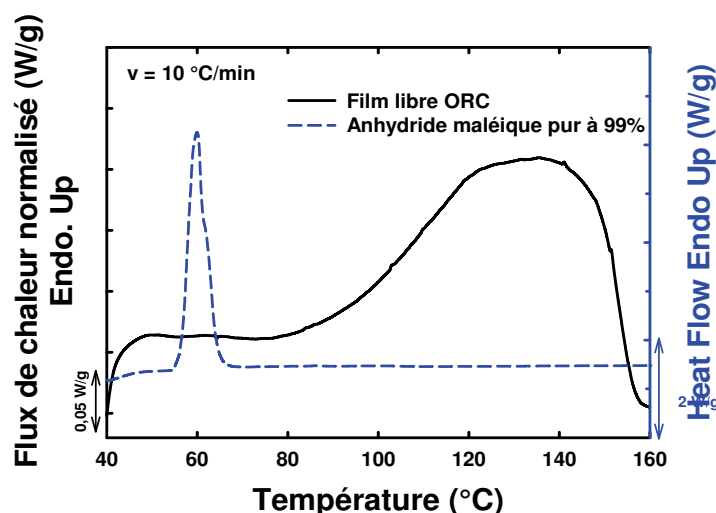


Figure 3.3.24 : Thermogrammes du film libre ORC et d'un échantillon d'anhydride maléique pur à 99 %.

Films libres	e _{PE} (nm)			e _{PP} (nm)		
	e _{min}	e _{maj}	e _{max}	e _{min}	e _{maj}	e _{max}
ORC	-	-	-	2,7	5,2	7,7
P0161	1,5	2	3,2	7,7	11,8	14,7
P0270-1	1,7	2,3	3,2	8,8	13,8	15,6
P0238	1,3	1,8	3,2	7	10,3	12,4
P0239	1,5	2	3,2	7,5	11,3	13,9

Tableau 3.3.14 : Epaisseurs des lamelles cristallines des films libres calculées à partir des résultats DSC selon la loi de Gibbs-Thomson.

Les thermogrammes présentent tous deux pics de fusion propres au PP/EPR étudié précédemment dans le cas de la caractérisation microstructurale des plaques injectées des matériaux purs. Les endothermes de fusion sont caractéristiques de la présence des deux phases cristallines de polyéthylène issues des nodules d'EPR et de polypropylène α constituant la matrice principale.

D'après les résultats des tableaux 3.3.13 et 3.3.14, le taux de cristallinité et la taille des lamelles cristallines diffèrent d'un film à l'autre. C'est le film ORC qui présente la population de cristallites la plus fine avec une épaisseur moyenne de 5,2 nm, mais avec une cristallinité équivalente à celle du film P0161. L'ajout de charges minérales (films P0238 et P0239) semble diminuer légèrement la dimension maximale des lamelles cristallines par l'encombrement qu'elles occasionnent sans pour autant réduire la cristallinité globale du matériau. Une erreur sur la mesure de l'enthalpie de fusion est alors envisageable car les

particules minérales sont responsables de la création de très petites cristallites qu'il est difficile à mesurer par DSC. Le film monocouche P0270-1 est constitué des lamelles les plus épaisses caractérisées par un déplacement de quelques degrés vers les grandes températures de l'endotherme de fusion de la phase de polypropylène. Le taux de cristallinité est supérieur à tous les autres. Les cristallites de polyéthylène des nodules d'EPR sont de la même épaisseur en moyenne (2 nm) quel que soit le film analysé.

- Analyses par diffraction des rayons X aux grands angles :

Les diffractogrammes obtenus à partir du compteur courbe sont rassemblés sur la figure 3.3.25. Ils permettent de déterminer les caractéristiques de la microstructure semi-cristalline des films dont le tableau 3.3.15 résume les principales valeurs.

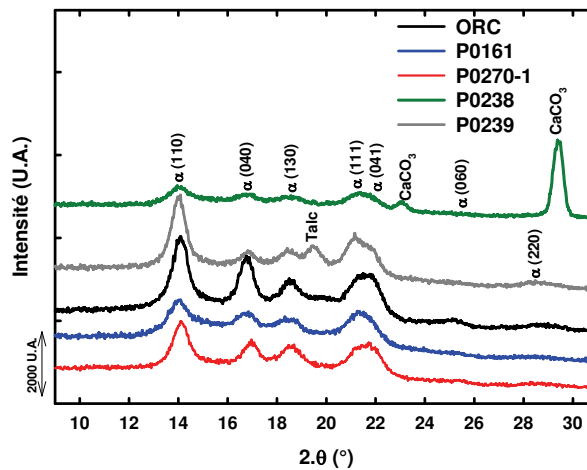


Figure 3.3.25 : Diffractogrammes des rayons X des films libres obtenus en transmission par le compteur courbe.

Films libres	χ_c (%)	Longueur = $L_{(040)}$ (nm)	Largeur = $K \cdot L_{(130)}$ (nm)	d_a (Å)
ORC	43	13,9	12,5	4,77
P0161	41	13,1	11,3	5,16
P0270-1	47	13,9	12,9	5,19
P0238	45	11,2	10,4	4,77
P0239	47	15,4	13,7	4,73

Tableau 3.3.15 : Résultats microstructuraux obtenus à partir des analyses WAXS sur les films libres.

Les valeurs du taux de cristallinité sont légèrement supérieures à celles calculées en DSC. Elles montrent que les films P0161 et ORC sont les films les moins cristallins. Des effets de mise en forme (étirage) et de formulation (ajout de charges minérales) augmentent la cristallinité des films de quelques pourcents. L'espace inter-lamellaire au sein de la phase amorphe est réduite en présence des particules minérales. Les longueurs et largeurs des cristallites sont semblables entre les différents films sauf dans le cas du P0238 chargé CaCO_3 . La grande quantité de charges doit être à l'origine de la diminution de taille des cristallites.

L'orientation des charges de μ -talc au sein du film P0239 a pu être déterminée par des analyses de diffraction des rayons X selon le plan du film (montage en transmission, figure 2.2.2) et selon l'épaisseur du film (montage en incidence rasante, figure 2.2.3). Les diffractogrammes obtenus sont présentés à la figure 3.3.26.

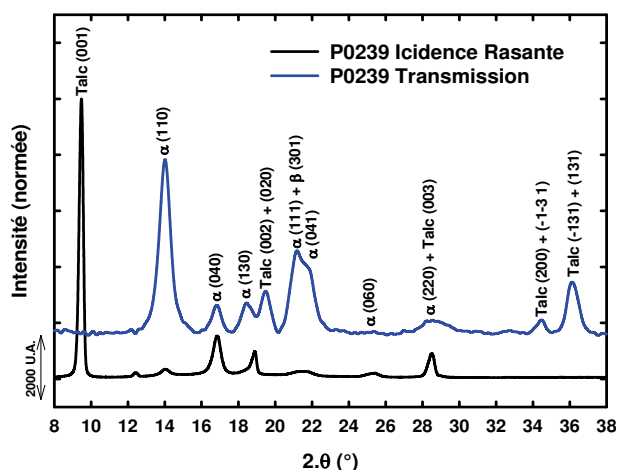


Figure 3.3.26 : Diffractogrammes des rayons X du film P0239 en transmission (perpendiculaire au plan du film) et en incidence rasante.

L'apparition du pic de diffraction à $2\theta = 9,5^\circ$ propre aux plans (001) du μ -talc dans le cas de l'échantillon analysé en incidence rasante justifie l'orientation des charges dans le sens du flux d'extrusion. En effet, d'après Suh *et al.*, (1996), le plan (001) du talc correspond aux plans cristallins parallèles à la surface des particules. Il est normal à l'axe cristallographique \bar{c} du talc. Les plaquettes de talc présentent donc bien leur grande surface plane parallèle au plan du film.

Des analyses de diffraction des rayons X aux grands angles en transmission et en incidence rasante révèlent la texture de ces films (figures 3.3.27 et 3.3.28, respectivement). Les facteurs d'orientation de Hermans (tableaux 3.3.16 et 3.3.17) permettent l'interprétation de ces clichés de diffraction selon les explications apportées dans l'annexe G.

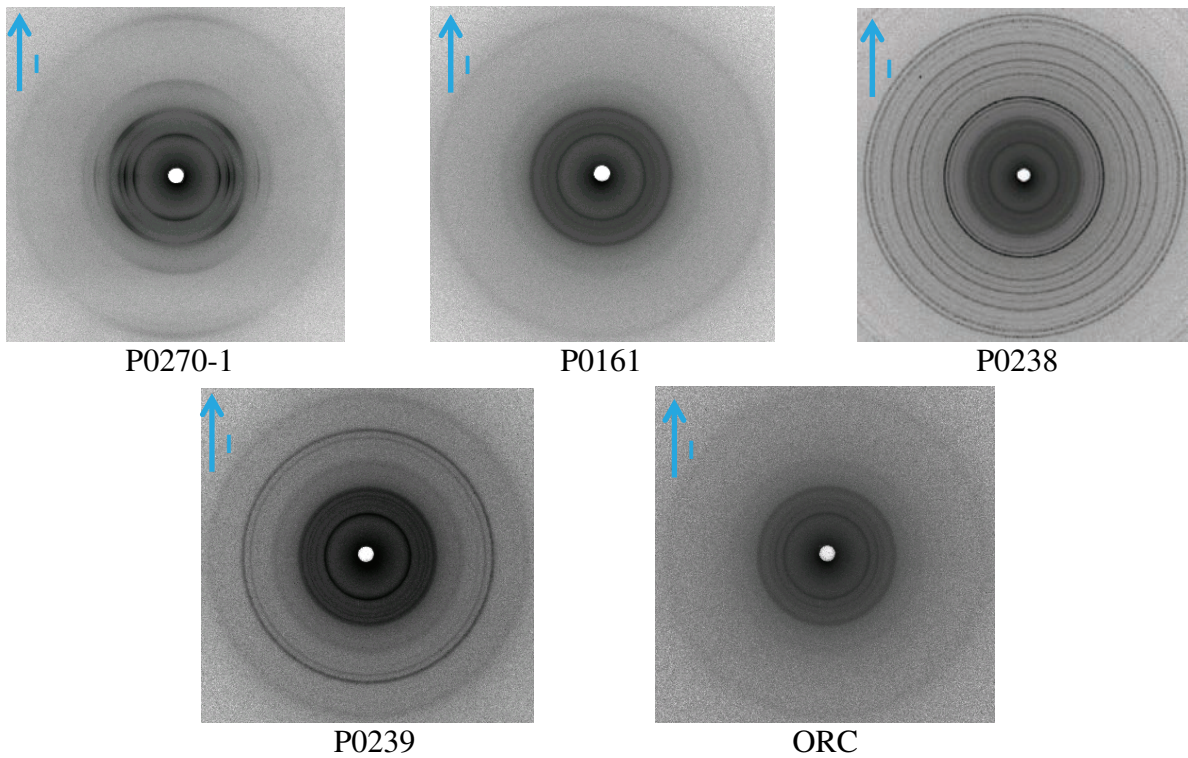


Figure 3.3.27 : Clichés WAXS en transmission des films libres. (I) représente la direction d'injection qui est prise comme référence.

Films libres	$F_{A/I}$	$F_{B/I}$	$F_{C/I}$
ORC	-0,04	-0,04	0,09
P0161	-0,04	-0,04	0,08
P0270-1	-0,09	-0,20	0,25
P0238	-0,04	-0,04	0,09
P0239	-0,04	-0,06	0,10

Tableau 3.3.16 : Facteurs d'orientation de Hermans obtenus à partir des clichés WAXS de la figure 3.3.27 des films libres analysés en transmission avec I, la direction d'injection prise comme référence.

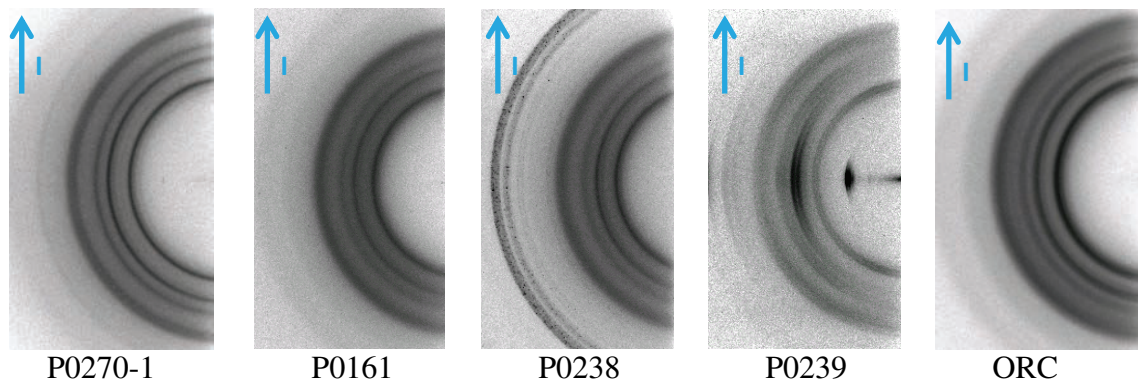


Figure 3.3.28 : Clichés WAXS en incidence rasante des films libres. (I) représente la direction d'injection qui est prise comme référence.

Films libres	$F_{A/I}$	$F_{b/I}$	$F_{c/I}$
ORC	0,03	-0,01	-0,02
P0161	0,01	-0,03	0,02
P0270-1	0,02	-0,06	0,04
P0238	-0,01	-0,04	0,05
P0239	0,05	-0,2	0,15

Tableau 3.3.17 : Facteurs d'orientation de Hermans obtenus à partir des clichés WAXS de la figure 3.3.28 des films libres analysés en incidence rasante avec I, la direction d'injection prise comme référence.

En premier lieu, nous déduisons de ces résultats que les films libres P0161, P0238 et ORC montrent une distribution de chaînes macromoléculaires isotrope dans le film. Le film P0239, quant à lui, voit ses chaînes essentiellement distribuées dans le plan du film.

Dans un second temps, nous observons que seul le film monocouche P0270-1 présente une distribution de l'orientation des chaînes macromoléculaires de polypropylène dans la direction d'extrusion (tableau 3.3.16). Ceci explique les différences observées au niveau du taux de cristallinité et de l'épaisseur des lamelles cristallines avec son homologue bicouche le P0161. Lors de la mise en forme par calandrage, le film P0270-1 a subi un étirement provoquant la texture révélée par les résultats WAXS. L'orientation des chaînes facilite alors la cristallisation et modifie la géométrie des cristallites.

- Analyses par diffraction des rayons X aux petits angles :

Les clichés SAXS ont permis d'évaluer la longue période des motifs semi-cristallins des films. Il convient de rappeler à ce stade l'influence d'un écoulement sur la géométrie des sphérolites (figure 3.1.6). Une forme en ellipsoïde des entités cristallines induirait une différence de la longue période entre le sens transverse et le sens longitudinal par rapport à la direction d'extrusion (direction de référence verticale sur nos clichés SAXS). La figure 3.3.29 illustre ce phénomène.

Les lamelles cristallines des sphérolites allongés α de PP sont majoritairement perpendiculaires au sens d'écoulement et sont responsables du signal aux petits angles diffracté aux pôles des clichés SAXS. Le signal méridional est issu de la diffraction des motifs semi-cristallins constitués par les lamelles cristallines parallèles au flux d'extrusion.

L'intensité de chaque zone équatoriale et méridionale des clichés SAXS dépend de l'orientation des chaînes macromoléculaires induite par le procédé de mise en forme.

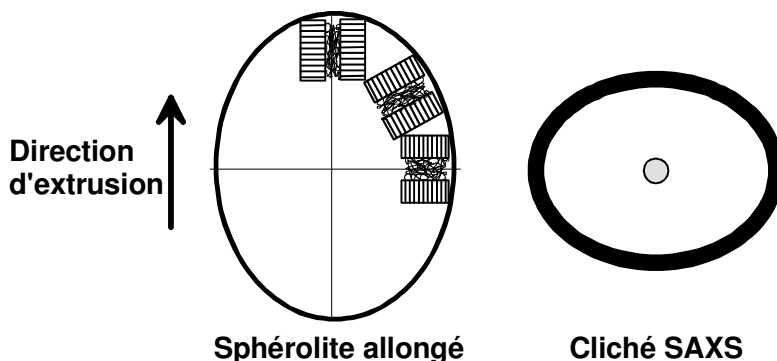


Figure 3.3.29 : Illustration des zones équatoriales et méridionales de diffraction d'un sphérolite α de PP en ellipsoïde formé lors d'un écoulement par extrusion. La diffraction des motifs semi-cristallins (longue période) sur un cliché SAXS est indiquée.

Les résultats SAXS (tableau 3.3.18) mettent en évidence ce type de microstructure cristalline. Les sphérolites ont une forme allongée avec des longues périodes plus grandes dans la zone équatoriale des sphérolites que dans la zone méridionale. La figure 3.3.30 est une représentation de Kratky du signal brut de diffraction des rayons X aux petits angles dans le cas du film P0270-1 dont le sommet du halo représente la valeur de la longue période qui est majoritaire dans le matériau parallèlement et perpendiculairement à la direction de référence (direction d'extrusion).

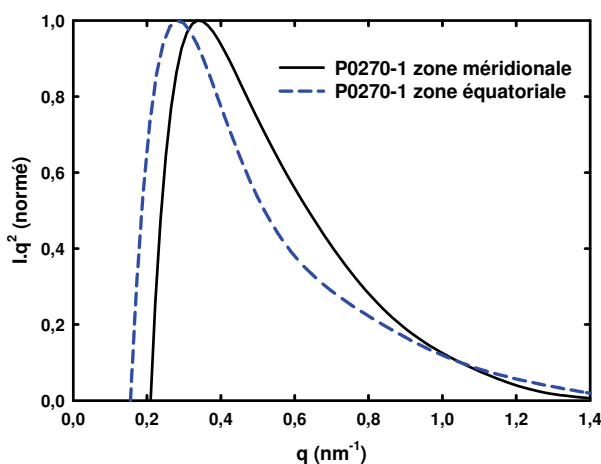


Figure 3.3.30 : Exemple de la différence de longue période déterminée pour le film P0270-1 entre les zones équatoriales et méridionales des sphérolites.

Le tableau 3.3.18 montre en effet que la longue période et les épaisseurs des lamelles cristallines sont plus importantes dans la zone équatoriale des sphérolites. De plus, les valeurs de l'épaisseur des cristallites sont en accord avec celles déterminées par DSC.

Films libres	L_p (nm)	L_c (nm)
ORC Mer.	11,614	4,994
ORC Equ.	15,250	6,558
P0161 Mer.	20,040	7,906
P0161 Equ.	21,366	8,983
P0270-1 Mer.	18,982	8,922
P0270-1 Equ.	22,046	10,362
P0238 Mer.	18,372	8,267
P0238 Equ.	20,236	9,106
P0239 Mer.	17,891	8,409
P0239 Equ.	20,805	9,778

Tableau 3.3.18 : Valeurs des longues périodes et des épaisseurs des lamelles cristallines déterminées par SAXS dans le cas des films libres dans les zones équatoriale et méridionale des sphérolites.

Le film P0270-1 montre la plus grande longue période (et une plus grande épaisseur de lamelles cristallines puisque le taux de cristallinité reste le même) de ses motifs semi-cristallins dans la zone équatoriale des sphérolites. Ceci doit être relié au fait que ce film présente une orientation des chaînes macromoléculaires plus prononcée que les autres films dans la direction d'extrusion induit par la mise en forme.

- Observations par microscopie optique sous lumière polarisée des films bicouches :

Nous avons observé la microstructure semi-cristalline des films bicouches libres par microscopie optique sous lumière polarisée (figure 3.3.31). Les coupes microtomes ont été prélevées selon l'épaisseur des films.

Ainsi, nous avons pu vérifier les véritables épaisseurs de chacune des couches de PP-co-PE-g-MAH et de PP/EPR. Les clichés a) et b) mettent en évidence la présence des charges minérales. Dans le cas du film P0239 (cliché b)), nous distinguons l'orientation préférentielle des plaquettes de μ -talc dans la direction d'extrusion.

Les sphérolites en ellipsoïde sont de très petite taille et ne sont pas observables sur les clichés. Seul le caractère biréfringent caractéristique d'un matériau semi-cristallin est révélé.

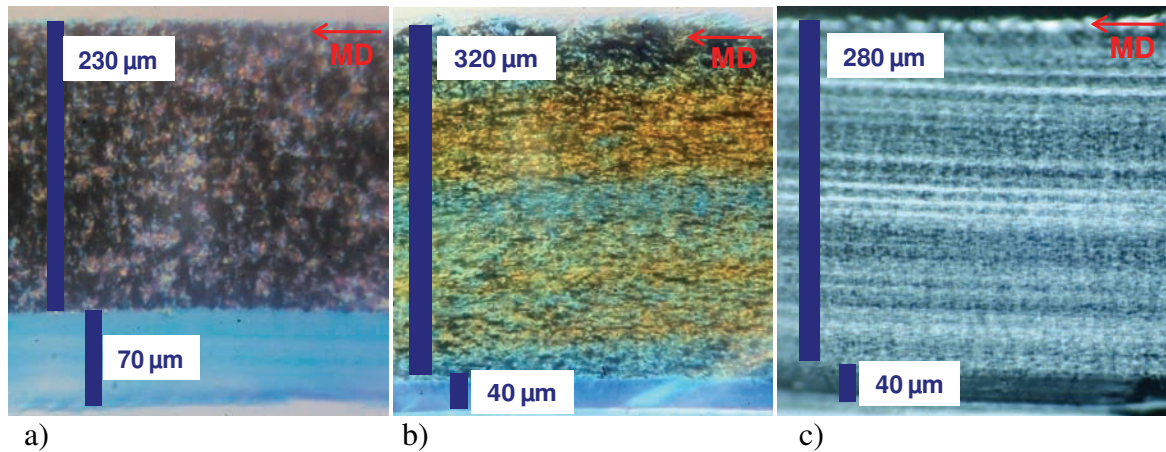


Figure 3.3.31 : Clichés de microscopie optique sous lumière polarisée des films bicouches :
 a) P0238 : PP-co-PE-g-MAH + PP/EPR chargé CaCO_3 ,
 b) P0239 : PP-co-PE-g-MAH + PP/EPR chargé μ -talc,
 c) P0161 : PP-co-PE-g-MAH + PP/EPR.

- Analyses mécaniques dynamiques :

Finalement, nous avons réalisé des essais de DMA afin de connaître l'évolution du module d'Young en fonction de la température et de la formulation des films et pour mettre en évidence les transitions microstructurales propres à la matrice polymère (figure 3.3.32).

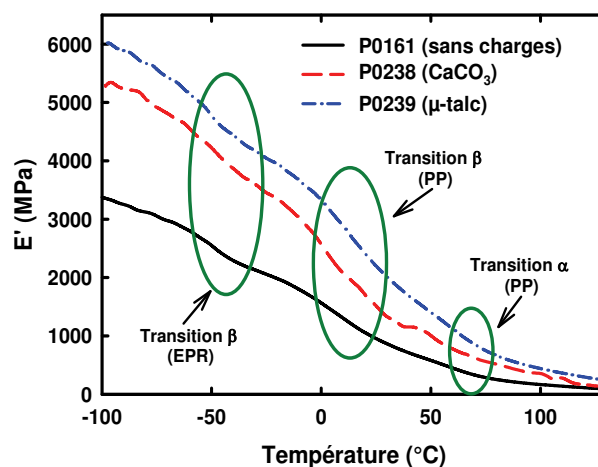


Figure 3.3.32 : Influence des charges minérales sur le comportement thermomécanique des films libres bicouches.

Les valeurs du module d'Young sont supérieures à celles obtenues dans le cas des mêmes matériaux de géométrie massive obtenus par injection moulage. En effet, la vitesse de chauffe de l'essai est de 2 °C/min. La prise en température de l'échantillon est donc très largement influencée par leurs épaisseurs différentes d'un facteur 17 (300 μm pour les films contre 5 mm pour les plaques injectées). Le film dont la couche de PP/EPR est chargée par des particules de μ -talc a le plus haut module d'Young sur toute la gamme de température de l'essai. Ce module est quasiment multiplié par 2 à T = -100 °C.

Le tableau 3.3.19 regroupe les températures et énergies d'activation correspondant aux transitions microstructurales de la matrice de polypropylène et de la phase élastomère des matériaux étudiés. Aucune différence n'apparaît entre les différents films avec ou sans charge minérale. La conformation film n'influence pas non plus les transitions puisque les résultats sont très similaires à ceux obtenus précédemment.

Films libres	T (°C)	E _a (kJ/mol.)
relaxation β_{EPR}	-46	82
relaxation β_{PP}	19	237
relaxation α_{PP}	82	106

Tableau 3.3.19 : Résultats numériques des essais d'analyse mécanique dynamique des films libres.

- Conclusion :

La caractérisation microstructurale de l'état initial des films libres permet de mieux appréhender l'étude du comportement thermomécanique. La contribution de la partie adhésive des films bicouches est négligeable en DSC.

Le film P0270-1 présente une distribution de l'orientation des chaînes macromoléculaires dans la direction d'injection. Cela a pour conséquence une augmentation de la cristallinité et de l'épaisseur des lamelles cristallines.

L'ajout de charges minérales au sein de la couche principale de PP/EPR des films bicouches réduit légèrement la taille des cristallites tout en augmentant aussi légèrement le taux de cristallinité.

Une forme en ellipsoïde des sphérolites a pu être mise en évidence par diffraction des rayons X aux petits angles.

Les particules de μ -talc sont orientées dans la direction d'extrusion avec leur grande surface plane parallèle au plan du film.

Enfin, les résultats DMA montrent que l'ajout de charges minérales augmente le module d'Young des films bicouches. Les particules de μ -talc sont les plus efficaces. Les transitions microstructurales de la phase PP sont identiques à celles déterminées dans le cas des matériaux purs injectés.

3.3.4. Films extrudés colaminés

L'étude sur le retrait thermomécanique est menée sur des films colaminés afin de se rapprocher au mieux des conditions industrielles en tenant compte du niveau d'adhésion avec la tôle d'acier galvanisée et traitée. Un de ces films est colaminé au laboratoire (P0163) et les deux autres proviennent d'une production industrielle. Le tableau 3.3.20 présente ces trois matériaux.

Nomenclature	Formulation	Mode de mise en forme
C0167	P0239 colaminé (Bicouche PP/EPR chargé μ -talc (7 %wt) + PP-co-PE-g-MAH)	- Extrusion Steel belt - Colaminage industriel
C0121	Bicouche PP/EPR chargé CaCO ₃ (33 %wt) et noir de carbone + PP-co-PE-g-MAH	- Extrusion calandrage industrielle - Colaminage industriel
P0163	Bicouche PP/EPR chargé μ -talc (7 %wt) + PP-co-PE-g-MAH	- Extrusion calandrage CRITT Picardie - Colaminage laboratoire

Tableau 3.3.20 : Description des films colaminés étudiés.

Le film C0167 résulte du colaminage industriel du film libre P0239 précédemment décrit. Le colaminage revient à faire fondre la couche d'PP-co-PE-g-MAH sur quelques micromètres d'épaisseur au contact du substrat galvanisé préchauffé.

L'étude microstructurale des films colaminés a pour objectif de présenter l'état initial des matériaux pour les analyses du retrait en mettant en évidence les éventuelles modifications de microstructure que le procédé de colaminage peut induire sur le film polymère. Les films sont délaminés de la surface métallique à l'aide d'une lame de rasoir de manière à limiter au maximum l'écroutissage que la découpe peut occasionner.

- Analyses calorimétriques (DSC) :

Dans un premier temps, des analyses calorimétriques ont été menées sur les films délaminés. Les thermogrammes obtenus sont rassemblés sur la figure 3.3.33.

L'allure des thermogrammes est semblable entre les 3 films étudiés. Nous distinguons uniquement le comportement thermique de la couche principale du film bicouche, celle à base de PP/EPR. La fine couche de PP-co-PE-g-MAH n'induit pas de signal significatif. Deux endothermes sont présents. Le premier à 110 °C correspond à la phase cristalline de polyéthylène des nodules d'élastomère et le second à 167 °C montre que la matrice principale de polypropylène isotactique est essentiellement constituée de cristaux α . Les valeurs

numériques déduites de ces thermogrammes sont présentées dans le tableau 3.3.21. En utilisant la loi de Gibbs-Thomson (Equation 2.2.2), les épaisseurs des lamelles cristallines de polyéthylène et de polypropylène α sont déterminées (tableau 3.3.22).

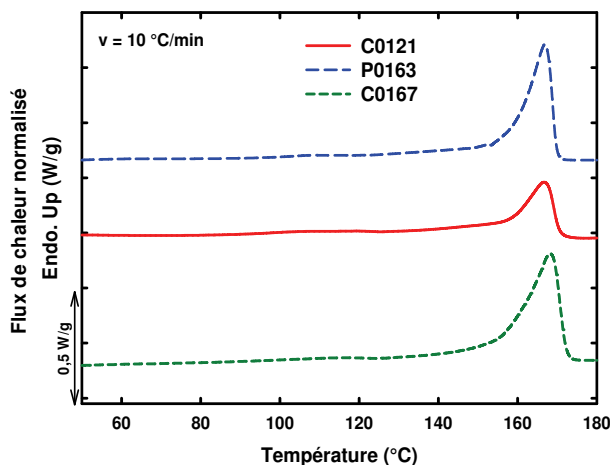


Figure 3.3.33 : Thermogrammes des films colaminés.

Films colaminés	T_g (°C)	T_{fPE} (°C)			T_{fPP} (°C)			ΔH_f (J/g)		$*X_c$ (%)
		onset	pic	end	onset	pic	end	PE	PP	
C0167	nd	95	112	123	157	168	172	1	68	41
C0121	nd	95	114	125	158	167	172	1,5	51	31
P0163	nd	100	111	121	159	168	171	0,6	61	37

Tableau 3.3.21 : Propriétés thermiques des films libres mesurées par DSC. * $\Delta H_f^0 = 165 \text{ J/g}$, Wunderlich (1980). La contribution de la phase cristalline de polyéthylène est négligée.

Films colaminés	e_{PE} (nm)			e_{PP} (nm)		
	e_{min}	e_{maj}	e_{max}	e_{min}	e_{maj}	e_{max}
C0167	1,4	2,2	3,4	8	12,4	15,7
C0121	1,4	2,3	3,7	8,2	11,8	15,7
P0163	1,6	2,1	3,1	8,5	12,4	14,7

Tableau 3.3.22 : Epaisseurs des lamelles cristallines des films colaminés calculées à partir des résultats DSC selon la loi de Gibbs-Thomson.

Le colaminage agit comme un léger recuit de la phase cristalline. En effet, dans le cas du film P0239 colaminé (matériau C0167), un épaissement des lamelles cristallines traduisant une augmentation de la perfection des cristallites est observée. Les valeurs du taux de cristallinité obtenues sur les films colaminés sont faibles par rapport à celles calculées sur les films libres.

• Diffraction des rayons X aux grands angles :

La figure 3.3.34 présente les thermogrammes de diffraction des rayons X en transmission des films colaminés. Le tableau 3.3.23 rassemble les principaux résultats obtenus. La première observation concerne les taux de cristallinité calculés par déconvolution des pics cristallins et du halo amorphe des diffractogrammes. Ces valeurs ne sont pas en accord avec les résultats de DSC. Cependant, ils sont beaucoup plus proches des précédents résultats obtenus pour les films libres. Par conséquent, nous prendrons ces taux de cristallinité déduits des diffractogrammes X dans la suite de nos études.

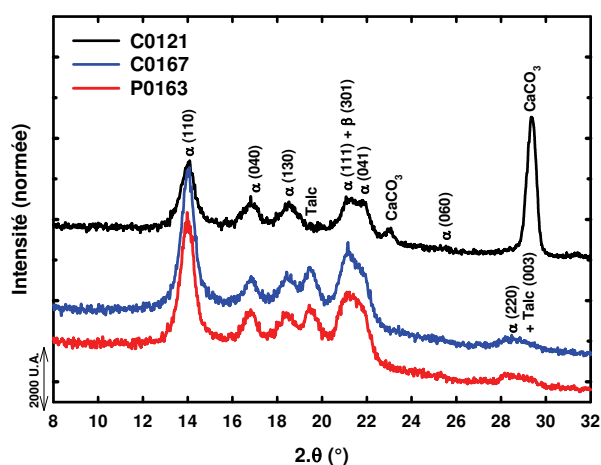


Figure 3.3.34 : Diffractogrammes de diffraction des rayons X aux grands angles en transmission des films colaminés.

Films libres	χ_c (%)	Longueur = $L_{(040)}$ (nm)	Largeur = $K \cdot L_{(130)}$ (nm)	d_a (Å)
C0121	49	11,5	10,7	4,93
C0167	47	15	13,1	4,78
P0163	48	11,2	11,3	4,85

Tableau 3.3.23 : Résultats microstructuraux obtenus à partir des analyses WAXS sur les films colaminés.

La texture de ces films colaminés a été déterminée par analyse de diffraction des rayons X aux grands angles en transmission et en incidence rasante. D’après l’annexe G, ces deux modes d’analyse sont nécessaires pour une bonne évaluation de l’orientation macromoléculaire des films. Les clichés sont rassemblés sur la figure 3.3.35. Les valeurs des facteurs d’orientation de Hermans calculés à partir des clichés WAXS en transmission et en incidence rasante sont regroupées dans les tableaux 3.3.24 et 3.3.25, respectivement.

D'après ces résultats et l'annexe G, nous déduisons une distribution des chaînes macromoléculaires parallèle au plan des films. Le film C0167 montre une distribution isotrope des chaînes dans ce plan alors que les films C0121 et P0163 présente une orientation duurs chaînes macromoléculaires parallèles à la direction d'extrusion (I).

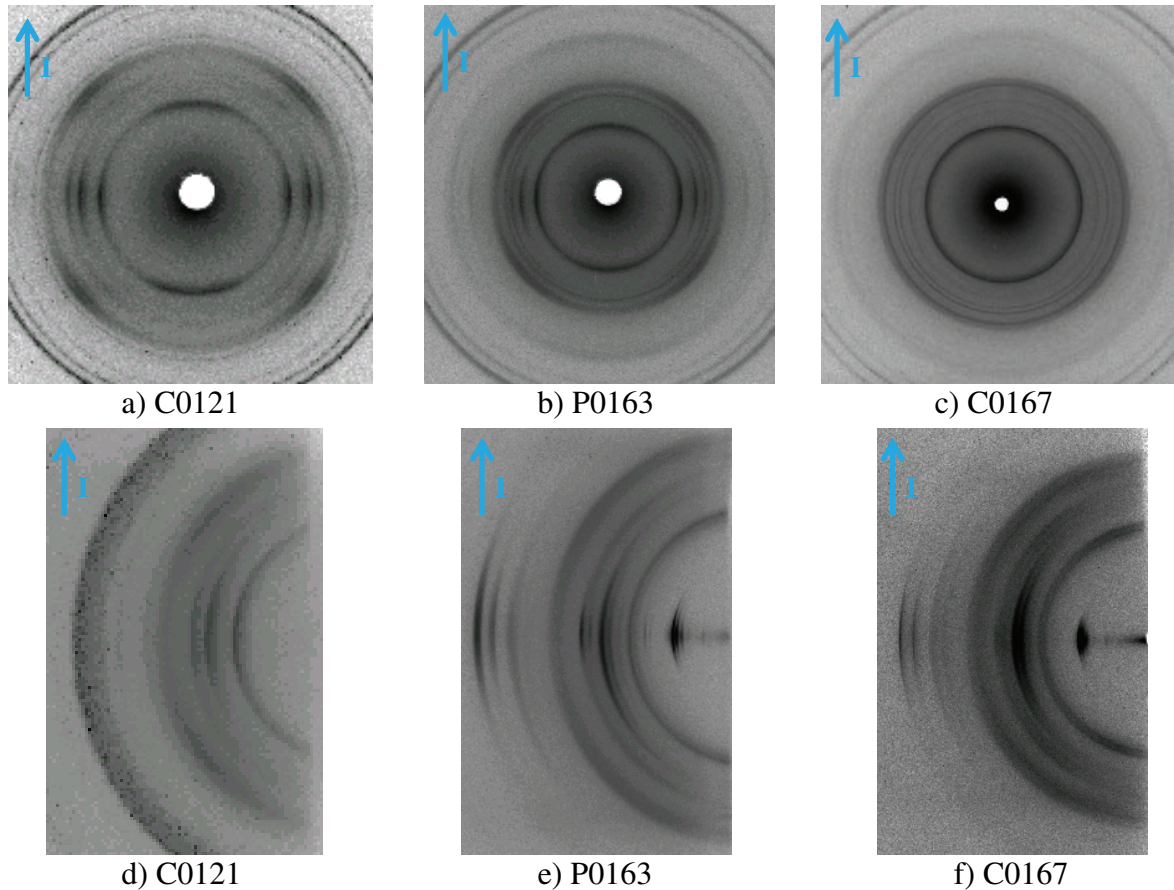


Figure 3.3.35 : Clichés WAXS des films libres obtenus en transmission et en incidence rasante.

Films colaminés	$F_{A/I}$	$F_{B/I}$	$F_{C/I}$
C0121	0,04	-0,22	0,18
C0167	-0,03	-0,06	0,09
P0163	0,05	-0,18	0,13

Tableau 3.3.24 : Facteurs d'orientation de Hermans des clichés obtenus par diffraction des rayons X en transmission des films colaminés avec I, la direction d'extrusion prise comme référence.

Films colaminés	$F_{A/I}$	$F_{b/I}$	$F_{c/I}$
C0121	0,04	-0,24	0,2
C0167	0,03	-0,21	0,18
P0163	0,07	-0,18	0,11

Tableau 3.3.25 : Facteurs d'orientation de Hermans des clichés obtenus par diffraction des rayons X en incidence rasante des films colaminés avec I, la direction d'extrusion prise comme référence.

Par diffraction des rayons X aux petits angles en transmission, la longue période des matériaux a été déterminée. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.3.26. Aucune analyse SAXS n'a été obtenue dans le cas du film C0121. En effet, de part sa formulation (tableau 3.3.20), il contient du CaCO_3 (33 %wt.) et du noir de carbone (0,1 %wt). C'est principalement à cause de ces particules que les signaux de diffraction des rayons X aux petits angles sont trop faibles. En effet, leurs pouvoirs d'absorption sont trop forts pour la puissance du faisceau incident.

Films libres	L_p (nm)	L_c (nm)
C0167 Mer.	18,51	8,69
C0167 Equ.	21,12	9,92
P0163 Mer.	20,09	9,64
P0163 Equ.	22,13	10,62

Tableau 3.3.26 : Valeurs des longues périodes et des épaisseurs des lamelles cristallines déterminées par SAXS dans le cas des films colaminés dans les zones équatoriale et méridionale des sphérolites.

- Spectroscopie Raman :

Des analyses de l'orientation des chaînes macromoléculaires au sein des films P0163 et C0167 ont été réalisées par spectroscopie Raman. Le film C0121 contient une certaine quantité de noir de carbone qui rend impossible les analyses par spectroscopie Raman puisqu'un tel corps noir absorbe la majeure partie du faisceau laser incident réduisant considérablement la qualité du signal. Les résultats présentés à la figure 3.3.36 confortent les observations faites à partir des clichés de diffraction des rayons X aux grands angles en transmission et en incidence rasante.

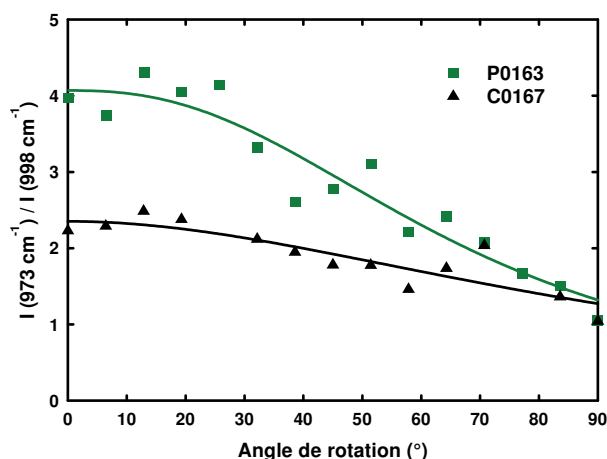


Figure 3.3.36 : Profil d'orientation des chaînes macromoléculaires entre 0 et 90 degrés par rapport à la direction de mise en forme.

La distribution des chaînes dans le plan des films est responsable de la valeur du rapport d'orientation supérieure à 1 et cela même à 90 degrés par rapport au sens d'écoulement. A la différence des observations faites par l'exploitation des clichés de diffraction des rayons X aux grands angles en transmission et en incidence rasante, nous observons une très légère orientation des chaînes macromoléculaires du film C0167 dans la direction de mise en forme. Le profil d'orientation Raman confirme les conclusions faites dans le cas du film P0163 concernant l'orientation préférentielle des chaînes parallèlement à la direction de mise en forme.

- Observations par microscopie électronique à balayage et tomographie X des films bicouches colaminés :

Le composite multicouche composé du film bicouche de polymère P0239 a été observé par microscopie électronique à balayage. Ce film est dénommé C0167 lorsqu'il est colaminé à l'acier galvanisé. Le cliché de la figure 3.3.37 montre la tranche du composite. On détermine aisément la partie métallique de la partie organique. De plus, on distingue bien sur une épaisseur d'environ 15 μm le revêtement métallique caractéristique de la galvanisation. Ce procédé qui consiste à déposer une fine couche de zinc à la surface de la pièce métallique a pour objectif majeur de protéger l'acier contre les éventuelles agressions du milieu extérieur. L'acier galvanisé est traité avec un traitement de conversion industriel. Cette étape apporte à la surface métallique l'adhésion sèche, humide et la tenue à la corrosion, notamment sur les tranches. Les greffons d'anhydride maléique contenus dans le PP-co-PE-g-MAH vont réagir avec la surface traitée. Les mécanismes d'adhésion entre le film de PP-co-PE-g-MAH dit "couche adhésive" et la surface galvanisée traitée sont décrits brièvement dans la partie 3.1.3

et plus en détails à l'annexe A. La micrographie de la figure 3.3.37 permet aussi de différencier cette couche adhésive de la couche principale à base de PP/EPR et 7 %wt de particules de μ -talc. En effet, les nodules d'élastomère et les particules minérales au sein de cette dernière couche sont observés. L'orientation des particules de μ -talc nous indique la direction de la mise en forme.

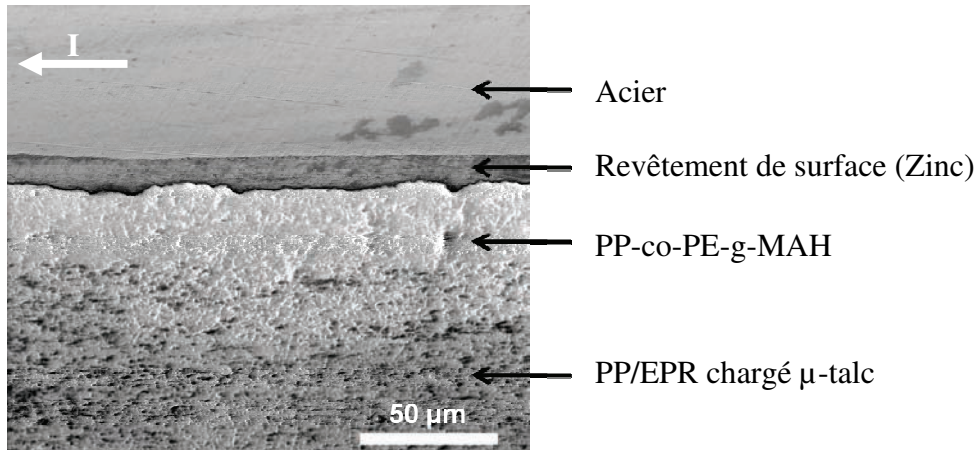


Figure 3.3.37 : Clichés MEB d'une coupe transversale du film colaminé C0167. I représente la direction d'extrusion du film organique P0239.

Nous avons également réalisé une analyse complète d'un échantillon du film C0167 par nanotomographie X selon la méthode décrite dans la partie 2.2.4. Grâce à la représentation 3D de l'échantillon (figure 3.3.38 a)), nous avons pu réaliser une coupe au niveau de l'interphase acier/polymère (figure 3.3.38 b)). Nous observons un dégradé de noir et de blanc. Le noir est attribué à la phase organique (moins conductrice) et le blanc à la phase métallique. Nous remarquons qu'il existe malgré la rugosité de la surface métallique une bonne interpénétration des phases caractéristique d'un bon mouillage favorable pour l'adhésion.

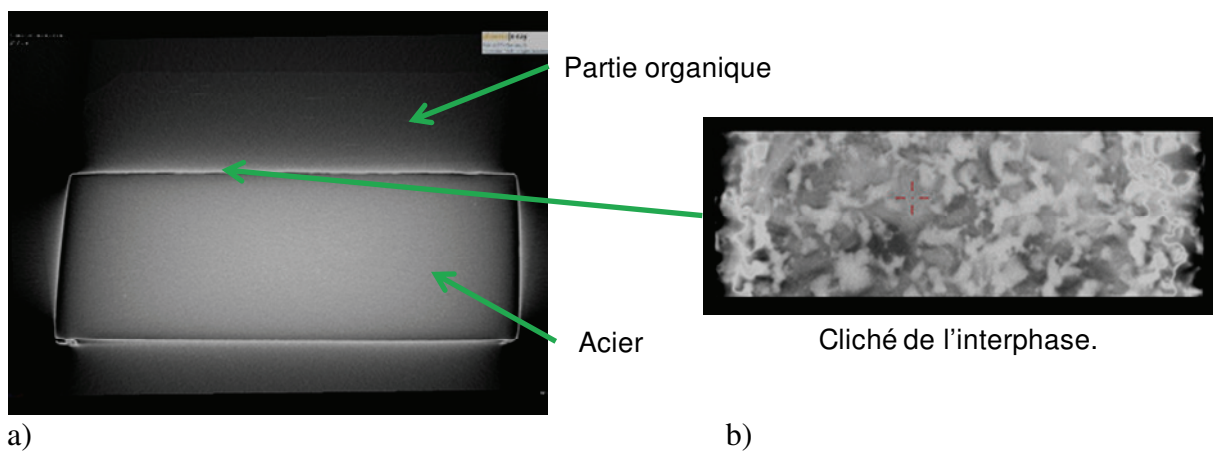


Figure 3.3.38 : Observation de l'interphase acier polymère par nanotomographie X du film colaminé C0167.

3.3.5. Tableau récapitulatif des échantillons

Le tableau 3.3.28 regroupe l'ensemble des échantillons étudiés. Il donne leur nomenclature, leur formulation, leur mode de mise en forme et leur taux de cristallinité.

Nomenclature	Formulation	Mise en forme	χ_c (%)
PP/EPR	Plaques injectées de PP/EPR	Injection moulage chez Appolor S.A.	45
PP-co-PE-g-MAH	Plaques injectées de PP/EPR	Injection moulage chez Appolor S.A.	46
PP/EPR + 7 %wt μ-talc	Plaques injectées de PP/EPR chargé avec 7 %wt μ -talc	Injection moulage au CRITT Picardie	55
PP/EPR + 33 %wt CaCO_3	Plaques injectées de PP/EPR chargé avec 7 %wt μ -talc	Injection moulage au CRITT Picardie	47
ORC	Monocouche PP-co-PE-g-MAH $e \approx 400 \mu\text{m}$	Presse chauffante / Refroidissement à l'eau (LMPB, Lyon 1)	43
P0161	Bicouche PP/EPR + PP-co-PE-g-MAH $e \approx 320 \mu\text{m}$ (280/40)	Extrudé au CRITT Picardie par calandrage	41
P0270-1	Monocouche de PP/EPR $e \approx 290 \mu\text{m}$	Extrudé au CRITT Picardie par calandrage	47
P0238	Bicouche PP/EPR chargé CaCO_3 (33 %wt) + PP-co-PE-g-MAH $e \approx 300 \mu\text{m}$ (230/70)	Extrudé par la technologie Steel Belt	45
P0239	Bicouche PP/EPR chargé μ -talc (7 %wt) + PP-co-PE-g-MAH $e \approx 360 \mu\text{m}$ (320/40)	Extrudé par la technologie Steel Belt	47
C0167	P0239 colaminé (Bicouche PP/EPR chargé μ -talc (7 %wt) + PP-co-PE-g-MAH)	Colaminage industriel	47
C0121	Bicouche PP/EPR chargé CaCO_3 (33 %wt) et noir de carbone (0,1 %wt) + PP-co-PE-g-MAH	Colaminage industriel	49
P0163	Bicouche PP/EPR chargé μ -talc (7 %wt) + PP-co-PE-g-MAH	- Extrusion calandrage CRITT Picardie - Colaminage laboratoire	48

Tableau 3.3.28 : Description des films colaminés étudiés.

Chapitre IV :

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Résultats expérimentaux

Ce chapitre présente i) les résultats obtenus sur la détermination des lois de comportements mécaniques des matériaux en traction uniaxiale, traction plane et cisaillement simple, ii) l'étude des mécanismes de déformation (évolution microstructurale) des différents matériaux selon leur composition et leur géométrie ainsi que iii) les analyses du phénomène thermomécanique du retrait.

4.1. Comportements vrais des matériaux

Dans un premier temps, nous mettons en évidence l'influence de la peau d'injection observée et décrite dans le chapitre précédent et de la direction de sollicitation mécanique par rapport à la direction de la mise en forme sur le comportement mécanique à la fois en traction uniaxiale et en cisaillement simple. Ensuite, les lois mécaniques sont déterminées dans différentes conditions de température (-30, 30 et 80 °C correspondant à la plage de température d'utilisation du composite en service) et de vitesse de déformation (trois décades) afin d'en déterminer leurs influences. Ces études sont menées sur les deux géométries des matériaux : plaques injectées et films extrudés. L'influence des différents additifs au sein des matériaux PP/EPR et PP-co-PE-g-MAH seront mis en évidence par comparaison avec un polypropylène isotactique vierge produit par Total Petrochemical, le PP 3050 MN1. Les charges minérales ajoutées dans la matrice de PP/EPR modifient les comportements mécaniques. Ces changements sont étudiés, analysés et comparés au matériau non chargé.

4.1.1. Traction uniaxiale

Le protocole expérimental des essais mécaniques est décrit dans le chapitre techniques expérimentales (§ 2.1). Tous les résultats en fonction de la température (- 30, 30 et 80 °C) et de la vitesse de déformation (5.10^{-2} s^{-1} et/ou 1.10^{-2} s^{-1} , 5.10^{-3} s^{-1} et 5.10^{-4} s^{-1}) sont présentés.

4.1.1.1. Influence de la peau d'injection

4.1.1.1.1. Plaques injectées chez Apollor

D'après les études microstructurales présentées au chapitre précédent, nous connaissons l'état initial des matériaux injectés et nous avons mis en évidence une zone où la microstructure est identique afin d'y prélever les éprouvettes d'essais mécaniques. Elle est constituée d'une peau d'injection caractérisée par une distribution des chaînes macromoléculaires dans la direction d'injection, une légère quantité de phase cristalline β du

PP et un cœur où le matériau est isotrope avec une phase cristalline α . Afin de vérifier l'influence de cette peau d'injection (qui fait 300 μm d'épaisseur) dans l'établissement des lois de comportements mécaniques, nous avons mené une campagne d'essais avec des échantillons bruts et des échantillons dont la peau a été au préalable polie. Les résultats à deux températures (30 et 80 $^{\circ}\text{C}$) pour une vitesse de déformation de 5.10^{-3} s^{-1} sont présentés par les figures 4.1.1 et 4.1.2 dans le cas du PP/EPR.

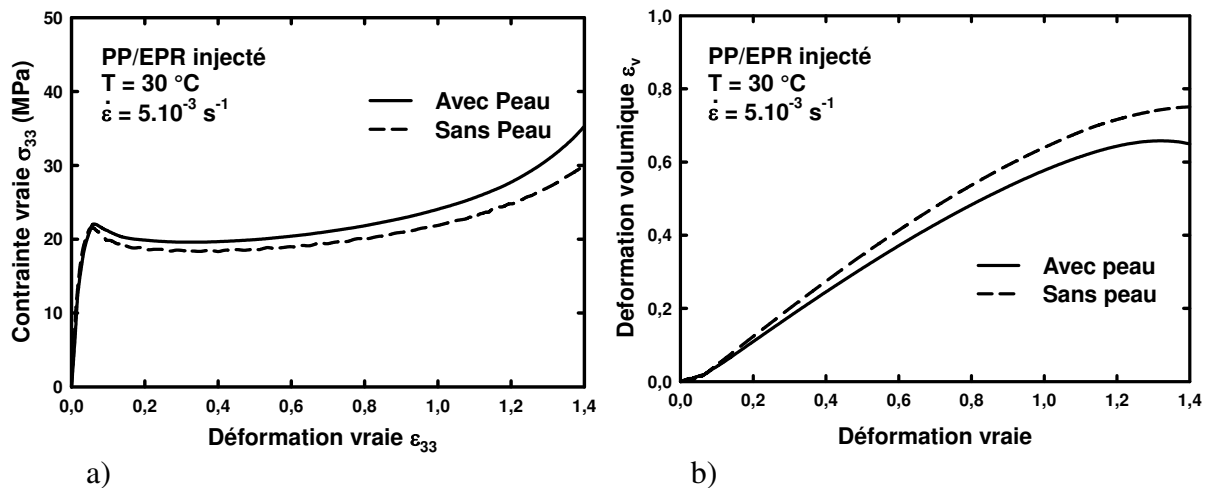


Figure 4.1.1: Comparaison des comportements mécaniques en traction uniaxiale du PP/EPR injecté entre des éprouvettes avec et sans leur peau d'injection à 30 $^{\circ}\text{C}$. a) courbes contrainte vraie – déformation vraie, b) courbe déformation volumique – déformation vraie

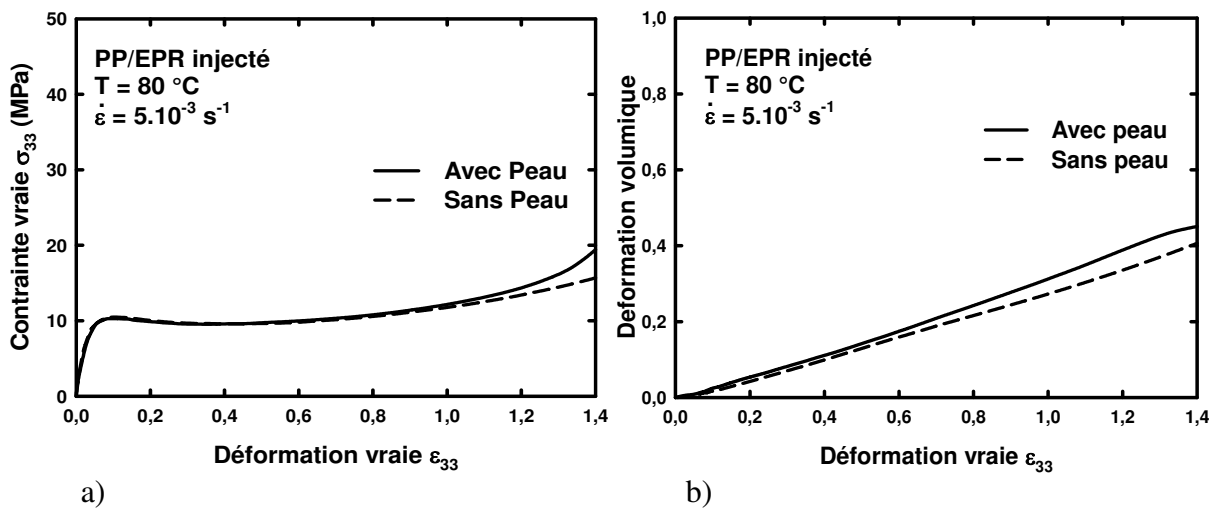


Figure 4.1.2: Comparaison des comportements mécaniques en traction uniaxiale du PP/EPR injecté entre des éprouvettes avec et sans leur peau d'injection à 80 $^{\circ}\text{C}$. a) courbes contrainte vraie – déformation vraie, b) courbe déformation volumique – déformation vraie

Les courbes des figures 4.1.1 et 4.1.2 montrent le comportement plastique typique d'un polymère semi-cristallin déformé au dessus de sa température de transition vitreuse.

Chacune des courbes contrainte vraie – déformation vraie, fait apparaître quatre stades successifs.

Le premier correspond à un comportement viscoélastique homogène (Schultz, 1974 ; Liu et Harrison, 1988 ; Gent et Madan, 1989 ; G'sell et Dahoun, 1994). La pente initiale des courbes permet la détermination du module d'Young. Cette pente décroît ensuite progressivement jusqu'au seuil de plasticité caractérisé par un crochet de contrainte. Au cours de ce stade, si la contrainte est relâchée, le matériau retrouve son état initial à déformation nulle. Le second stade est caractérisé par une légère baisse de la contrainte, c'est l'adoucissement structural. Le matériau a besoin d'une contrainte moins importante pour se déformer à la même vitesse de déformation vraie. On parle d'initiation ou de déclenchement de la déformation plastique illustrée par la localisation d'une striction. Ensuite, vient le stade dit du plateau de plasticité. Il est caractérisé par un plateau horizontal avec une variation très faible de la contrainte. Au début de ce stade, la section de la striction diminue. Ensuite, elle reste constante et on observe une propagation des épaules de la striction vers les extrémités des éprouvettes. Ce stade correspond au processus classique d'étirage à froid. Le dernier stade de ces courbes de comportement vrai est caractérisé par une augmentation rapide de la contrainte, c'est le durcissement structural.

L'écart entre les courbes des figures 4.1.1 a) et 4.1.2 a) montre l'influence de la peau d'injection sur le comportement plastique du matériau en traction uniaxiale en fonction de la température d'essai. En effet, jusqu'au seuil de plasticité, aucune différence n'est observée. Seule la contrainte au début de la déformation plastique à 30 °C est plus faible dans le cas des éprouvettes sans peau ($\sigma = 18,5$ MPa) par rapport à celle avec peau ($\sigma = 19,6$ MPa). Cet écart augmente avec la déformation plastique et pour $\varepsilon = 1,4$ on a $\sigma = 30$ MPa pour les éprouvettes sans peau et $\sigma = 34,5$ MPa pour les éprouvettes avec peau. A 80 °C, les courbes sont superposables. On note cependant que quelle que soit la température d'essai, l'influence de la peau d'injection ne se manifeste pas simplement par un décalage de la courbe en contrainte, mais plutôt de manière proportionnelle à la déformation courante, l'écart diverge de plus en plus aux grandes déformations et atteint 4,5 MPa pour $\varepsilon = 1,4$ à 30 et 80 °C.

Les courbes des figures 4.1.1 b) et 4.1.2 b) montrent les évolutions de la déformation volumique avec la déformation vraie axiale déterminées pendant l'essai par le système VidéoTractionTM. Celle-ci augmente linéairement puis tend à se stabiliser aux grandes déformations. L'écart entre les courbes met en évidence l'influence de la peau d'injection

pour des essais à la même vitesse de déformation (5.10^{-3} s^{-1}) selon deux températures différentes (30 et 80 °C). Les mêmes commentaires que précédemment peuvent être formulés. C'est-à-dire que l'écart de la déformation volumique entre une éprouvette avec ou sans sa peau d'injection augmente avec la déformation vraie. Il atteint 0,1 pour $\varepsilon = 1,4$ à 30 °C et 0,03 à 80 °C. Cependant à 30 °C, ce sont les éprouvettes sans peau d'injection qui montrent la déformation volumique la plus grande. Cette remarque est inversée à 80 °C bien que l'écart soit alors très faible.

L'influence de la peau d'injection est donc plus importante à 30 °C qu'à 80 °C. Cependant, elle reste faible et peut être négligée. Afin d'obtenir de bonne comparaison entre les différents comportements mécaniques des plaques injectées chez Apollor, tous les essais en traction uniaxiale ont été réalisés sur des éprouvettes dont la peau d'injection a été conservée.

4.1.1.1.2. Plaques injectées au Critt Polymère Picardie

L'influence de la peau d'injection est aussi étudiée pour les matériaux injectés de PP/EPR chargé par des particules minérales. Des essais selon les directions longitudinale (MD) et transversale (TD) des plaques ont été réalisés. Les courbes contrainte vraie – déformation vraie et déformation volumique – déformation vraie sont présentées aux figures 4.1.3 (PP/EPR + 7 %wt. μ -talc) et 4.1.4 (PP/EPR + 33 %wt. CaCO_3). L'allure générale des comportements vrais est identique à la description faite précédemment dans le cas du PP/EPR pur injecté chez Apollor. Quatre stades de déformation caractéristiques sont également observés. Aussi, l'évolution de la déformation volumique en fonction de la déformation vraie est similaire au cas précédent. Une augmentation linéaire, puis un ralentissement suivi d'un léger plateau de déformation volumique quasi-constante sont distingués.

Des écarts apparaissent entre les courbes de comportements vrais dès le stade de l'adoucissement structural selon l'orientation de l'axe de sollicitation des éprouvettes (MD et TD) par rapport aux dimensions de la plaque. Dans le sens TD, les courbes montrent un léger décalage négatif en contrainte qui atteint 4 MPa pour $\varepsilon = 1,4$ dans le cas du matériau PP/EPR chargé μ -talc et 2,5 MPa pour $\varepsilon = 1,4$ dans le cas du PP/EPR chargé CaCO_3 . Aucune différence entre les comportements vrais n'est observée dans les cas des éprouvettes avec ou sans peau d'injection pour les deux matériaux chargés.

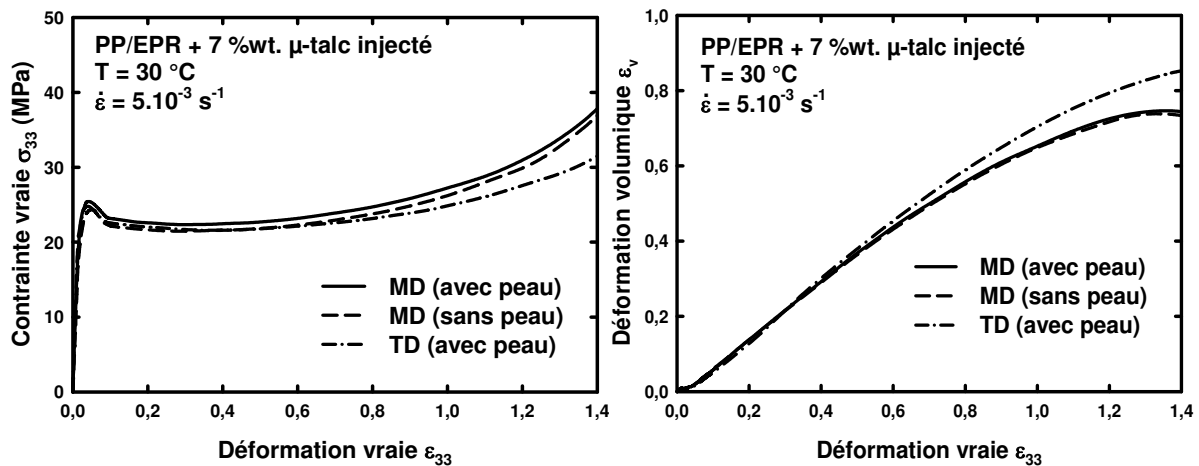


Figure 4.1.3: Comparaison des comportements mécaniques en traction uniaxiale du PP/EPR chargé μ -talc injecté entre des éprouvettes avec et sans leur peau d'injection et selon l'orientation TD ou MD de leur axe de sollicitation.

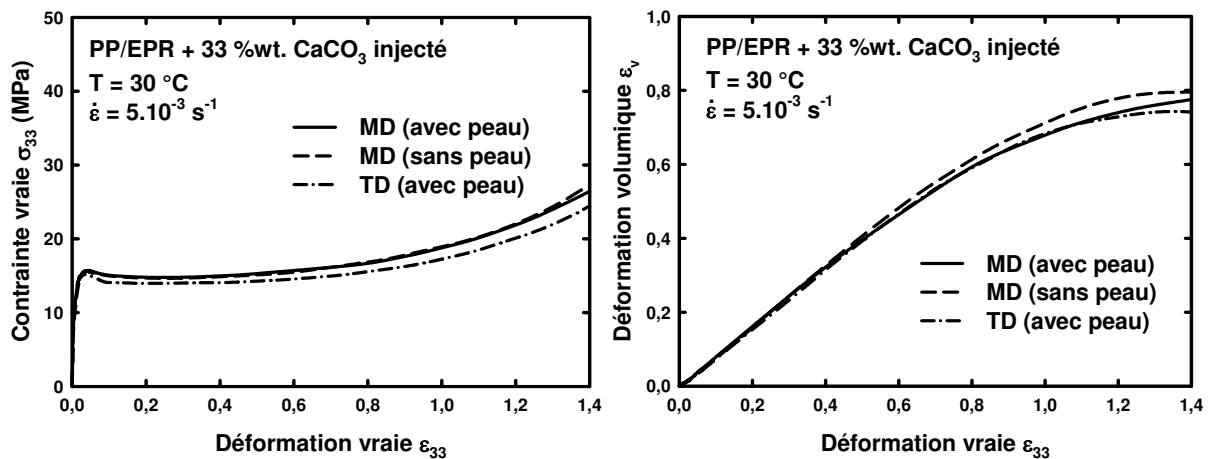


Figure 4.1.4: Comparaison des comportements mécaniques en traction uniaxiale du PP/EPR chargé CaCO_3 injecté entre des éprouvettes avec et sans leur peau d'injection et selon l'orientation TD ou MD de leur axe de sollicitation.

Concernant les évolutions de la déformation volumique en fonction de la déformation vraie, on remarque une superposition des courbes jusqu'au début du stade de durcissement structural ($\varepsilon = 0,5$) quel que soit le matériau, la direction et la présence de peau. Pour des déformations supérieures à 0,5, dans le cas du PP/EPR chargé μ -talc, on note alors que l'éprouvette prise dans la direction TD présente une déformation volumique légèrement plus importante que celles prélevées dans la direction MD avec ou sans peau d'injection. Cet écart s'accroît aux grandes déformations et atteint 0,07 à $\varepsilon = 1,4$. Pour le PP/EPR chargé CaCO_3 , il s'agit de l'éprouvette sans peau prise dans la direction MD qui montre une déformation volumique plus grande pour $\varepsilon > 0,5$. Aux grandes déformations, la déformation volumique la plus faible est attribuée à l'éprouvette avec peau prise dans la direction TD. L'écart entre les courbes atteint 0,02 pour $\varepsilon = 1,4$.

L'influence de la direction de l'axe de sollicitation mécanique par rapport à la direction d'injection est importante dans le cas des matériaux mis en forme au Critt Polymères Picardie. La peau d'injection ne semble pas avoir d'effets significatifs. Enfin, le prélèvement des éprouvettes est réalisé dans la direction TD des plaques injectées de PP/EPR chargé.

4.1.1.2. Influence de la vitesse de déformation

- PP-co-PE-g-MAH

Les courbes des figures 4.1.5, 4.1.6 et 4.1.7 montrent l'influence de la vitesse de déformation sur le comportement viscoélasto-plastique du PP-co-PE-g-MAH et sur l'évolution de sa déformation volumique en traction uniaxiale à -30, 30 et 80 °C.

La figure 4.1.5 présente les résultats obtenus à -30 °C. Les courbes de comportements vrais (figure 4.1.5 a)) ne présentent qu'un seul stade : le stade viscoélastique. Une rupture fragile des éprouvettes a lieu avant toute apparition de la déformation plastique.

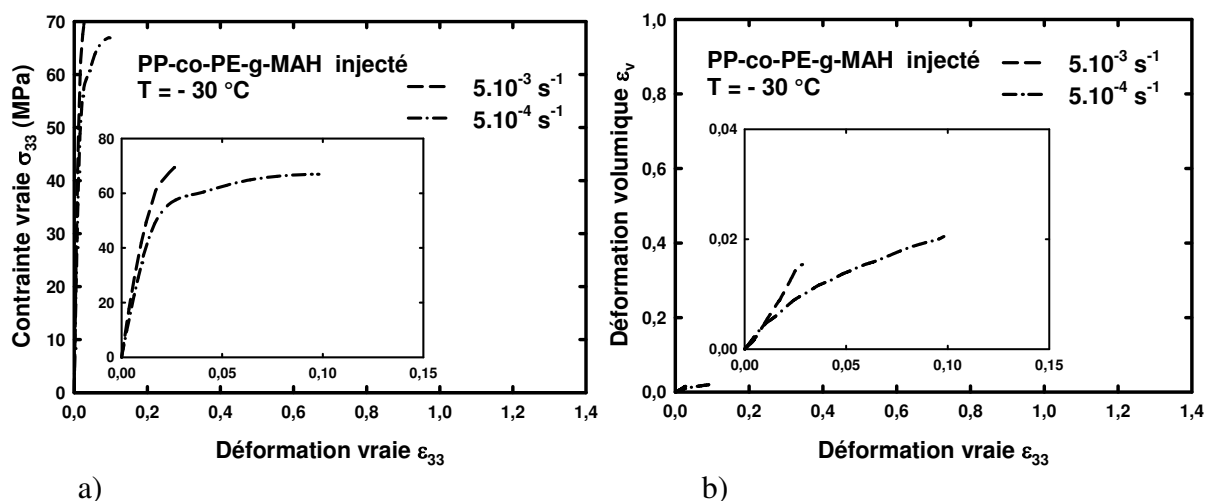


Figure 4.1.5 : Influence de la vitesse de déformation vraie sur le comportement mécanique en traction uniaxiale du PP-co-PE-g-MAH à - 30 °C.
a) Comportement vrai et b) Déformation volumique.

La valeur de la déformation à la rupture est influencée par la vitesse de chargement. Aucune courbe n'a été obtenue dans le cas de la vitesse de déformation la plus rapide de 5.10^{-2} s^{-1} . En effet, une rupture immédiate a lieu dès le début de la sollicitation mécanique. Quant à la vitesse de 5.10^{-3} s^{-1} , seule la partie élastique du comportement du matériau est obtenue. Dans le cas de la vitesse la plus lente (5.10^{-4} s^{-1}), on remarque l'apparition du seuil élastique durant lequel la rupture a lieu. La figure 4.1.5 b) présente les évolutions de la déformation volumique en fonction de la déformation vraie. Quelle que soit la vitesse de déformation, cette dernière reste très faible et ne dépasse pas 0,02.

Les résultats sur le comportement mécanique à 30 °C du PP-co-PE-g-MAH sont rassemblés à la figure 4.1.6. Chacune des courbes contrainte vraie – déformation vraie fait apparaître les quatre stades précédemment décrits dans le cas de l'étude de l'influence de la peau d'injection sur les comportements mécaniques. On observe tout d'abord le stade viscoélastique jusqu'à une déformation de 0,08. Ensuite apparaît le seuil de plasticité suivi par l'adoucissement structural qui débute à $\varepsilon = 0,17$. A $\varepsilon = 0,23$ commence le stade du plateau de plasticité. A $\varepsilon = 0,6$ débute finalement le durcissement structural. La figure 4.1.6 b) montre les évolutions de la déformation volumique en fonction de la déformation vraie à 30 °C du PP-co-PE-g-MAH. Quelle que soit la vitesse de déformation, la déformation volumique augmente progressivement et reste faible ($< 0,1$) jusqu'à $\varepsilon = 0,6$. Ensuite, sa pente augmente et la valeur de la déformation volumique est égale à 0,35 pour $\varepsilon = 1,4$.

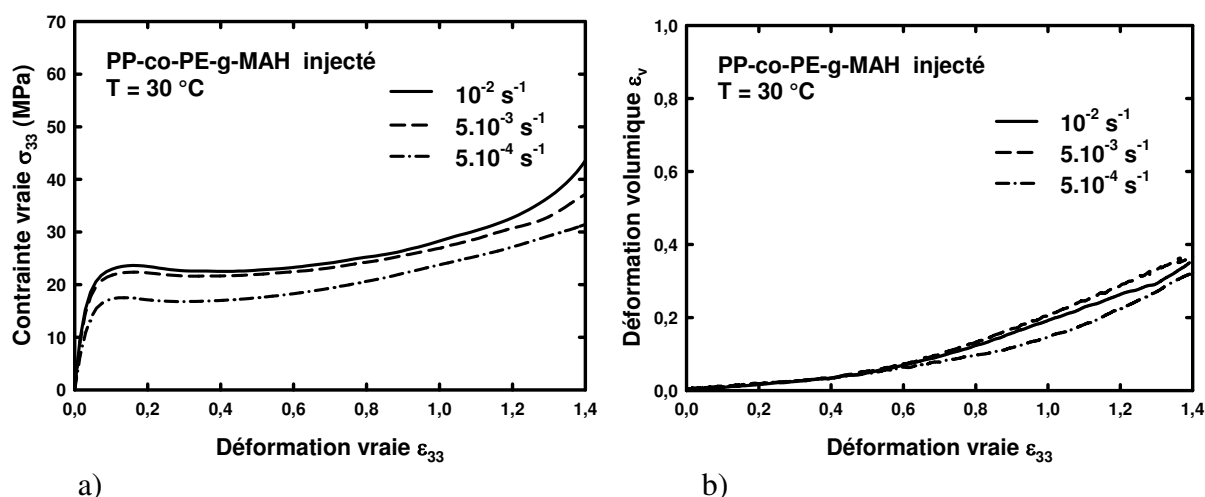


Figure 4.1.6 : Influence de la vitesse de déformation vraie sur le comportement mécanique en traction uniaxiale du PP-co-PE-g-MAH à 30 °C.
a) Comportement vrai et b) Déformation volumique.

L'écart entre les trois courbes de la figure 4.1.6 a) montre l'influence de la vitesse de déformation sur le comportement plastique du matériau en traction uniaxiale. On remarque que le seuil de plasticité augmente progressivement avec la vitesse de déformation, passant d'une valeur de 17,6 MPa pour $\dot{\varepsilon} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ à une valeur de 23,8 MPa pour $\dot{\varepsilon} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. On note que l'influence de la vitesse se manifeste par un simple décalage en bloc de la courbe. Les légères oscillations à cette translation en contrainte sont liées à celles observées sur les courbes de la figure 4.1.6 b). En effet, les évolutions de la déformation volumique sont semblables jusqu'à 0,6 de déformation vraie puis divergent légèrement jusqu'à $\varepsilon = 1,4$.

Les résultats mécaniques à 80 °C en traction uniaxiale de la figure 4.1.7 montrent l'influence de la vitesse de déformation sur le comportement vrai du matériau. Les courbes de

la figure 4.1.7 a) ne présentent plus que trois stades. Le stade de l'adoucissement structural n'existe plus. La différence entre les valeurs du seuil de plasticité est faible : de 4,6 MPa pour $\dot{\varepsilon} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ à 6,5 MPa pour $\dot{\varepsilon} = 5.10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Le durcissement structural est faible et commence à $\varepsilon = 0,6$. Pour $\varepsilon = 1,4$, la valeur de la contrainte est la plus haute dans le cas de la vitesse de déformation la plus lente.

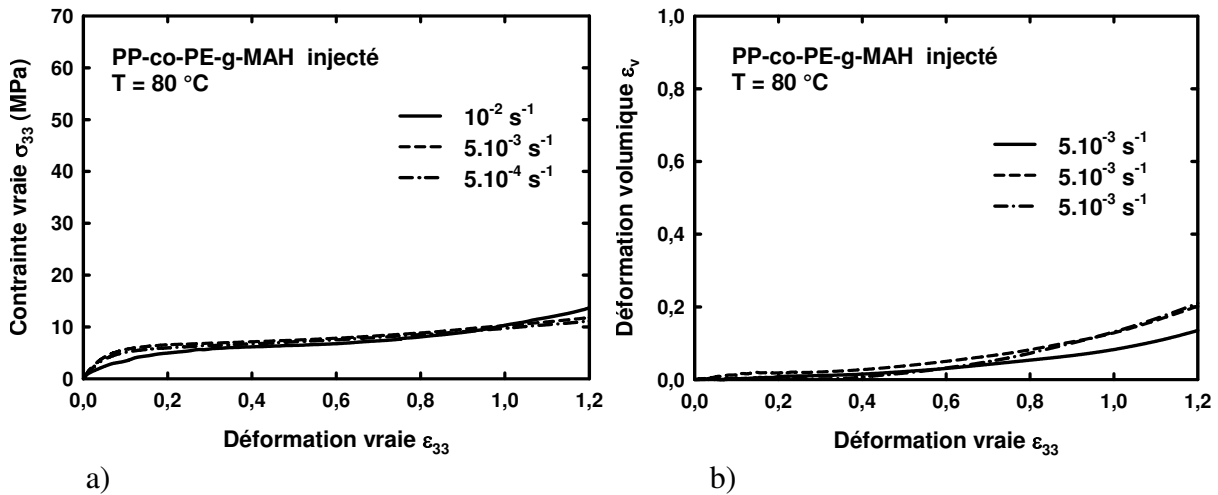


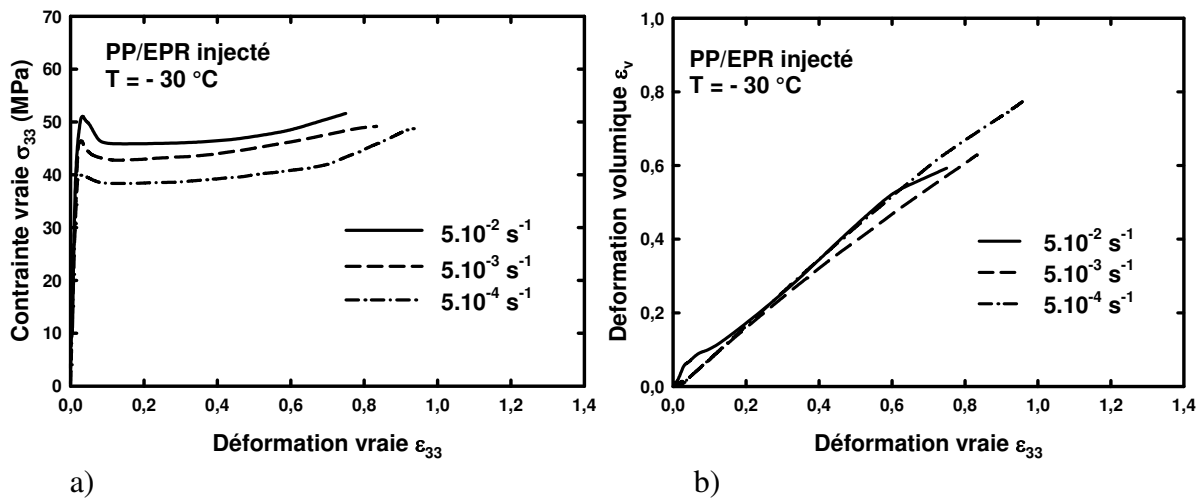
Figure 4.1.7 : Influence de la vitesse de déformation vraie sur le comportement mécanique en traction uniaxiale du PP-co-PE-g-MAH à 80 °C.
a) Comportement vrai et b) Déformation volumique.

Les courbes de la figure 4.1.7 b) montrent que la déformation volumique est faible à 80 °C. Leur allure est cependant semblable à celle décrite à 30 °C avec une légère augmentation dès l'apparition du durcissement structural. Pour $\varepsilon = 1,4$, la déformation volumique vaut 0,2 à $\dot{\varepsilon} = 5.10^{-2} \text{ s}^{-1}$ et à $\dot{\varepsilon} = 5.10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Elle est plus petite à $\dot{\varepsilon} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ avec une valeur de 0,14.

- PP/EPR

L'influence de la vitesse de déformation sur les comportements mécaniques du PP/EPR injecté en traction uniaxiale est étudiée à -30, 30 et 80 °C. Les courbes de la figure 4.1.8 a) présentent les comportements vrais à -30 °C du PP/EPR. Contrairement au matériau précédent, on observe une grande déformation plastique. Les courbes montrent toutes les trois quatre stades de déformation. Le premier stade viscoélastique s'étend jusqu'à $\varepsilon = 0,02$. Le second stade d'adoucissement est suivi par le stade de déformation plastique qui commence à $\varepsilon = 0,1$ et se termine à $\varepsilon = 0,4$. Le dernier stade est le durcissement structural au cours duquel la rupture se déclenche. Les courbes de la figure 4.1.8 b) montrent que la déformation

volumique augmente linéairement avec une pente de 1 avec la déformation vraie quelle que soit la vitesse de déformation.



a) Figure 4.1.8 : Influence de la vitesse de déformation vraie sur le comportement mécanique en traction uniaxiale du PP/EPR à -30 °C.
a) Comportement vrai et b) Déformation volumique.

L'influence de la vitesse de déformation sur le comportement vrai du PP/EPR à -30 °C est caractérisé par un décalage en contrainte des courbes contrainte vraie – déformation vraie. On remarque que le seuil de plasticité augmente progressivement avec la vitesse de déformation, passant d'une valeur de 41 MPa pour $\dot{\epsilon} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ à une valeur de 51 MPa pour $\dot{\epsilon} = 5.10^{-2} \text{ s}^{-1}$. La déformation à la rupture est d'autant plus faible que la vitesse de déformation est grande : $\epsilon_r = 0,94$ pour $\dot{\epsilon} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $\epsilon_r = 0,83$ pour $\dot{\epsilon} = 5.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et $\epsilon_r = 0,75$ pour $\dot{\epsilon} = 5.10^{-2} \text{ s}^{-1}$. De la même manière la déformation volumique à la rupture augmente avec la vitesse de déformation : $\epsilon_{vr} = 0,77$ pour $\dot{\epsilon} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $\epsilon_r = 0,63$ pour $\dot{\epsilon} = 5.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et $\epsilon_r = 0,6$ pour $\dot{\epsilon} = 5.10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Les mêmes résultats ont été obtenus pour le PP/EPR à 30 °C. La figure 4.1.9 a) présente les comportements vrais selon trois vitesses de déformation. Les courbes montrent toutes, les quatre stades précédemment décrits. Les courbes de la figure 4.1.9 b) tracent la déformation volumique en fonction de la déformation vraie. L'allure de chacune d'elles est similaire à celle développée dans le cas de la figure 4.1.1 b). Quelle que soit la vitesse de déformation, la déformation volumique augmente linéairement avec la déformation vraie pour ensuite se stabiliser aux grandes déformations.

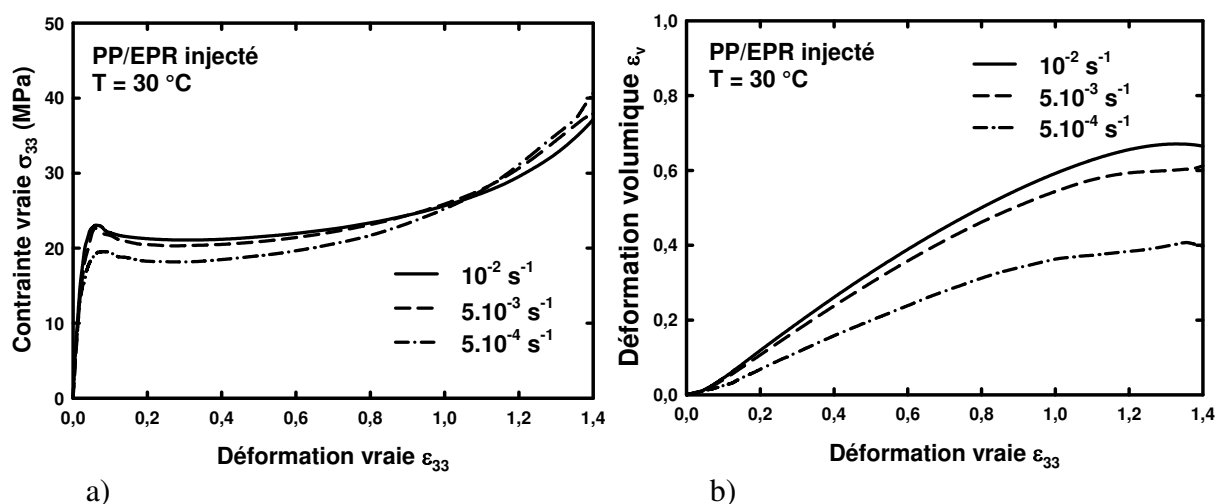
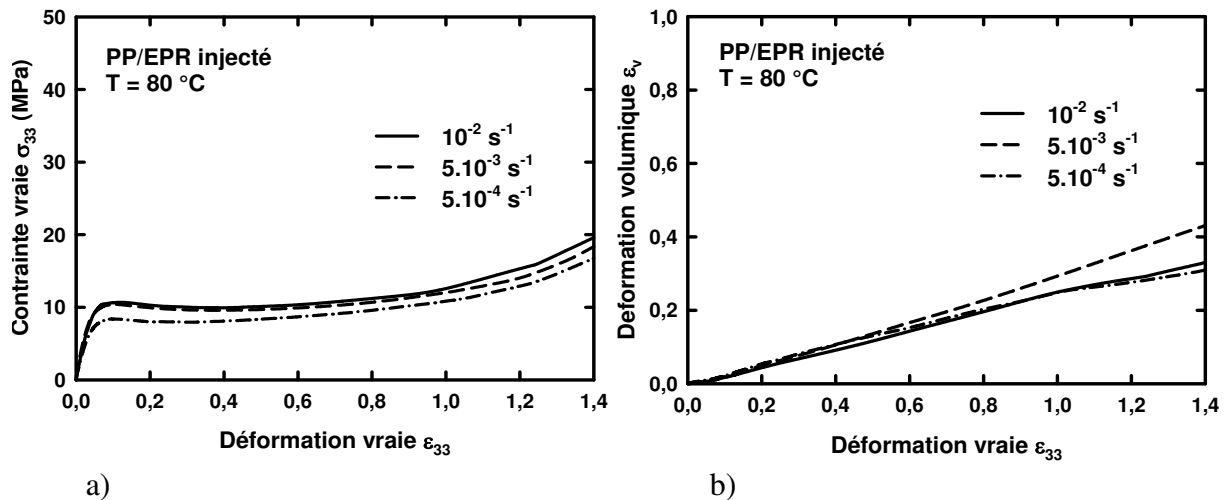


Figure 4.1.9 : Influence de la vitesse de déformation vraie sur le comportement mécanique en traction uniaxiale du PP/EPR à 30 °C.
a) Comportement vrai et b) Déformation volumique.

L'influence de la vitesse de déformation s'observe sur les graphiques a) et b) de la figure 4.1.9 dans le cas des courbes contrainte vraie – déformation vraie, l'effet est caractérisé par un décalage positif en contrainte avec l'augmentation de la vitesse. Le seuil de plasticité augmente progressivement avec la vitesse de déformation, passant d'une valeur de 19,6 MPa pour $\dot{\epsilon} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ à une valeur de 23,1 MPa pour $\dot{\epsilon} = 1.10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Aux grandes déformations, on note le même phénomène que dans le cas du PP-co-PE-g-MAH à 80 °C : le chevauchement des courbes en contrainte pour une déformation de 1. En effet, pour les vitesses de déformation les plus lentes la contrainte nécessaire à la déformation est supérieure à celle nécessaire pour des vitesses supérieures. Une étude de ce phénomène est développée dans le chapitre 5. Concernant, les évolutions de la déformation volumique, plus la vitesse de déformation est grande, plus cette déformation est importante : elle passe de 0,38 à 0,65 entre $\dot{\epsilon} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\epsilon} = 1.10^{-2} \text{ s}^{-1}$ pour $\epsilon = 1,4$.

La dernière température pour laquelle les comportements mécaniques du PP/EPR ont été déterminés est 80 °C. L'ensemble des courbes résultantes sont présentées sur la figure 4.1.10. Les comportements vrais de la figure 4.1.10 a) montrent quatre stades bien que le second de l'adoucissement soit à cette température moins marqué qu'à -30 et 30 °C. Il en est de même au niveau de l'amplitude en contrainte du durcissement structural aux grandes déformations. La figure 4.1.10 b) expose les évolutions de la déformation volumique au cours de l'essai de traction uniaxiale. On remarque une faible augmentation linéaire avec la déformation vraie avec une certaine divergence aux grandes déformations influencée par la vitesse de sollicitation mécanique.



a) Figure 4.1.10 : Influence de la vitesse de déformation vraie sur le comportement mécanique en traction uniaxiale du PP/EPR à 80 °C.
a) Comportement vrai et b) déformation volumique.

L'effet de la vitesse de déformation est caractérisé par un décalage en contrainte pour les courbes de la figure 4.1.10 a). Celui-ci est faible à 80 °C : le seuil de plasticité augmente légèrement avec la vitesse de déformation, passant d'une valeur de 8,4 MPa pour $\dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ à une valeur de 11 MPa pour $\dot{\epsilon} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Sur les évolutions de la déformation volumique en fonction de la déformation vraie (figure 4.1.10 b)), on note une divergence des courbes aux grandes déformations avec un endommagement volumique plus grand à $\dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ qu'à $\dot{\epsilon} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ($\epsilon_v = 0,43$, $\epsilon_v = 0,33$ et $\epsilon_v = 0,31$ respectivement).

- PP/EPR chargé 7 %wt. μ -talc

Dans son application automobile, le polypropylène PP/EPR est chargé avec des particules de μ -talc dont la teneur est de 7 % en masse. Cette partie décrit ces comportements mécaniques à 30 et 80 °C selon trois vitesses de déformation.

Les courbes de la figure 4.1.11 a) montrent le comportement vrai du matériau à 30 °C. Pour chacune des trois vitesses de déformation, les quatre stades précédemment décrits sont observés. Le domaine viscoélastique se termine dès 0,04 de déformation. L'adoucissement structural laisse place au plateau de plasticité à $\epsilon = 0,11$. Le durcissement du matériau commence à $\epsilon = 0,5$. Les courbes de la déformation volumique en fonction de la déformation vraie montrent une allure semblable aux observations précédentes avec une augmentation linéaire aux petites déformations dès le seuil élastique qui progressivement s'atténue aux grandes déformations.

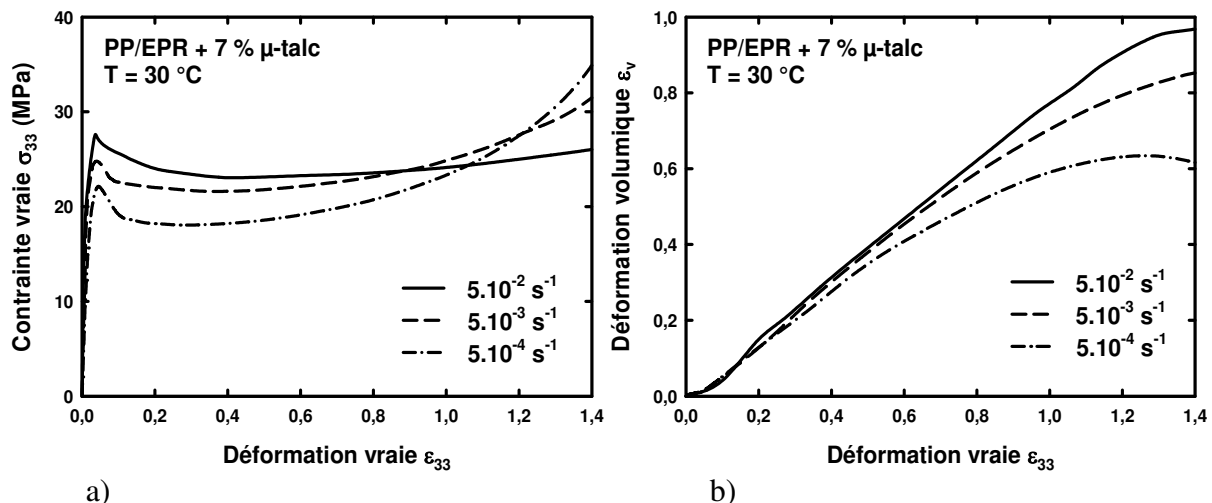


Figure 4.1.11 : Influence de la vitesse de déformation vraie sur le comportement mécanique en traction uniaxiale du PP/EPR chargé μ-talc à 30 °C.
a) Comportement vrai et b) Déformation volumique.

La sensibilité à la vitesse de déformation des comportements vrais du PP/EPR chargé μ-talc est caractérisée par un décalage en contrainte des courbes (figure 4.1.11 a) : la seuil de plasticité augmente avec la vitesse de déformation, passant d'une valeur de 22,2 MPa pour $\dot{\epsilon} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ à une valeur de 27,5 MPa pour $\dot{\epsilon} = 5.10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Les durcissements structuraux deviennent de moins en moins importants à mesure que la vitesse de sollicitation est rapide. Ainsi, on observe un chevauchement des courbes aux grandes déformations. Sur les évolutions de la déformation volumique en fonction de la déformation vraie (figure 4.1.10 b)), on note une divergence des courbes aux grandes déformations avec un endommagement volumique plus grand aux hautes vitesses de déformation. A $\epsilon = 1,4$, $\epsilon_v = 0,62$ pour $\dot{\epsilon} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$, pour $\dot{\epsilon} = 5.10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $\epsilon_v = 0,86$ et pour $\dot{\epsilon} = 5.10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $\epsilon_v = 0,97$. On remarque aussi un décalage en déformation vraie du plateau de la déformation volumique aux grandes déformations. Cette dernière semble plus rapidement se stabiliser pour des faibles vitesses.

A 80 °C, les courbes de comportement vrai (figure 4.1.12 a)) montrent toujours quatre stades distincts. L'adoucissement structural débute à une déformation de 0,06 pour ensuite laisser place au plateau de plasticité à $\epsilon = 0,2$. Le durcissement structural s'initie à $\epsilon = 0,6$. Les courbes de la déformation volumique en fonction de la déformation vraie à 5.10^{-2} s^{-1} et 5.10^{-3} s^{-1} montrent une augmentation linéaire aux petites déformations dès le seuil élastique qui progressivement s'atténue aux grandes déformations. A $\dot{\epsilon} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$, la déformation volumique ne croît linéairement qu'après l'adoucissement structural. Le plateau aux grandes déformations est alors décalé vers des déformations supérieures.

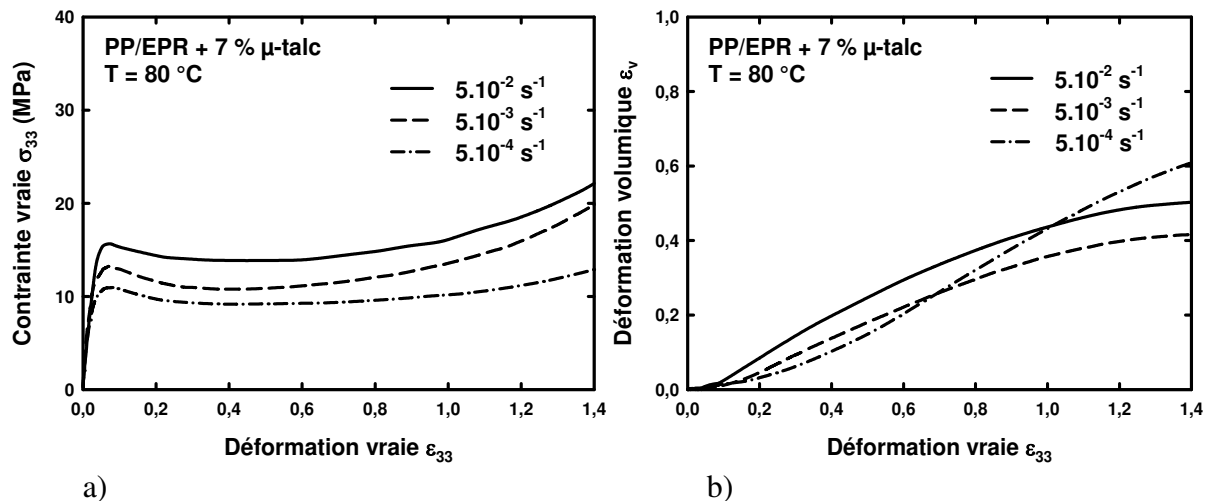


Figure 4.1.12 : Influence de la vitesse de déformation vraie sur le comportement mécanique en traction uniaxiale du PP/EPR chargé μ-talc à 80 °C.
a) Comportement vrai et b) Déformation volumique.

L'influence de la vitesse de déformation s'observe toujours par un décalage positif en contrainte des courbes avec une augmentation de la vitesse de déformation. Le seuil de plasticité passe de 11 MPa pour $\dot{\epsilon} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ à une valeur de 15,7 MPa pour $\dot{\epsilon} = 5.10^{-2} \text{ s}^{-1}$. L'allure des durcissements structuraux aux deux plus hautes vitesses sont similaires. A 5.10^{-4} s^{-1} , il est beaucoup moins prononcé. Parallèlement la déformation volumique mesurée aux grandes déformations est la plus élevée pour cette vitesse ($\epsilon_v = 0,6$ pour $\epsilon = 1,4$). Pour les deux autres vitesses, la déformation volumique à $\epsilon = 1,4$ diminue. Pour $\dot{\epsilon} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$, elle vaut 0,5 et pour $\dot{\epsilon} = 5.10^{-3} \text{ s}^{-1}$, elle vaut 0,42.

- PP/EPR chargé 33 %wt. CaCO₃

Le choix du carbonate de calcium comme particules minérales de renfort de la matrice PP/EPR avait été envisagé. Nous avons alors déterminé les comportements vrais de ce matériau à 30 et 80 °C selon trois vitesses de déformation dans le but de conforter ces choix.

La figure 4.1.13 a) présente les comportements vrais de ce matériau à 30 °C. Les courbes montrent quatre stades de déformation avec cependant un adoucissement structural très peu prononcé. Il débute à $\epsilon = 0,06$ et se termine à 0,1. Le plateau de plasticité s'étend jusqu'à $\epsilon = 0,8$ pour $\dot{\epsilon} = 5.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\epsilon} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$. A $\dot{\epsilon} = 5.10^{-2} \text{ s}^{-1}$, ce dernier est court (jusqu'à 0,2) et est suivi par un durcissement structural très faible. Cette singularité est aussi rencontrée dans l'évolution de la déformation volumique avec la déformation vraie (figure 4.1.13 b)). Son augmentation est linéaire sur toute la gamme de déformation. A $\dot{\epsilon} = 5.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\epsilon} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$, l'allure des courbes est classique avec une augmentation linéaire

aux petites déformations qui tend à s'atténuer au fur et à mesure de la déformation. Pour ce matériau et cette température d'essai, la déformation volumique débute dès les premières valeurs de la déformation vraie. Les valeurs à $\epsilon = 1,4$ sont proches : $\epsilon_v = 0,72$ pour $\dot{\epsilon} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $\epsilon_v = 0,74$ pour $\dot{\epsilon} = 5.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et $\epsilon_v = 0,82$ pour $\dot{\epsilon} = 5.10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

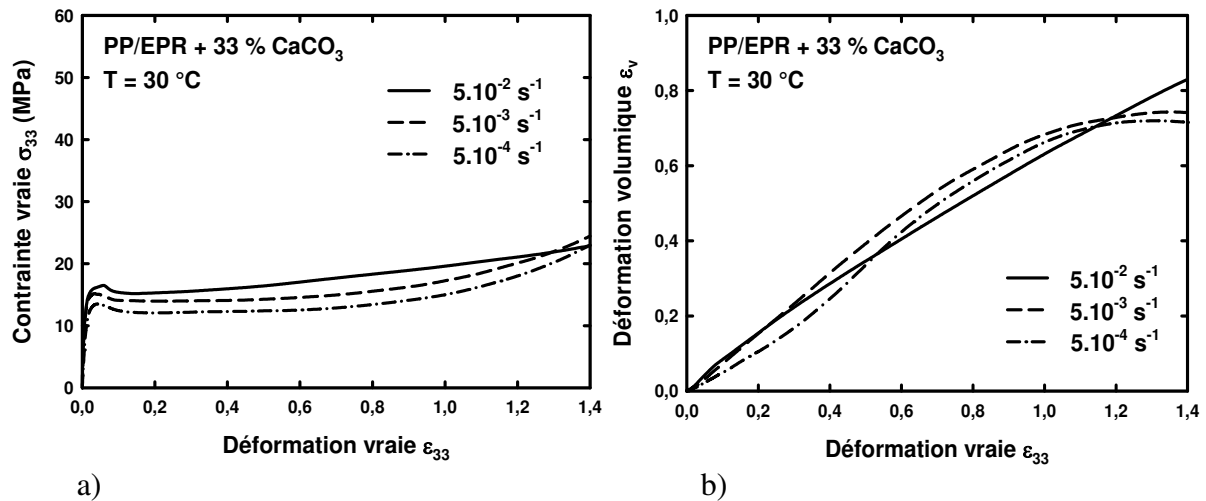


Figure 4.1.13 : Influence de la vitesse de déformation vraie sur le comportement mécanique en traction uniaxiale du PP/EPR chargé CaCO₃ à 30 °C.
a) Comportement vrai et b) Déformation volumique.

L'influence de la vitesse de déformation sur le comportement vrai du matériau à 30 °C consiste à un décalage en contrainte sur toute la gamme des déformations pour les deux vitesses les plus lentes. A $\dot{\epsilon} = 5.10^{-2} \text{ s}^{-1}$, la courbe diverge des autres dès 0,2 de déformation axiale. Le seuil de plasticité augmente avec la vitesse de déformation, passant d'une valeur de 13,7 MPa pour $\dot{\epsilon} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ à une valeur de 16,4 MPa pour $\dot{\epsilon} = 5.10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Finalement, lors du durcissement structural, la courbe à $\dot{\epsilon} = 5.10^{-2} \text{ s}^{-1}$ chevauche les autres courbes aux grandes déformations.

La figure 4.1.14 présente les résultats mécaniques en traction uniaxiale du matériau à 80 °C. Les courbes des comportements vrais (figure 4.1.14 a)) montrent quatre stades de déformation avec un stade d'adoucissement structural de faible amplitude qui commence à $\epsilon = 0,03$ et se termine à $\epsilon = 0,2$. Le durcissement structural est aussi très peu prononcé pour $\dot{\epsilon} = 5.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\epsilon} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$. On note qu'il s'initie à $\epsilon = 0,8$ à partir de la courbe à $\dot{\epsilon} = 5.10^{-2} \text{ s}^{-1}$. L'influence de la vitesse est faible au niveau du seuil de plasticité. La contrainte passe d'une valeur de 8,5 MPa pour $\dot{\epsilon} = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ à une valeur de 10,5 pour $\dot{\epsilon} = 5.10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Cet écart augmente avec la déformation et vaut 8 MPa pour $\epsilon = 1,4$.

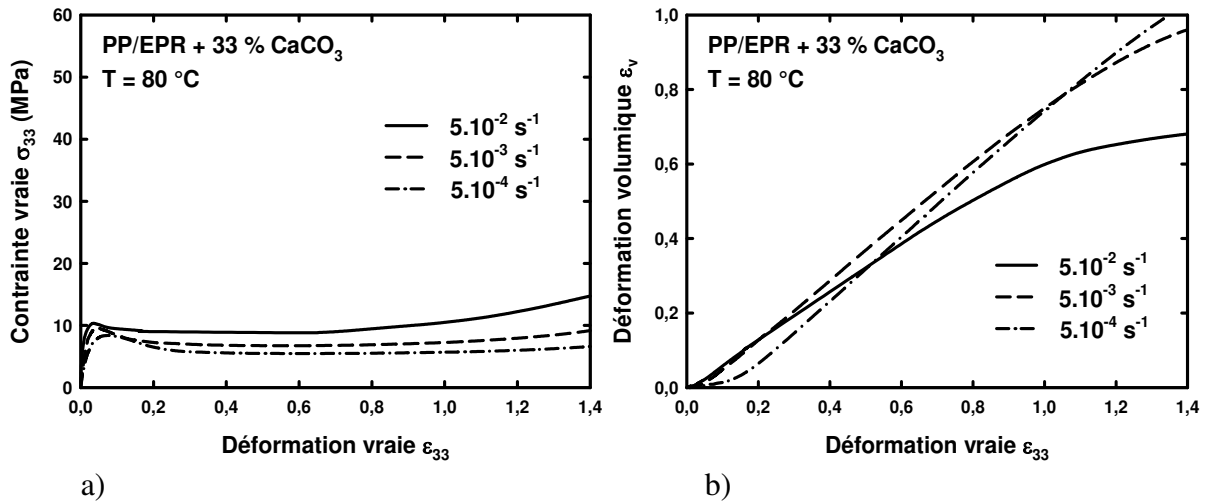


Figure 4.1.14 : Influence de la vitesse de déformation vraie sur le comportement mécanique en traction uniaxiale du PP/EPR chargé CaCO_3 à $80\text{ }^\circ\text{C}$.
 a) Comportement vrai et b) Déformation volumique.

Les évolutions de la déformation volumique en fonction de la déformation vraie sont rassemblées sur la figure 4.1.13 b). Les trois courbes montrent des évolutions différentes. A $\dot{\epsilon} = 5.10^{-2}\text{ s}^{-1}$ et $\dot{\epsilon} = 5.10^{-3}\text{ s}^{-1}$, la déformation volumique augmente linéairement dès les plus petites déformations et tend à s'atténuer au fur et à mesure de la déformation. A $\dot{\epsilon} = 5.10^{-4}\text{ s}^{-1}$, c'est l'inverse, on observe tout d'abord une augmentation faible de la déformation volumique aux petites déformations. Dès la fin de l'adoucissement structural, la pente de la courbe augmente rapidement sans jamais montrer d'atténuation. Au final, les valeurs de la déformation volumique à $\epsilon = 1,4$ sont : $\epsilon_v = 1,2$ pour $\dot{\epsilon} = 5.10^{-4}\text{ s}^{-1}$, $\epsilon_v = 0,96$ pour $\dot{\epsilon} = 5.10^{-3}\text{ s}^{-1}$ et $\epsilon_v = 0,68$ pour $\dot{\epsilon} = 5.10^{-2}\text{ s}^{-1}$. L'influence de la vitesse sur la déformation volumique du PP/EPR chargé CaCO_3 est donc inversée : plus la vitesse est grande, plus la déformation volumique est faible.

4.1.1.3. Influence de la température

Cette partie compare les comportements mécaniques vrais des différents matériaux et les évolutions de leur déformation volumique en fonction de la température.

La figure 4.1.15 illustre cette influence dans le cas du PP-co-PE-g-MAH déformé en traction uniaxiale à 5.10^{-3} s^{-1} . Les courbes de la partie a) montrent que plus la température est haute, plus le matériau se déforme plastiquement. En effet, à $-30\text{ }^\circ\text{C}$, on observe une rupture fragile pour $\epsilon = 0,03$. Cette température se situe à $40\text{ }^\circ\text{C}$ en dessous de la température de transition vitreuse du matériau. A $30\text{ }^\circ\text{C}$ et $80\text{ }^\circ\text{C}$ (températures respectivement supérieures à T_g de 20 et $70\text{ }^\circ\text{C}$), les courbes présentent les quatre stades de déformation précédemment

observés. Au dessus de T_g , l'influence de la température se caractérise par un décalage négatif en contrainte des courbes de comportement vrai avec l'augmentation de la température.

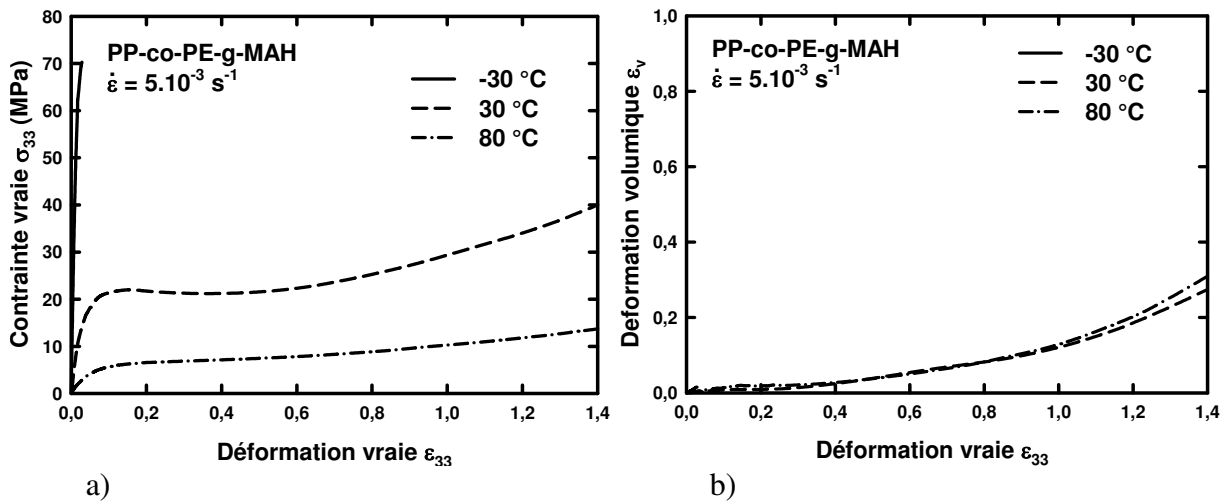


Figure 4.1.15 : Influence de la température sur le comportement mécanique en traction uniaxiale du PP-co-PE-g-MAH à 5.10^{-3} s^{-1} .
a) Comportement vrai et b) Déformation volumique.

A -30 °C , la rupture a lieu pour une contrainte très élevée de 70 MPa . Le seuil de plasticité passe d'une valeur de 22 MPa à 30 °C à une valeur de $6,5 \text{ MPa}$ à 80 °C . Il s'étend vers les plus grandes déformations avec la température. Le stade de l'adoucissement structural tend à disparaître au fur et à mesure que la température d'essai augmente. A 80 °C , il n'existe plus. Finalement, le durcissement structural dépend aussi de la température. La pente de ce stade de déformation diminue avec la température qui augmente.

Les courbes de la figure 4.1.15 b) présentent les évolutions de la déformation volumique en fonction de la déformation axiale pour les trois températures d'essais sélectionnées. Quelle que soit la température, cette déformation volumique reste faible au cours de la déformation. On note qu'elle augmente un peu plus rapidement aux grandes déformations au moment du durcissement structural. La quantité de déformation volumique est indépendante de la température puisque pour $\epsilon = 1,4$, elle vaut $0,27$ et $0,3$ respectivement à 30 °C et 80 °C .

La plupart des observations précédentes peuvent être faites au sujet des comportements vrais du PP/EPR étiré à 5.10^{-3} s^{-1} aux trois températures. Les courbes de la figure 4.1.16 a) montrent que plus la température est élevée plus l'allure des courbes tend à s'aplatir avec la déformation courante.

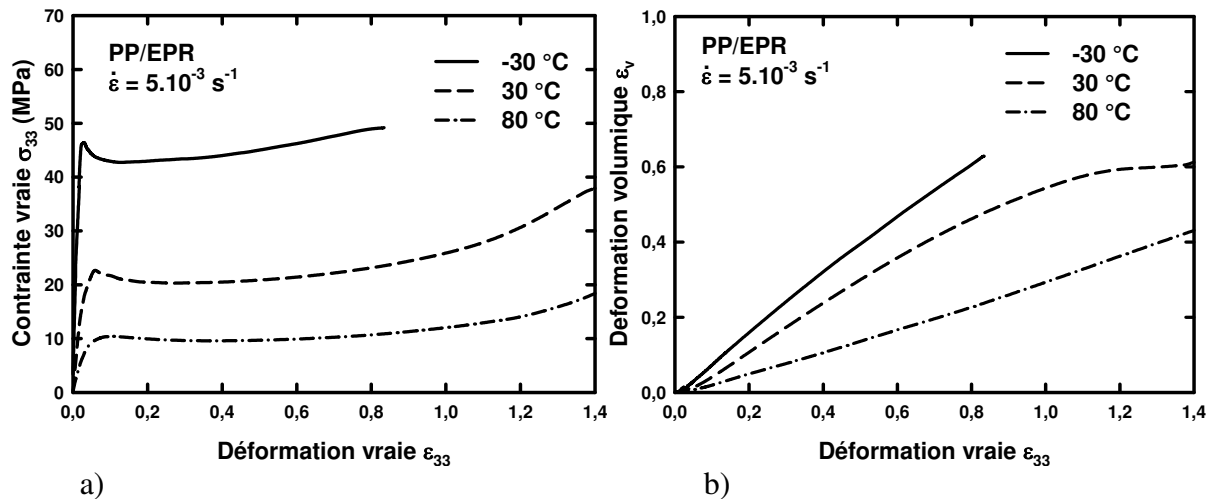


Figure 4.1.16 : Influence de la température sur le comportement mécanique en traction uniaxiale du PP/EPR à 5.10^{-3} s^{-1} .

a) Comportement vrai et b) Déformation volumique.

On note : i) une diminution de la contrainte du seuil élastique, ii) un décalage de ce pic à des déformations supérieures, iii) une disparition progressive de l'adoucissement structural, iii) une diminution de la contrainte du plateau de plasticité, iv) un retard du durcissement structural et v) une diminution de la pente de la courbe aux grandes déformations. A -30 °C, on observe la rupture de l'éprouvette pour une déformation de 0,8.

La figure 4.1.16 b) présente ensuite l'allure des courbes de la déformation volumique en fonction de la déformation axiale. On note que la pente diminue avec la température. La déformation volumique devient donc plus faible pour des températures élevées. A -30 °C, au moment de la rupture de l'éprouvette, la déformation volumique est égale à 0,65.

L'influence de la température est observée dans le cas du matériau PP/EPR chargé μ -talc à 30 et 80 °C. On note également à partir des courbes des comportements vrais de la figure 4.1.17 a), la diminution de la contrainte nécessaire à l'éprouvette pour se déformer à une vitesse de 5.10^{-3} s^{-1} lorsque le matériau est sollicité à haute température. Les stades viscoélastique et de l'adoucissement structural s'aplatissent avec la déformation courante. Le durcissement structural ne semble pas être affecté en amplitude par la température.

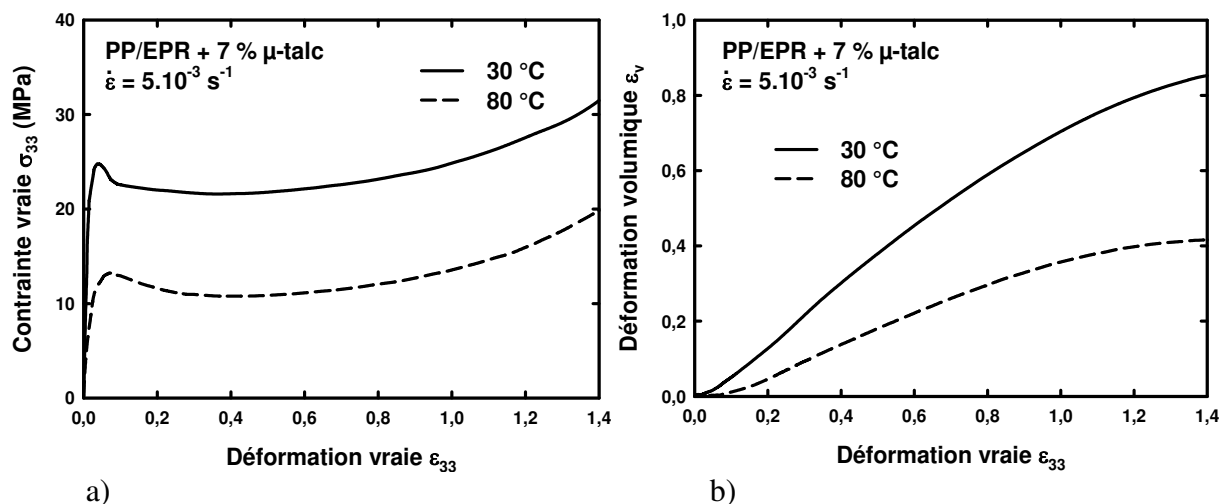


Figure 4.1.17 : Influence de la température sur le comportement mécanique en traction uniaxiale du PP/EPR chargé μ -talc à 5.10^{-3} s^{-1} .
a) Comportement vrai et b) Déformation volumique.

Les courbes de la figure 4.1.17 b) montrent que la déformation volumique du matériau PP/EPR chargé μ -talc dépend énormément de la température. Leur allure est néanmoins similaire. Dans un premier temps, on observe que tant que la déformation plastique n'a pas débuté, la déformation volumique reste proche de 0. Ensuite elle augmente linéairement pour progressivement atteindre une valeur constante aux grandes déformations. Pour $\epsilon = 1,4$, la déformation volumique vaut 0,42 à 80 °C et 0,85 à 30 °C.

Le dernier matériau injecté étudié est le PP/EPR chargé avec 33 % en masse de particules de carbonate de calcium. Nous observons l'influence de la température sur les comportements mécaniques sur la figure 4.1.18.

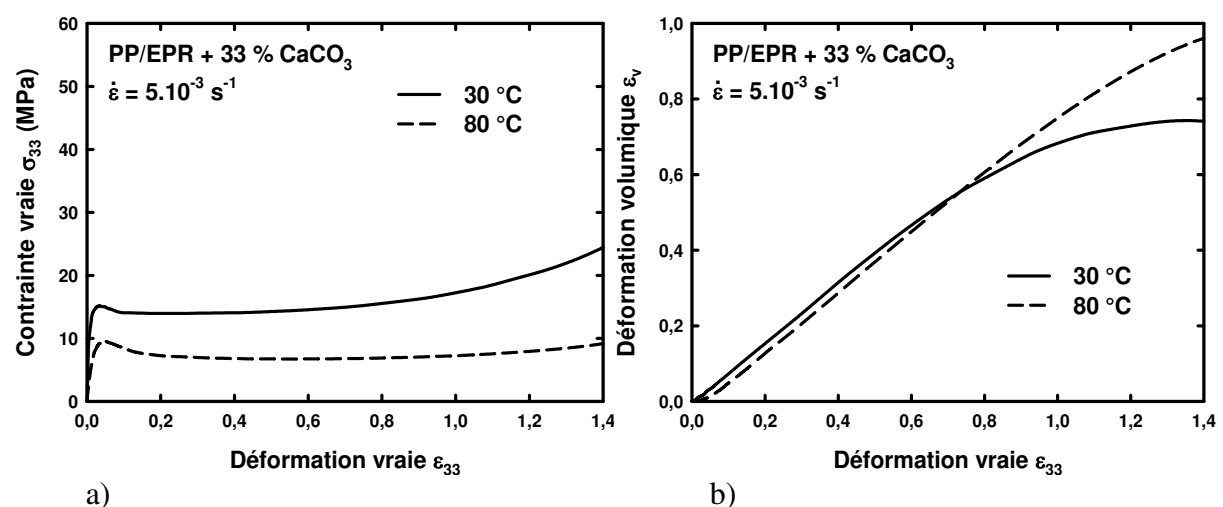


Figure 4.1.18 : Influence de la température sur le comportement mécanique en traction uniaxiale du PP/EPR chargé CaCO₃ à 5.10^{-3} s^{-1} .
a) Comportement vrai et b) Déformation volumique.

Les courbes de la figure 4.1.18 a) montrent que la température a la même influence sur ce matériau que sur les autres. L'unique différence réside dans la pente du stade de durcissement structural qui semble pour ce matériau diminuer avec la température. La déformation volumique n'est pas influencée par la température (figure 4.1.18 b)). Elle démarre dès les premières déformations et augmente linéairement jusqu'au durcissement structural au cours duquel elle tend à devenir constante. Dans le cas de la courbe à 80 °C, puisque ce stade est très peu marqué, l'atténuation de la déformation volumique aux grandes déformations n'a pas lieu ou très tard. Cela explique pourquoi la valeur à $\varepsilon = 1,4$ est plus grande à 80 qu'à 30 °C alors que les courbes sont superposables aux petites et moyennes déformations.

4.1.1.4. Comparaison des matériaux

4.1.1.4.1. Comparaison des comportements mécaniques des matériaux purs avec un polypropylène de référence, le PP 3050 MN1.

Le PP 3050 MN1 est produit par Total Petrochemical. Il a déjà été longuement étudié par d'autres auteurs dont les principaux résultats se retrouvent dans la littérature (Dahoun, 1992 ; Aboulfaraj *et al.*, 1993 ; Dahoun *et al.*, 2002). Les masses moléculaires moyennes en nombre et en poids du matériau sont respectivement $\overline{M}_n = 75\,940$ g/mol. et $\overline{M}_w = 262\,200$ g/mol. Le taux de cristallinité en volume est de 50 %.

Cette partie compare les comportements mécaniques vrais (figure 4.1.19), ainsi que les évolutions de la déformation volumique en fonction de la déformation axiale (figure 4.1.20) des deux matériaux, le PP/EPR et le PP-co-PE-g-MAH, et du PP 3050 MN1. La figure 4.1.19 présente les courbes résultantes des comportements vrais de ces matériaux à -30, 30 et 80 °C pour deux vitesses de déformation ($5 \cdot 10^{-3}$ et $5 \cdot 10^{-4}$ s⁻¹).

La figure 4.1.19 a) met en évidence la grande capacité du PP/EPR à se déformer plastiquement à basse température. En effet, à -30 °C, sa rupture a lieu pour une déformation de 0,95 alors que les deux autres matériaux ne dépassent pas le stade viscoélastique. Le MN1 rompt dès la fin de sa déformation élastique pour une contrainte de 65 MPa le PP-co-PE-g-MAH juste au niveau de son seuil de plasticité pour une contrainte de 67,5 MPa. Cette dernière est d'ailleurs atteinte pour une déformation de 0,1 dans le cas du PP-co-PE-g-MAH et pour une déformation de 0,02 pour le PP/EPR.

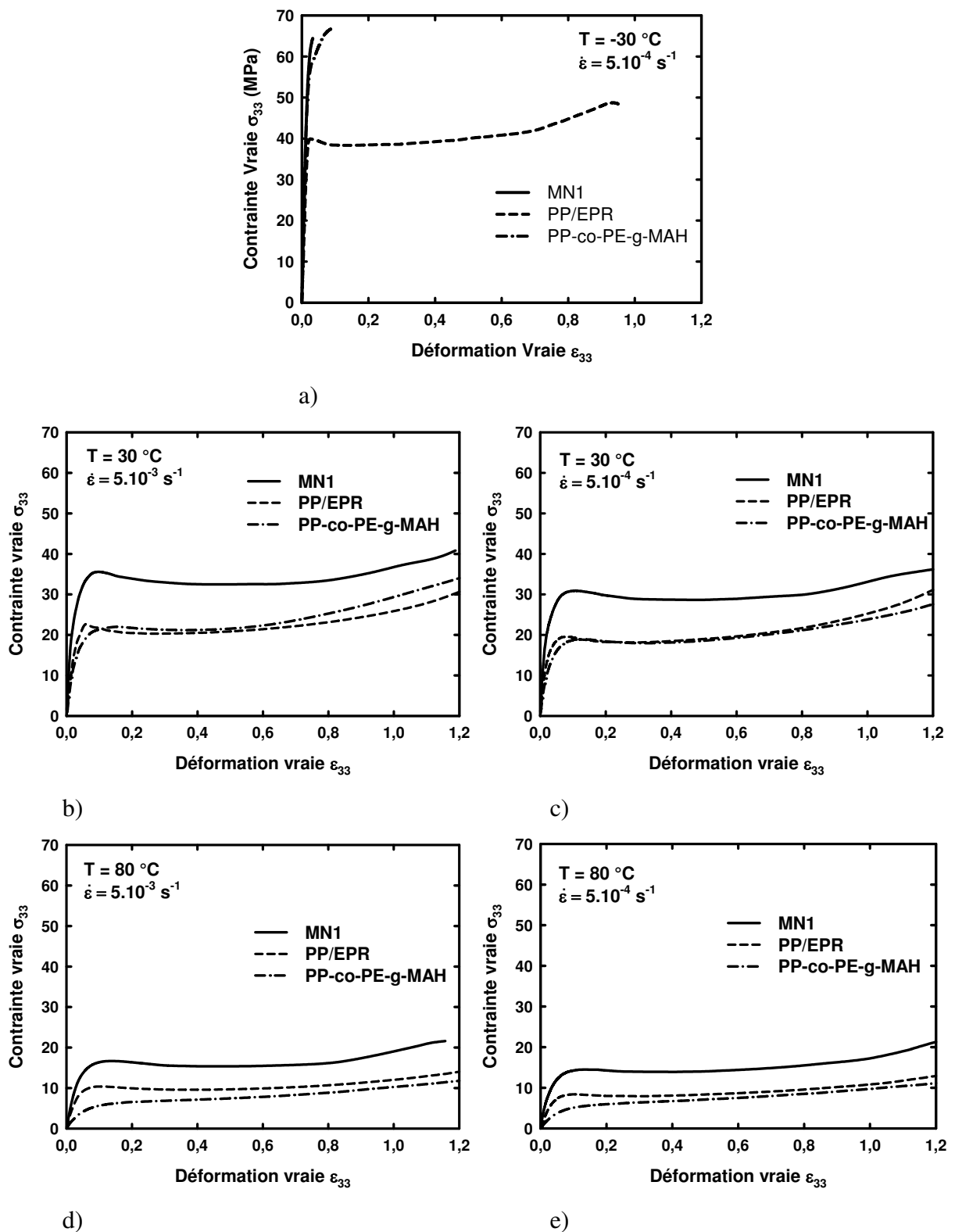


Figure 4.1.19 : Influence des conditions d'essais (vitesse de déformation vraie et température) sur le comportement vrai en traction uniaxiale de 3 types de polymère de base PP.

D'après les figures 4.1.19 b), c), d) et e), quelle que soit la température au dessus de T_g ($T_{g\text{ MN1}} = 19\text{ °C}$, $T_{g\text{ PP/EPR}} = 16\text{ °C}$, $T_{g\text{ PP-co-PE-g-MAH}} = 4\text{ °C}$) et la vitesse de déformation, le PP MN1 présente la courbe la plus élevée en contrainte. A 30 °C et 5.10^{-3} s^{-1} (figure 4.1.19 b)), le PP-co-PE-g-MAH a un seuil de plasticité plus faible que le PP/EPR, mais un plateau de plasticité équivalent. Sa courbe finie par dépasser franchement celle du PP/EPR aux grandes déformations en montrant un durcissement structural plus prononcé. Pour une vitesse d'une décade plus faible (5.10^{-4} s^{-1}) à la même température (figure 4.1.19 c)), les courbes du PP-co-PE-g-MAH et du PP/EPR n'ont plus qu'en commun le plateau de plasticité. Le seuil de plasticité et le durcissement structural du PP/EPR sont alors plus grands. Globalement, le PP/EPR présente un stade d'adoucissement (après le seuil de plasticité) plus important que le PP-co-PE-g-MAH à 30 °C . A 80 °C (figures 4.1.19 d) et e)), ce seuil de plasticité devient très faible pour le PP/EPR et inexistant pour le PP-co-PE-g-MAH. A cette température, quelle que soit la vitesse de déformation, une juxtaposition des comportements vrais des trois matériaux est observée avec dans l'ordre de la plus haute à la plus basse contrainte moyenne : le MN1, le PP/EPR et le PP-co-PE-g-MAH.

Le durcissement structural des trois matériaux s'initie autour de 0,7 de déformation à 30 °C et 80 °C et quelle que soit la vitesse de déformation. Pour le MN1, ce stade de déformation n'est pas affecté par les conditions de l'essai alors que celui-ci tend à diminuer pour les deux autres matériaux en fonction de la température et de la vitesse qui augmentent.

Les évolutions de la déformation volumique au cours d'un essai de traction entre le PP/EPR, le MN1 et le PP-co-PE-g-MAH pour des conditions expérimentales similaires au cas précédent sont présentées dans la figure 4.1.20. A -30 °C (figure 4.1.20 a)), le PP/EPR montre une très grande déformation volumique avant sa rupture ($\epsilon_v = 0,78$). La courbe possède un léger stade de ralentissement avant que l'éprouvette ne casse. Les autres matériaux cassent très vite à de très petites déformations sans montrer de déformation volumique importante.

Les figures 4.1.20 b), c), d) et e) exposent les variations de la déformation volumique à 30 °C et 80 °C pour deux vitesses. De manière générale, nous observons que le PP/EPR est le matériau qui crée le plus de cavités, suivi par le MN1 puis le PP-co-PE-g-MAH. Plus la vitesse est faible et/ou plus la température est élevée, moins la déformation volumique des matériaux est importante.

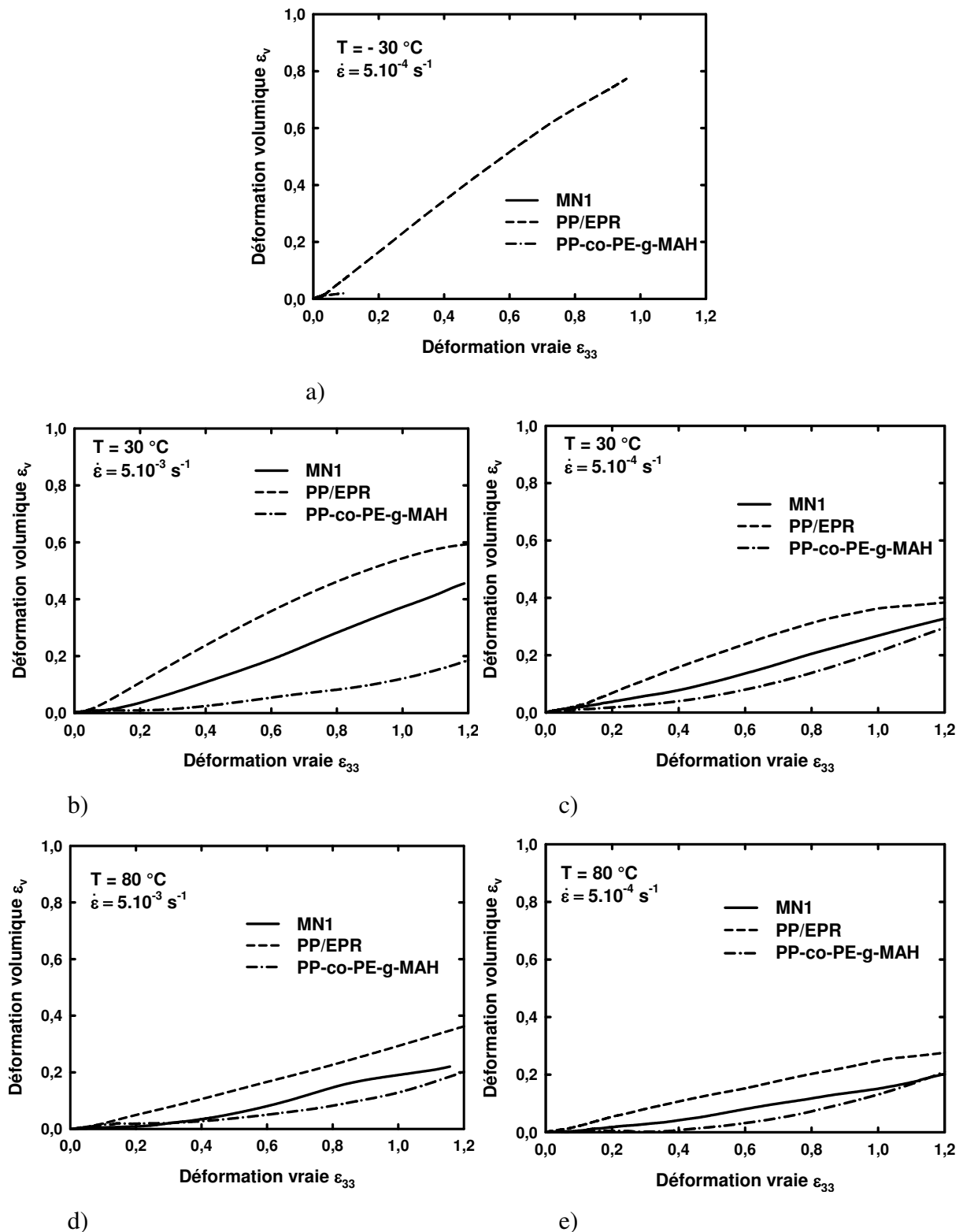


Figure 4.1.20 : Influence des conditions d'essais (vitesse de déformation vraie et température) sur la déformation volumique en traction uniaxiale de 3 types de polymère de base PP.

4.1.1.4.2. Influence des charges minérales sur le comportement mécanique du PP/EPR

Pour la comparaison des matériaux chargés avec les matériaux non chargés, on se limite à présenter les résultats obtenus à 30 °C sachant que les mêmes tendances sont observées à 80 °C. L'ajout de charges minérales au sein de la matrice de PP/EPR modifie son comportement vrai comme illustré à la figure 4.1.21 a) à 30 °C et $5.10^{-3} s^{-1}$. Dans un premier temps, on note des changements significatifs du seuil de plasticité des matériaux. Initialement, le pic du "crochet de traction", se situe à $\varepsilon = 0,06$ et $\sigma_{33} = 23$ MPa. Lorsque la matrice contient 7 % en masse de μ -talc, le seuil de plasticité est atteint pour $\varepsilon = 0,04$ et $\sigma_{33} = 25$ MPa. On remarque donc un décalage aux petites déformations avec une légère augmentation de la contrainte. L'ajout de 33 % en poids de particules de $CaCO_3$ au sein de la matrice de PP/EPR déplace le seuil de plasticité à $\varepsilon = 0,035$ et $\sigma_{33} = 15$ MPa. Le matériau présente alors le stade viscoélastique le plus court et la contrainte nécessaire à l'initiation de la déformation plastique la plus faible parmi ces trois matériaux. L'adoucissement structural est identique quel que soit le matériau ce qui induit une différence de contrainte similaire à celle relevé au niveau du seuil de plasticité entre les valeurs des contraintes du plateau de plasticité. Les stades de durcissement structural sont semblables entre les deux matériaux chargés. La courbe du comportement vrai du PP/EPR pur chevauche finalement celle du PP/EPR chargé μ -talc et révèle un durcissement structural plus important.

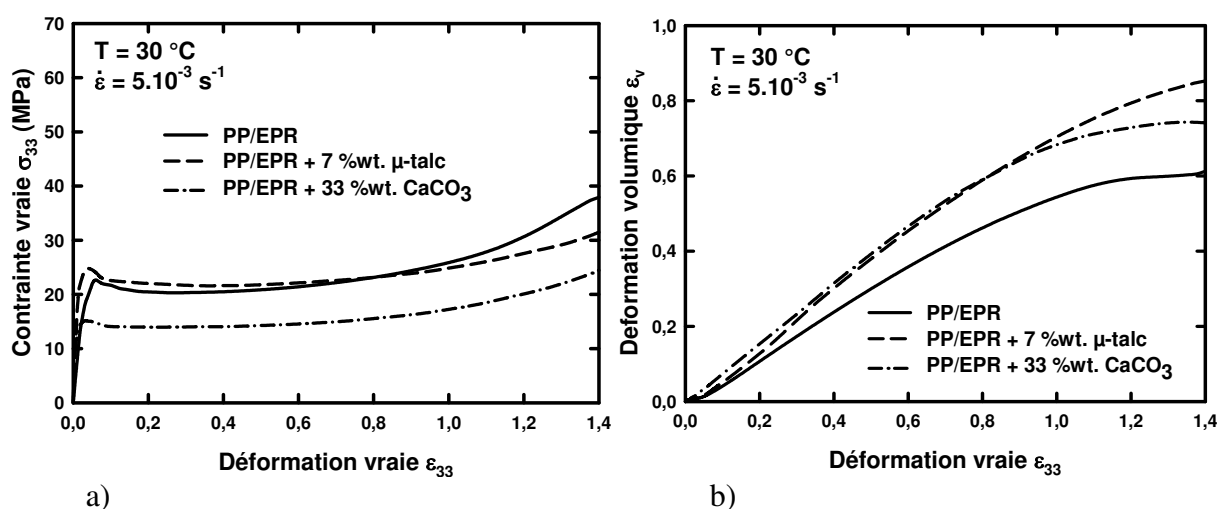


Figure 4.1.21 : Comparaison des résultats mécaniques du PP/EPR avec et sans charges minérales (μ -talc et $CaCO_3$) en traction uniaxiale à $5.10^{-3} s^{-1}$ et 30 °C.
a) Comportement vrai et b) Déformation volumique.

La comparaison des comportements mécaniques de ces trois matériaux peut aussi être menée en termes d'évolution de la déformation volumique lors de l'essai. Les courbes des

matériaux chargés sont identiques aux moyennes déformations. Elles sont différentes aux petites et grandes déformations. Alors que le PP/EPR chargé CaCO_3 voit la cavitation s'opérer dès le tout début de l'essai, celle du matériau chargé μ -talc présente un petit temps d'inhibition identique à celui observé dans le cas du matériau pur (ce résultat est confirmé par des observations au cours des essais de traction *In Situ* dans le microscope électronique à balayage). Aux déformations moyennes (dès $\varepsilon = 0,3$), la déformation volumique du matériau chargé μ -talc récupère son retard par rapport à son homologue chargé CaCO_3 . Aux grandes déformations, la stabilisation de la déformation volumique a lieu de manière moins forte dans le cas du PP/EPR chargé μ -talc. Finalement, pour $\varepsilon = 1,4$, on relève $\varepsilon_v = 0,75$ pour le PP/EPR chargé CaCO_3 et $\varepsilon_v = 0,85$ pour le PP/EPR chargé μ -talc. La déformation volumique du matériau pur est quant à elle toujours inférieure aux autres au cours de l'essai. La valeur pour $\varepsilon = 1,4$ est $\varepsilon_v = 0,6$.

4.1.2. Cisaillement simple

Le protocole expérimental de ces essais mécaniques est décrit dans le chapitre Techniques Expérimentales. Les résultats présentés sont obtenus à 30 °C et 80 °C pour des vitesses équivalentes de déformation de 5.10^{-2} s^{-1} et/ou 1.10^{-2} s^{-1} , 5.10^{-3} s^{-1} et 5.10^{-4} s^{-1} .

4.1.2.1. Influence de la peau d'injection

Avant de lancer les campagnes d'essais mécaniques en cisaillement simple, l'influence de la peau d'injection des éprouvettes sur les comportements vrais des matériaux a été déterminée. La figure 4.1.22 montre les courbes résultantes à 30 et 80 °C pour une vitesse de déformation de $8,66.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ dans le cas du PP/EPR pur.

Sur les figures 4.1.22 a) et b), pas de différence significative entre les comportements vrais des éprouvettes avec et sans leur peau d'injection est mise en évidence que ce soit à 30 ou 80 °C. Les courbes sont superposables sur toute la gamme des déformations. L'influence de la peau d'injection sur les comportements vrais des matériaux est négligeable. Des observations similaires sont faites pour les autres matériaux : aucune différence notable existe entre les matériaux avec ou sans peau.

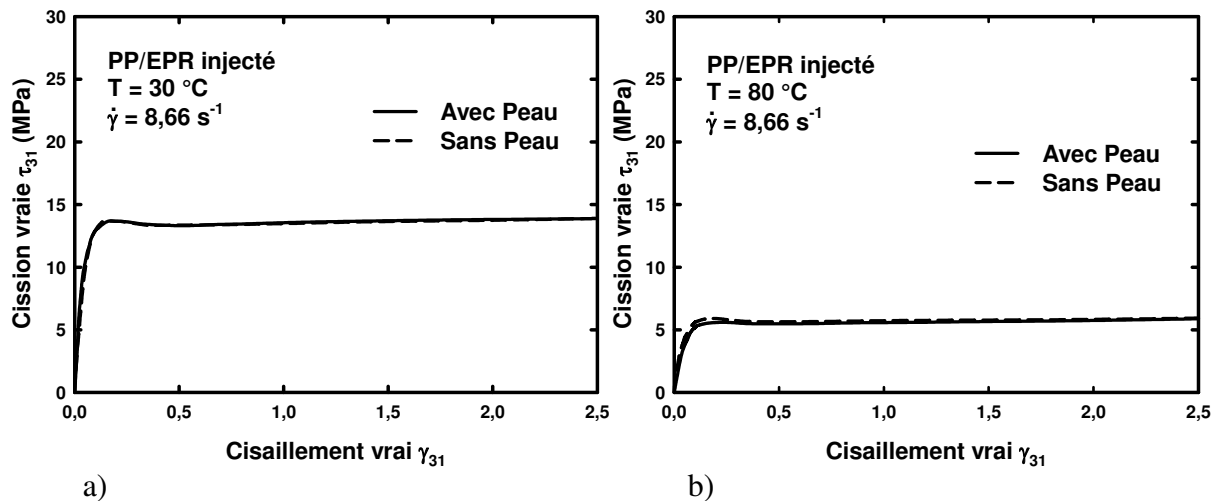


Figure 4.1.22 : Comparaison des comportements mécaniques en cisaillement simple du PP/EPR injecté entre des éprouvettes avec et sans leur peau d'injection a) à 30 °C et b) à 80°C.

4.1.2.2. Influence de la vitesse de déformation

- PP-co-PE-g-MAH :

En cisaillement simple, les comportements vrais du PP-co-PE-g-MAH à 30 °C pour trois vitesses de déformations sont présentés sur la figure 4.1.23.

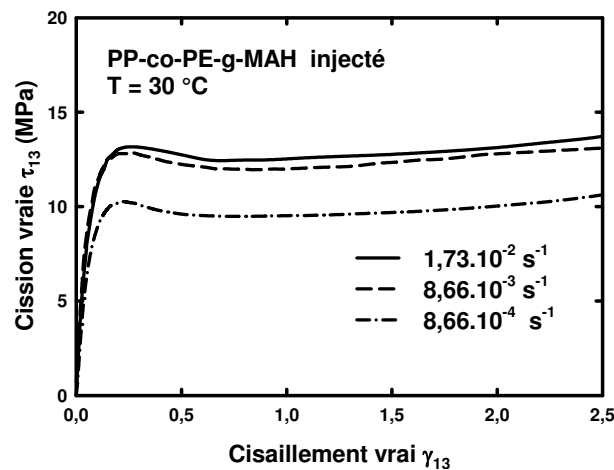


Figure 4.1.23 : Influence de la vitesse de déformation vraie sur le comportement mécanique en cisaillement simple du PP-co-PE-g-MAH à 30 °C.

L'allure des courbes est similaire à celle observée en traction uniaxiale. Elle est composée de quatre stades de déformation. Le premier stade, caractérisant la déformation viscoélastique, correspond à la pente initiale élevée des courbes qui tendent à fléchir avec la déformation. Le second stade débute dès le seuil de plasticité ($\gamma_{13} = 0,25$). Il consiste en la décroissance de la scission avec le cisaillement, c'est l'adoucissement structural. Le plateau de contrainte qui commence à 0,6 de déformation est le plateau de plasticité et constitue le

troisième stade. L'unique différence avec les comportements en traction est l'interprétation du dernier stade. Il ne peut être attribué au durcissement structural, mais plutôt à un changement progressif du mode de déformation. Ce stade ultime a été analysé par Boni (1981), Dahoun (1992) et G'sell et Dahoun (1994) dans des travaux préliminaires consacrés à l'étude du comportement des polymères semi-cristallins en cisaillement simple. L'étude de Boni (1981) a montré que la remontée de la scission se prolonge jusqu'à des cisaillements très élevés dans le cas du polyéthylène. Toutefois, les conditions mécaniques de l'essai pour de telles déformations finissent par échapper à celles correspondant strictement au cisaillement simple car les effets d'extrémités deviennent non négligeables.

Comme en traction uniaxiale, on constate à la figure 4.1.23 que le comportement vrai du PP-co-PE-g-MAH en cisaillement simple est aussi sensible à la vitesse de déformation. En effet, le seuil de plasticité passe de 10,3 MPa à 13,2 MPa pour des vitesses respectives de $8,66.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ à $1,73.10^{-2} \text{ s}^{-1}$. L'adoucissement structural est sensiblement identique. Ainsi, on retrouve à peu près les mêmes écarts de contraintes au niveau du plateau de plasticité. Le dernier stade n'est pas influencé par la vitesse de déformation.

- PP/EPR :

Dans le cas du PP/EPR, nous avons établi l'influence de la vitesse de déformation sur les comportements vrais en cisaillement simple à 30 (figure 4.1.24).

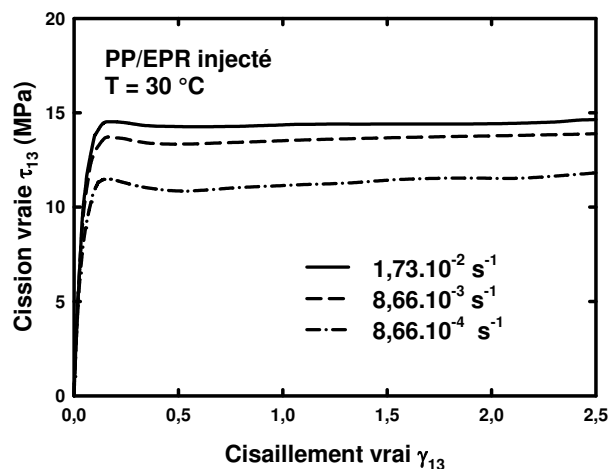


Figure 4.1.24 : Influence de la vitesse de déformation vraie sur le comportement mécanique en cisaillement simple du PP/EPR à 30 °C.

Les quatre stades mis en évidence dans le cas du PP-co-PE-g-MAH se distinguent aussi pour le PP/EPR. L'influence de la vitesse est caractérisée par un décalage des courbes

en contraintes. Le seuil de plasticité est de 14,5 MPa à $1,73 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, 13,7 MPa à $8,66 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et 11,5 MPa à $8,66 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Ces écarts sont conservés tout au long de la déformation.

- PP/EPR chargé 7%wt. μ -talc :

Pour le matériau PP/EPR chargé 7% en masse de μ -talc, des essais de cisaillement simple à 30 °C pour les vitesses de déformation de $8,66 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $8,66 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et $8,66 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ont été réalisés. Les courbes des comportements vrais sont rassemblées sur la figure 4.1.25. Leur allure est semblable à celle déjà décrite. L'influence de la vitesse est toujours caractérisée par un écart de contraintes entre les différents comportements qui reste constant sur la gamme entière des déformations. Le seuil de plasticité est de 19,3 MPa à $8,66 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, 16,5 MPa à $8,66 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et 14,2 MPa à $8,66 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

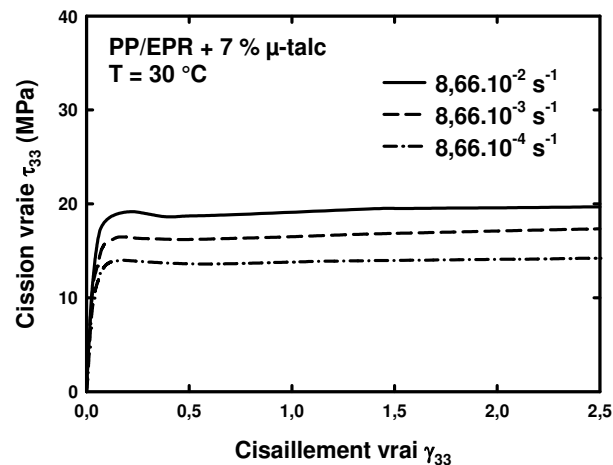


Figure 4.1.25 : Influence de la vitesse de déformation vraie sur le comportement mécanique en cisaillement simple du PP/EPR chargé 7%wt. μ -talc à 30 °C.

- PP/EPR chargé 33 %wt. CaCO_3 :

Dans le cas du PP/EPR chargé 33 % en masse de carbonate de calcium, les courbes de son comportement vrai à 30 °C pour trois vitesses de déformation sont présentées à la figure 4.1.26. Leur allure présente encore exactement les mêmes stades de déformations que dans le cas des précédents matériaux et l'écart entre les courbes, constant dès le seuil de plasticité, est de 2,2 MPa.

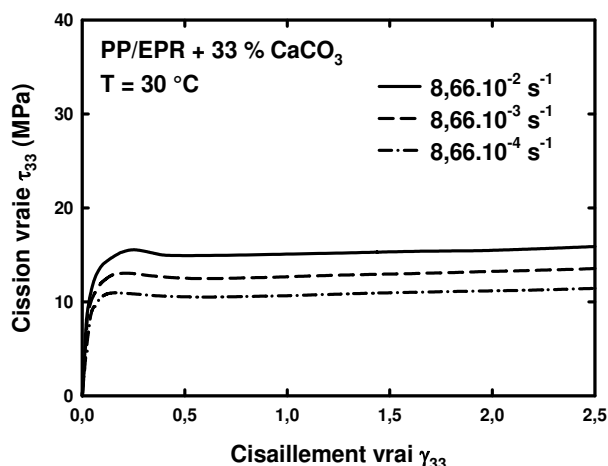


Figure 4.1.26 : Influence de la vitesse de déformation vraie sur le comportement mécanique en cisaillement simple du PP/EPR chargé 33 %wt. CaCO₃ à 30 °C.

4.1.2.3. Influence de la température

L'influence de la température est observée dans le cas du PP/EPR sans charge à 30 et 80 °C pour une vitesse de déformation de $8,66.10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Comme dans le cas de la traction uniaxiale étudiée précédemment, on remarque à la figure 4.1.27 que les comportements vrais en cisaillement simple présentent une importante dépendance à la température d'essai.

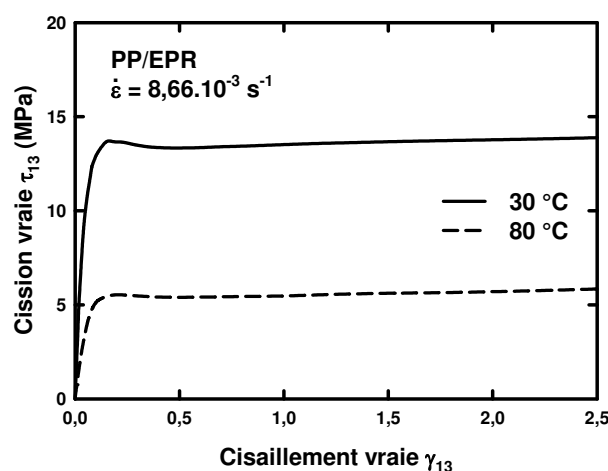


Figure 4.1.27 : Influence de la température sur le comportement mécanique en cisaillement simple du PP/EPR à $8,66.10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Globalement, cette influence se caractérise par un décalage en contrainte des courbes vers de faibles valeurs avec la température qui augmente. La cission au niveau du plateau de plasticité à 30 °C est de 13,4 MPa. A 80 °C, elle vaut 5,5 MPa. Plus précisément, on note aussi un léger aplatissement du comportement avec la déformation. Le seuil de plasticité, défini comme étant le point culminant séparant les domaines de déformation viscoélastique et plastique, passe de $\gamma_{13} = 0,17$ à 30 °C à $\gamma_{13} = 0,22$ à 80 °C. On remarque finalement que

l'adoucissement structural est plus faible à 80 °C qu'à 30 °C. De même, l'influence de la vitesse de déformation diminue quand la température augmente.

4.1.2.4. Comparaison des matériaux

La figure 4.1.28 compare les comportements vrais en cisaillement simple de trois polypropylènes de formulations différentes (PP/EPR, PP 3050 MN1 et PP-co-PE-g-MAH) à 30 °C et $8,66.10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Bien que les trois matériaux montrent tous les quatre stades de déformation décrits précédemment, quelques différences notables existent. Tout d'abord le PP 3050 MN1 se démarque des deux autres polymères de part l'importante contrainte qu'il nécessite à sa déformation plastique. Les coordonnées de son seuil de plasticité sont $\gamma_{13} = 0,17$ et $\tau_{13} = 22,6 \text{ MPa}$. La contrainte de son plateau de plasticité est de 20,4 MPa. Ensuite, entre le PP/EPR et l'PP-co-PE-g-MAH, la différence de contrainte est très faible. Elle est inférieure à 1 MPa au niveau du seuil de plasticité et vaut 1,5 MPa au niveau du plateau de plasticité. Il faut noter que l'écart entre les comportements vrais du MN1 et du PP/EPR est de 8,8 MPa au seuil de plasticité et de 6,8 MPa au plateau de plasticité.

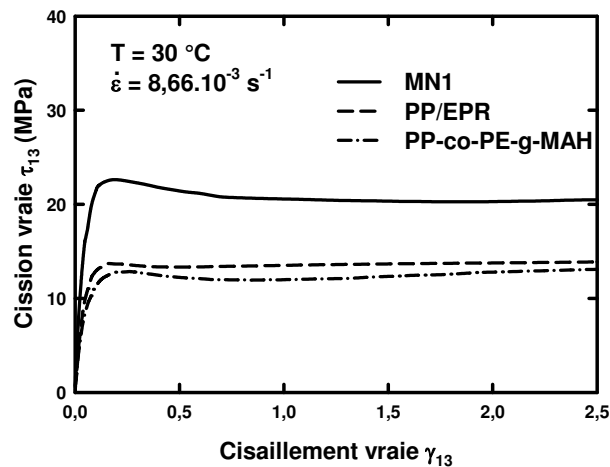


Figure 4.1.28 : Comparaison des comportements mécaniques en cisaillement simple des trois matériaux de base PP à 30 °C à $8,66.10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Le plus important stade d'adoucissement structural est attribué au MN1 avec une chute de contrainte de 2,5 MPa. Pour le PP/EPR, il est quasiment inexistant bien qu'il s'initie pour le même taux de cisaillement que dans le cas du MN1. Dans le cas du PP-co-PE-g-MAH, cet adoucissement est faible avec une chute de contrainte de l'ordre de 0,9 MPa. Son seuil de plasticité se situe à de plus grandes valeurs de déformation ($\gamma_{13} = 0,22$) que pour les deux autres polymères.

4.1.2.5. Influence des charges minérales

La comparaison entre les comportements vrais obtenus à 30 °C et $8,66.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ pour le PP/EPR, le PP/EPR chargé μ -talc et le PP/EPR chargé CaCO_3 , permet de mettre en évidence l'influence des charges en cisaillement simple (figure 4.1.29).

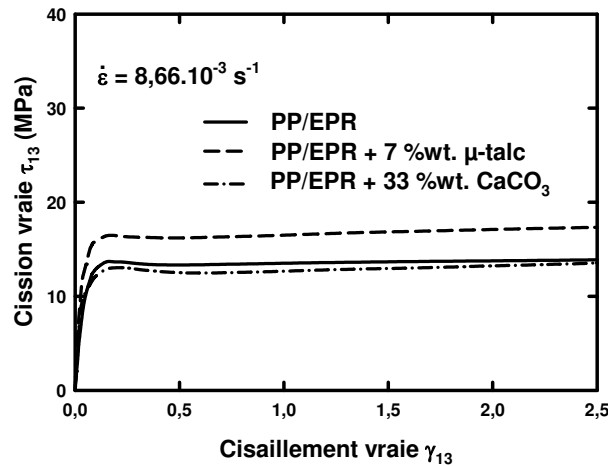


Figure 4.1.29 : Influence des charges minérales sur le comportement vrai en cisaillement simple du PP/EPR à 30 °C et $8,66.10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Comme dans le cas de la traction uniaxiale, le matériau qui nécessite la plus haute contrainte pour sa déformation plastique est le PP/EPR chargé μ -talc. L'ajout de particules de carbonate de calcium réduit cette contrainte par rapport au matériau vierge. Les stades de l'adoucissement structural sont identiques en amplitude et s'initie pour la même valeur de $\gamma_{13} = 0,17$. Par conséquent, l'écart en contrainte relevé au niveau du seuil de plasticité reste valable sur la gamme entière des déformations. Il est de 2,7 MPa entre le matériau vierge et le matériau chargé μ -talc et de 0,8 MPa entre le matériau vierge et le matériau chargé CaCO_3 .

4.1.3. Traction plane

L'ultime mode de déformation mécanique développé dans ce manuscrit est la traction plane sur film. Le protocole expérimental de ces essais mécaniques est décrit dans le chapitre Techniques Expérimentales et les hypothèses sont vérifiées par simulation numérique à l'annexe H. Les résultats présentés ci-après sont obtenus à -30, 30 et 80 °C pour des vitesses équivalentes de déformation de 5.10^{-2} s^{-1} et/ou 1.10^{-2} s^{-1} , 5.10^{-3} s^{-1} et 5.10^{-4} s^{-1} .

4.1.3.1. Influence de la direction d'extrusion

Bien que tous nos essais aient été réalisés avec l'axe de traction dans la direction d'extrusion, nous montrons dans cette partie les modifications des comportements mécaniques

induïtes selon le choix de cette direction. La figure 4.1.30 illustre les éprouvettes prélevées parallèlement et perpendiculairement à la direction d'extrusion.

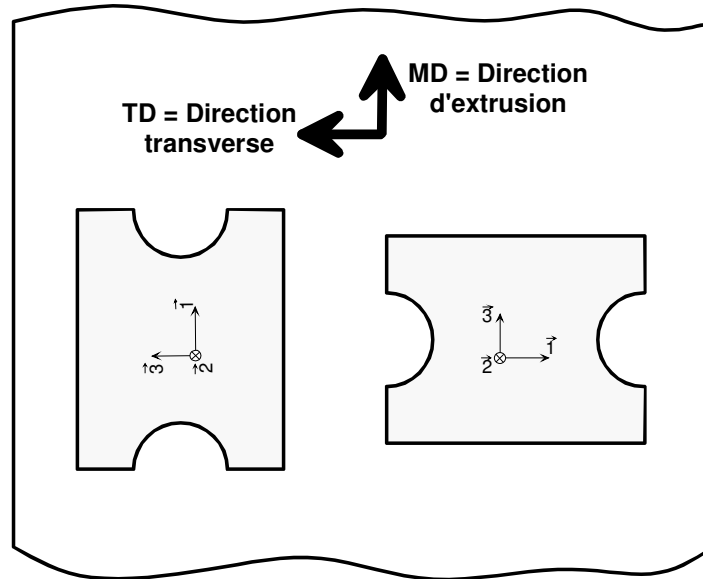


Figure 4.1.30 : Description du prélèvement des éprouvettes de traction plane au sein d'un film libre parallèlement et perpendiculairement à la direction d'extrusion.

Les films, dont l'étude systématique en traction plane a été réalisée, sont : P0161, P0238 et P0239. Aucun d'entre eux ne présente d'orientation préférentielle des chaînes macromoléculaires dans la direction d'extrusion (§ 2.1.3.3). Seul le film P0239 montre une distribution isotrope des chaînes dans le plan du film. La figure 4.1.31 met en évidence l'influence de la direction MD et TD des éprouvettes sur le comportement vrai en traction plane pour trois vitesses de déformation à 30 °C. Les courbes présentent toutes la même allure quelle que soit l'éprouvette et les conditions de l'essai. Elles sont constituées de quatre stades de déformation que nous pouvons interpréter exactement de la même manière que précédemment dans le cas des résultats de traction uniaxiale sur les matériaux massifs.

Quelle que soit la vitesse de déformation, ce sont toujours les courbes correspondantes aux éprouvettes prises dans la direction transversale au flux d'extrusion (TD) qui montrent la contrainte la plus faible dès la fin du stade viscoélastique, lorsque la pente commence à réduire. Ensuite, cet écart (au maximum de 1,5 MPa à $4,33 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) se poursuit et tend à augmenter avec la déformation (maximum de 3 MPa à $0,866 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$).

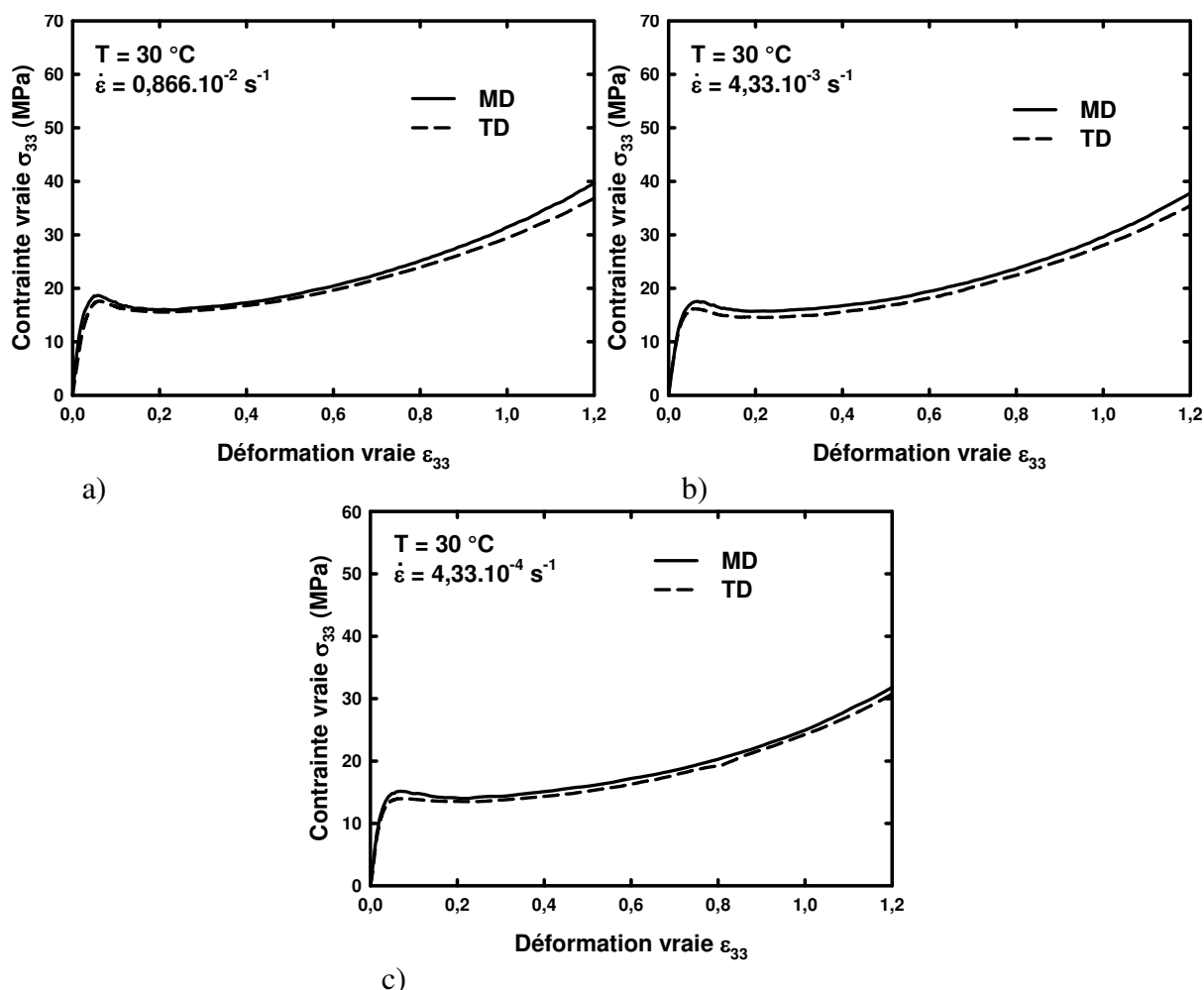


Figure 4.1.31 : Comparaison des comportements mécaniques en traction plane du film P0161 à 30 °C entre des éprouvettes prélevées parallèlement (MD) et perpendiculairement (TD) à la direction d'extrusion a) à $0,866.10^{-2} \text{ s}^{-1}$, b) à $4,33.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et c) à $4,33.10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

4.1.3.2. Influence de la vitesse de déformation vraie

- P0161 (bicouche PP-co-PE-g-MAH + PP/EPR)

La figure 4.1.32 présente les comportements vrais en traction plane du film P0161 à trois températures (-30 °C, 30 °C et 80 °C) pour trois vitesses de déformation ($0,866.10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ou $4,33.10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $4,33.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et $4,33.10^{-4} \text{ s}^{-1}$).

A -30 °C, la figure 4.1.32 a) montre que les comportements vrais dépendent fortement de la vitesse de déformation. Pour une vitesse élevée de $4,33.10^{-2} \text{ s}^{-1}$, on observe la rupture de l'éprouvette dans le domaine viscoélastique. Les deux décades suivantes induisent une déformation plastique qui se caractérise par un durcissement structural très important et précoce. Le plateau de plasticité est quasiment inexistant. L'adoucissement structural est quant à lui très marqué à cette température. L'influence de la vitesse sur le seuil de plasticité est grande. La contrainte correspondante passe d'une valeur de 49,6 MPa à $4,33.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ à une

valeur de 43,6 MPa à $4,33 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Ensuite, cet écart s'amincie lors du durcissement structural et ne vaut plus que 1 MPa. Les valeurs de la déformation finale ne révèlent pas le véritable comportement à la rupture du film puisqu'elle dépend de nombreux facteurs aussi bien expérimentaux (montage de l'éprouvette) que d'état de surface du film (rayures, impuretés...).

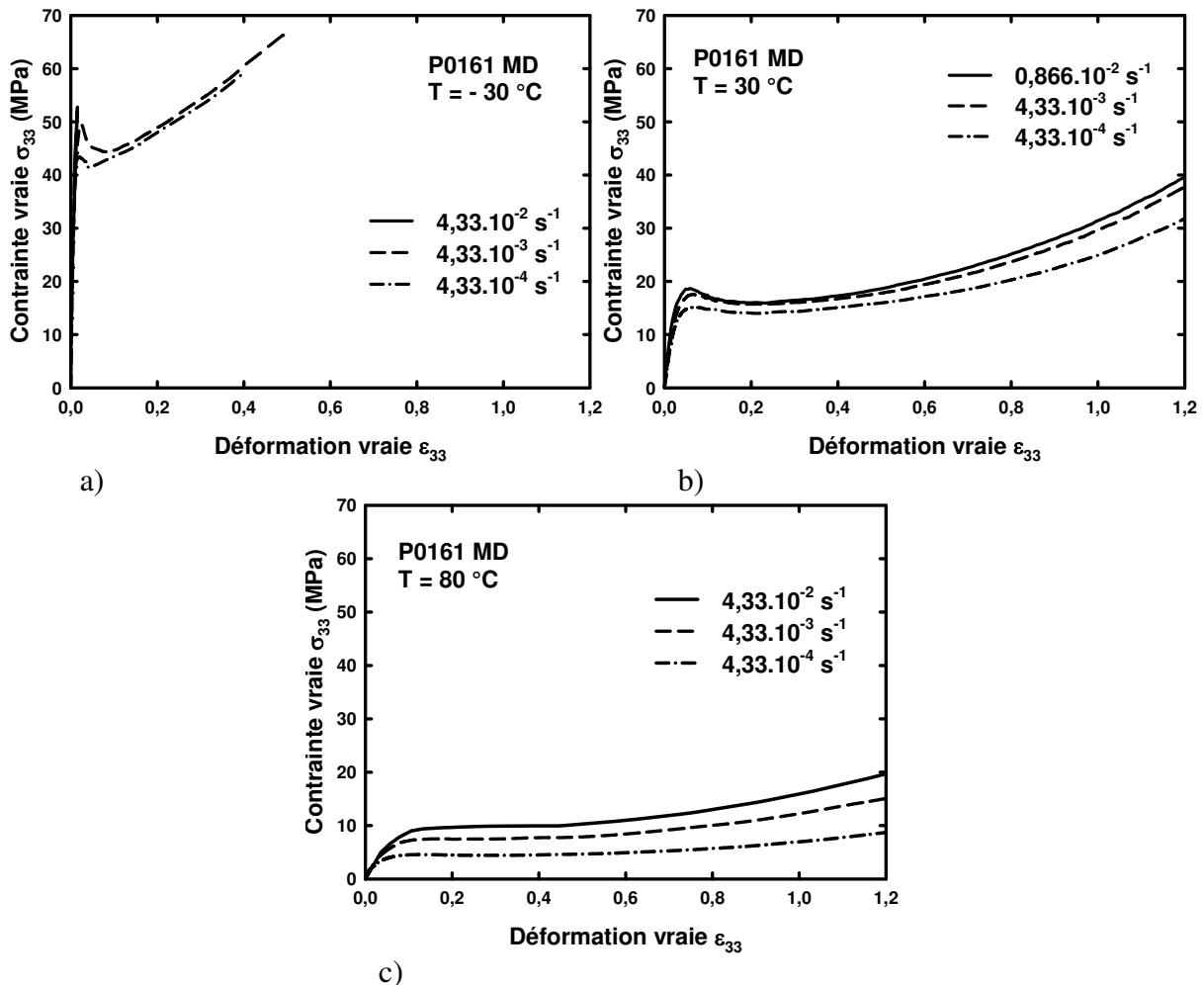


Figure 4.1.32 : Influence de la vitesse de déformation vraie en fonction de la température sur le comportement mécanique en traction plane du film P0161.

La figure 4.1.32 b) présente les comportements vrais à 30 °C du film P0161. A cette température, les courbes ont l'allure type déjà décrite en détails précédemment. Elles comportent donc les quatre stades de déformation qui sont tous bien définis. L'influence de la vitesse de déformation est caractérisée par un décalage négatif en contrainte pour les faibles vitesses. Le seuil de plasticité passe de 18,8 MPa à 15,2 MPa de $0,866 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ à $4,33 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Cet écart tend ensuite à augmenter au fur et à mesure que le durcissement structural se développe.

A 80 °C (figure 4.1.32 c)), le stade d'adoucissement structural est inexistant. Le fait de diminuer la vitesse décale les courbes vers les faibles valeurs de la contrainte. Le seuil de plasticité passe de 9,8 MPa à 4,7 MPa de $4,33.10^{-2} \text{ s}^{-1}$ à $4,33.10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Cet écart augmente avec la déformation pour atteindre 10,8 MPa à $\varepsilon = 1,2$. L'influence de la vitesse de déformation semble donc augmenter avec la température.

- P0239 (bicouche PP-co-PE-g-MAH + PP/EPR chargé 7 %wt. μ -talc)

La figure 4.1.33 présente les comportements vrais en traction plane du film P0239 à trois températures (-30 °C, 30 °C et 80 °C) pour trois vitesses de déformation ($0,866.10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ou $4,33.10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $4,33.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et $4,33.10^{-4} \text{ s}^{-1}$).

Bien que ce matériau soit chargé par des particules de μ -talc à hauteur de 7 %, l'allure des comportements vrais est sensiblement identique au PP/EPR vierge. A -30 °C (figure 4.1.33 a)), on observe une rupture fragile du matériau pour une vitesse de déformation de $4,33.10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Pour les autres vitesses, la rupture a lieu lors du durcissement structural. Les déformations axiales correspondantes ne sont pas représentatives comme dans le cas précédent. Plus la vitesse est faible, plus le comportement vrai associé présente des contraintes faibles. Le seuil de plasticité passe de 51,6 MPa à 37,2 MPa de $4,33.10^{-2} \text{ s}^{-1}$ à $4,33.10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Cet écart est conservé jusqu'à la fin de l'adoucissement structural ($\varepsilon_{33} = 0,042$). Le plateau de plasticité est très court voire inexistant. L'ultime stade de la déformation est très prononcé à -30 °C.

Sur la figure 4.1.33 b), les courbes des comportements vrais à 30 °C montrent distinctement les quatre stades usuellement rencontrés dans le cas de polymères semi-cristallins sollicités en traction au dessus de leur transition vitreuse. Cependant, le stade dit du plateau de plasticité est court en déformation.

L'influence de la vitesse décale toujours les courbes vers les contraintes plus faibles lorsque cette dernière diminue. La différence est quasiment nulle entre $0,866.10^{-2} \text{ s}^{-1}$ et $4,33.10^{-3} \text{ s}^{-1}$. A $4,33.10^{-3} \text{ s}^{-1}$, la contrainte chute de 3,4 MPa au niveau du seuil de plasticité et de 12,2 MPa pour $\varepsilon_{33} = 1,2$.

La figure 4.1.33 c), présente les courbes des comportements vrais du film P0239 à 80 °C. Communément à cette température, un adoucissement structural faible est observé quelle que soit la vitesse de déformation. L'influence de la vitesse décale les courbes aux faibles contraintes à mesure que la vitesse diminue. Le seuil de plasticité passe de 14,2 MPa à

8,5 MPa de $4,33.10^{-2} \text{ s}^{-1}$ à $4,33.10^{-4} \text{ s}^{-1}$. A $\epsilon_{33} = 1,2$, la contrainte est de 31,3 MPa à $4,33.10^{-2} \text{ s}^{-1}$ et 19,3 MPa à $4,33.10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

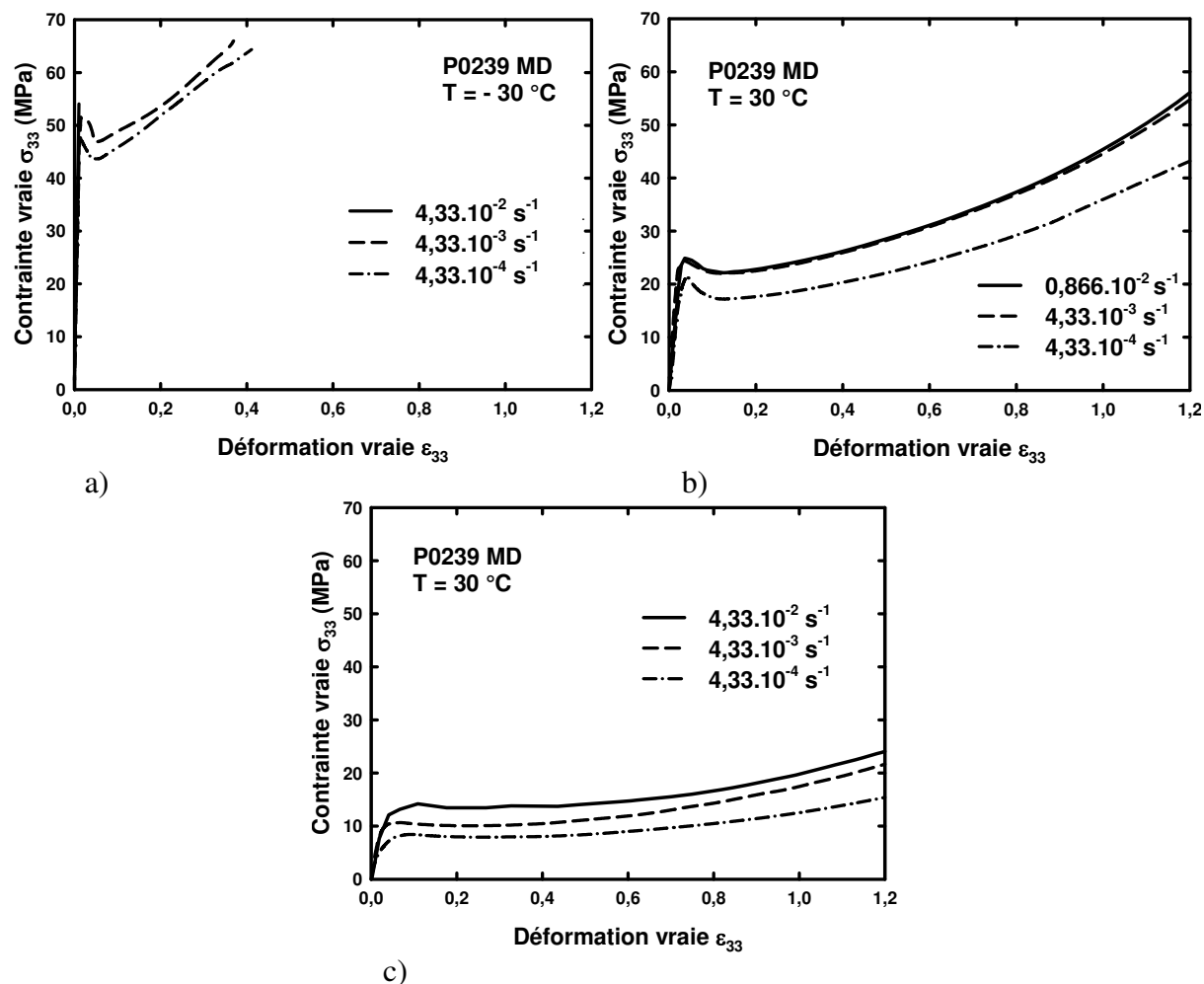


Figure 4.1.33 : Influence de la vitesse de déformation vraie en fonction de la température sur le comportement mécanique en traction plane du film P0239.

- P0238 (bicouche PP-co-PE-g-MAH + PP/EPR chargé 33 %wt. CaCO_3)

La figure 4.1.34 présente les comportements vrais en traction plane du film P0238 à trois températures (-30 °C , 30 °C et 80 °C) pour trois vitesses de déformation ($0,866.10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ou $4,33.10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $4,33.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et $4,33.10^{-4} \text{ s}^{-1}$).

Les comportements vrais du film P0238 à -30 °C , 30 °C et 80 °C évoluent d'une manière similaire en fonction de la vitesse de déformation à ceux des films P0161 et P0239. A -30 °C (figure 4.1.34 a)), la rupture de l'éprouvette a lieu dès le domaine viscoélastique pour la vitesse la plus élevée. A $4,33.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et $4,33.10^{-4} \text{ s}^{-1}$, le matériau montre une déformation plastique jusqu'à rupture. Le plateau de plasticité est inexistant ou très court et le durcissement structural est très important dès les petites déformations. L'influence de la vitesse est illustrée

par une chute de la contrainte lorsque la déformation s'opère lentement. Le seuil de plasticité passe de 38,3 MPa à 35,5 MPa de $4,33.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ à $4,33.10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Aux moyennes déformations, cet écart est conservé ou tend légèrement à réduire.

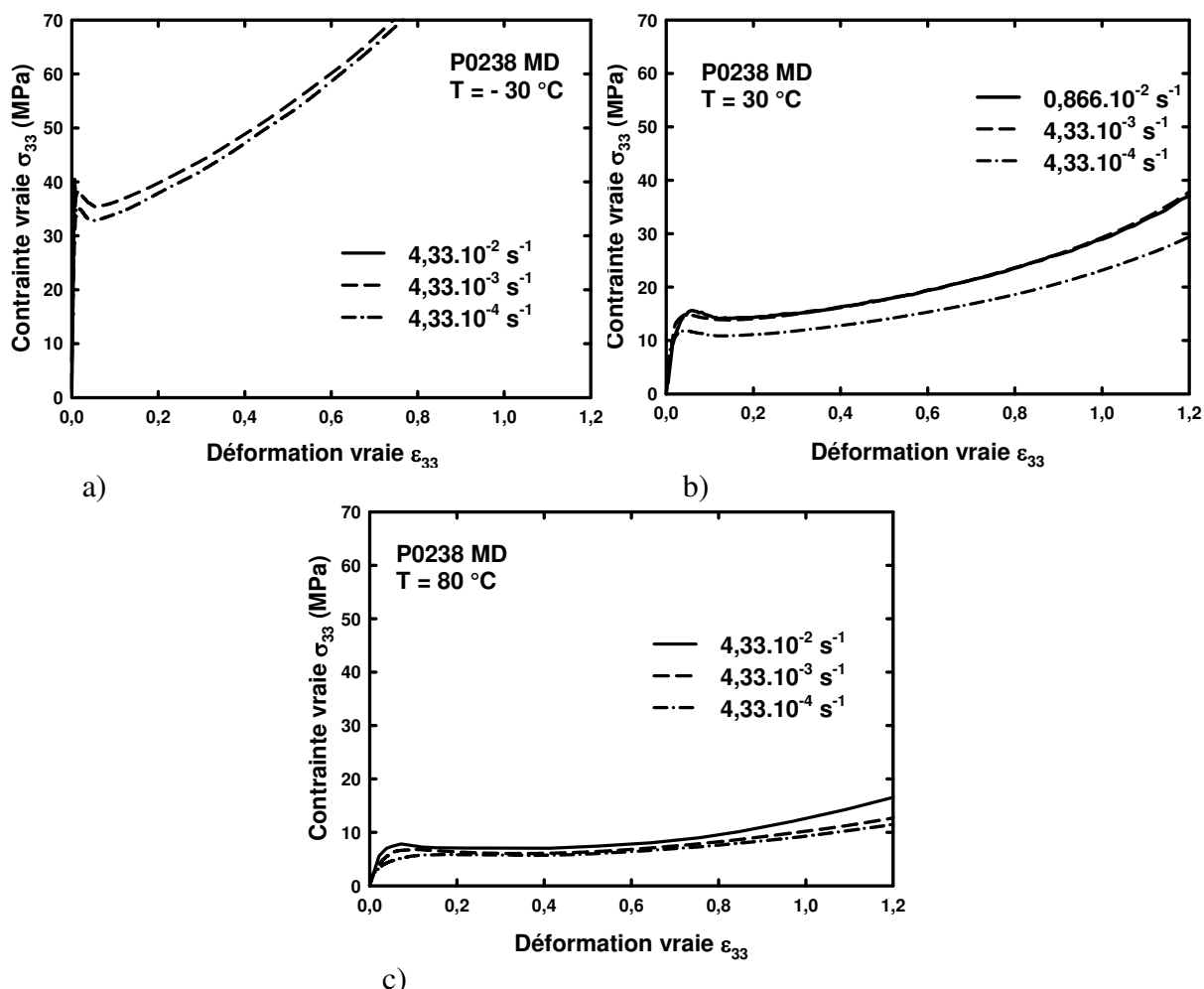


Figure 4.1.34 : Influence de la vitesse de déformation vraie en fonction de la température sur le comportement mécanique en traction plane du film P0238.

A $30 \text{ }^\circ\text{C}$ (figure 4.1.34 b)), on observe les quatre stades de déformation pour chacune des courbes selon les trois vitesses étudiées. L'adoucissement structural et le plateau de plasticité sont cependant de faible amplitude. Le durcissement structural commence dès 0,2 de déformation. L'influence de la vitesse entre $0,866.10^{-2} \text{ s}^{-1}$ et $4,33.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ est très faible alors qu'elle devient non négligeable entre ces deux vitesses et $4,33.10^{-4} \text{ s}^{-1}$. L'écart au niveau du seuil de plasticité est de 3,7 MPa. Il augmente aux grandes déformations et atteint une valeur de 7,6 MPa pour $\epsilon_{33} = 1,2$. A $80 \text{ }^\circ\text{C}$ (figure 4.1.34 c)), aucun adoucissement structural n'a lieu. On observe un large plateau de plasticité suivi d'un durcissement structural faible. L'influence de la vitesse est faible. On note un écart de 2,7 MPa au seuil de plasticité entre les

comportements à $4,33 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (limite haute) et $4,33 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (limite basse) qui augmentent avec la déformation pour terminer à une valeur de 5,1 pour $\epsilon_{33} = 1,2$.

4.1.3.3. Influence de la température

Chaque matériau montre une très forte dépendance à la température de leur comportement vrai en traction plane. La figure 4.1.35 illustre ce phénomène dans le cas d'une déformation à une vitesse de $4,33 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

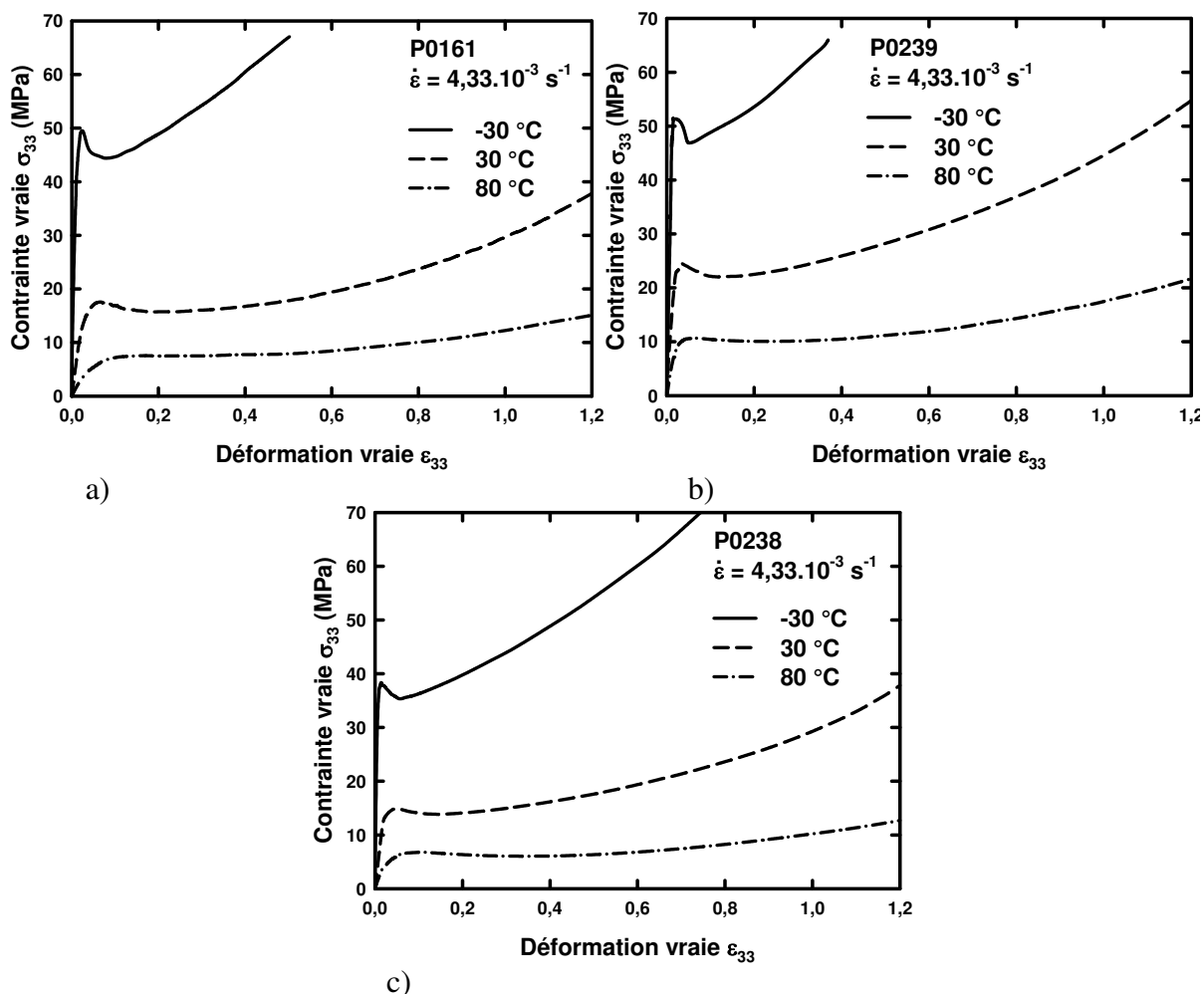


Figure 4.1.35 : Influence de la température sur le comportement mécanique en traction plane des films a) P0161, b) P0239 et c) P0238 à $4,33 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

L'influence de la température sur les trois films P0161, P0239 et P0238 est identique. En effet, on note tout d'abord une chute progressive de la contrainte en augmentant la température. La seuil de plasticité chute, entre -30 et 30 °C, de 31,5 MPa dans le cas du film P0161 (figure 4.1.35 a)), de 27 MPa pour le film P0239 (figure 4.1.35 b)) et de 23,3 MPa pour le film P0238 (figure 4.1.35 c)). De 30 à 80 °C, cette chute ralentit et on trouve un écart de 10 MPa dans le cas du film P0161, de 13,9 dans le cas du film P0239 et de 8 MPa pour le film

P0238. Ensuite, on remarque un décalage en déformation de ce seuil de plasticité. Elle passe de $\varepsilon_{33} = 0,023$ à $\varepsilon_{33} = 0,12$ entre -30 et 80 °C pour le film P0161. Le film P0239 voit, quant à lui, sa seuil de plasticité se déplacer de $\varepsilon_{33} = 0,02$ à $\varepsilon_{33} = 0,05$ pour la même gamme de température. Dans le cas du film P0238, cette seuil de plasticité change de $\varepsilon_{33} = 0,014$ à $\varepsilon_{33} = 0,09$ entre -30 et 80 °C. L'amplitude du stade de l'adoucissement structural est aussi influencée par la température. En effet, elle réduit en augmentant la température de l'essai jusqu'à devenir nulle à 80 °C. La largeur du plateau de plasticité présente une évolution inverse par rapport à celle observée pour l'adoucissement. Celle-ci augmente avec la température. Finalement, la pente du stade de durcissement structural diminue avec la température qui augmente. De plus, puisque le plateau de plasticité s'élargit, le durcissement structural est décalé vers de plus grandes valeurs de la déformation.

4.1.3.4. Influence des charges minérales

La figure 4.1.36 a) compare les comportements vrais en traction plane des différents films (P0161, P0239 et P0238) à 30 °C pour une vitesse de déformation de $4,33.10^{-3} \text{ s}^{-1}$. La figure 4.1.36 b) est un agrandissement sur le domaine viscoélastique des comportements de la figure 4.1.36 a).

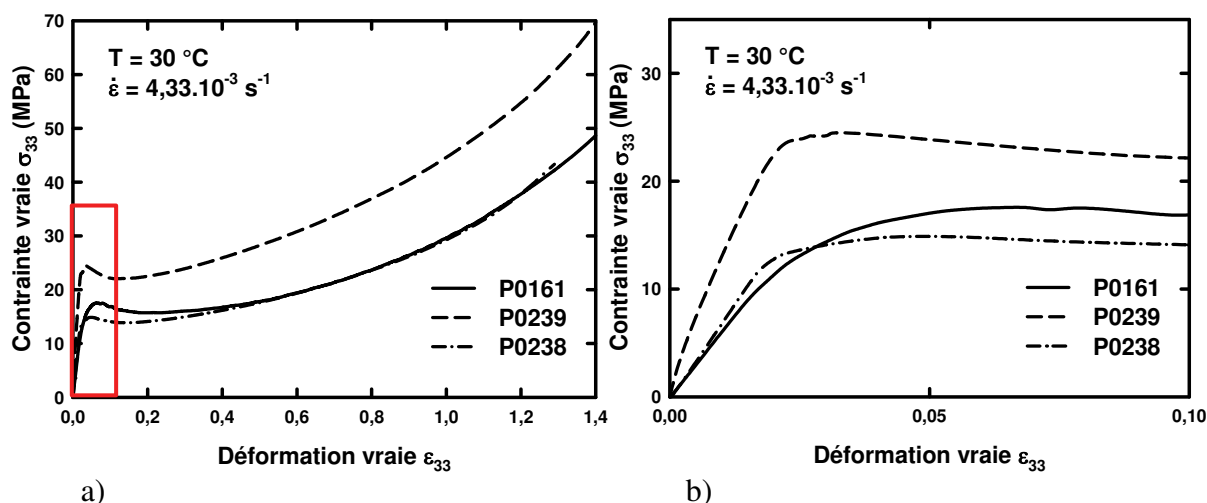


Figure 4.1.36 : Comparaison des comportements mécaniques en traction plane des films P0161, P0239 et P0238 à 30 °C et $4,33.10^{-3} \text{ s}^{-1}$.
a) Comportement général et b) Agrandissement aux petites déformations.

L'allure générale des courbes des différents matériaux est similaire. On distingue les quatre stades de déformation propres aux polymères semi-cristallins. La principale différence réside au niveau du seuil de plasticité. En effet, le film P0239 (bicouche dont la partie PP/EPR est chargée avec 7 %wt. de particules de μ -talc) montre la plus haute résistance à la

déformation plastique avec une contrainte seuil de 24,3 MPa. Il est suivi par le film P0161 (bicouche sans charges minérales de renfort) avec une valeur de la contrainte seuil de 17,5 MPa. Le matériau présentant la plus faible contrainte au seuil de plasticité est le film P0238 (bicouche dont la partie PP/EPR est chargée avec 33%wt. de particules de carbonate de calcium). Sa valeur est alors 14,9 MPa. La figure 4.1.36 b) met en évidence les variations de la pente de la montée élastique du matériau. On observe que bien que la contrainte du seuil de plasticité du film P0238 soit la plus faible, la pente initiale de son comportement mécanique en traction plane est plus élevée que le film P0161. Le matériau P0239 possède la pente la plus élevée. Cette figure nous fait aussi remarquer le déplacement vers des valeurs supérieures de déformation du seuil de plasticité. Elle vaut pour les films P0161, P0239 et P0238 respectivement 0,067, 0,032 et 0,05. Par conséquent, les stades de déformation suivants sont aussi décalés d'un matériau à l'autre. Cependant, on note un adoucissement structural après le seuil de plasticité identique entre les films en termes de déformation puisqu'il s'étend sur une gamme de 0,07 pour chacun d'entre eux. La chute de contrainte tend à diminuer avec la contrainte seuil du seuil de plasticité. Elle vaut donc pour les films P0161, P0239 et P0238 respectivement 1,8, 2,5 et 1,2 MPa. Les plateaux de plasticité s'étendent sur une même gamme de déformation : 0,08. Le durcissement structural présente la même amplitude entre les deux films chargés par des particules minérales (P0238 et P0239). Celui du film vierge est plus faible. On note que les courbes se chevauchent dès 0,4 de déformation et qu'aux grandes déformations ($\epsilon_{33} = 1,2$), la courbe du film P0238 dépasse même celle du film P0161.

4.1.3.5. Comparaison des comportements vrais entre des films mono- et bicouches : cas du film P0161

Le film P0161 est un film bicouche composé d'une première épaisseur de PP-co-PE-g-MAH (40 μm) et d'une seconde épaisseur de PP/EPR (280 μm).

La figure 4.1.37 compare les comportements vrais en traction plane obtenus respectivement pour les films ORC (film monocouche de PP-co-PE-g-MAH), P0270-1 (film monocouche de PP/EPR) et P0161. On remarque que le film bicouche P0161 présente une contrainte généralisée plus faible que les films monocouches le constituant. Une loi classique de type loi des mélanges ne permet donc pas de prédire le comportement d'un tel composite multicouche. Cependant, on note que le seuil de plasticité du film P0161 se situe à une valeur de déformation intermédiaire comprise entre celle des films monocouches.

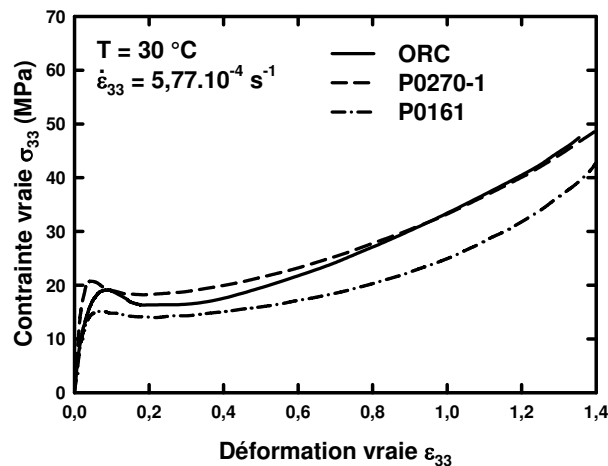


Figure 4.1.37 : Comparaison des comportements vrais dans le cas de films mono- et bicouches.

4.1.4. Comparaison des trois chemins de déformation - Equivalence de Von Mises

Dahoun, (1992), G'sell et Dahoun, (1994) et G'sell *et al.* (1999) ont mis au point une méthode permettant de simuler le comportement mécanique des polymères semi-cristallins selon différents chemins de déformation par un modèle basé sur le mélange des équations constitutives de la phase cristalline et de la phase amorphe à travers le schéma auto-consistant d'Hervé et Zaoui, (1993), (initialement établi pour des matériaux élastiques multi phases). Ainsi, ils ont prédit puis vérifié expérimentalement (en traction et cisaillement) la comparaison des comportements mécaniques équivalents selon différents chemins de déformation présentés à la figure 4.1.38 dans le cas du polyéthylène.

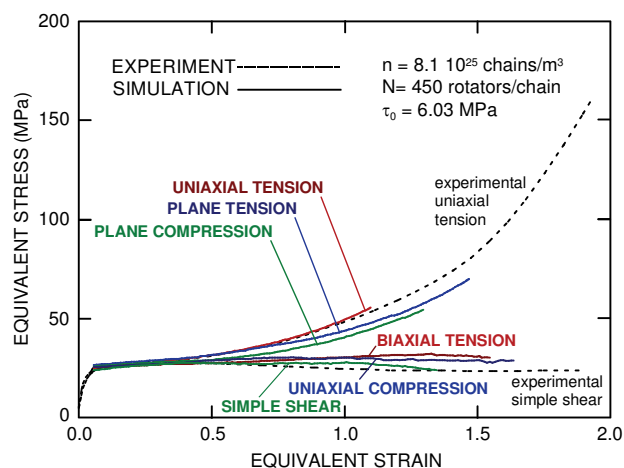


Figure 4.1.38 : Comparaison des chemins de déformation selon la méthode de G'sell *et al.*, 1999.

La détermination des contraintes et des déformations équivalentes selon le critère de plasticité de Von Mises est décrite dans la partie 2.2.1.3 et plus en détails dans l'annexe E.

Les équivalences ont été établies dans le cas des matériaux suivants : le PP-co-PE-g-MAH, le PP/EPR, le PP/EPR chargé μ -talc et le PP/EPR chargé CaCO_3 .

- PP-co-PE-g-MAH :

La figure 4.1.39 a) présente les résultats bruts des comportements vrais selon les trois chemins de déformation précédemment étudiés dans le cas du PP-co-PE-g-MAH et les comportements vrais équivalents correspondants calculés selon le critère de Von Mises (figure 4.1.39 b)). Le film utilisé pour cette comparaison est le film ORC. Il permet la détermination du comportement vrai du matériau pour le chemin de déformation dit traction plane.

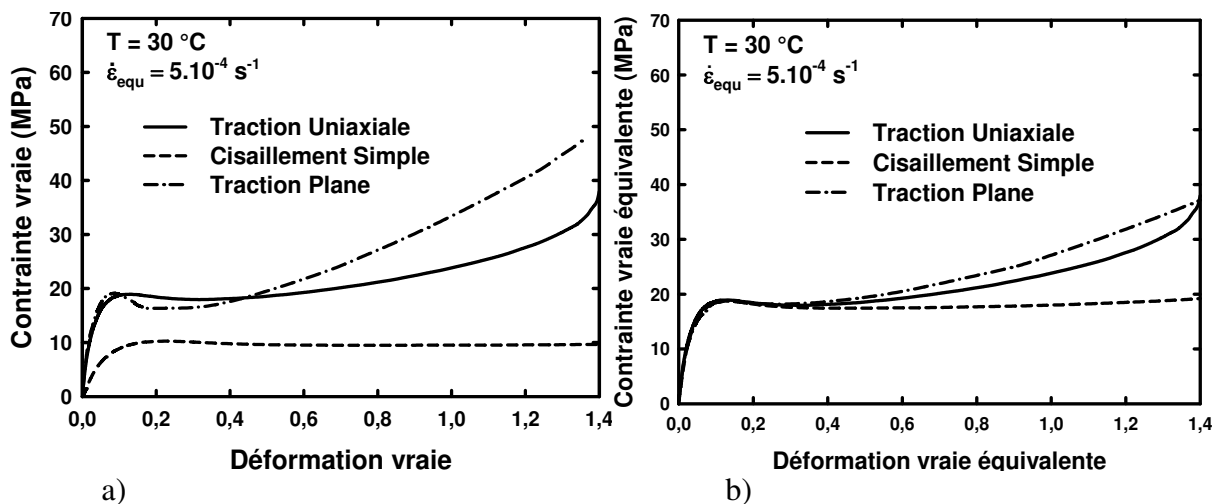


Figure 4.1.39 : Comparaison des chemins de déformation dans le cas du PP-co-PE-g-MAH. a) Comportements vrais avant modification selon le critère de Von Mises (pour le cisaillement simple, il s'agit de la cission en fonction du cisaillement vrai) et b) Comportements vrais équivalents selon le critère de plasticité de Von Mises.

La modification des courbes de comportements vrais (figure 4.1.39 a)) apportée par l'application du critère de Von Mises met en évidence une superposition des domaines viscoélastiques et d'adoucissement structural des comportements vrais selon les différents chemins de déformation (figure 4.1.39 b)). Les courbes sont divergentes ensuite aux grandes déformations lors du durcissement structural. Le comportement vrai équivalent montrant la plus haute contrainte est alors celle issue de la traction plane, suivie par la traction uniaxiale et enfin par le cisaillement simple. Cet ordre ne coïncide pas avec le modèle de G'sell *et al.* (1999) de la figure 4.1.38 qui présente le comportement en traction uniaxiale comme étant celui nécessitant la plus forte contrainte lors de sa déformation plastique. Cependant, on remarque que pour une déformation de 1,4, le durcissement structural en traction uniaxiale est si important que la courbe équivalente rattrape celle en traction plane. Les mêmes

équivalences pour les deux autres vitesses de déformation sont observées entre la traction uniaxiale et le cisaillement simple. Elles sont rassemblées dans l'annexe J.

- PP/EPR :

Concernant les équivalences des comportements vrais du PP/EPR, comme dans le cas du PP-co-PE-g-MAH pour une vitesse lente de 5.10^{-4} s^{-1} (figure 4.1.40), les mêmes équivalences sont présentées. Pour des vitesses de déformation plus rapide, la contrainte en traction uniaxiale et traction plane passe en dessous de la courbe de cisaillement (figure J.1 de l'annexe J). Le film utilisé pour la détermination du comportement vrai en traction plane est le P0270-1.

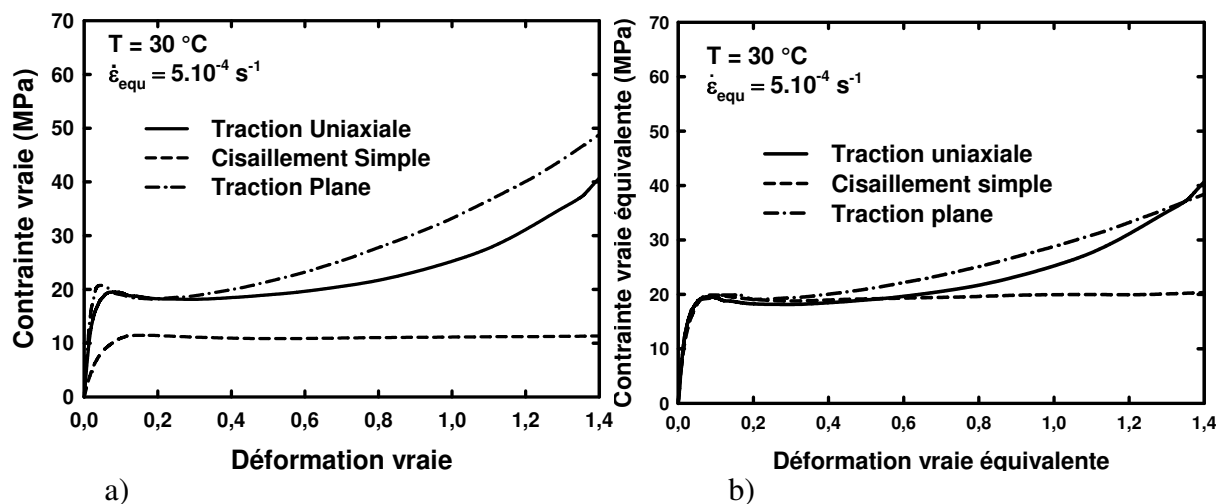


Figure 4.1.40 : Comparaison des chemins de déformation dans le cas du PP/EPR.

a) Comportements vrais avant modification selon le critère de Von Mises (pour le cisaillement simple, il s'agit de la cission en fonction du cisaillement vrai) et b) Comportements vrais équivalents selon le critère de plasticité de Von Mises.

Les courbes se superposent dans les trois premiers stades de déformation : domaines viscoélastique, adoucissement structural et plateau de plasticité. La même inversion des comportements vrais équivalents entre les chemins de déformation en traction uniaxiale et en traction plane est observée aux grandes déformations. Elle est due à une initiation plus tardive du durcissement structural dans le cas de la traction uniaxiale. Cependant, comme dans le PP-co-PE-g-MAH, le durcissement structural en traction uniaxiale est tellement important aux grandes déformations ($\epsilon = 1,4$) que sa courbe finie par passer au dessus de celle de la traction plane.

- PP/EPR chargé μ -talc :

Bien que le critère de plasticité de Von Mises ne soit valable que dans le domaine viscoélastique du matériau supposé homogène, nous avons établi les équivalences pour le PP/EPR chargé μ -talc dont les résultats sont rassemblés sur la figure 4.1.41. Le but est de mettre en évidence une éventuelle influence des charges minérales sur les mécanismes de déformation mécanique de la matrice PP/EPR lors des premières valeurs de la déformation. Alors que dans le cas précédent, le passage des contraintes et déformations vraies aux contraintes et déformations vraies équivalentes rend les courbes superposables selon les trois chemins de déformation étudiés jusqu'au plateau de plasticité inclus, il n'en est plus du tout le cas lorsque le matériau contient des charges minérales de type μ -talc. En effet, la courbe de cisaillement simple présente le seuil de plasticité la plus élevée en contrainte (28,8 MPa) et en déformation (0,09). Celle des comportements en traction montre la même valeur de déformation au seuil de plasticité (0,04) et une variation de contrainte de 3,3 MPa. La contrainte seuil en traction uniaxiale est inférieure à celle du cisaillement simple de 4 MPa. De plus, le durcissement structural dans le cas du film s'initie beaucoup plus tôt que dans le cas du matériau massif.

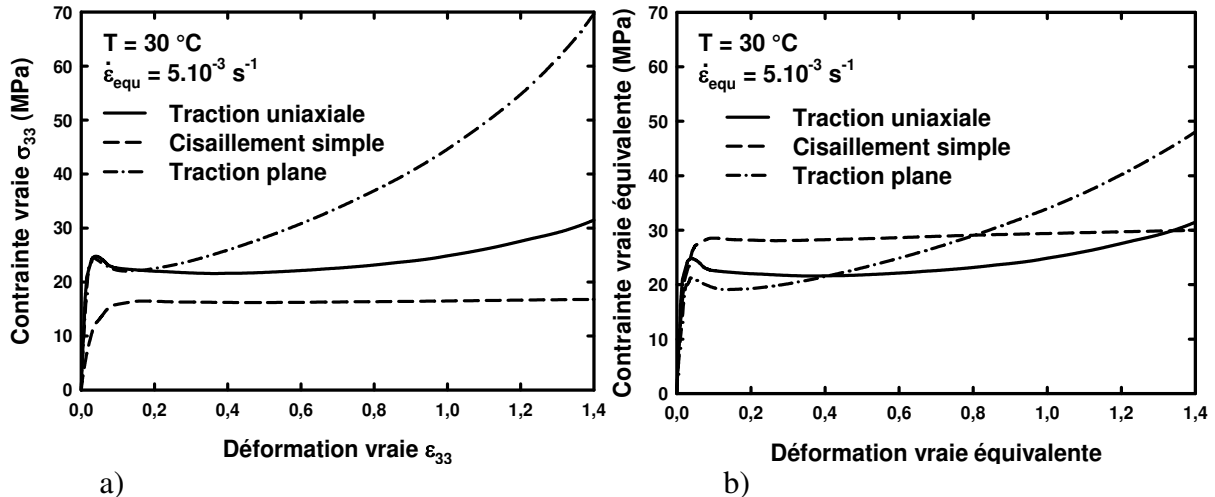


Figure 4.1.41 : Comparaison des chemins de déformation dans le cas du PP/EPR + 7 %wt. μ -talc. a) Comportements vrais avant modification selon le critère de Von Mises (pour le cisaillement simple, il s'agit de la cission en fonction du cisaillement vrai) et b) Comportements vrais équivalents selon le critère de plasticité de Von Mises.

La superposition des domaines viscoélastiques et d'adoucissement structural sur la figure 4.1.41 a) est étonnante et sera discutée dans le chapitre V de ce manuscrit.

- PP/EPR chargé CaCO_3 :

La figure 4.1.42 présente la comparaison des comportements vrais (a) et des comportements vrais équivalents (b) selon les trois chemins de déformation étudiés pour le PP/EPR chargé par des particules minérales de CaCO_3 . Le phénomène observé dans le cas précédent se retrouve aussi pour ce matériau. Il est d'ailleurs accentué. En effet, la courbe équivalente du cisaillement simple montre une contrainte encore plus élevée au niveau du seuil de plasticité qu'en traction plane et uniaxiale. L'écart est de 7,4 MPa avec le seuil de plasticité du comportement vrai équivalent en traction uniaxiale (figure 4.1.42 b)). La contrainte équivalente de la déformation plastique en cisaillement est telle que la courbe en traction uniaxiale ne la rattrape que pour une déformation de 1,35. La courbe du comportement équivalent en traction plane est inférieure de 2,4 MPa à celle de la traction uniaxiale au niveau du seuil de plasticité. Ensuite, elle présente un durcissement structural plus important et un plateau de plasticité plus court. Ainsi, elle dépasse la courbe en traction uniaxiale dès 0,4 de déformation. L'allure des stades viscoélastiques et d'adoucissement structural est sensiblement identique entre les deux modes de traction.

Sur la figure 4.1.42 a), on observe quasiment la superposition des trois comportements vrais sans qu'aucun critère de plasticité ne soit appliqué. Une tentative d'explication de ce phénomène sera présentée dans le prochain chapitre lors de la discussion.

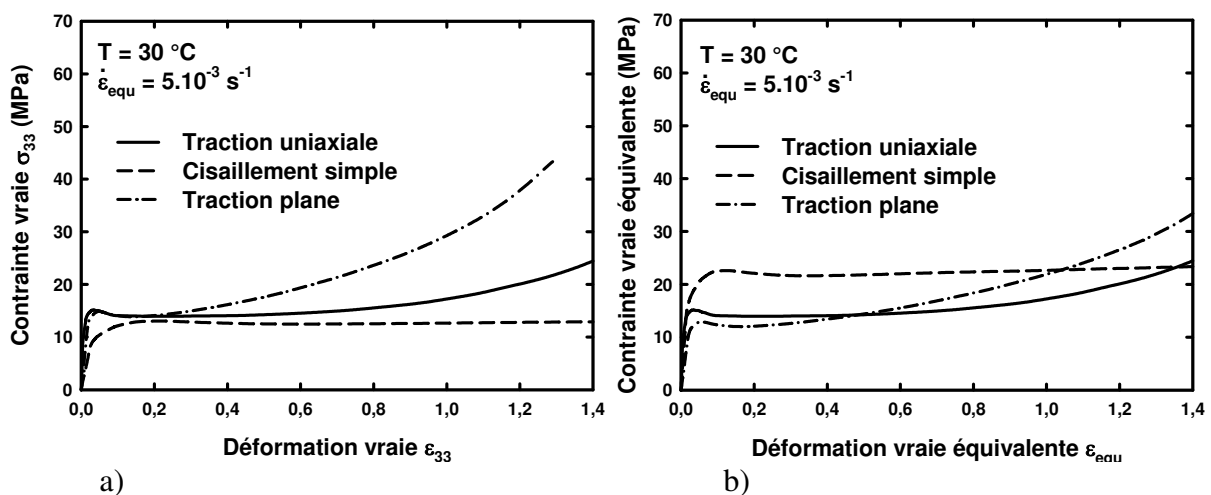


Figure 4.1.42 : Comparaison des chemins de déformation dans le cas du PP/EPR + 33 %wt. CaCO_3 a) Comportements vrais avant modification selon le critère de Von Mises (pour le cisaillement simple, il s'agit de la cission en fonction du cisaillement vrai) et b) Comportements vrais équivalents selon le critère de plasticité de Von Mises.

- Conclusions :

Les courbes en cisaillement simple et en traction uniaxiale sont superposables aux petites déformations jusqu'au plateau de plasticité dans le cas des matériaux sans charge minérales (PP-co-PE-g-MAH et PP/EPR), c'est-à-dire tant que la texture selon les deux modes de déformation est identique. Cela indique une similitude des mécanismes de déformation. D'après Dahoun (1992) et G'sell et Dahoun (1994), le cisaillement est essentiellement gouverné par le développement de systèmes de glissements selon des plans cristallographiques parallèles aux chaînes dans les lamelles cristallines. Dans le cas du polypropylène, les plans préférentiels de glissement sont illustrés sur la figure 1.1.3. Aux grandes déformations, la traction uniaxiale présente une texture différente de celle développée par cisaillement simple et de plus elle induit un endommagement volumique non négligeable (Dahoun, 1992 ; G'sell et Dahoun, 1994 ; Ahzi, 1990 ; Argon, 1977) qui doit être mesuré afin d'en déduire les contraintes intrinsèques réellement subies par le matériau.

La traction plane montre de forte similitude de comportement mécanique avec la traction uniaxiale jusqu'au stade de durcissement structural (PP/EPR et PP-co-PE-g-MAH). Celui-ci est plus important en traction plane et la courbe dépasse alors celle de la traction uniaxiale. Or, d'après G'sell *et al.*, 1999, au mieux les deux courbes sont superposables. Pour s'assurer d'avoir le bon comportement mécanique en traction plane et en traction uniaxiale, il est primordial d'évaluer la déformation volumique et d'en tenir compte lors de l'établissement des lois de comportement. Or, à ce jour, aucune méthode disponible n'est suffisamment précise pour l'obtenir dans le cas des éprouvettes de géométrie fine telle que celle des films. C'est pourquoi nous œuvrons à mettre au point une technique basée sur la spectrométrie Raman afin d'évaluer l'endommagement en traction plane.

Dans le cas des matériaux PP/EPR chargés par des particules minérales, les équivalences des comportements vrais sont beaucoup moins semblables entre les trois chemins de déformation. Les similitudes apparaissent plutôt au niveau des comportements non équivalents. Une tentative d'explication de ce phénomène sera présentée dans le prochain chapitre de ce manuscrit.

4.2. Etude microstructurale de la déformation

Les épaisseurs de la couche de PP-co-PE-g-MAH dans les films bicouches représentent en moyenne 1/8ème de l'épaisseur totale du composite. De plus, d'après les résultats mécaniques précédents, le comportement vrai de ce matériau en traction uniaxiale et en cisaillement simple est toujours en dessous de celui du PP/EPR. Par conséquent, cette étude microstructural est essentiellement orientée sur l'analyse microstructural de la déformation du polypropylène choc et des films mono- et bicouches.

4.2.1. Préparation des échantillons étudiés post-mortem

Les analyses microstructurales menées sur les échantillons déformés en traction uniaxiale, en traction plane et en cisaillement simple sont réalisées après décharge à une vitesse de déformation inverse à celle du chargement, recouvrance et relaxation du matériau sous une contrainte imposée nulle. Les figures 4.2.1 et 4.2.2 présentent les résultats mécaniques obtenus par VidéoTraction™ pour la série d'échantillons de PP/EPR déformés en traction uniaxiale à 30 °C et $5.10^{-3} s^{-1}$.

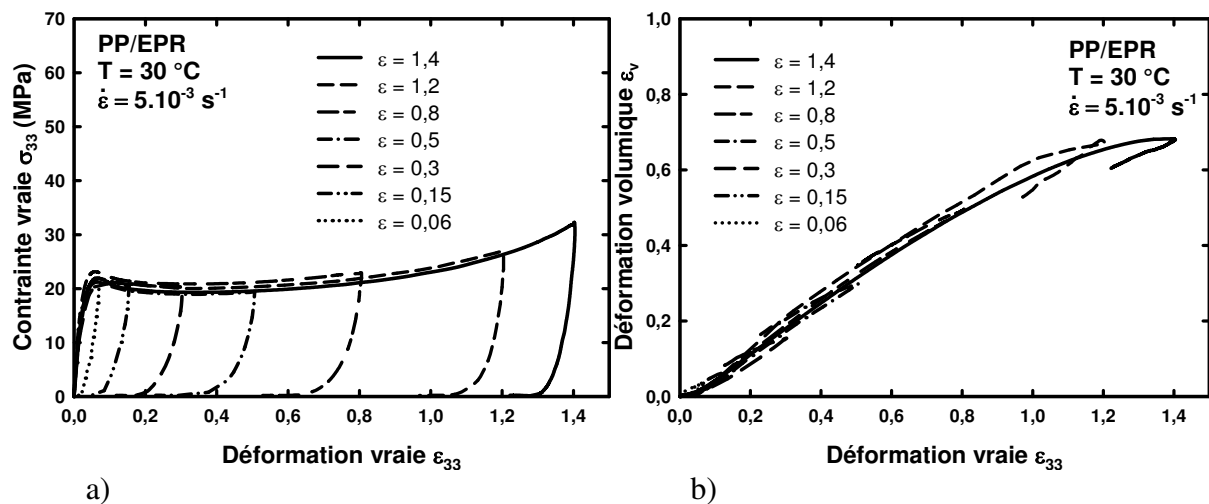


Figure 4.2.1 : Résultats mécaniques illustrant la préparation des 7 échantillons déformés en traction uniaxiale sur du PP/EPR étiré à 30 °C et $5.10^{-3} s^{-1}$. a) Comportements vrais charge/décharge/relaxation et b) Evolution de la déformation volumique lors de ces cycles.

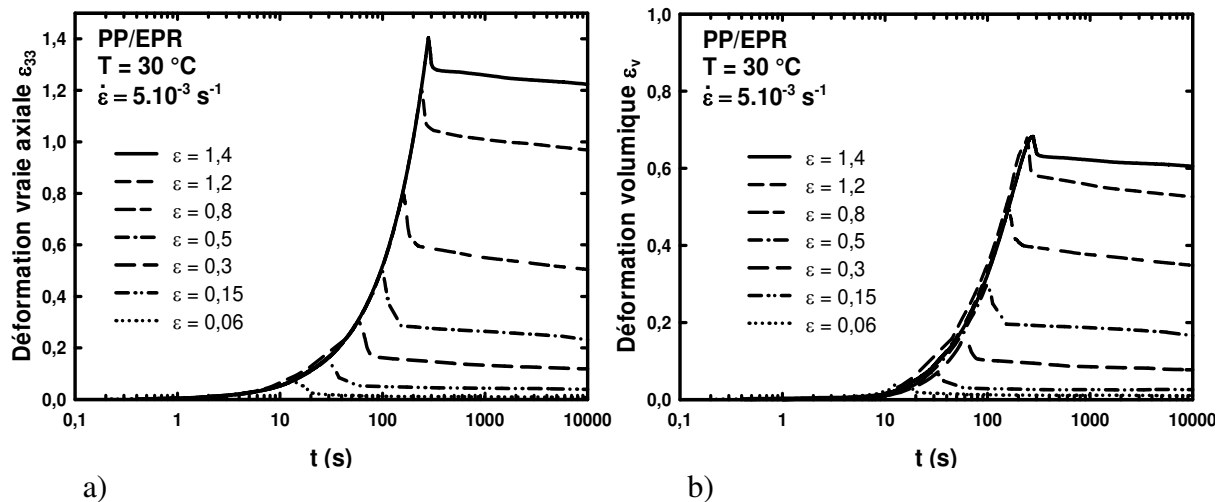


Figure 4.2.2 : Evolution de la déformation vraie axiale (a) et volumique (b) avec le temps au cours des essais de charge/décharge/relaxation des 7 échantillons déformés en traction uniaxiale sur du PP/EPR étiré à 30 °C et 5.10^{-3} s^{-1} .

A partir de trois heures de relaxation, nous considérons la microstructure du matériau stable dans le temps (figure 4.2.2) : les déformations vraies axiales et volumiques atteignent une asymptote dont la pente est très faible. Au maximum, pour chaque série d'échantillons déformés, nous avons analysées sept déformations vraies axiales : 0,06, 0,15, 0,3, 0,5, 0,8, 1,2 et 1,4. Les trois heures de relaxations permettent la détermination des déformations résiduelles.

Ce protocole expérimental a principalement été utilisé pour l'analyse des échantillons massifs injectés, c'est-à-dire les échantillons déformés en traction uniaxiale et cisaillement simple. Ces analyses sont dites *Post Mortem*. Dans le cas des films, la majeure partie des résultats a été obtenue *In Situ* au divers appareillage de mesure.

4.2.2. Evolutions des paramètres microstructuraux

Lorsqu'un polymère semi-cristallin est soumis à une sollicitation mécanique, il se déforme. Si son amplitude est suffisamment élevée, la déformation devient plastique ce qui se traduit par des modifications de la microstructure du matériau au sein des phases amorphe et cristalline. Dans cette partie sont présentés quelques résultats renseignant sur ces modifications microstructurales. Des études sur les évolutions de paramètres tels que la cristallinité, la longue période, les épaisseurs de population dominante de lamelles cristallines, la distance interchaîne au sein de la zone amorphe, l'orientation des chaînes macromoléculaires, la cavitation... sont décrites.

4.2.2.1. Cristallinité

4.2.2.1.1. Résultats de calorimétrie différentielle

La calorimétrie différentielle est une technique efficace dans la détection et la caractérisation de la phase cristalline d'un polymère. Le taux de cristallinité se détermine à partir de la mesure de l'enthalpie de fusion (aire sous l'endotherme). Des erreurs expérimentales dues aux variations de ligne de base des courbes résultantes sont évaluées à $\pm 3 \%$ sur la mesure de l'enthalpie de fusion.

Dans un premier temps, le suivi du taux de cristallinité du matériau PP/EPR étiré en traction uniaxiale à $30 \text{ }^\circ\text{C}$ selon trois décades de vitesse de déformation est présenté. La figure 4.2.3 montre les thermogrammes de fusion pour une vitesse de chauffage standard de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. du cœur des VER des éprouvettes de traction déformées à 1,2.

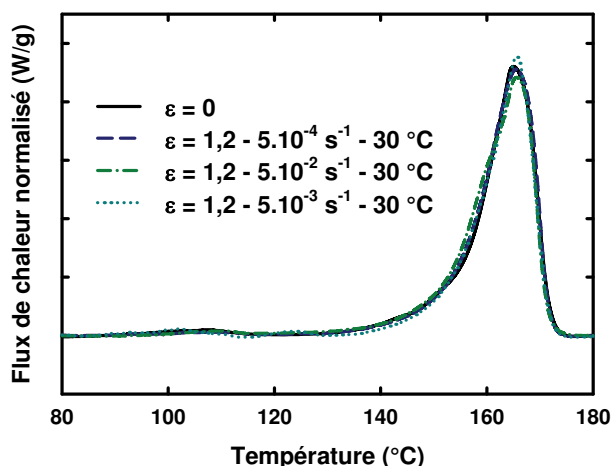


Figure 4.2.3 : Comparaison des endothermes de fusion du PP/EPR non déformé et déformé de 1,2 en traction uniaxiale à $30 \text{ }^\circ\text{C}$ pour trois vitesses de déformation.

L'allure de ces thermogrammes est très similaire quel que soit l'échantillon analysé. On observe comme dans le cas du PP/EPR non déformé ($\epsilon = 0$), deux endothermes. Le premier, à une température d'environ $108 \text{ }^\circ\text{C}$, est attribué à la fusion de cristallites de polyéthylène et le second, à $167 \text{ }^\circ\text{C}$, correspond à la fusion de cristaux de polypropylène de type α . Les résultats numériques de cette figure 4.2.3 sont rassemblés dans le tableau 4.2.1. On note d'après ces résultats que la cristallinité reste inchangée au cours de la déformation en traction uniaxiale du PP/EPR. La phase cristalline du polyéthylène est négligée dans les calculs.

ε_{33}	$\dot{\varepsilon}$ (s ⁻¹)	T_{fPP} (°C)			ΔH_f (J/g)	* X_c (%)
		onset	pic	end	PP	
0	-	156	167	174	75	45
1,2	$5 \cdot 10^{-2}$	157	168	174	77	47
1,2	$5 \cdot 10^{-3}$	158	168	174	76	46
1,2	$5 \cdot 10^{-4}$	157	169	174	74	45

Tableau 4.2.1 : Influence de la déformation en traction uniaxiale sur la microstructure du PP/EPR injecté à 30 °C. * $\Delta H_f^0 = 165$ J/g, Wunderlich (1980) et la contribution de la phase cristalline de polyéthylène est négligée.

Dans un second temps, nous avons mené une étude similaire dans le cas des films P0270-1, P0161 et P0238. La figure 4.2.4 présente les thermogrammes de fusion des VER de chacun des échantillons déformés juxtaposés à leurs états initiaux.

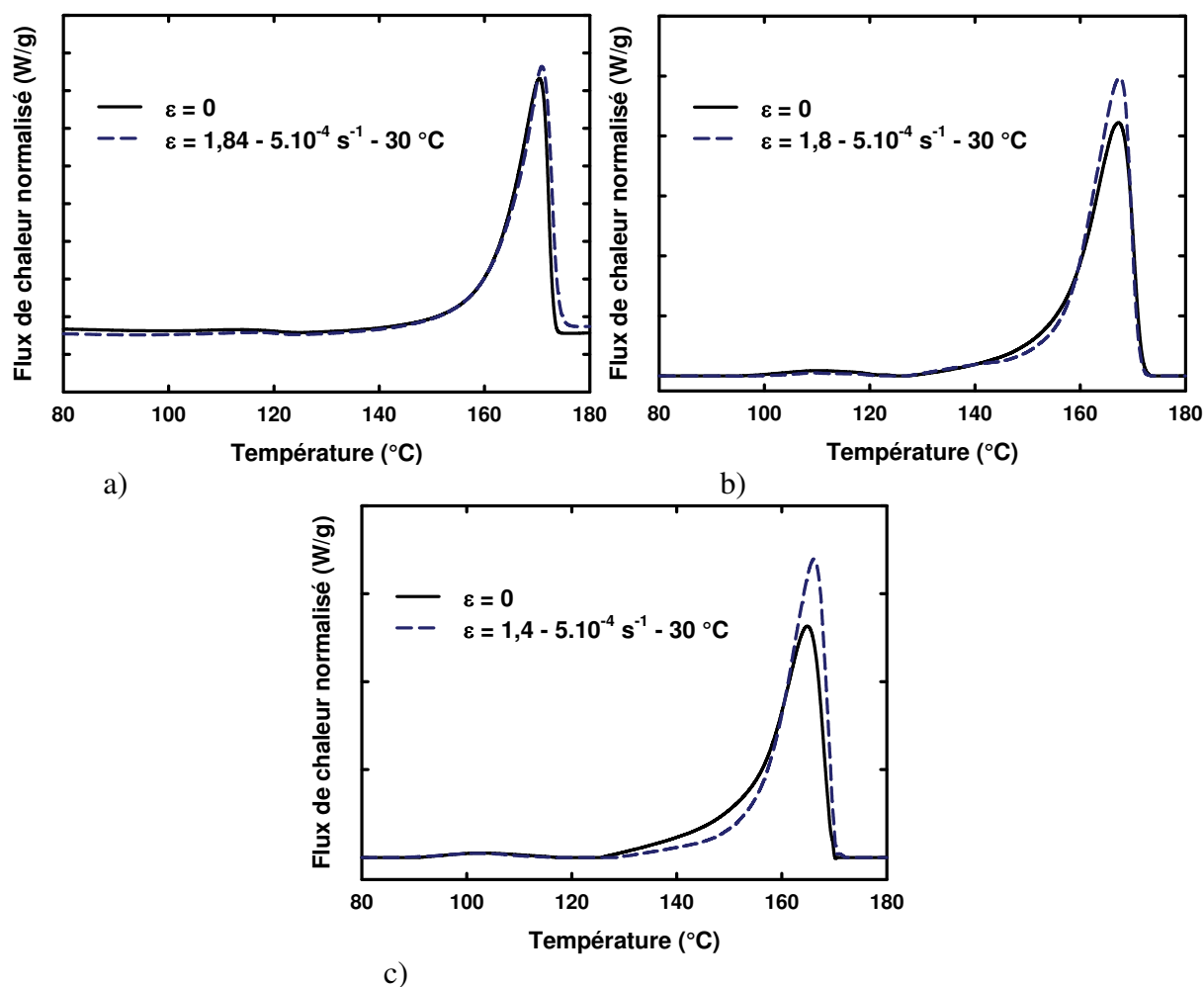


Figure 4.2.4 : Comparaison des endothermes de fusion de films non déformés et déformés en traction plane à 30 °C et $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. a) P0270-1, b) P0161 et c) P0238.

Pour les trois types de films, on observe les deux endothermes caractéristiques du comportement à la fusion du matériau PP/EPR. Des différences apparaissent au niveau des pics principaux des courbes attribués à la fusion de la phase α du PP. On note une réduction de la largeur de la base des endothermes de fusions dans le cas des films P0161 (figure 4.2.4 b)) et P0238 (figure 2.4.4 c)) lorsqu'ils ont été déformés en traction plane par rapport au même matériau non déformé. Cette diminution est due à la température d'initiation du pic qui augmente de quelques degrés lorsque le matériau est déformé. La température de fin du pic est quant à elle similaire. Pour le film P0270-1 déformé (figure 2.4.4 a)), on remarque au contraire que la largeur à la base de l'endotherme est plus grande que dans le cas du matériau non déformé. L'initiation du pic est identique pour les deux échantillons, mais la fin diffère de quelques degrés supplémentaires dans le cas du film déformé. L'ensemble des valeurs caractéristiques de ces figures de DSC sont présentées dans le tableau 4.2.2.

Film	ϵ_{33}	T_{fPP} (°C)			ΔH_{fPP} (J/g)	* X_c (%)
		“onset”	pic	“end”		
P0270-1	0	160	170	173	75	45
P0270-1	1,84	160	171	175	76	46
P0161	0	156	167	171	61	37
P0161	1,8	158	169	171	63	38
P0238	0	153	164	169	63	38
P0238	1,4	158	167	169	62	38

Tableau 4.2.2 : Influence de la déformation en traction plane à 30 °C et $5.10^{-4} s^{-1}$ sur le comportement thermique de fusion des films P0270-1, P0161 et P0238. * $\Delta H_f^0 = 165 J/g$, Wunderlich (1980) et la contribution de la phase cristalline de polyéthylène est négligée.

Dans ce qui suit, nous commentons des variations d'épaisseurs de lamelles déduites des températures du tableau 4.2.2 d'après la théorie de Gibbs Thomson (§ 2.2.1). Globalement, les variations sont faibles, mais ce sont les tendances qui nous intéressent puisque des travaux antérieurs menés par Yadav et Jain (1987) confirment ces résultats. A savoir aussi que ces résultats sont la moyenne de plusieurs essais reproductibles (trois essais). Les films déformés P0161 et P0238 montrent une température “onset” de fusion supérieure au matériau homologue non déformé de 2 et 5 °C respectivement. La taille minimale des lamelles cristallines du polypropylène α augmente donc de 1,2 % pour le film P0161 déformé et de 3,2 % pour le film P0238 déformé. La même augmentation en température du pic est observée pour ces deux matériaux. La taille de la population de lamelles cristallines

majoritaires dans le matériau augmente donc de 1,2 % pour le film P0161 déformé et de 1,8 % pour le film P0238 déformé. La température “end” de fusion reste identique au matériau non déformé pour les deux films. Le film P0270-1 montre quant à lui une augmentation de la température de fin de fusion ($T_{f\text{ PP}}^{\text{“end”}}$) de 2 °C et de pic de 1 °C. Les modifications d’épaisseurs de lamelles cristallines majoritaires et maximales sont de 1,1 % et de 0,6 % respectivement. Les résultats des calculs des taux de cristallinité montrent cependant que celle-ci ne varie pas avec la déformation quel que soit le film étudié. Finalement, ces variations sont de trop faible amplitude pour influencer significativement sur le matériau et ses propriétés thermomécaniques lors de son utilisation.

4.2.2.1.2. Résultats de diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS)

L’évolution de la cristallinité du matériau massif PP/EPR au cours de sa déformation en traction uniaxiale à 30 °C a été déterminée par la méthode de Hermans et Weidinger (Hermans *et al.*, 1948) à partir de diffractogrammes de rayons X aux grands angles. Les résultats aux vitesses de déformation de 5.10^{-2} et 5.10^{-4} s⁻¹ sont présentés à la figure 4.2.53.

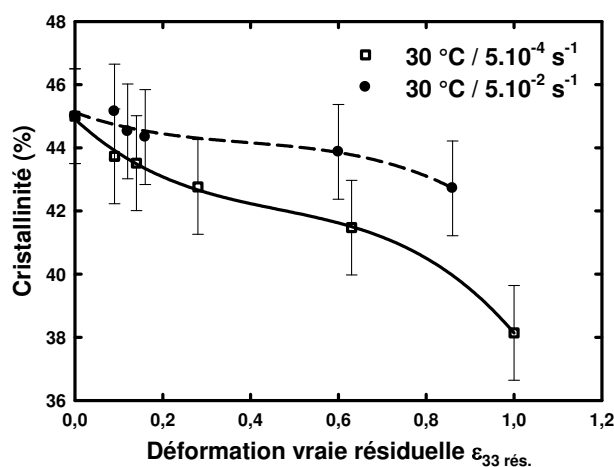


Figure 4.2.5 : Evolution de la cristallinité du PP/EPR au cours de sa déformation en traction uniaxiale à 30 °C selon deux vitesses de déformation.

Quelle que soit la vitesse de déformation, la cristallinité globale du matériau diminue au cours de sa déformation. De plus, on remarque une influence de la vitesse. En effet, pour une vitesse élevée (5.10^{-2} s⁻¹), la cristallinité diminue faiblement d’environ 2 %. Dans le cas d’une vitesse lente (5.10^{-4} s⁻¹), elle chute de 6 %. Pour le même matériau et les mêmes conditions de déformations on observe un taux de cristallinité mesuré par DSC égale à 46 %. Sachant que l’erreur expérimentale en DSC est de l’ordre de ± 3 % ces variations ne sont pas observées par DSC.

A partir des analyses de diffraction des rayons X aux grands angles, nous avons estimé la variation de la distance moyenne interchaîne dans la phase amorphe pour les deux conditions de déformation précédentes. La figure 4.2.6 montre les résultats obtenus en fonction de la déformation vraie résiduelle.

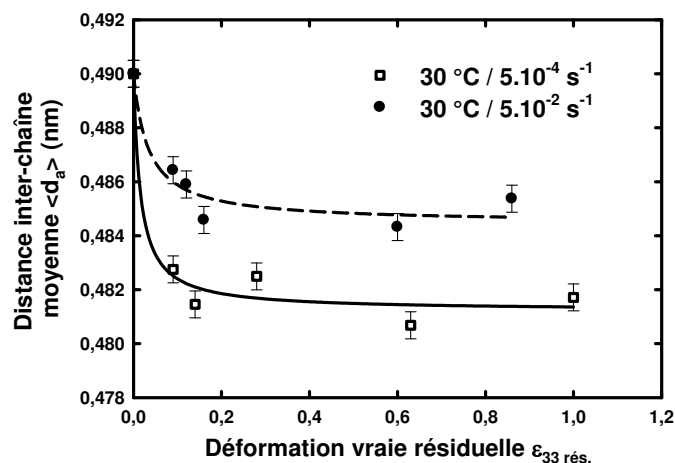


Figure 4.2.6 : Evolution de la distance interchaîne au sein de la phase amorphe du PP/EPR au cours de sa déformation en traction uniaxiale à 30 °C selon deux vitesses de déformation.

On note une forte diminution de $\langle d_a \rangle$ entre $\epsilon_{33 \text{ rés.}} = 0$ et 0,1 qui passe de 0,49 nm à 0,482 nm à 5.10^{-4} s^{-1} et de 0,49 nm à 0,486 nm à 5.10^{-2} s^{-1} . Ensuite cette diminution ralentie en amplitude jusqu'à la déformation résiduelle finale de l'essai. $\langle d_a \rangle$ vaut 0,481 nm à 1 de déformation à 5.10^{-4} s^{-1} et 0,485 nm à 0,86 de déformation à 5.10^{-2} s^{-1} . Par conséquent, entre l'état non déformé et l'état de déformation maximal de l'essai, on constate une chute de $\langle d_a \rangle$ de 1,8 % à 5.10^{-4} s^{-1} et de 1 % à 5.10^{-2} s^{-1} . Les macromolécules amorphes se rapprochent lors de la déformation. Ce rapprochement est d'autant plus important que la vitesse de déformation est faible.

Dans le cas des films P0238 et P0239, nous avons déterminé leur cristallinité finale après un essai de traction plane à 30 °C et 5.10^{-4} s^{-1} pour une déformation vraie résiduelle de 1,1. Les résultats numériques sont rassemblés dans le tableau 4.2.3. La distance interchaîne au sein de la phase amorphe est aussi renseignée. A la différence du matériau massif PP/EPR déformé en traction uniaxiale pour lequel les analyses de diffraction des rayons aux grands angles montrent une diminution de la cristallinité et de la distance interchaîne au sein de la phase amorphe, on note dans le cas des films chargés avec des particules minérales aucune modification significative. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par calorimétrie différentielle (Tableau 4.2.2).

Films	X _c (%)	<d _a > (nm)
P0238 (ε = 0)	45	0,477
P0238 (ε = 1,1)	43	0,474
P0239 (ε = 0)	47	0,473
P0239 (ε = 1,1)	46	0,471

Tableau 4.2.3 : Evolution de la cristallinité et de la distance interchaîne au sein de la phase amorphe dans le cas des films P0238 et P0239 déformés en traction plane à 30 °C et 5.10^{-4} s^{-1} .

4.2.2.1.3. Résultats de la spectroscopie Raman

Dans le but de corrélérer les précédents résultats sur l'évolution de la cristallinité lors d'un essai de traction plane du film P0270-1, nous avons appliqué la méthode de Nielsen *et al.* (2002) décrite dans la partie 2.2.3.7.2 du chapitre Techniques Expérimentales de ce manuscrit. Les résultats des évolutions des proportions des phases cristalline, mésomorphe et amorphe sont présentés sur la figure 4.2.5 dans le cas de mesures *In Situ* au cours d'un essai de VideoTraction™. Les conditions expérimentales sont : 30 °C et 5.10^{-4} s^{-1} . Selon cette méthode, le taux de cristallinité initial de 50 % (figure 4.2.7 a)) n'est pas très éloigné de celui déterminé par diffraction des rayons X aux grands angles qui est de 47 %. Pour une déformation vraie de 1,8, la cristallinité du P0270-1 devient égale à 65 %. On note donc une augmentation de 15 % induite par la déformation. Cette valeur est en contradiction avec les résultats trouvés en DSC et est trop importante pour ne pas avoir été décelée sur les thermogrammes.

De plus, on remarque sur la figure 4.2.7 b) que la fraction de phase amorphe reste constante au cours de l'essai. C'est la fraction de la phase dite pseudo-cristalline par Nielsen *et al.* (2002) qui diminue avec la déformation (figure 4.2.7 c)). Elle passe de 35 % à 23 %. Soit une différence de 12 % qui pourrait être affectée directement à la cristallinité du matériau. C'est sans doute la méthode spectrale qui est erronée par rapport à la DSC puisqu'elle n'évalue pas réellement la quantité de cristaux en termes de paquets de chaînes macromoléculaires ordonnées selon une maille cristalline donnée qui fondent à une certaine température, mais plutôt en une réorganisation moléculaire proche de celle observée au sein de la phase cristalline. Cette mesure caractérise en fait l'orientation des chaînes cristallines dans la direction de traction, sur le même principe que le calcul du rapport I (973) / I (998).

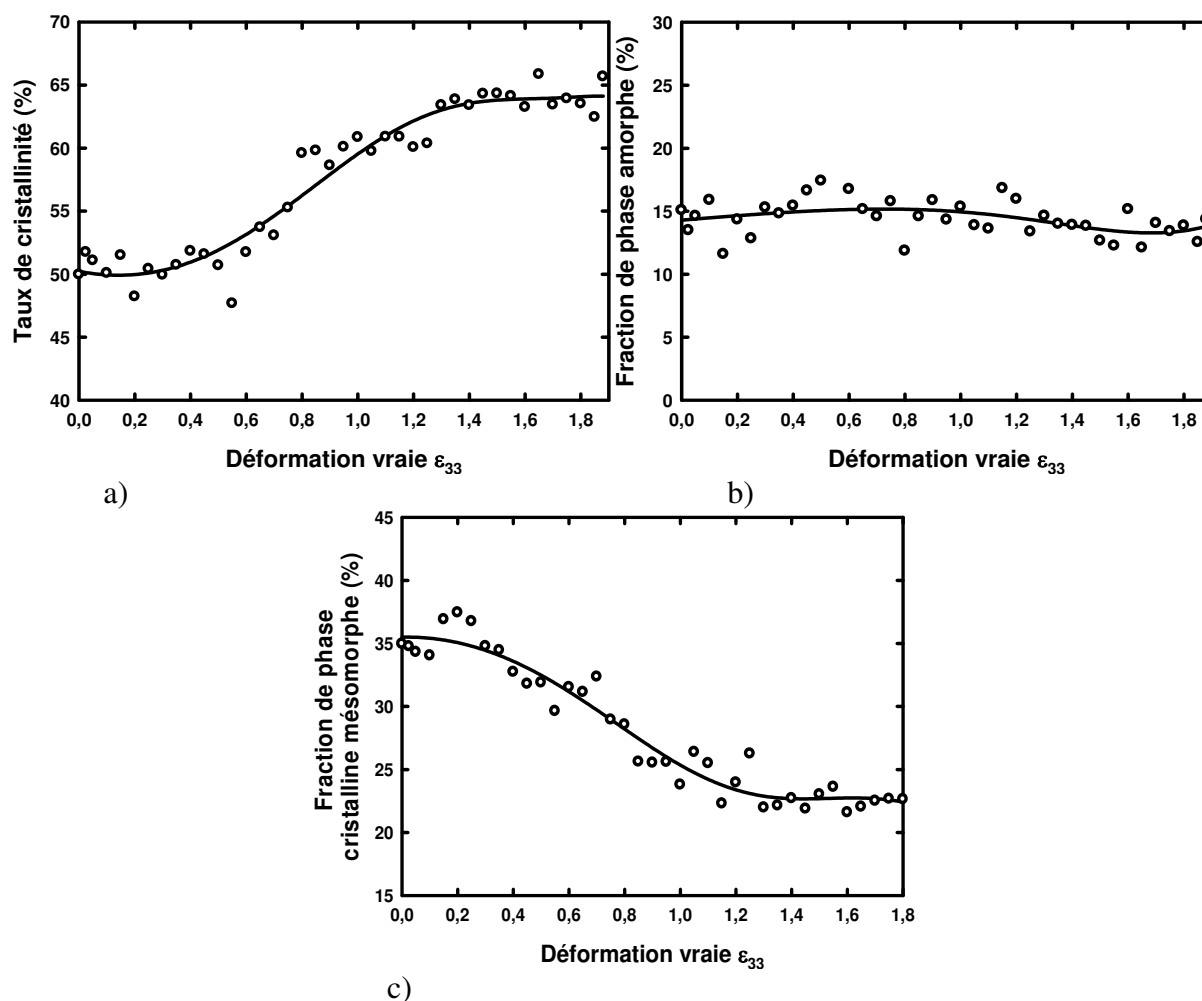


Figure 4.2.7 : Evaluation de la cristallinité du film P0270-1 en fonction de la déformation vraie en traction plane selon la méthode de Nielsen *et al.* (2002). a) Cristallinité, b) fraction de phase amorphe et c) fraction de phase cristalline mésomorphe.

4.2.2.2. Longue période (diffraction des rayons X aux petits angles)

La structure semi-cristalline des films a été déterminée dans le chapitre précédent au paragraphe 2.1.3.3. Elle est constituée de sphérolites de très petite taille aplatis dans la direction d'écoulement dû à l'extrusion. Cette partie présente les évolutions en fonction de la déformation en traction plane des longues périodes selon les directions longitudinales (zone méridionale) et transversales (zone équatoriale) de ces entités cristallines. L'axe de sollicitation mécanique est parallèle à la direction de mise en forme. Le protocole d'obtention des clichés de diffraction des rayons X aux petits angles *In Situ* au cours de l'essai mécanique réalisé avec la mini-machine de traction est développé dans la partie 2.2.3.2.5.

La figure 4.2.8 montre les résultats obtenus dans le cas des films P0161, P0270-1, P0238 et P0239. Tout d'abord, on observe des évolutions différentes de la longue période des films selon la direction considérée. En effet, la figure 4.2.8 a) montre que la longue période

dans la zone équatoriale des sphérolites augmente avec la déformation. Elle augmente quasi linéairement de 12 % pour les films P0161, P0238 et P0239 à $\varepsilon = 1,2$. La courbe, pour le film P0270-1, présente une augmentation forte jusqu'à 0,6 de déformation puis tend à devenir constante. La variation totale est de 15,7 % pour $\varepsilon = 1,2$. Inversement, la longue période tend à diminuer avec la déformation dans la zone méridionale des sphérolites (figure 4.2.8 b)). Pour $\varepsilon = 1,2$, on évalue cette diminution de la longue période à 31 % pour le film P0270-1, à 27 % pour le film P0161, à 20 % pour le film P0238 et à 13 % pour le film P0239. Seul ce dernier film présente une variation équivalente de la longue période dans les zones équatoriales et méridionales des sphérolites. Tous les autres films montrent une évolution plus importante dans la zone méridionale des sphérolites que dans la zone équatoriale. Le film P0270-1 ne présente également pas une évolution progressive et linéaire de la longue période comme dans le cas des films P0161, P0238 et P0239. Celle-ci a lieu de manière brutale aux petites et moyennes déformations pour devenir quasiment constante à $\varepsilon = 0,6$.

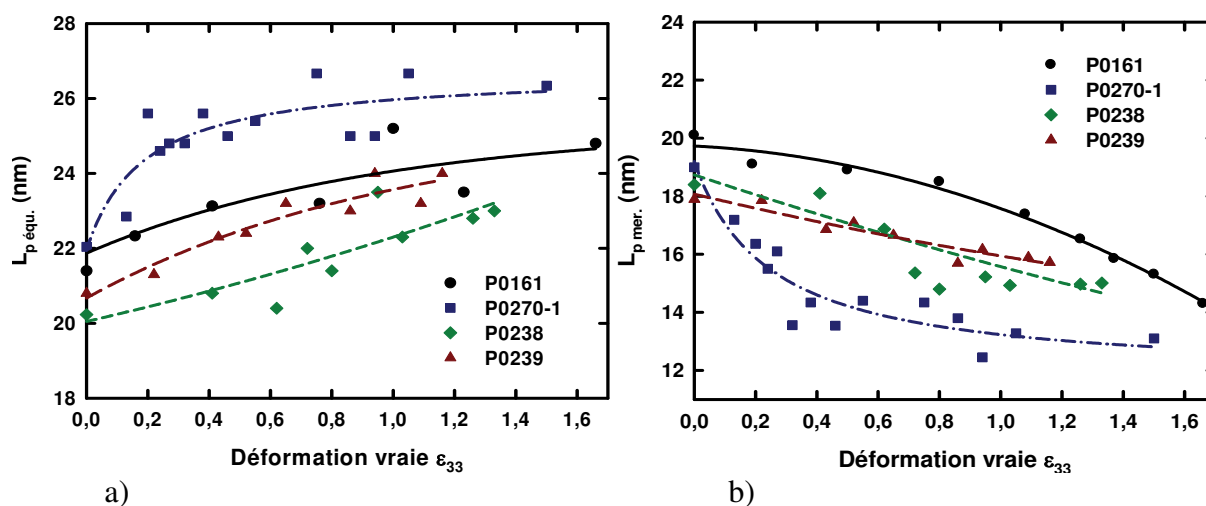


Figure 4.2.8 : Profil d'évolution des longues périodes lors d'un essai de traction *In Situ* à la diffraction des rayons X aux petits angles.

a) Zone équatoriale et b) zone méridionale des sphérolites.

4.2.3. Mesure de l'orientation des chaînes macromoléculaires

Au cours de la déformation plastique des polymères, l'orientation cristalline des chaînes macromoléculaires dans la direction de la sollicitation mécanique est un des mécanismes clés. Nous proposons de déterminer cette évolution texturale des matériaux pour les essais mécaniques en traction à partir de résultats de diffraction des rayons X aux grands angles et de spectroscopie Raman.

4.2.3.1. Résultats de diffraction des rayons X aux grands angles

Dans le cas du polypropylène isotactique, le suivi de l'évolution des plans cristallographiques (040) de la phase α permet de quantifier et de caractériser l'orientation des chaînes macromoléculaires de la phase cristalline du matériau par le calcul de son facteur d'orientation de Hermans par rapport à la direction du chargement (§ 2.2.3.2.4). Cette étude a été menée au cœur des VER d'échantillons relaxés de PP/EPR déformés en traction uniaxiale à deux températures (30 et 80 °C) et trois vitesses de déformation ($5 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$). Les manipulations sur les films P0270-1, P0161, P0238 et P0239 ont été réalisées *In Situ* au banc des rayons X en utilisant la mini-machine de traction à 30 °C et pour une vitesse de traverse constante de 10 $\mu\text{m/s}$.

4.2.3.1.1. Mesures Post Mortem sur le PP/EPR déformé en traction uniaxiale

La figure 4.2.9 présente les évolutions du facteur d'orientation de Hermans des plans (040) $_{\alpha}$ par rapport à I, l'axe mécanique, du PP/EPR déformé en traction uniaxiale à 30 et 80 °C selon trois vitesses de déformation. Les cliché de diffraction d'origine ayant servi à la détermination des fonctions d'orientation de Hermans sont présentés à l'annexe K.

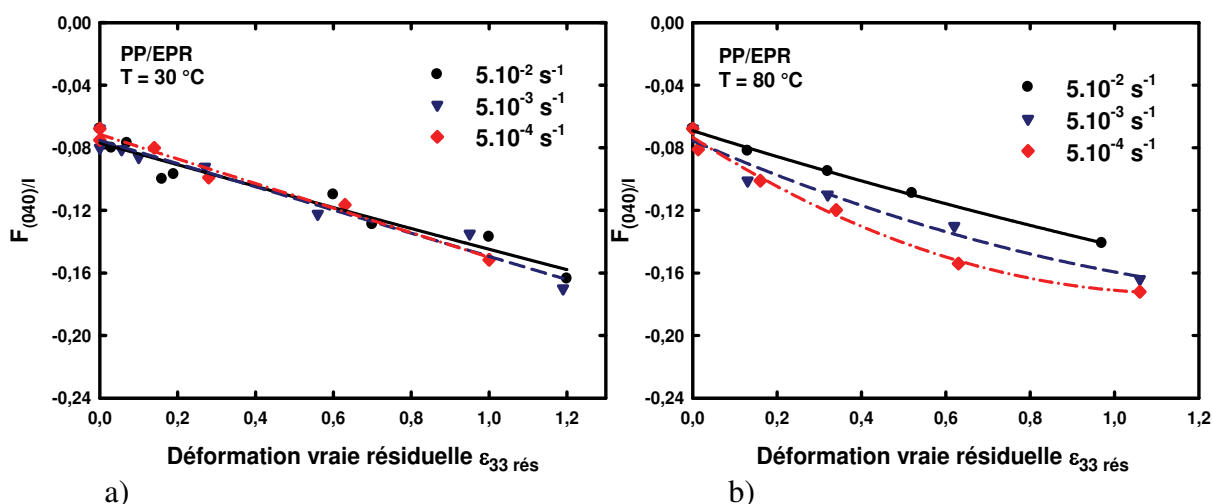


Figure 4.2.9 : Evolutions du facteur d'orientation de Hermans du plan (040) $_{\alpha}$ lors de la déformation du PP/EPR en traction uniaxiale en fonction de la vitesse de déformation a) à 30 °C et b) à 80 °C.

La valeur initiale non nulle de ces facteurs d'orientation montre qu'il existe une légère texture induite par le procédé d'injection (§ 2.1.3.1). A 30 °C (figure 4.2.9 a)), on ne remarque pas d'influence de la vitesse de déformation sur les valeurs de $F_{(040)/I}$ au cours de la déformation. Les courbes sont superposables. Les valeurs passent de -0,08 pour $\epsilon_{33} = 0$ à -0,17

pour $\epsilon_{33 \text{ rés.}} = 1,21$. Au contraire, à 80 °C (figure 4.2.9 b)), on note une influence de la vitesse de déformation sur les valeurs de $F_{(040)I}$ au cours de la déformation. Plus la vitesse est faible, plus l'orientation est importante (vu les valeurs du facteur d'orientation de Hermans des plans cristallographiques (040) par rapport à la direction de traction (I)). Pour une déformation vraie résiduelle de 1, $F_{(040)I}$ vaut $-0,17$ à 5.10^{-4} s^{-1} , $-0,16$ à 5.10^{-3} s^{-1} et $-0,14$ à 5.10^{-2} s^{-1} . La tendance de ce facteur à se rapprocher de la valeur type de $-0,5$ renseigne sur le développement d'une texture de fibres dans le cas d'une déformation uniaxiale.

4.2.3.1.2. Mesures In Situ

La figure 4.2.10 présente les évolutions de $F_{(040)I}$ au cours de la déformation en traction plane des films P0270-1, P0161, P0238 et P0239. La comparaison des évolutions de ce facteur d'orientation entre les matériaux sans charges minérales (figure 4.2.10 a)), montre dans un premier temps que la courbe du film P0161 présente une pente plus élevée que celle du PP/EPR. L'orientation des chaînes macromoléculaires, dans la direction de la sollicitation mécanique, dans le cas d'une géométrie fine telle qu'un film de 300 μm d'épaisseur, est donc plus rapide et plus importante que dans le cas d'un matériau massif.

Le film P0270-1 montre avant déformation une forte anisotropie avec une orientation de ses chaînes dans la direction de traction. Par conséquent, l'évolution de $F_{(040)I}$ par rapport à celle du film P0161 (initialement faiblement texturé) est différente. On observe une forte pente aux petites déformations qui tend ensuite à devenir nulle. Les valeurs de $F_{(040)I}$ aux grandes déformations des deux films sont identiques.

La figure 4.2.10 b) montre l'influence de l'ajout de charges minérales (7 %wt. de particules de μ -talc) au sein du PP/EPR sur l'évolution de $F_{(040)I}$ au cours de la déformation. On observe que la pente de la courbe est plus faible dans le cas du matériau chargé. La même observation peut être formulée pour les films vierges et chargés à partir de la figure 4.2.10 c).

Les films P0238 et P0239 voient leur facteur d'orientation de Hermans des plans cristallographiques (040) par rapport à la direction de traction (I) ne pas évoluer avec la déformation. On note une légère diminution de la valeur de $F_{(040)I}$ aux grandes déformations à partir de 1. En comparaison avec le même matériau, mais sans charge, cette évolution est négligeable.

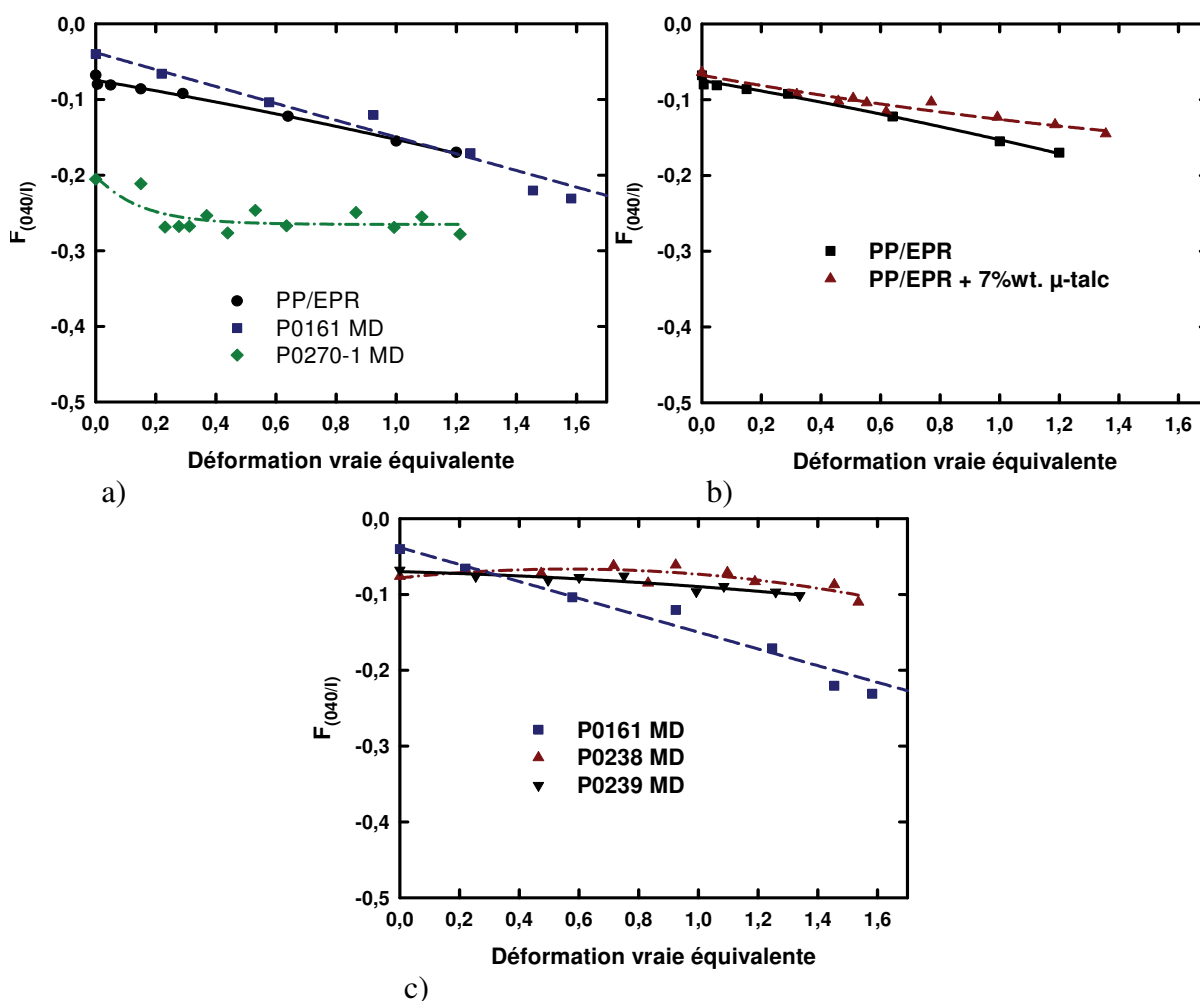


Figure 4.2.10 : Evolutions du facteur d'orientation de Hermans du plan $(040)_\alpha$ lors d'un essai de traction *In Situ* à la diffraction des rayons X aux grands angles ($T = 30\text{ °C}$ et $v = 10\mu\text{m/s}$).
a) Matériaux vierges, b) matériaux massifs chargés et c) films chargés.

4.2.3.2. Résultats de la spectroscopie Raman

Selon le protocole développé dans la partie 2.2.3.7.1, l'évolution de l'orientation cristalline des chaînes macromoléculaires a été mesurée au cours d'essais mécaniques en traction plane sur les films P0161, P0238 et P0239. Mais auparavant, on a vérifié la validité de cette technique dans le cas du matériau massif (en comparant les résultats avec ceux obtenus par diffraction des rayons X).

4.2.3.2.1. Mesures Post Mortem (cas du PP/EPR massif)

Après réduction par polissage de la moitié du VER des éprouvettes déformées de PP/EPR, des mesures par spectroscopie Raman polarisée sont réalisées afin de déterminer l'orientation macromoléculaire induite par la déformation plastique. La figure 4.2.11 présente les évolutions *Post Mortem* à 30 °C pour trois vitesses de déformation. La courbe à 80 °C et 5.10^{-3} s^{-1} permet d'apprécier l'influence de la température.

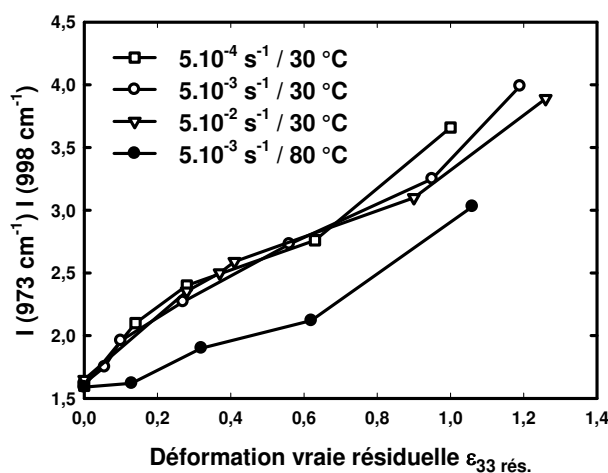


Figure 4.2.11 : Evolutions *Post Mortem* du rapport d'orientation Raman $I(973 \text{ cm}^{-1}) / I(998 \text{ cm}^{-1})$ lors d'un essai de traction uniaxiale sur du PP/EPR à 30 et 80 °C.

On note immédiatement la superposition des courbes à 30 °C selon les trois vitesses de déformation, des évolutions du rapport d'orientation Raman en fonction de la déformation résiduelle. Ce résultat est en accord avec les facteurs d'orientation de Hermans précédemment décrits : l'influence de la vitesse est nulle à 30 °C. La comparaison avec la courbe à 80 °C et 5.10^{-3} s^{-1} montre que le développement de l'orientation macromoléculaire se réduit en augmentant la température de l'essai mécanique. Nous constatons que cette technique est à prendre avec précaution lorsque la température augmente. A 80 °C, l'orientation des chaînes mesurée par la technique RAMAN est plus faible que celle par diffraction des rayons X aux grands angles. En principe l'orientation à 80 °C est plus forte qu'à 30 °C. Cette sous-estimation de l'orientation par la technique RAMAN est certainement due à un effet thermique.

4.2.3.2.2. Mesures In Situ à la VidéoTraction™ (cas des films)

Le protocole expérimental suivi pour ces manipulations est décrit dans la partie 2.2.3.7.4. Dans le cas des films bicouches, nous avons réalisé toutes nos analyses du côté de la face PP/EPR. La figure 4.2.12 présente les évolutions du rapport d'orientation en fonction de la déformation en traction plane à 30 °C et 5.10^{-4} s^{-1} .

Les évolutions en fonction de la déformation obtenues pour ces films sont similaires à celles décrites précédemment dans le cas des facteurs d'orientation de Hermans déterminés à partir des résultats de diffraction des rayons X aux grands angles. Les films chargés par des particules minérales ne montrent pas d'orientation des chaînes macromoléculaires parallèlement à la direction de traction contrairement au matériau vierge. L'évolution du

rapport dans le cas du film P0161 n'est pas linéaire. Elle est de forme sigmoïdale et montre un point d'inflexion pour $\varepsilon = 0,7$.

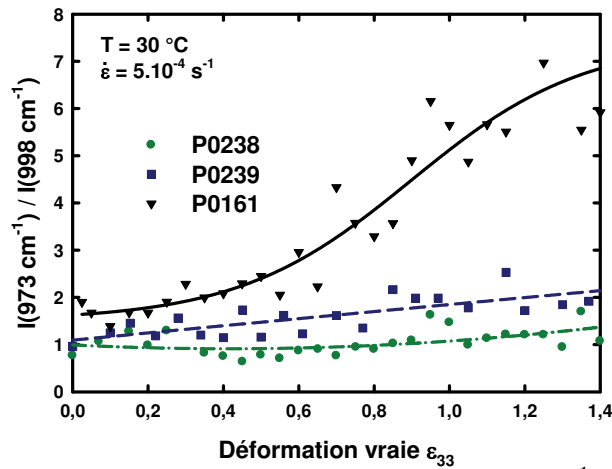


Figure 4.2.12 : Evolutions du rapport d'orientation $I(973 \text{ cm}^{-1}) / I(998 \text{ cm}^{-1})$ lors d'un essai de traction plane *In Situ* à la spectroscopie Raman dans le cas des films P0161, P0238 et P0239.

4.2.4. Mise en évidence de la déformation volumique

Au cours de la déformation plastique des polymères, le second mécanisme microstructural qui doit être tenu en compte lors de l'établissement des lois de comportement mécaniques est la déformation volumique. Cette partie a pour objectif de la mettre en évidence par diverses techniques d'observation et finalement de la quantifier.

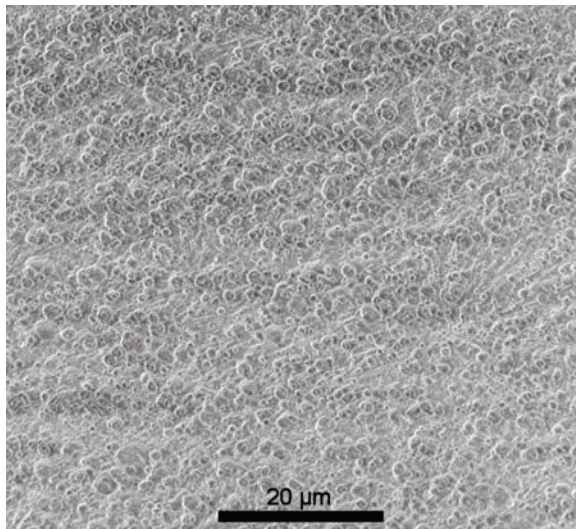
Plusieurs techniques existent pour les échantillons massifs d'épaisseur supérieure à 3 millimètres : VidéoTractionTM (mesures *In Situ* - § 2.2.1.2) et radiographie X (mesures *Post Mortem* - § 2.2.3.4). Cependant, pour des géométries fines (épaisseur < 300 μm), ces méthodes ne sont plus applicables. C'est pourquoi, nous avons développé une nouvelle méthode basée sur la spectroscopie Raman pour évaluer cette déformation volumique dans le cas des films. Le principe et le protocole expérimental sont décrits à la section 2.2.3.7.3.

4.2.4.1. Observation de la déformation volumique par Microscopie Electronique à Balayage

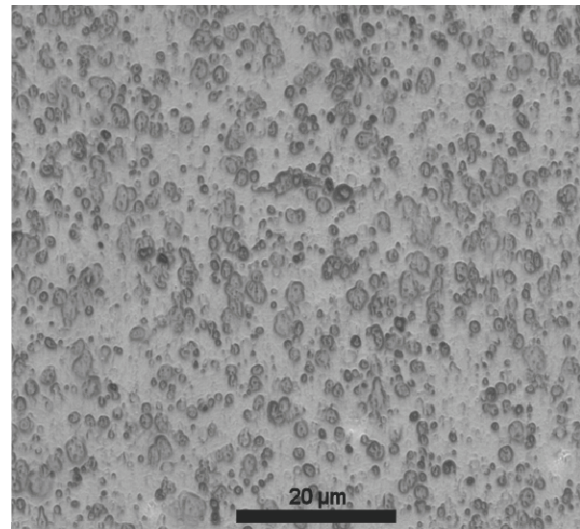
4.2.4.1.1. Observations *Post Mortem* (cas du PP/EPR massif)

La figure 4.2.13 présente les étapes du développement de la déformation volumique du PP/EPR lorsqu'il est sollicité en traction uniaxiale à 30 °C et à une vitesse de 5.10^{-3} s^{-1} . Les micrographies ont été obtenues sur des échantillons pré-déformés à différentes valeurs de déformation vraie. Les zones observées sont le cœur des VER. Elles ont été soigneusement

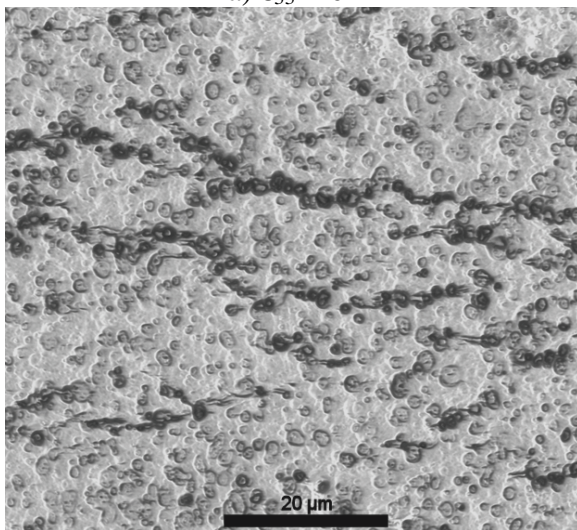
découpées avec une lame diamant (extraction des têtes des éprouvettes et séparation du VER en deux parties par son centre dans la direction longitudinale). Afin d'avoir une surface propre pour l'observation MEB, la surface a été microtomée puis attaquée chimiquement afin d'éliminer la l'écroissance dû à la coupe selon la méthode décrite dans la partie 2.2.3.6.1.



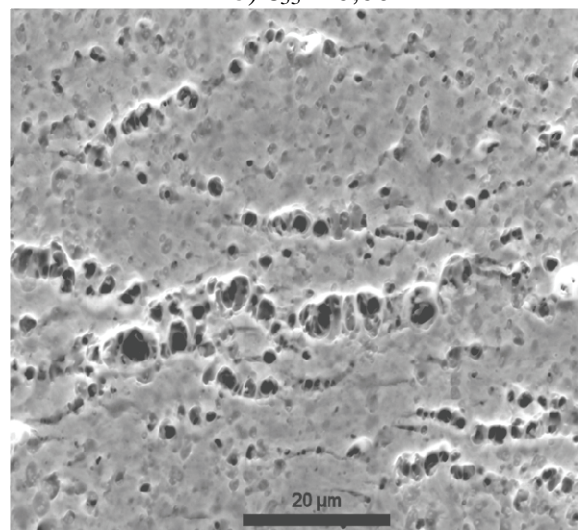
a) $\epsilon_{33} = 0$



b) $\epsilon_{33} = 0,06$



c) $\epsilon_{33} = 0,15$



d) $\epsilon_{33} = 0,3$

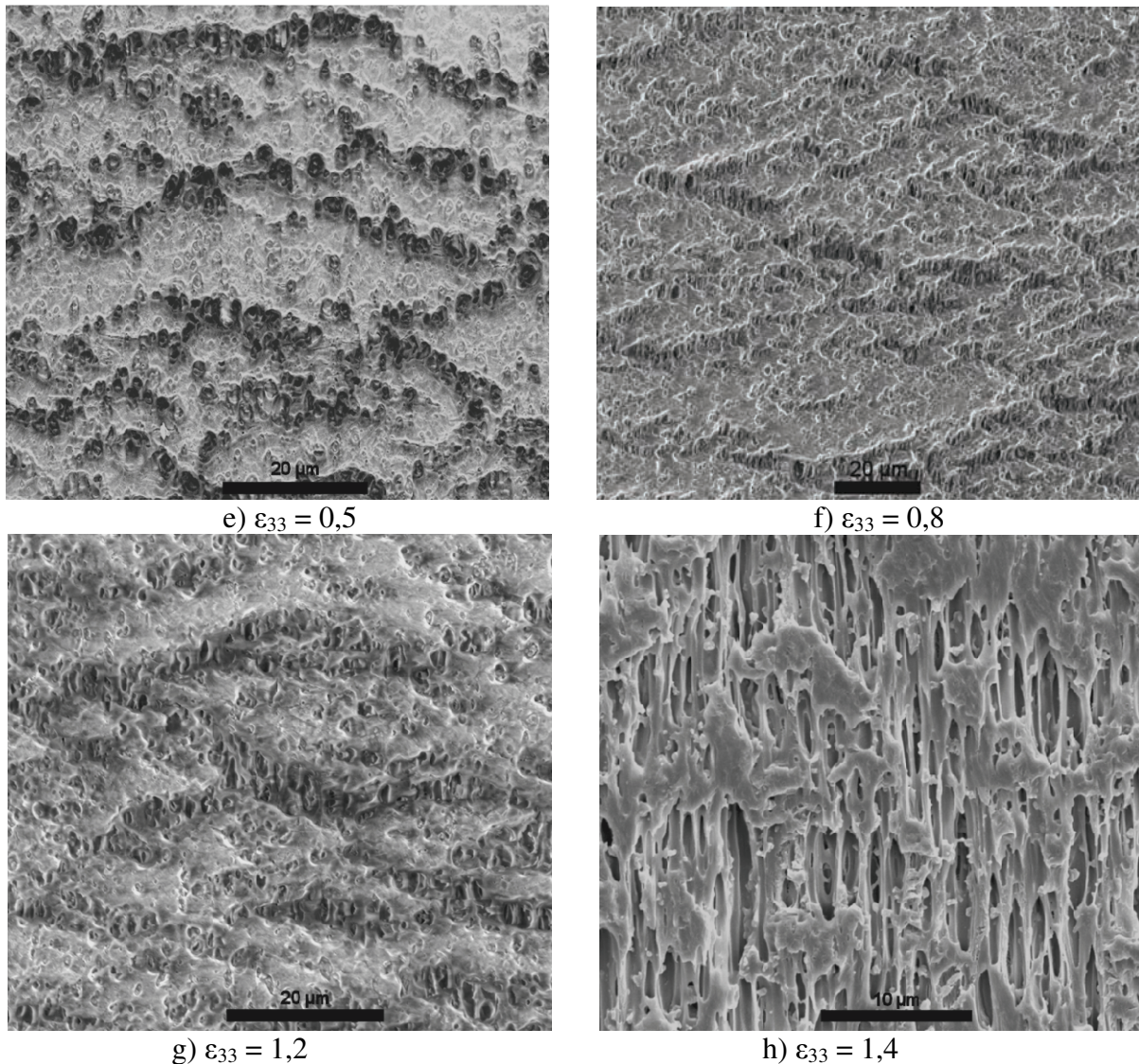


Figure 4.2.13 : Clichés MEB du cœur des VER des éprouvettes de PP/EPR déformées à différentes valeurs de déformation vraie à 30 °C et $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ en traction uniaxiale. L'axe de traction est vertical sur les micrographies

L'endommagement structural du PP/EPR massif est caractérisé par les étapes suivantes :

- l'élongation des nodules d'EPR dans la direction de la sollicitation mécanique (van der Wal et Gaymans, 1999) (figure 4.2.13 b)),
- l'initiation de la cavitation à l'interface entre les nodules et la matrice et/ou au cœur même de ces renforts élastomères (figure 4.2.13 c)). La distribution de ces particules n'étant pas homogène au sein du matériau, des lignes de cavitation apparaissent lorsque des nodules sont proches à un angle préférentiel de 45°. C'est la formation de 'crazes' (Jang *et al.*, 1985 ; Chen et Argon, 1981 ; Argon et Shi, 1983) ou de 'bandes de cisaillement et de dilatation' dues à la répétition des cavités en ligne (Lazzeri et Bucknall, 1993),

- l'ouverture de ces lignes de cavitation (figures 4.2.13 d) et e)),
- l'apparition de fibrilles (figures 4.2.13 f) et g)),
- une structure fibrillaire (figure 4.2.13 h)).

4.2.4.1.2. *Observations In Situ (cas des films)*

L'observation des mécanismes d'endommagement par MEB des films P0161, P0239 et P0238 a été réalisée à partir d'essais mécaniques *In Situ* à 30 °C et $v = 10 \mu\text{m/s}$. Le protocole expérimental et la préparation des échantillons sont développés à la partie 2.2.3.6.2. Toutes les micrographies présentées ci-après ont été obtenues face PP/EPR. En effet, quelque soit le film observé, l'endommagement de la couche de le PP-co-PE-g-MAH est inexistant comme illustré par la figure 4.2.14.

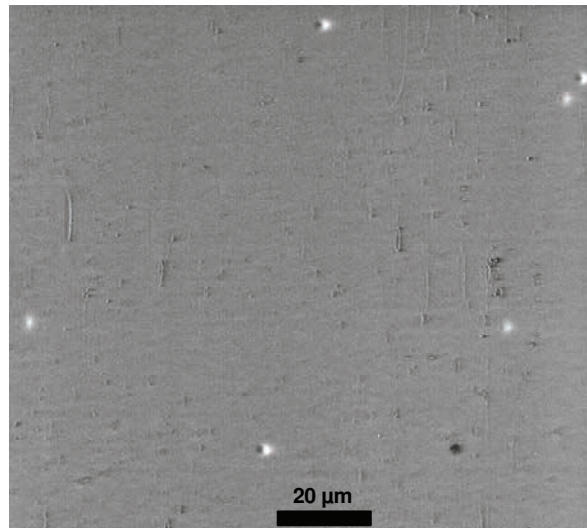


Figure 4.2.14 : Clichés MEB au centre du VER d'un film, face PP-co-PE-g-MAH, déformé en traction plane à 1,12 à 30 °C et $10 \mu\text{m/s}$ en traction plane. Essai mécanique *In Situ* au MEB.

- P0161 (face PP/EPR) :

La figure 4.2.15 montre des micrographies prises à différentes valeurs de déformation vraie du film P0161 étiré en traction plane. On observe, comme dans le cas du PP/EPR massif, l'extension des nodules d'élastomères dans la direction de traction aux petites déformations (figures 4.2.1 b), c) et d)) accompagnés de microfissures au niveau de certain joint nodule/matrice. Finalement, une faible quantité de ces nodules s'endommagent pour créer des vides dans le matériau aux grandes déformations (figures 4.2.14 e) et f)). A comparer au matériau massif, on n'observe pas un endommagement significatif.

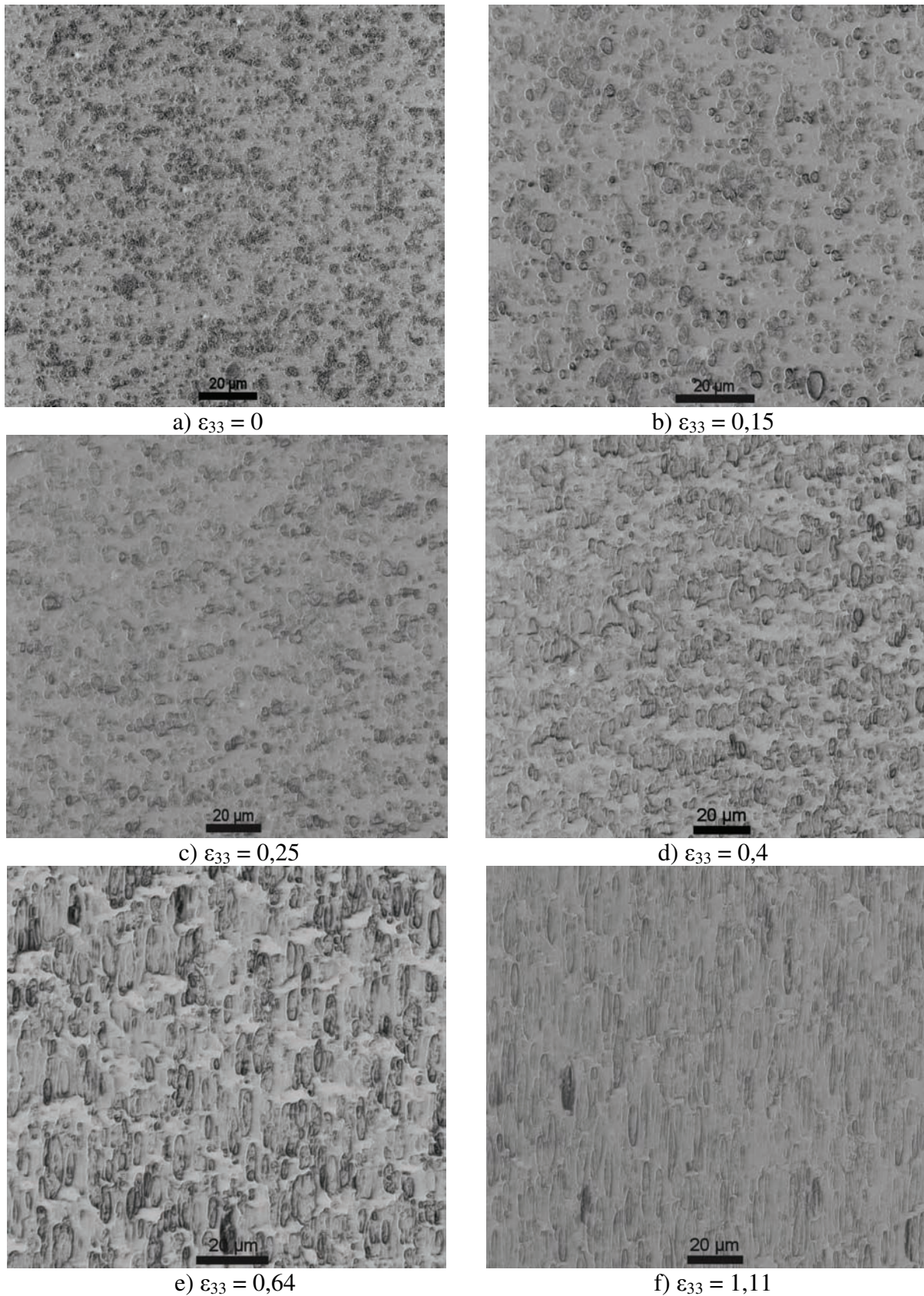
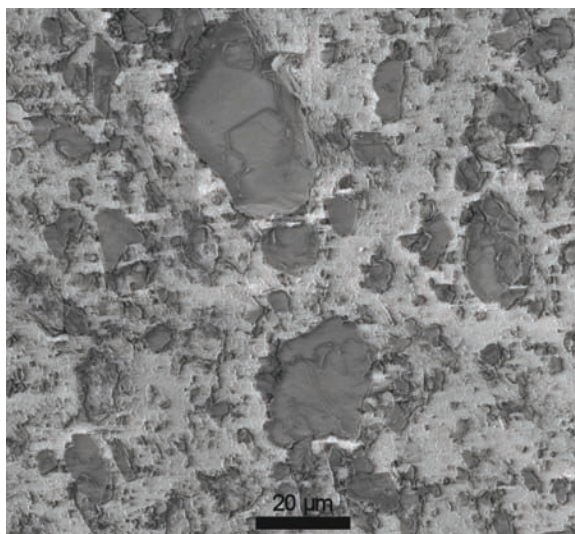


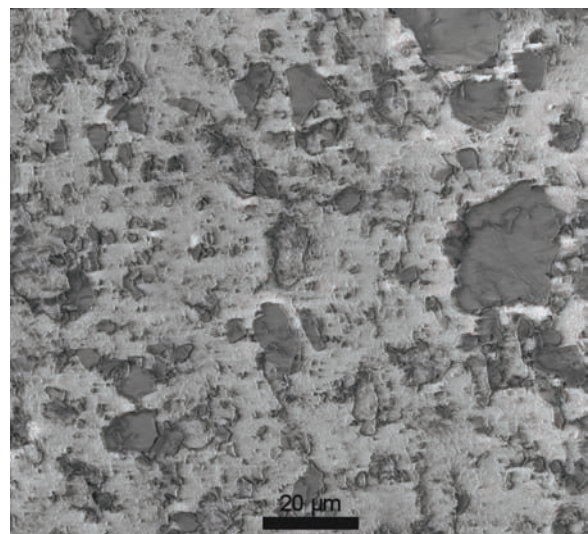
Figure 4.2.15 : Clichés MEB au centre du VER, face PP/EPR, des éprouvettes de film P0161 déformées à différentes valeurs de déformation vraie à 30 °C et 10 $\mu\text{m/s}$ en traction plane. Essai mécanique *In Situ* au MEB. L'axe de traction est vertical.

- P0239 (face PP/EPR) :

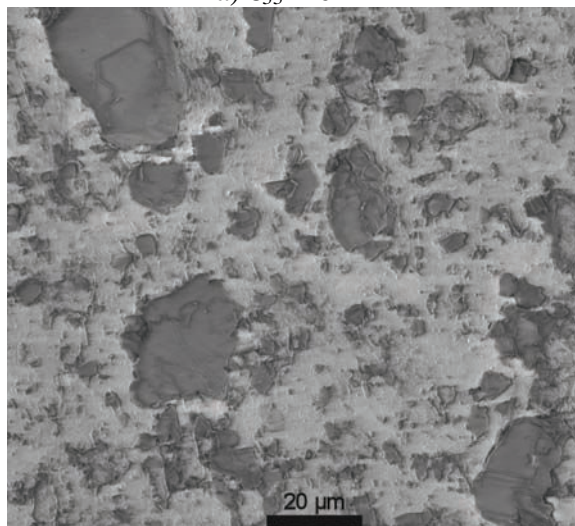
La figure 4.2.16 montre des micrographies prises à différentes valeurs de déformation vraie du film P0239 étiré en traction plane. On distingue la présence des particules de μ -talc dont la taille des plaquettes peut atteindre 40 μm de longueur. Cette longueur est généralement alignée selon la direction de mise en forme (figure 4.2.16 a)). Jusqu'à 0,12 de déformation aucune modification de la microstructure n'apparaît (figures 4.2.16 b) et c)). Pour $\epsilon_{33} = 0,3$, des fissures orientées perpendiculairement à la direction de traction apparaissent. Leur cœur contient un grand nombre de fibrilles alignées selon l'axe de chargement mécanique.



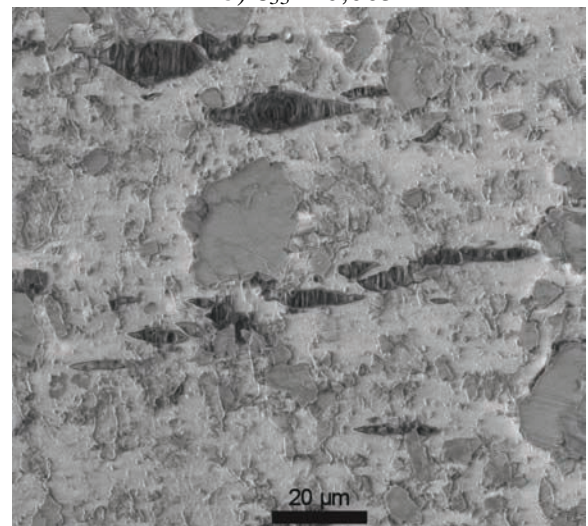
a) $\epsilon_{33} = 0$



b) $\epsilon_{33} = 0,065$



c) $\epsilon_{33} = 0,12$



d) $\epsilon_{33} = 0,3$

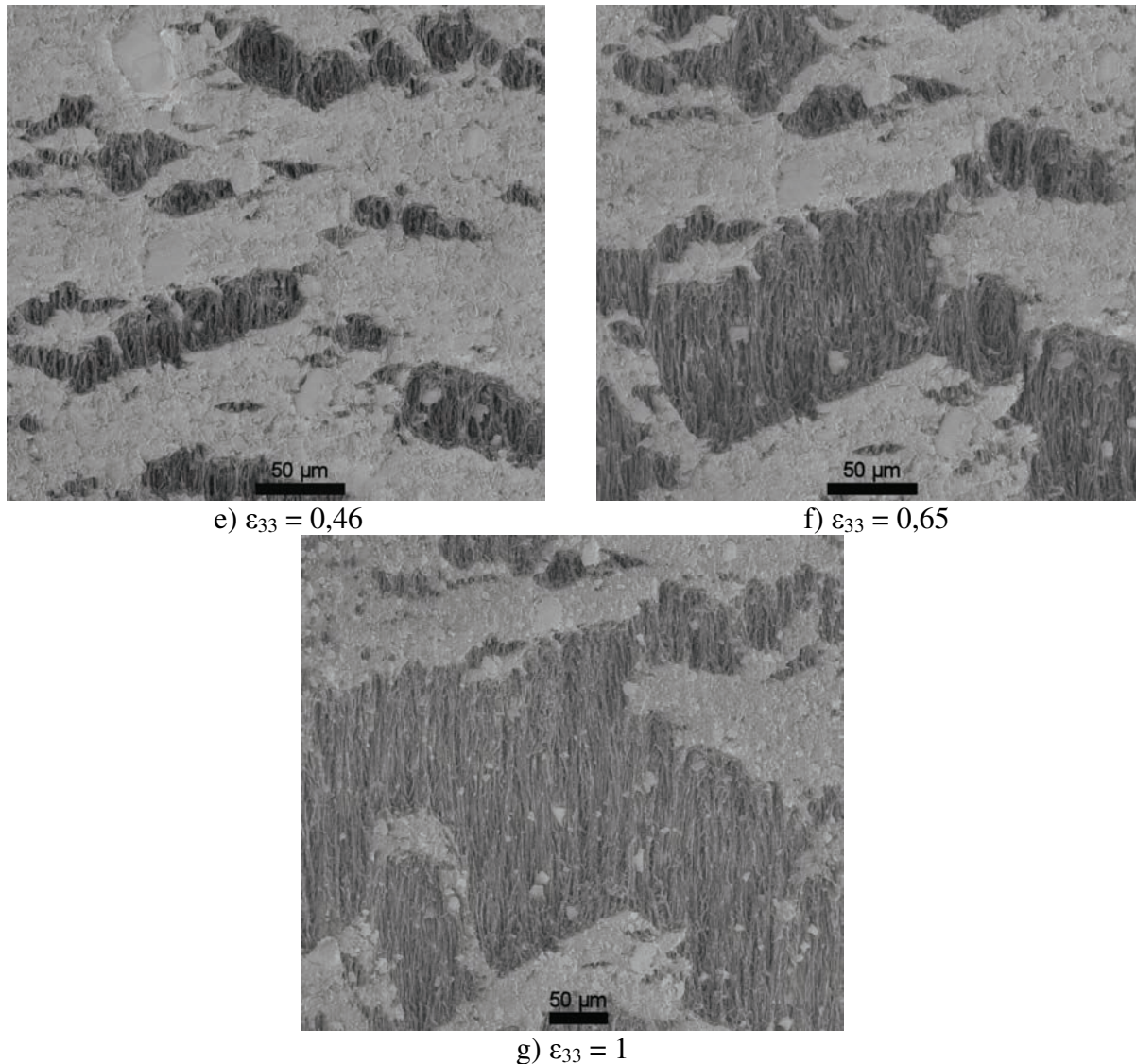


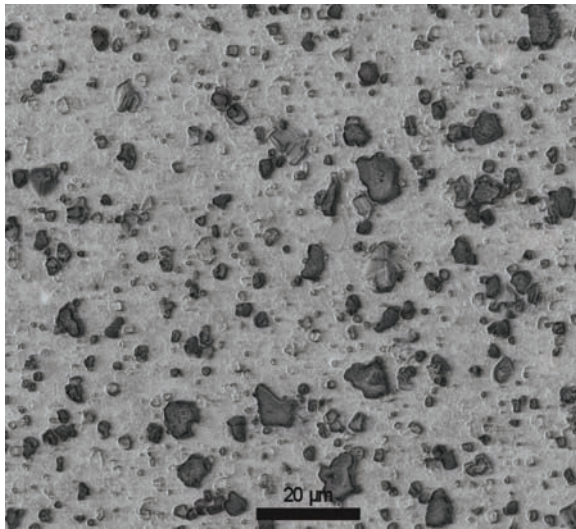
Figure 4.2.16 : Clichés MEB au centre du VER, face PP/EPR, des éprouvettes de film P0239 déformées à différentes valeurs de déformation vraie à 30 °C et 10 $\mu\text{m/s}$ en traction plane. Essai mécanique *In Situ* au MEB. L'axe de traction est vertical.

Sur les figures 4.2.16 d), e), f) et g), on remarque la propagation des fissures perpendiculairement à la direction de traction. La coalescence de ces cavités se fait préférentiellement à 45 degré. Pour $\epsilon_{33} = 1$, une importante structure fibrillaire du matériau apparaît avec au centre, les particules minérales.

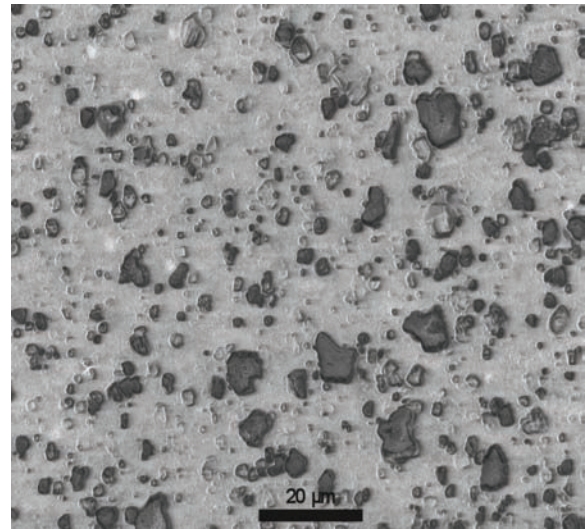
- P0238 (face PP/EPR) :

La figure 4.2.17 montre des micrographies prises à différentes valeurs de déformation vraie du film P0238 étiré en traction plane. Les mêmes étapes de l'endommagement volumique que dans le cas du film P0239 sont observées. Cependant, l'apparition de

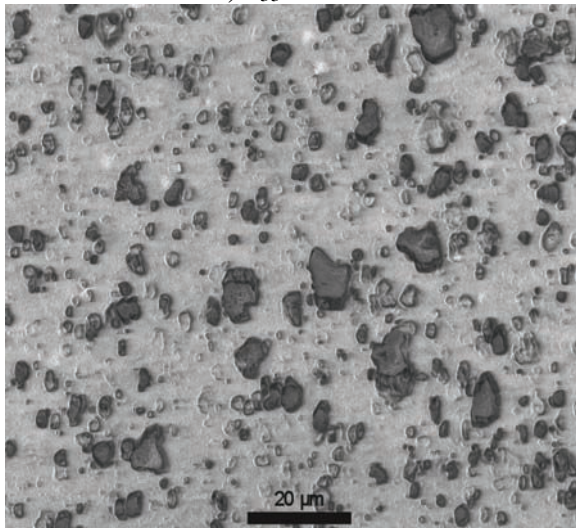
microcavités a lieu dès les premières valeurs de la déformation (figure 4.2.17 b)) au niveau des interfaces entre les particules de CaCO_3 et la matrice PP.



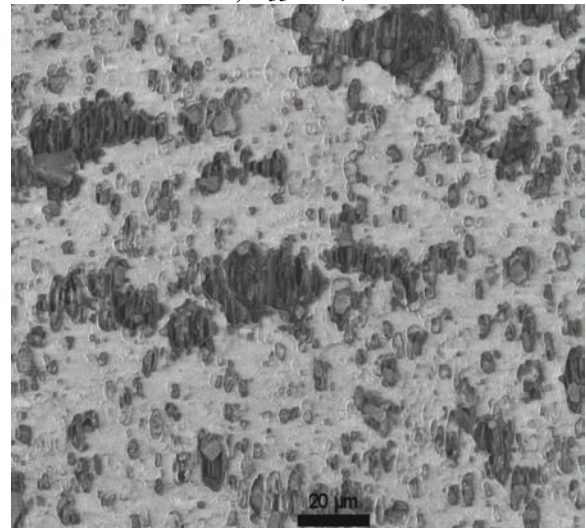
a) $\epsilon_{33} = 0$



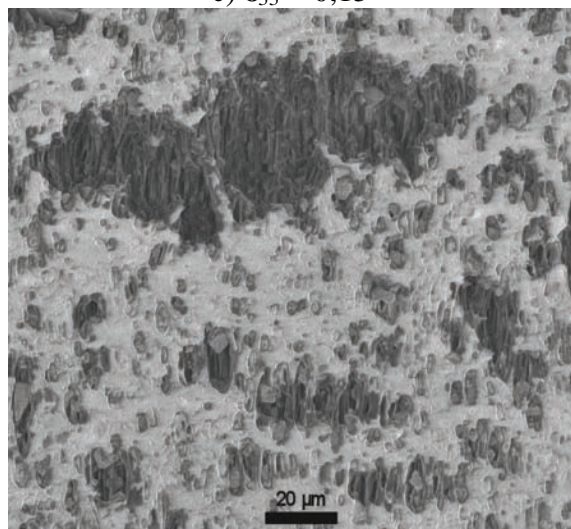
b) $\epsilon_{33} = 0,065$



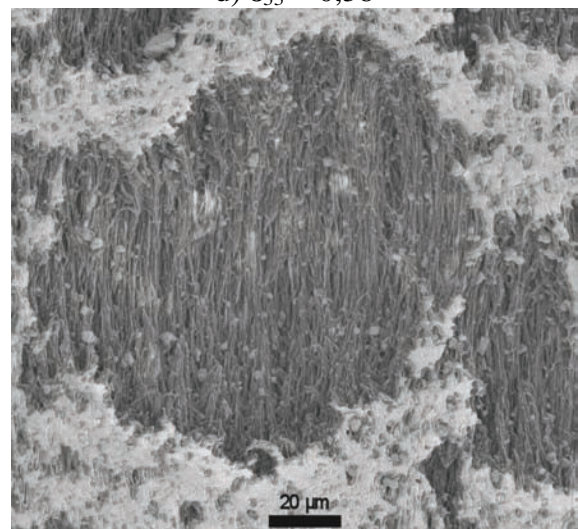
c) $\epsilon_{33} = 0,15$



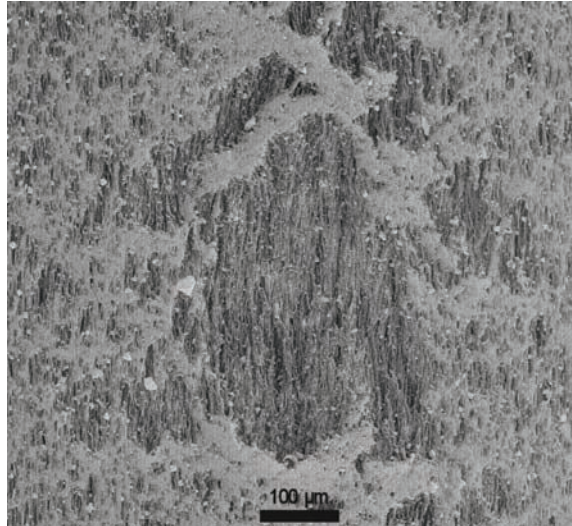
d) $\epsilon_{33} = 0,38$



e) $\epsilon_{33} = 0,5$



f) $\epsilon_{33} = 0,87$



g) $\varepsilon_{33} = 1,2$

Figure 4.2.17 : Clichés MEB au centre du VER, face PP/EPR, des éprouvettes de film P0238 déformées à différentes valeurs de déformation vraie à 30 °C et 10 $\mu\text{m/s}$ en traction plane. Essai mécanique *In Situ* au MEB. L'axe de traction est vertical.

Ensuite ces cavités deviennent des fissures qui se propagent perpendiculairement à l'axe de traction (figures 4.2.17 c) et d)). Leur coalescence s'opère préférentiellement à 45 degré (figure 4.2.17 e)). Aux grandes déformations, la structure devient hautement fibrillaire et on note la présence de particules minérales libres au sein des cavités (figures 4.2.17 f) et g)).

4.2.4.2. Observations par tomographie X

L'endommagement volumique a aussi été observé par tomographie X sur chacune des éprouvettes déformées selon les trois chemins de déformation étudiés. Le protocole expérimental de ce dispositif d'analyse basé sur la diffusion des rayons X est décrit dans la partie 2.2.3.4. La figure 4.2.18 représente un volume de 0,6 mm^3 du VER d'une éprouvette de PP/EPR déformée en traction uniaxiale jusqu'à $\varepsilon_{33} = 1,2$ à 30 °C et $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Par traitement d'image (seuillage sur l'histogramme des niveaux de gris), on évalue à partir de cette analyse la déformation volumique du matériau. On trouve une valeur proche de celle déterminée par VidéoTractionTM pour le même état de déformation : $\varepsilon_v = 0,6$. Le seuillage effectué se base sur les observations faites par microscopie électronique à balayage afin de respecter la distribution et la taille des cavités.

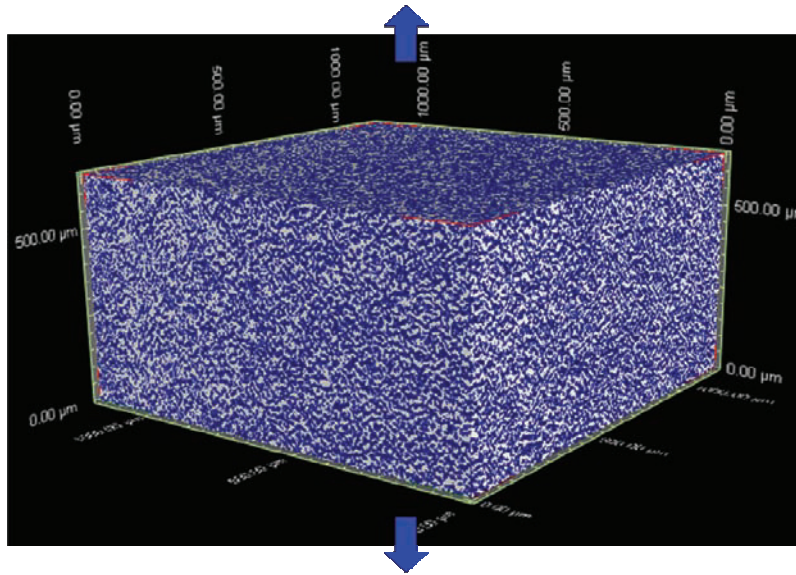


Figure 4.2.18 : Volume de $0,6 \text{ mm}^3$ du VER d'un échantillon de PP/EPR vierge étiré en traction uniaxiale jusqu'à $\epsilon_{33} = 1,2$ à 30 °C et $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.
La couleur blanche représente la matière et les flèches, l'axe de traction.

La figure 4.2.19 est une coupe au cœur du VER d'une éprouvette de PP/EPR chargé par des particules de μ -talc déformé en traction plane avec la mini-machine de traction. On remarque sur cette figure la localisation de la déformation maximale au centre du défaut géométrique de l'éprouvette (section minimale, VER) qui a été préalablement usiné à cet effet. Elle se distingue du reste de l'échantillon par un contraste plus prononcé. Cette différence traduit une variation de la densité du matériau. Les rayons X sont moins absorbés dans cette zone ce qui révèle la présence de vide, de cavités.

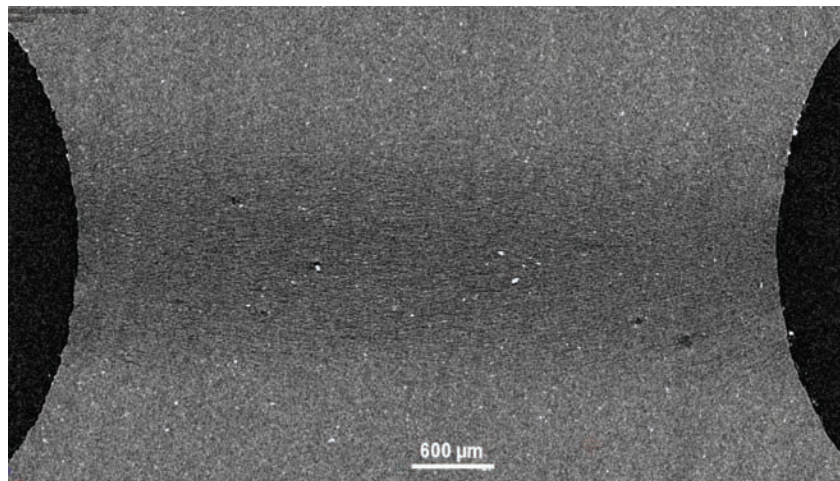


Figure 4.2.19 : Coupe du VER d'un échantillon de PP/EPR chargé avec 7 %wt. de μ -talc étiré en traction plane jusqu'à $\epsilon_{\text{equ}} = 1,35$ à 30 °C et 10 µm/s .
La direction de traction est verticale.

On distingue aussi une orientation préférentielle des fissures perpendiculairement à la direction de traction (direction verticale sur la figure). Les particules blanches (à fort pouvoir d'absorption des rayons X) sont les plaquettes de μ -talc. On note la présence de cavités autour de ces charges minérales et principalement au niveau de leurs pôles.

La figure 4.2.20 est une coupe selon l'épaisseur du film P0238 déformé en traction plane à 30 °C et 10 $\mu\text{m/s}$ jusqu'à $\epsilon_{\text{equ}} = 1,34$.

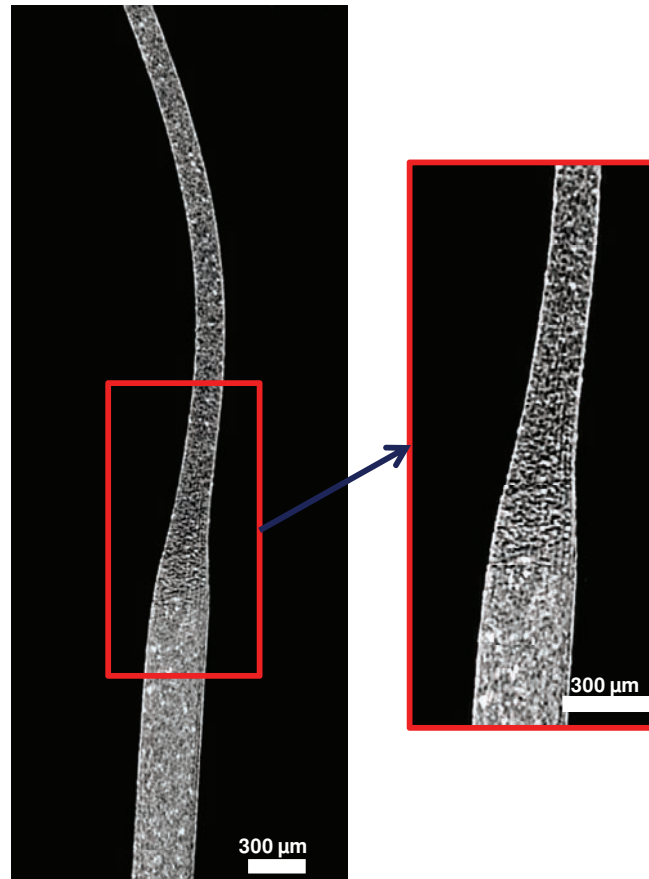


Figure 4.2.20 : Coupe transversale du VER du film P0238 déformé en traction plane jusqu'à $\epsilon_{\text{equ}} = 1,34$ à 30 °C et 10 $\mu\text{m/s}$. La direction de traction est verticale.

On note sur cette figure la présence des particules de CaCO_3 de part leur couleur blanche due à leur fort pouvoir d'absorption des rayons X. On distingue la zone déformée (VER) des têtes de l'éprouvette par la réduction de la section et par la couleur nettement plus sombre traduisant une baisse de la densité du matériau. On remarque au sein de cette zone un grand nombre de craquelures orientées perpendiculairement à la direction de traction. Ces cavités sont d'autant plus développées que l'on se rapproche des épaules de la striction. Cela signifie que la triaxialité est grande dans cette partie de l'éprouvette.

Des coupes au centre des VER d'éprouvettes de PP/EPR chargé par des particules minérales déformées en cisaillement simple jusqu'à $\epsilon_{\text{equ}} = 1,73$ à 30 °C et $\dot{\epsilon} = 8,66.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ont été obtenues. La figure 4.2.21 montre une de ces coupes dans le cas d'une éprouvette cisailée de PP/EPR chargé avec du CaCO_3 . De la même manière que précédemment, on distingue la zone principale de la déformation par un contraste plus élevé que dans le reste de l'échantillon. Ceci révèle donc la présence de cavités. Le zoom de la figure de droite permet de mettre en évidence la création de craquelures au niveau des particules minérales. Elles mesurent au maximum 150 μm de longueur et sont préférentiellement orientées à 45 degrés par rapport à la direction de cisaillement.

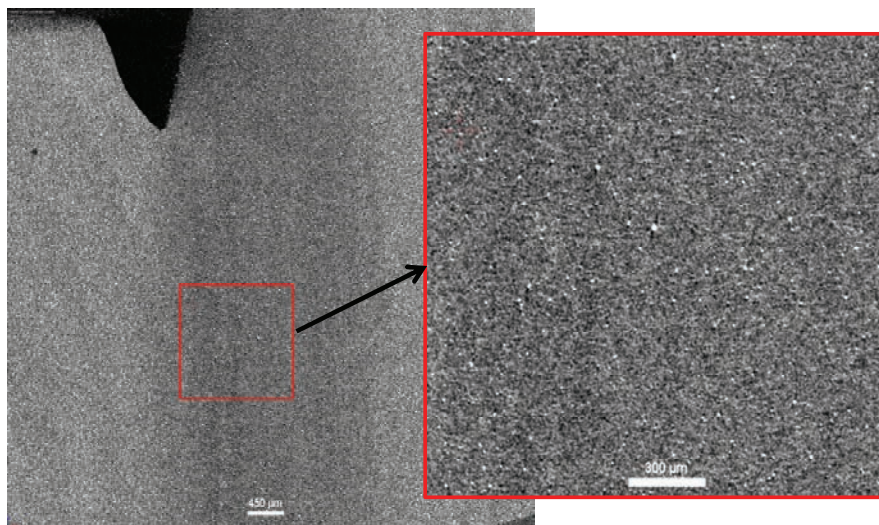


Figure 4.2.21 : Coupe du VER d'un échantillon de PP/EPR chargé avec 33 %wt. de CaCO_3 déformé en cisaillement simple jusqu'à $\epsilon_{\text{equ}} = 1,73$ à 30 °C et $\dot{\epsilon} = 8,66.10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

La figure 4.2.22 montre la même coupe que précédemment, mais dans le cas d'une éprouvette de PP/EPR chargé avec des plaquettes de μ -talc. On note aussi la présence de craquelures au niveau des charges minérales qui se développent à 45 degrés par rapport à la direction de cisaillement. Elles mesurent dans ce cas au maximum 240 μm .

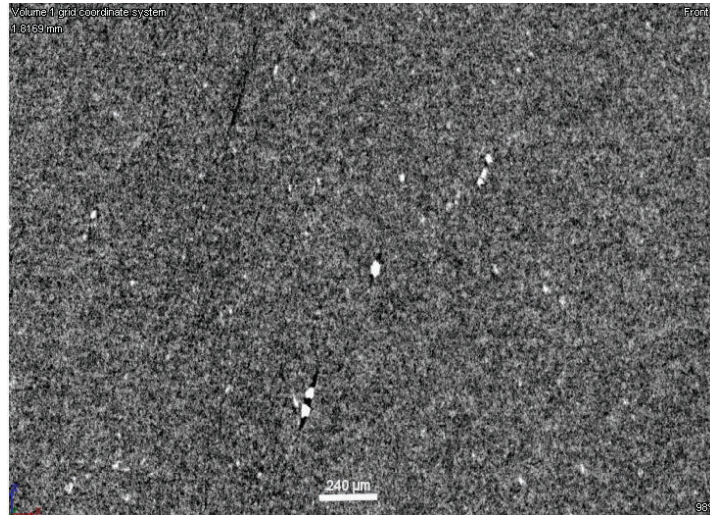


Figure 4.2.22 : Coupe du VER d'un échantillon de PP/EPR chargé avec 7 %wt. de μ -talc déformé en cisaillement simple jusqu'à $\epsilon_{\text{equ}} = 1,73$ à $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $\dot{\epsilon} = 8,66.10^{-3}\text{ s}^{-1}$.

Ces analyses par tomographie X mettent en évidence la différence de densité du matériau et permettent donc de révéler la déformation volumique au sein d'une éprouvette déformée. Bien que ce phénomène soit communément rencontré pour les polymères semi-cristallins dans le cas du mode de déformation en traction uniaxiale, les coupes précédentes mettent aussi en évidence la possibilité d'observer la cavitation en traction plane et en cisaillement simple, lorsque le matériau contient des charges minérales.

4.2.4.3. Détermination de la déformation volumique

Nous avons vu dans la partie 4.1 de ce chapitre que la VidéoTractionTM est une technique efficace pour la détermination de la déformation volumique au cours d'un essai mécanique en traction uniaxiale. Cependant, elle n'est pas adaptée pour les autres chemins de déformation tels que la traction plane et le cisaillement simple. Cette partie présente alors deux objectifs principaux. Dans un premier temps, nous comparerons les évolutions de la déformation volumique obtenue par VidéoTractionTM avec des mesures réalisées par radiographie X afin de corrélérer les résultats des deux techniques. Dans un second temps, nous validerons la spectroscopie Raman, comme une nouvelle technique permettant le suivi et la quantification de la déformation volumique au cours de la déformation, par une nouvelle comparaison des résultats avec les deux premières techniques. Finalement, nous appliquerons la technique de la spectroscopie Raman dans la détermination de l'endommagement volumique des films puisqu'à l'heure actuelle la VidéoTractionTM et la radiographie X ne sont plus applicables pour des géométries fines telles que des films de $300\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur.

4.2.4.3.1. Corrélations des évolutions de la déformation volumique au cours de la déformation en traction uniaxiale du PP/EPR selon trois techniques différentes

La détermination de la déformation volumique est réalisée *Post Mortem* sur des VER d'éprouvettes déformées et relaxées trois heures à contrainte nulle en traction uniaxiale à 30 et 80 °C selon trois décades de vitesse de déformation : 5.10^{-2} s^{-1} , 5.10^{-3} s^{-1} et 5.10^{-4} s^{-1} . Les figures 4.2.23 et 4.2.24 présentent les résultats obtenus selon trois techniques différentes : la VidéoTraction™ (§ 2.2.1.2), la radiographie X (§ 2.2.3.4) et la spectroscopie Raman (§ 2.2.3.7.3).

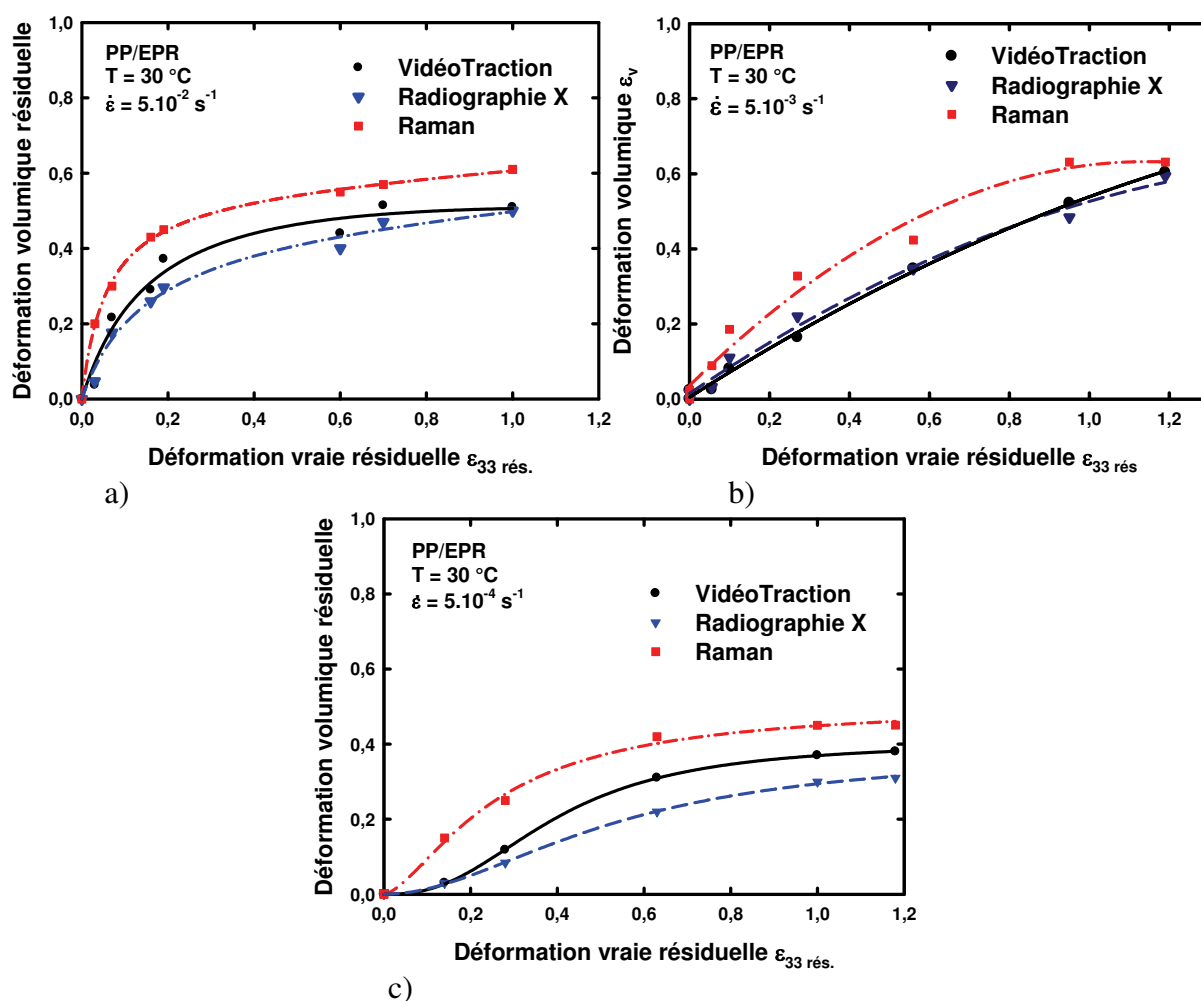


Figure 4.2.23 : Détermination *Post Mortem* de la déformation volumique du PP/EPR déformé en traction uniaxiale à 30 °C a) à 5.10^{-2} s^{-1} et b) à 5.10^{-3} s^{-1} et c) à 5.10^{-4} s^{-1} .

Quelles que soient les conditions de l'essai mécanique de traction uniaxiale, l'allure des évolutions de la déformation volumique résiduelle en fonction de la déformation vraie résiduelle est similaire selon les trois méthodes employées. On note cependant des différences significatives sur les valeurs de la déformation volumique qui s'expliquent simplement par les

différents protocoles expérimentaux propres à chacune des trois techniques. En effet, on remarque que ces variations sont reproductibles d'une condition expérimentale à l'autre avec toujours dans l'ordre d'estimation la plus élevée à la plus faible : la spectroscopie Raman, la VidéoTraction™ et la radiographie X.

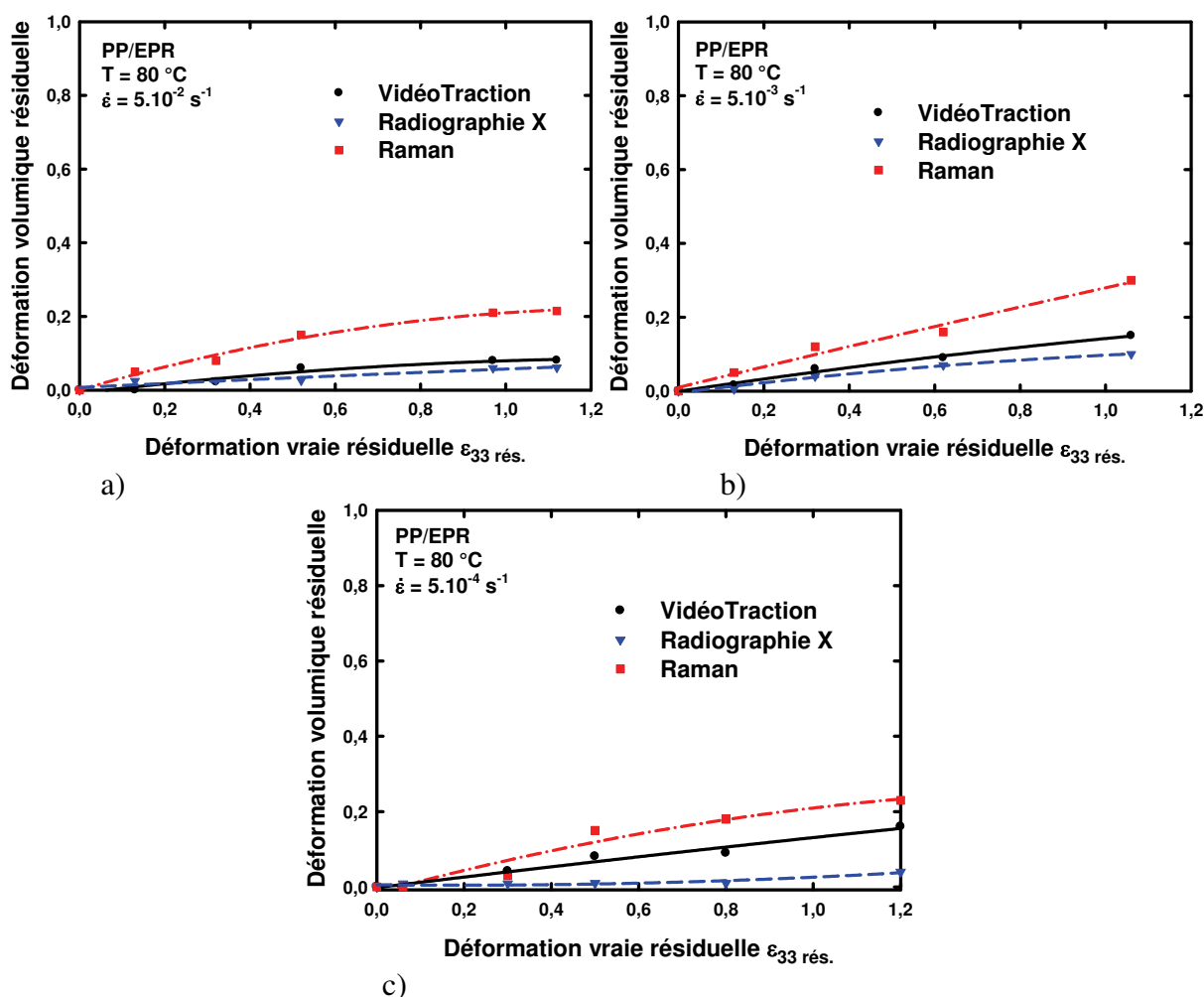


Figure 4.2.24 : Détermination *Post Mortem* de la déformation volumique du PP/EPR déformé en traction uniaxiale à 80 °C a) à 5.10^{-2} s^{-1} et b) à 5.10^{-3} s^{-1} et c) à 5.10^{-4} s^{-1} .

Le tableau 4.2.4 résume les écarts maximaux rencontrés entre les résultats des différentes techniques des figures 4.2.23 et 4.2.24.

	Conditions expérimentales	Ecart maximal
Spectroscopie Raman vs. VidéoTraction™	30°C / 5.10^{-3} s^{-1}	0,15
VidéoTraction™ vs. Radiographie X	80°C / 5.10^{-2} s^{-1}	0,13

Tableau 4.2.4 : Ecarts maximaux des résultats de la déformation volumique entre les différentes techniques de détermination utilisées au cours d'un essai de traction uniaxiale.

Les valeurs moyennes entre les trois techniques expérimentales sont toujours celles déterminées par VidéoTractionTM. La surestimation faite en spectroscopie Raman est au maximum de 0,15. La sous-estimation faite par radiographie X est au maximum de 0,13. Par conséquent nous pouvons estimer que l'erreur expérimentale faite sur la détermination de la déformation volumique est de $\pm 0,1$.

4.2.4.3.2. Application de la spectroscopie Raman dans la détermination de la déformation volumique dans le cas des films

Selon la même méthode que précédemment, nous avons estimé par spectroscopie Raman la déformation volumique des films lors de leur déformation en traction plane à 30 °C et 10 $\mu\text{m/s}$. Les essais ont été réalisés avec la mini-machine de traction montée sous le spectromètre ARAMIS (2.2.7.4.2). Les résultats obtenus pour les films P0270-1, P0239 et P0238 sont présentés sur la figure 4.2.25.

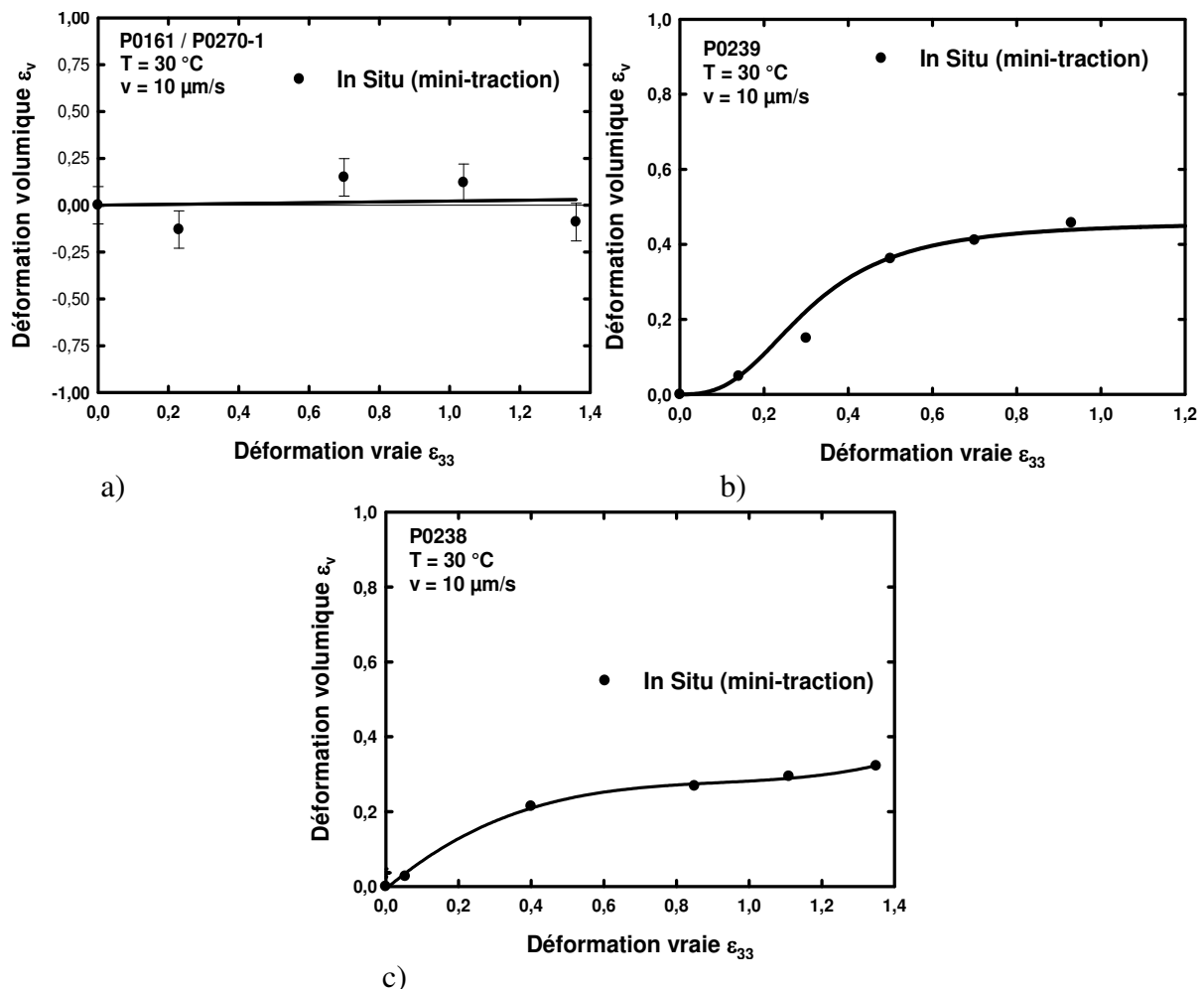


Figure 4.2.25 : Détermination de la déformation volumique des films déformés en traction plane à 30 °C avec la mini-machine de traction ($v = 10\text{ }\mu\text{m/s}$).

On note dans un premier temps que la déformation volumique dans le cas du film P0161 (bicouche dont la partie PP/EPR est vierge) est très faible comme nous avons pu l'observer précédemment lors des essais mécaniques *In Situ* au microscope électronique à balayage. La même évolution a été obtenue sur le film P0270-1 (monocouche de PP/EPR). Par contre dans le cas des films P0239 et P0238, on remarque une évolution importante de la déformation volumique en fonction de la déformation vraie. L'allure est proche de celle observée dans le cas des matériaux PP/EPR chargés. Aux petites déformations, on observe que la déformation volumique s'initie dès les toutes premières valeurs de la déformation vraie dans le cas du film chargé CaCO_3 alors qu'un court temps d'inhibition existe dans le cas du film chargé μ -talc. Ces observations sont en accord avec celles faites dans le cas des matériaux massifs de PP/EPR chargé. Finalement, aux grandes déformations, on note que la déformation volumique devient constante et pour une déformation de 1,2, on trouve $\varepsilon_v = 0,45$ dans le cas du film P0239 et $\varepsilon_v = 0,32$ dans le cas du film P0238.

Un traitement d'image *Post Mortem* du film P0238 déformé jusqu'à $\varepsilon = 1,2$ a été réalisé sur la coupe transversale obtenue par tomographie X (figure 4.2.26 a)). D'après Delesse (1848) et Hilliard (1968), la densité surfacique de cavités est égale à la densité volumique de cavités si on considère la surface analysée représentative du matériau. Dans les vides, l'absorption des rayons X est faible par rapport à la matière. Par conséquent, les cavités se distinguent sur la radiographie par un contraste noir par rapport à la matière blanche (particules minérales de CaCO_3) ou grisâtre (matrice polymère). Par le seuillage de l'histogramme des niveaux de gris (Image J), une image binaire est obtenue (figure 4.2.26 b)). Le rapport de la surface des pixels noirs sur celle des pixels blanc permet de déterminer le pourcentage surfacique de cavités qui est égale au pourcentage volumique. La zone déformée (VER) est extraite et analysée (figure 4.2.26 c)).

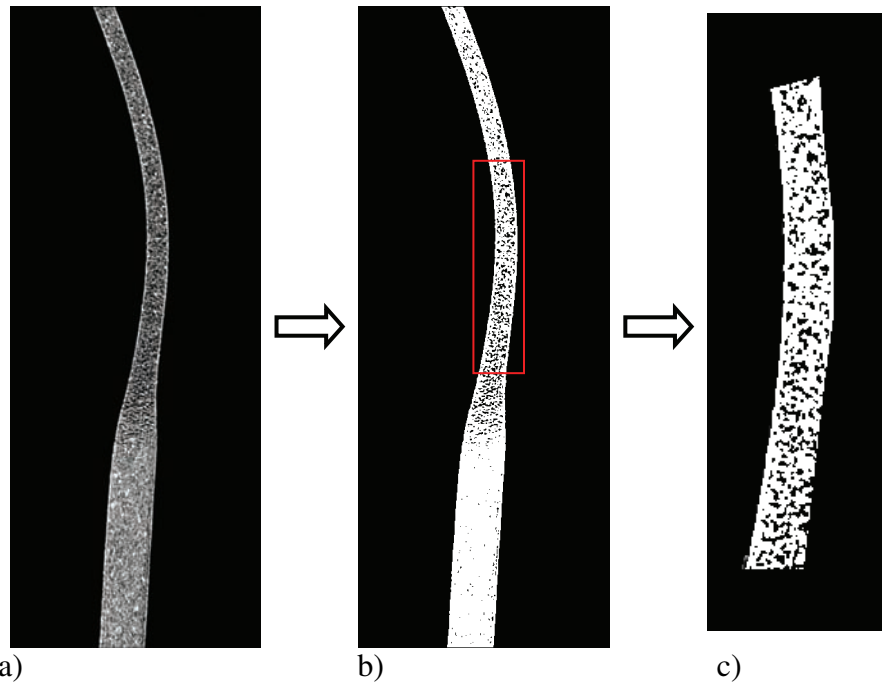


Figure 4.2.26 : Etapes de traitement d'image permettant la détermination de la déformation volumique résiduelle du matériau. a) radiographie initiale, b) binarisation et c) extraction de la zone à analyser.

La valeur moyenne (sur une vingtaine de coupes) de la déformation volumique obtenue est alors de $0,27 \pm 0,03$. La légère baisse par rapport au résultat précédent déterminé par spectroscopie Raman ($\varepsilon_v = 0,32$) est certainement issue de la relaxation du matériau lorsque l'éprouvette est retirée des mors de la mini-machine de traction.

4.2.4.3.3. Application de la radiographie X dans la détermination de la déformation volumique dans le cas du cisaillement simple

Comme il l'a été observé par tomographie X, le PP/EPR chargé par des particules minérales montre des cavités orientées à 45 degrés par rapport à la direction de sollicitation mécanique dans le cas du mode de déformation en cisaillement simple. Dans ce paragraphe, nous présentons les résultats obtenus par radiographie X destinés à quantifier cette déformation volumique pour les matériaux cisailés à 30 °C et $\dot{\varepsilon} = 8,66.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ jusqu'à $\varepsilon_{\text{equ}} = 1,73$. Les profils sont comparés avec ceux du PP/EPR vierge et du PP-co-PE-g-MAH sur la figure 4.2.27. D'après la loi de Beer-Lambert (Equation 2.2.21) et l'équation 2.2.42, la déformation volumique à 0,04 est estimée dans le cas du PP/EPR chargé μ -talc et à 0,1 dans le cas du PP/EPR chargé CaCO_3 . Les matériaux non chargés ne présentent pas de déformation volumique.

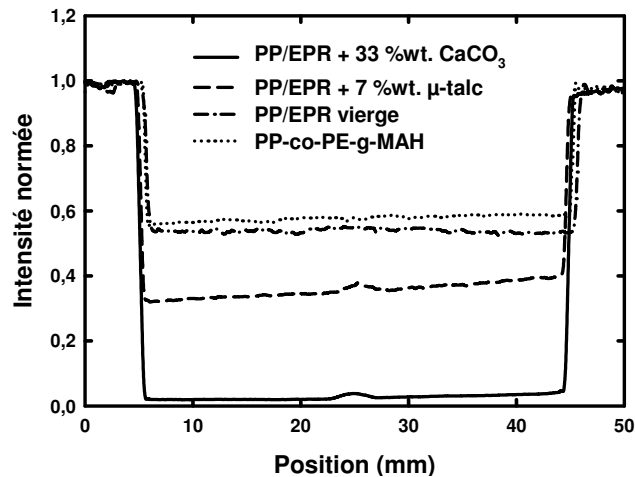


Figure 4.2.27 : Profils d'intensité relevés sur les clichés de radiographie X des éprouvettes de cisaillement des matériaux vierges et chargés avec des particules minérales.

4.3. Etude du phénomène de retrait thermomécanique

La stabilité dimensionnelle de la couche organique du SmooSteel™ au moment du traitement thermique de type cataphorèse chez le constructeur automobile est un paramètre déterminant pour la longévité du composite dans son application en tant que parement automobile. En effet, le délaminage partiel de la tôle d'acier causé par ce phénomène thermomécanique de retrait est fortement préjudiciable. Les zones de métal découvertes se trouvent alors sans protection face aux diverses agressions du milieu environnemental.

Cette partie présente des études dont les objectifs majeurs sont de mesurer, modéliser, comprendre et éliminer ce retrait. Dans un premier temps nous mettons en évidence les influences du type de traitement thermique en termes de vitesse de chauffage et de maintiens isothermes. Ensuite, nous analysons l'influence de l'orientation cristalline initiale des chaînes macromoléculaires du film due à la mise en forme par extrusion dans le but de révéler le procédé optimal. L'influence du type de charges minérales ajoutées au sein de la couche de PP/EPR est aussi étudiée pour des conditions de traitements thermiques et d'orientation cristalline équivalentes. L'influence d'une pré-déformation du composite sur le comportement au retrait de la couche organique sur toute la plage de déformation est prise en compte. Finalement, nous réalisons des observations au microscope électronique à balayage et des profils 3D par une technique de profilométrie des échantillons post-retrait.

4.3.1. Influence du type de traitement thermique

4.3.1.1. Vitesse de chauffage

Cette étude a été réalisée sur le composite C0121. Sa partie organique a été caractérisée dans la partie 2.1.3.4. Ce film montre une distribution de l'orientation cristalline de ses chaînes macromoléculaires selon la direction d'extrusion. Trois vitesses de chauffage ont été étudiées : 6 °C/min (vitesse industrielle relevée par des mesures *In Situ* sur des échantillons chez le constructeur automobile (figure 1.2.2)), 42 °C/min et 75 °C/min. La figure 4.3.1 présente les profils de déplacements au sein d'une moitié d'échantillon (le retrait est symétrique par rapport au centre de l'échantillon) dans la direction de mise en forme. Le bord du film est représenté par la position 15 mm et le centre par la position 0 mm.

La vitesse de chauffage influe sur la valeur finale du retrait relevée au bord (position 15) sur la figure 4.3.1. En effet, plus celle-ci est élevée, moins le déplacement du bord de l'échantillon est important. Pour les vitesses de 6 et de 75 °C/min., le retrait vaut respectivement 6,4 et 2,6 mm. Sa valeur est identique entre les deux vitesses les plus élevées (42 et 75 °C/min.).

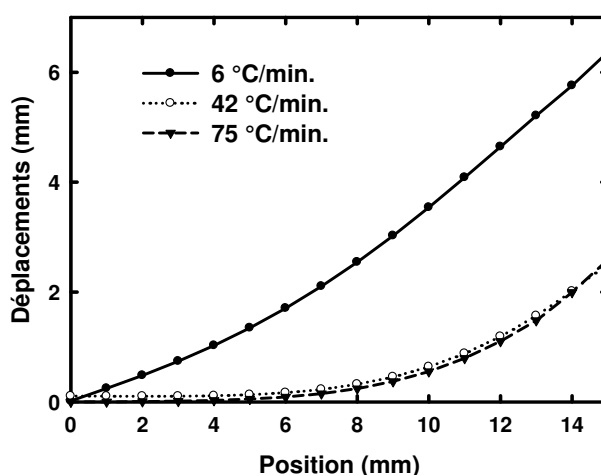


Figure 4.3.1 : Profil des déplacements du film C0121 en fonction de la vitesse de chauffe.

L'allure des courbes montrent aussi une dépendance à la vitesse de chauffage. Lorsqu'elles sont supérieures ou égales à 42 °C/min, seuls les 8 premiers millimètres à partir du bord subissent un déplacement lors du traitement thermique. Dans le cas de la vitesse la plus lente (6 °C/min.), la totalité de l'échantillon est en mouvement lors du chauffage. Puisque le retrait est un phénomène symétrique, c'est-à-dire que chaque extrémité de l'échantillon dans la direction d'extrusion se comporte de la même manière, seule la zone centrale présente un déplacement nul. Finalement, des essais à une vitesse de chauffage de

22 °C/min ont montré des résultats similaires aux vitesses les plus élevées. La figure 4.3.2 est une simulation de ce phénomène de retrait une fois le traitement thermique terminé, dans le cas des deux vitesses de chauffage extrêmes : 75 (figure 4.3.2 a)) et 6 °C/min. (figure 4.3.2 b)). La barre de légende représente les déplacements en millimètres. Ces simulations permettent de mieux visualiser les résultats de la figure 4.3.1. Aussi, elles tiennent compte des déplacements à la fois dans la direction d'extrusion (Position X) et dans la direction transverse (Position Y) selon la formule suivante : $\Delta_{xy} = \Delta_x + \Delta_y$. Lorsque le retrait dans la direction X est faible (millimètres proche du centre de l'éprouvette, position X = 0 mm), on note un très petit déplacement dans la direction Y inférieur à 0,5 mm. Ce déplacement sera négligé dans la suite des études.

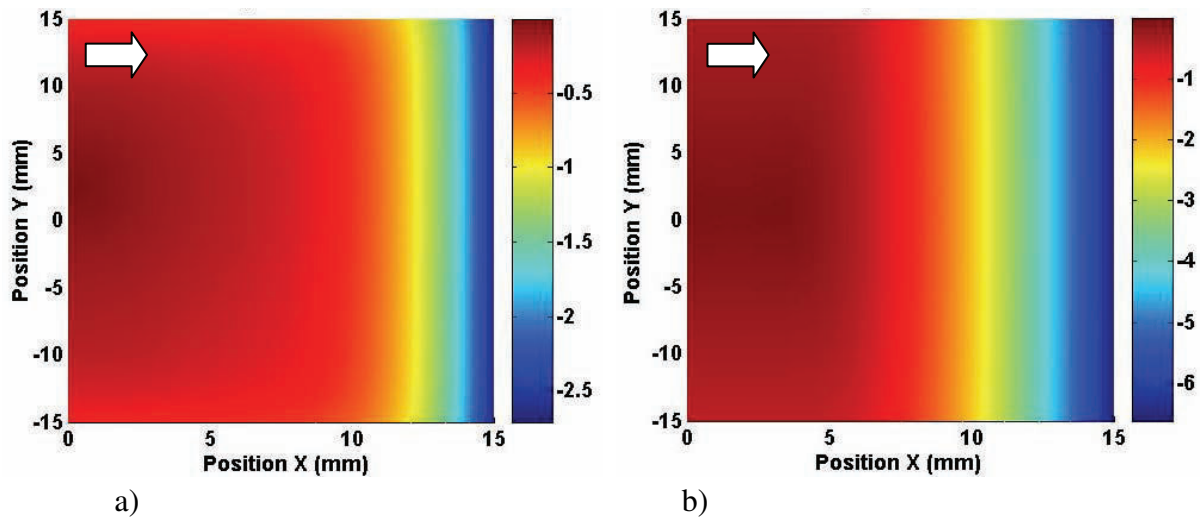


Figure 4.3.2 : Modélisation des déplacements ($\Delta_{xy} = \Delta_x + \Delta_y$) du film C0121 à a) 75 °C/min. et/ou 42 °C/min. et b) 6 °C/min. La flèche blanche indique la direction d'extrusion. La position (0, 0) est le centre de l'échantillon.

La figure 4.3.3 présente les évolutions en fonction de la température de la position du bord de l'échantillon dans la direction d'extrusion lors de l'essai de retrait selon les trois vitesses de chauffage précédentes. La figure 4.3.3 a) montre les courbes des déplacements cumulés et la figure 4.3.3 b) les courbes des déplacements instantanés.

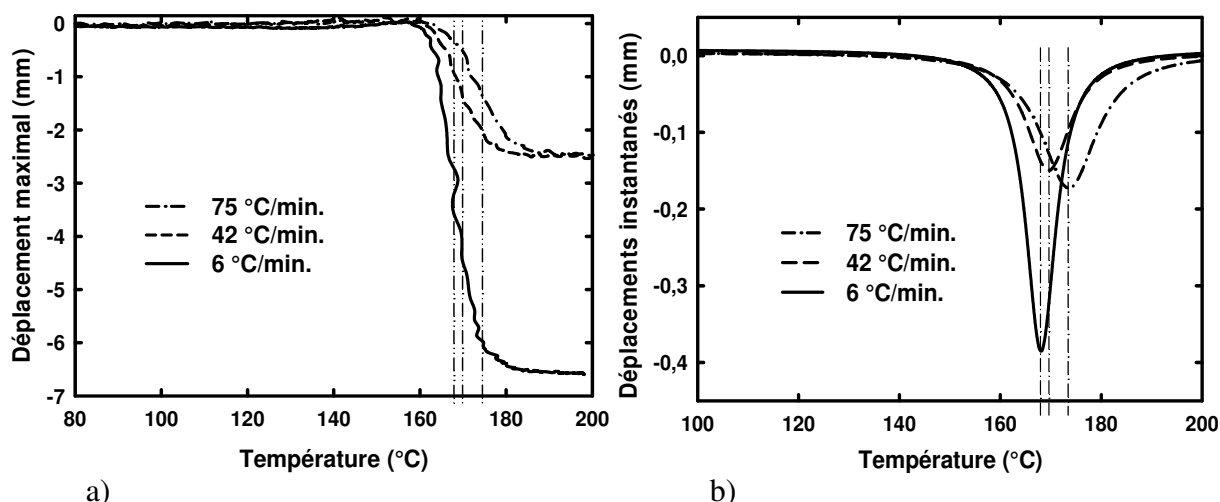


Figure 4.3.3 : Déplacements maximaux (bord de l'échantillon) du film C0121 en fonction de la vitesse de chauffage. a) Déplacements instantanés et b) déplacements cumulés.

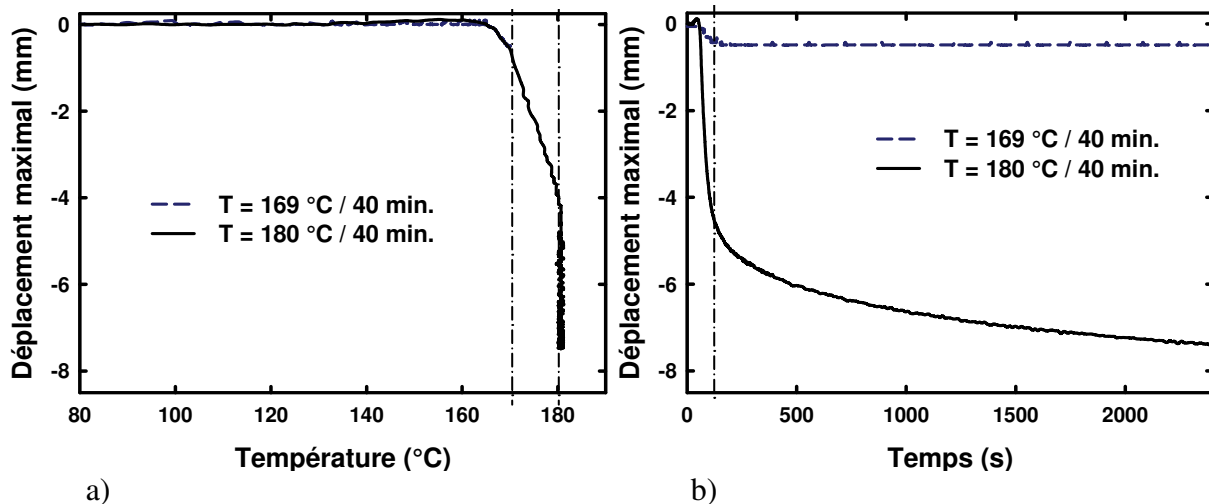
Ces figures renseignent sur les températures de début, de mi-parcours et de fin de ce phénomène de retrait thermomécanique. Celles-ci sont directement influencées par la vitesse de chauffage. Le tableau 4.3.1 rassemble ces températures. D'après les valeurs de ce tableau, plus la vitesse est grande plus les températures augmentent.

C0121	T (°C)		
	début	inflexion	fin
6 °C/min.	158	167	177
42 °C/min.	160	169	175
75 °C/mi.	162	174	183

Tableau 4.3.1 : Influence de la vitesse de chauffage sur les températures caractéristiques du retrait des échantillons de film C0121.

4.3.1.2. Influence d'un maintien thermique

Cette partie met en évidence l'influence d'un recuit thermique autour de la plage de température du retrait relevée dans le tableau 4.3.1. Ces essais ont été réalisés sur le même matériau que précédemment : le film C0121. La figure 4.3.4 présente les résultats pour des maintiens à 169 et 180 °C de 40 minutes chacun. La vitesse de chauffage pour la mise en température est de 90 °C/min. en moyenne, à l'approche de la température programmée celle-ci diminue progressivement.



a) b)
 Figure 4.3.4 : Influence de la température et du temps de recuit sur le déplacement maximal (bord) du film C0121.

D'après les courbes de la figure 4.3.4, pour un recuit de 40 minutes à une température de 169 °C, un retrait très faible de 0,5 mm a lieu. Ce déplacement se déroule lors de la montée à 169 °C. Lors du maintien proprement dit, aucune évolution augmentation du retrait n'est remarquée. Dans le cas du recuit à 180 °C, le déplacement du bord de l'échantillon est très important et vaut 7,5 mm à la fin du traitement thermique. Egalement, plus de la moitié du retrait se déroule avant que l'échantillon n'ait atteint la température de maintien de 180 °C. En effet, un déplacement de 4,5 mm sur le déplacement total maximal de 7,5 mm a lieu entre 168 et 180 °C lors des 100 premières secondes. Le maintien en lui-même induit un déplacement de 3 mm lors des 2300 secondes isothermes.

La figure 4.3.5 présente le résultat d'un chauffage par paliers successifs autour de la plage de températures du retrait sur l'évolution du déplacement maximal (bord de l'échantillon = retrait). Les paliers choisis sont 160, 163, 172, 179, 182, 188 et 205 °C et durent environ 60 secondes chacun. La vitesse de chauffage pour atteindre chaque température programmée est de 20 °C/min.

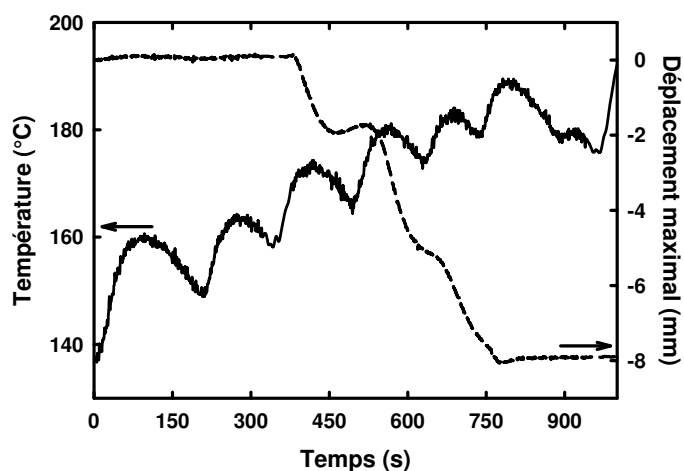


Figure 4.3.5 : Evolution du déplacement maximal du film C0121 dans le cas de recuits successifs d'une minute aux alentours de la plage de température du retrait (160, 163, 172, 179, 182, 188, 205 °C).

On observe que pour les maintiens d'une minute à 160 et 163 °C, aucun déplacement du bord de l'échantillon n'est mesuré. Le retrait commence dès la température de 172 °C pour laquelle le déplacement est de 1,8 mm. Lors de la descente de ce plateau et la remontée à la température de recuit suivante (179 °C), on note une tendance du matériau à se relâcher avec une valeur du déplacement maximal qui diminue de quelques dixièmes de millimètres. Lors du maintien à 179 °C, le retrait reprend et on note une augmentation de 3,2 mm. Lors du passage au plateau suivant, la courbe ne présente plus le léger retour en déplacement. Le recuit suivant à 182 °C engendre un retrait supplémentaire de 2,4 mm. A 188 °C, le déplacement augmente de nouveau de 0,6 mm. L'ultime recuit à 205 °C n'influe pas sur le retrait. Au total, le retrait est de 8 mm pour ces conditions de traitement thermique.

4.3.2. Influence de la texture cristalline initiale

Les essais de retrait précédents ont été réalisés sur le film C0121. Ce matériau présente initialement une orientation préférentielle de ses chaînes macromoléculaires dans la direction de sa mise en forme par extrusion. Dans le but de déterminer si cette texture a une influence sur le retrait, nous avons mené une campagne d'essai sur le film C0167 qui lui ne présente pas d'orientation particulière de ses chaînes macromoléculaires.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 4.3.2 pour deux vitesses de chauffages différentes.

Nomenclature	Type de Charges	$F_{(040)/1}$	6 °C/min.	75 °C/min.
C0121	CaCO ₃	-0,22	6,4 mm	2,6 mm
C0167	μ-talc	-0,06	0 mm	0 mm

Tableau 4.3.2 : Influence de l'orientation des chaînes macromoléculaires sur le retrait en fonction de la vitesse de chauffe.

Le film non orienté C0167 ne présente pas de retrait comparé au film orienté C0121. Des manipulations supplémentaires ont été obtenues sur un matériau similaire au film C0167 en termes de distribution de chaînes, mais dont la partie PP/EPR est chargée cette fois ci par du CaCO₃ comme le film C0121. Les résultats sont exactement identiques à ceux présentés dans le tableau 4.3.2. Par conséquent, les films initialement non-orientés ne présente aucun retrait quel que soit le type de charges minérales et quelle que soit la vitesse de chauffe.

4.3.3. Influence du type de particules de renforts (μ-talc et CaCO₃)

Le type de charges minérales présentes dans la couche PP/EPR des films bicouches peut avoir une influence sur sa stabilité dimensionnelle lors d'un traitement thermique. Ainsi, nous comparons dans le tableau 4.3.3 les résultats obtenus sur le film P0163 chargé μ-talc avec ceux précédemment décrits sur le film C0121. Pour ces deux matériaux, les chaînes macromoléculaires montrent une orientation préférentielle selon la direction d'extrusion avec des valeurs du facteur d'orientation de Hermans proches.

Nomenclature	$F_{(040)/1}$	> 42 °C/min.
C0121	-0,22	2,6 mm
P0163	-0,18	0,6 mm

Tableau 4.3.3 : Influence du type de charges minérales sur le retrait pour des échantillons de texture équivalente.

Le film P0163 ne montre pas de retrait thermomécanique ou très faible (0,6 mm) bien qu'il présente initialement le même degré d'orientation que le film C0121. Les charges de μ-talc confèrent donc au matériau une meilleure stabilité dimensionnelle que celles de CaCO₃.

4.3.4. Influence d'une pré-déformation en traction plane

Avant le traitement thermique de cataphorèse, le composite SmooSteel™ est mis en forme par emboutissage. Il convient alors d'étudier l'influence de la déformation du matériau sur son comportement au retrait. Le protocole expérimental est décrit dans la partie 2.3.3 du chapitre Techniques Expérimentales. Nous avons réalisé des essais sur des films présentant

initialement une orientation des chaînes dans la direction d'extrusion ainsi que sur d'autres montrant une texture parfaitement isotrope. La direction de traction a été prise parallèlement à la direction d'extrusion. La vitesse de chauffage est toujours de 75 °C/min. pour cette étude. La figure 4.3.6 est une représentation de l'état final (état post-retrait) du film C0167 après avoir été déformé de 20 %. Ce film ne présente pas d'orientation induite par l'extrusion.

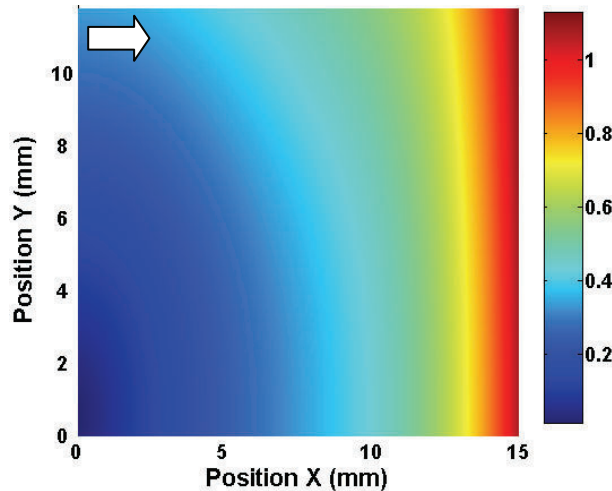


Figure 4.3.6 : Représentation des déplacements ($\Delta_{xy} = \Delta_x + \Delta_y$) sur un quart de l'échantillon du film C0167 déformé de 20 %. La position (0, 0) est le centre. La flèche indique la direction de traction.

Cette représentation indique que le film présente un retrait d'environ 1,1 mm alors qu'à l'état non déformé, celui-ci est nul (tableau 4.3.2). La figure 4.3.7 rassemble l'ensemble des profils des déplacements des films C0167 étirés de 0, 5, 8, 10, 15 et 20 %. On note une augmentation progressive du retrait (bord de l'échantillon – déplacement maximal) avec la valeur de la pré-déformation.

La figure 4.3.7 b) montre les courbes des déformations déduites de celles des déplacements par interpolation Lagrangienne. Leur allure est similaire dès que le matériau subit une pré-déformation. Ces courbes sont alors superposables et permettent une simulation plus simple que dans le cas des courbes des déplacements (détails dans le chapitre suivant Discussion).

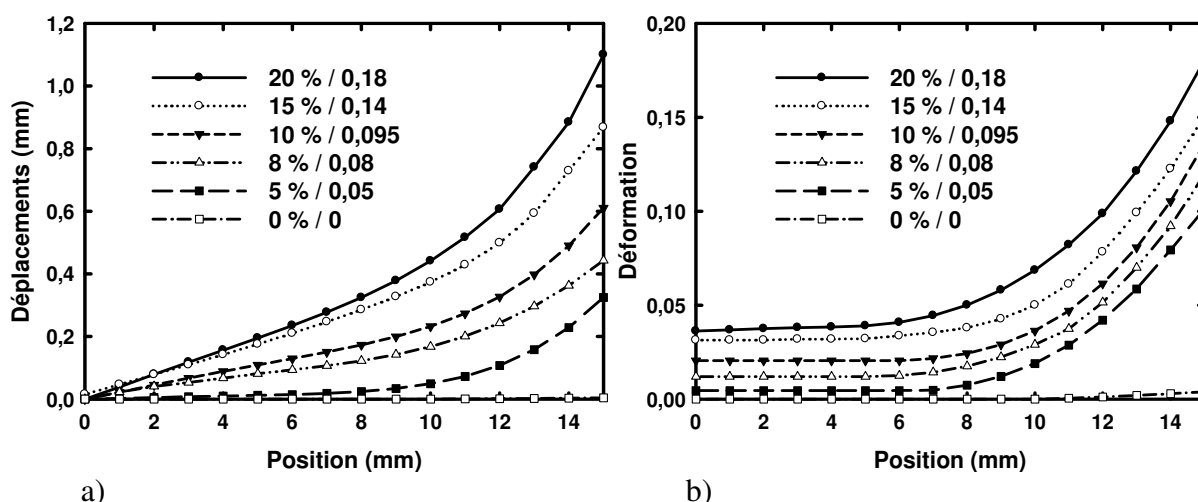


Figure 4.3.7 : Profils a) des déplacements et b) des déformations induits par le retrait du film C0167 en fonction de la valeur de la pré-déformation nominale et vraie.

La figure 4.3.8 montre les déplacements du bord des échantillons en fonction de la température. A la différence d'un retrait induit par la mise en forme, la température de déclenchement du phénomène est de 130 °C au lieu de 162 °C. L'endommagement créé lors de la déformation induit le retrait dès que la couche de PP-co-PE-g-MAH fond.

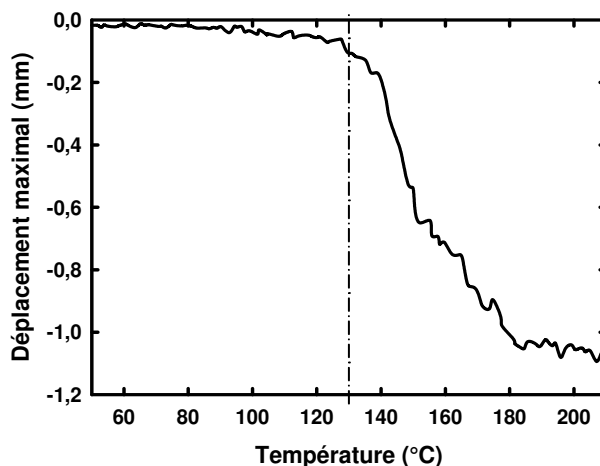


Figure 4.3.8 : Profil du déplacement maximal (bord de l'échantillon) du film C0167 induit par une pré-déformation de 20 % ($\epsilon_{\text{vraie}} = 0,18$).

Ces profils montrent deux points d'inflexion qui peuvent être attribués à la "guérison" du matériau déformé. En premier lieu, entre 130 et 155 °C, le retrait est de 0,7 mm puis entre 155 et 180 °C, il augmente de 0,4 mm. Au terme du cycle de température, le retrait total vaut 1,1 mm.

Après cette étude de l'influence de la déformation sur le retrait dans le cas de films non orientés, nous avons cherché à observer ce qui se passe dans le cas d'un matériau présentant initialement du retrait dû à la mise en forme. Ainsi nous avons étiré une éprouvette

de C0121 de 20 % et nous avons mesuré le retrait pour une vitesse de chauffe égale à l'étude précédente : 75 °C/min. La comparaison des résultats entre un échantillon non déformé et un autre déformé jusqu'à 0,18 est présentée sur la figure 4.3.9.

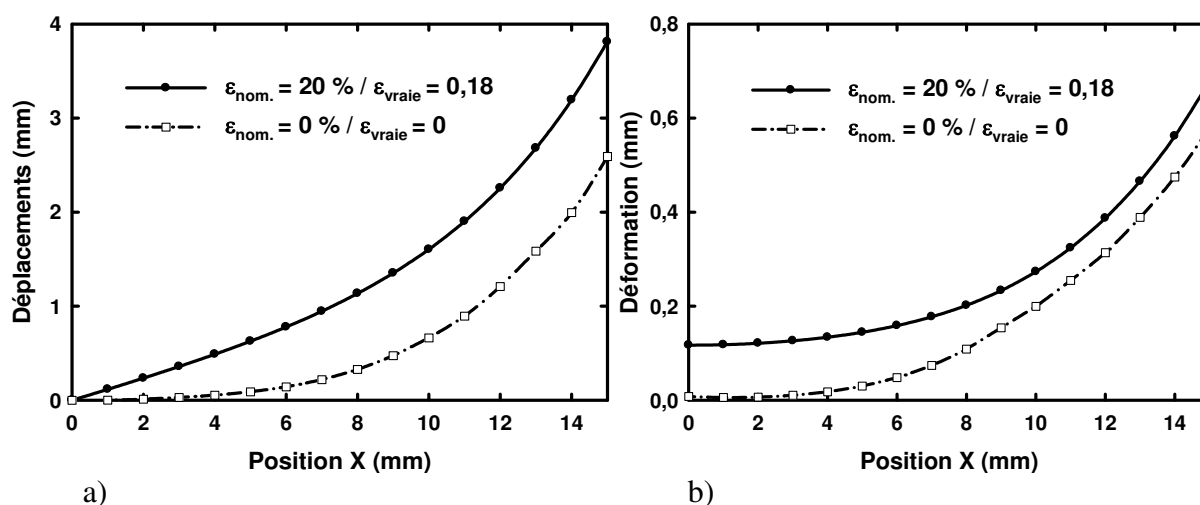


Figure 4.3.9 : Profils a) des déplacements et b) des déformations induits par le retrait du film C0121 avec et sans pré-déformation de 20 % ($\epsilon_{\text{vraie}} = 0$).

Comme dans le cas précédent, nous observons une augmentation du retrait d'environ 1,3 mm. Ce déplacement s'ajoute alors à celui induit par la mise en forme. La figure 4.3.10 montre les déplacements du bord des échantillons en fonction de la température.

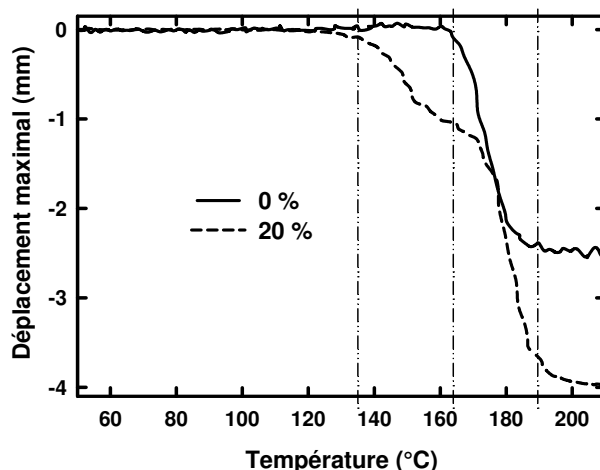


Figure 4.3.10 : Profil du déplacement maximal (bord de l'échantillon) du film C0121 avec et sans pré-déformation de 20 % ($\epsilon_{\text{vraie}} = 0$).

Sur les courbes de la figure 4.3.10, un double point d'inflexion apparaît. Sans déformation, le retrait est de 2,6 mm alors qu'à une déformation de 20 %, celui-ci vaut 3,9 mm. L'augmentation du déplacement du bord de l'échantillon induit par la déformation est donc de 1,3 mm. Environ 1,1 mm du retrait ont lieu entre 130 et 155 °C. Les 2,8 mm restants ont lieu entre 160 et 184 °C.

4.3.5. Observation des échantillons post-retrait

Afin de vérifier nos résultats et de déterminer les épaisseurs de chacune des couches après ce retrait, nous avons réalisés des observations au MEB et des mesures de profilométrie 3D.

La photographie MEB de la figure 4.3.11 met en évidence deux résultats importants. Tout d'abord, la mesure du retrait selon notre méthode vidéo-métrique est bonne. Ensuite, la différence de contraste entre la coupe (métal) et la partie où le polymère s'est rétracté, nous confirme que du PP-co-PE-g-MAH reste laminé sur l'acier galvanisé. Par conséquent, nous pouvons affirmer que la mécanique du retrait opère par cisaillement de cette couche de polymère dite de collage.

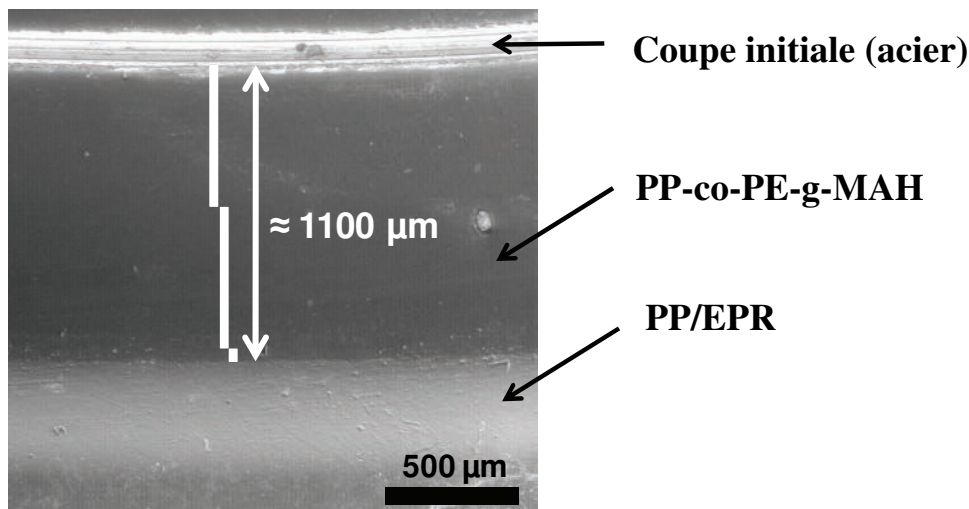


Figure 4.3.11 : Observation *Post retrait* par MEB du film C0167 pré-déformé de 20 %.

Les mesures de profilométrie (figures 4.3.12) indiquent qu'il reste environ 20 µm de PP-co-PE-g-MAH sur la lame d'acier et qu'un important bourrelet du PP/EPR se forme. L'épaisseur originale totale de la partie organique du composite est de 300 µm alors qu'au niveau du bourrelet, cette épaisseur vaut quasiment 400 µm.

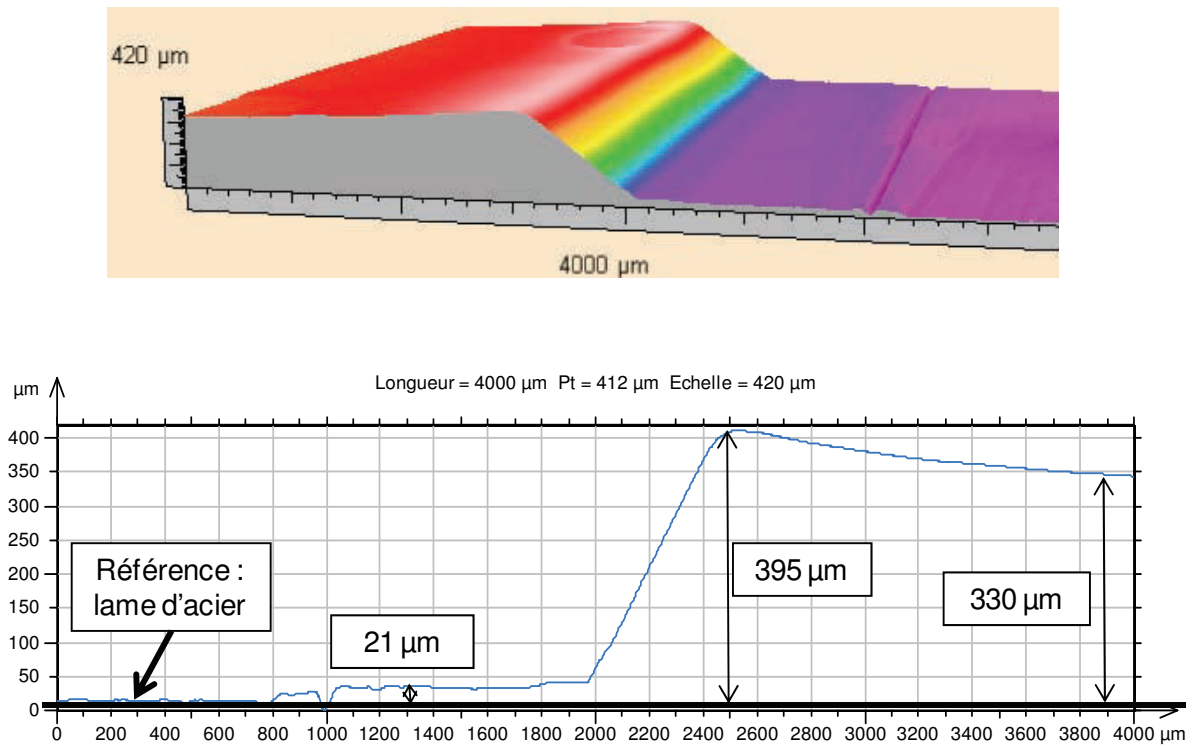


Figure 4.3.12 : Profil *Post Retrait* de la surface du film C0167 étiré de 15 %.

Chapitre V :

DISCUSSION

Discussion

Les lois de comportements mécaniques et les analyses microstructurales au cours des différents stades de la déformation vraie permettent d'établir d'étroites corrélations entre les propriétés mécaniques et les micromécanismes de déformation du matériau polymère constitué de lamelles cristallines et de phase amorphe. Les paramètres microstructuraux tels que la cristallinité, la longue période, la taille des lamelles cristallines, la texture qui se développe lors de la déformation et l'endommagement volumique sont déterminants pour la prédiction des propriétés d'usage du matériau. La déformation volumique rencontrée lors des différents essais mécaniques est une grandeur essentielle dans la détermination des lois de comportements selon les trois chemins de déformation étudiés. Elle dépend fortement de la géométrie, de la formulation du composite et des conditions de l'essai mécanique (vitesse de déformation et température).

Les lois de comportement intrinsèques déterminées sont ensuite modélisées par une loi de type G'sell et Jonas (1981). Ces modélisations permettent la simulation en termes de contraintes vraies et de déformations vraies des pièces lors de leurs différents procédés de mise en forme tels que l'emboutissage.

La cataphorèse, et en particulier son étape de cuisson au sein d'un four à rayonnement infrarouge, est un traitement thermique très rude pour le matériau puisqu'il a lieu à des températures supérieures à la fusion du film organique du SmooSteelTM. Un phénomène de retrait thermomécanique (instabilités dimensionnelles) apparaît dont les mécanismes sont intimement liés à l'état microstructural du matériau.

5.1. Lois de comportements vrais des matériaux

Dans le chapitre précédent des résultats expérimentaux, les courbes des comportements vrais des matériaux massifs et des films ont été décrites en termes de variations de contraintes vraies et de déformations vraies en fonction de la vitesse de déformation et de la température. Différents stades de déformations propres aux polymères semi-cristallins ont été mis en évidence. En traction, quatre stades sont observés : le domaine viscoélastique, l'adoucissement structural, le plateau de plasticité et le durcissement structural. En cisaillement simple, seul le dernier stade est différent et est attribué à une modification progressive du mode de sollicitation mécanique. Aux grandes déformations, celui-ci passe d'un mode de cisaillement simple pur à un mode mêlant cisaillement et traction

uniaxiale (Boni, 1981 ; Dahoun, 1992 ; G'sell et Dahoun, 1994). Dans un premier temps, cette partie a pour objectif de discuter de l'influence des conditions de l'essai mécaniques sur les propriétés des matériaux en termes de rigidité, de ténacité et d'absorption d'énergie de déformation. Ensuite, les évolutions de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie sont confrontées aux résultats des analyses microstructurales des matériaux afin de déterminer selon les conditions de l'essai et le matériau considérés, les mécanismes principaux de déformation en traction.

5.1.1. Propriétés mécaniques

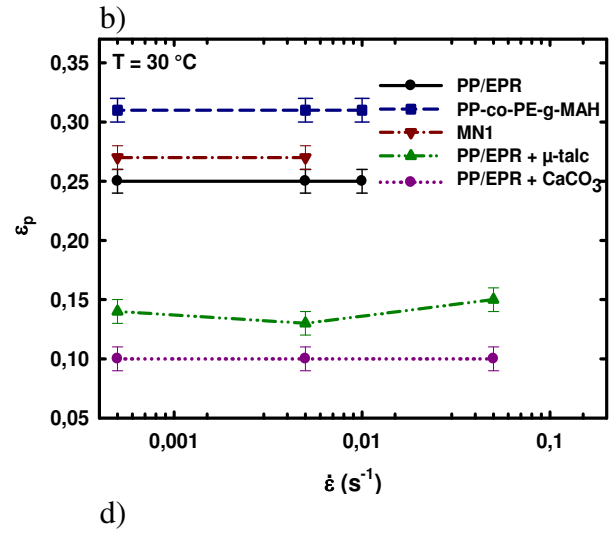
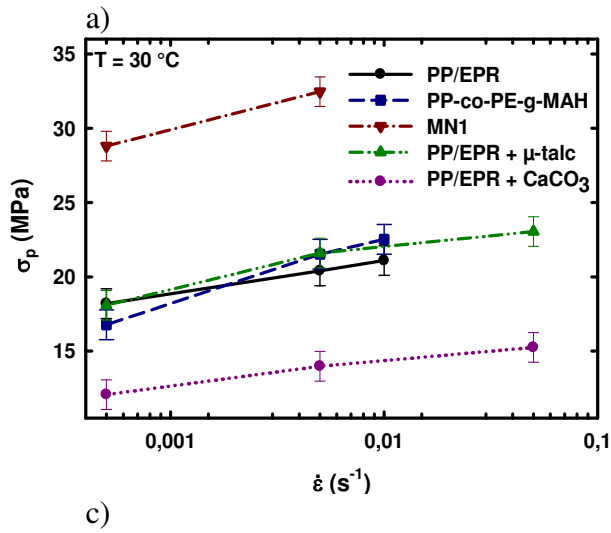
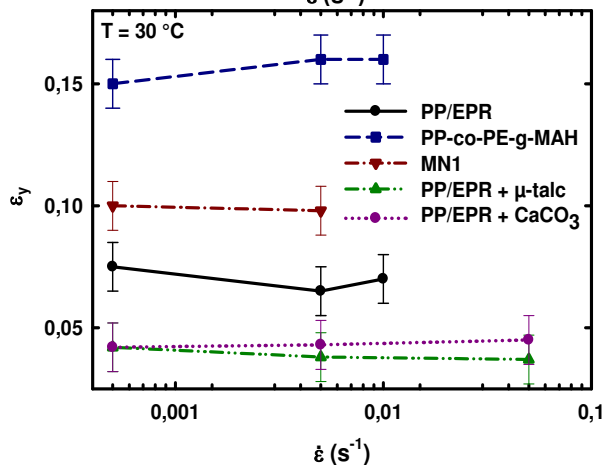
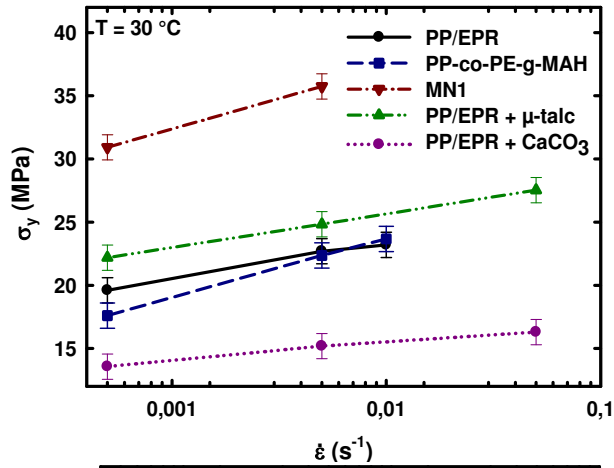
5.1.1.1. Influence de la vitesse de déformation sur le comportement vrai des matériaux

Pour les trois chemins de déformation étudiés, le choix de la vitesse de déformation vraie des essais présente une influence importante sur les propriétés mécaniques des matériaux. Elle se manifeste par un décalage positif des courbes des comportements vrais en contrainte au fur et à mesure que la vitesse augmente. Nous comparons les points caractéristiques pour chacun des stades de déformation des courbes tels que le module d'Young (E) ou le module de cisaillement (G), la contrainte et la déformation du seuil de plasticité (σ_y , τ_y et ε_y , γ_y respectivement), la déformation d'initiation du plateau de plasticité (ε_p , γ_p), la contrainte du plateau de plasticité (σ_p , τ_p) et la valeur de la contrainte vraie pour $\varepsilon_{33} = 1,2$ dans le domaine du durcissement structural ($\sigma_{1,2}$) (traction uniquement). Tous ces paramètres ont été déterminés à partir des courbes expérimentales décrites dans la partie 4.1.

- Traction uniaxiale :

L'influence de la vitesse sur le comportement mécanique en traction uniaxiale a été largement démontrée par de nombreux auteurs dans la littérature aussi bien pour des polypropylènes vierges que renforcés choc ou bien chargés avec toutes sortes de particules minérales (Sumita et al., 1983 ; Jang *et al.*, 1985 ; Hartmann *et al.*, 1987 ; Gaucher-Miri et Séguéla, 1997 ; Séguéla *et al.*, 1999 ; van der Wal et Gaymans, 1999 ; van der Wal *et al.*, 1999 ; Zhou et Mallick, 2002 ; Dasari *et al.*, 2003 ; Dasari et Misra, 2003 ; Hadal et Misra, 2004 ; Zhou *et al.*, 2005 ; Bao et Tjong, 2008).

La figure 5.1.1 présente les évolutions de différents paramètres caractérisant les courbes de comportement mécanique vrai en traction uniaxiale en fonction de la vitesse de déformation pour tous les matériaux mis en forme par injection.



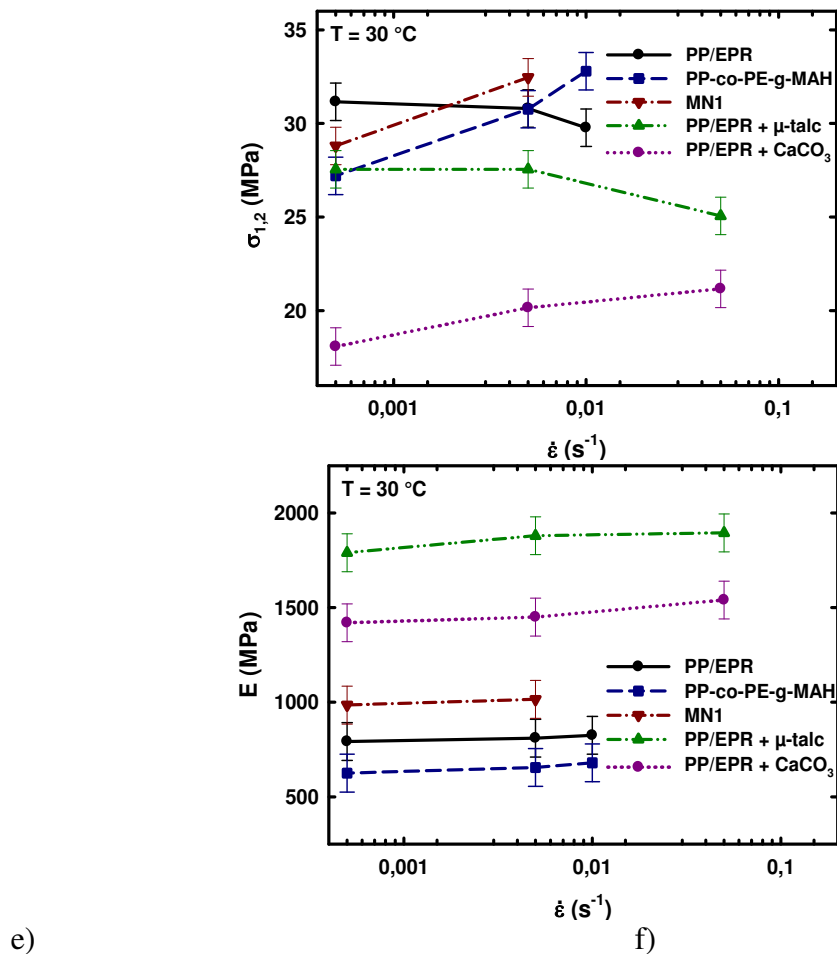


Figure 5.1.1: Evolutions des propriétés mécaniques des matériaux en fonction de la vitesse de déformation à 30 °C en traction uniaxiale.

- a) contrainte du seuil de plasticité (σ_y),
- b) déformation du seuil de plasticité (ε_y),
- c) contrainte du plateau de plasticité (σ_p),
- d) déformation initiale du plateau de plasticité (ε_p),
- e) contrainte pour une déformation vraie de 1,2 ($\sigma_{1,2}$),
- f) module d'Young (E).

- *Domaine viscoélastique*

Aux premières valeurs de la déformation en traction uniaxiale, l'influence de la vitesse se caractérise toujours par une augmentation linéaire de la contrainte du seuil de plasticité (σ_y) avec la vitesse de déformation (Zhou *et al.*, 2005) (figure 5.1.1 a)).

La déformation correspondante (ε_y) ne montre pas de variation significative (figure 5.1.1 b)). Cette limite d'élasticité correspond à la déformation maximale du stade viscoélastique du matériau. Cette étape est essentiellement gouvernée par des processus de déformation de la phase amorphe interlamellaire : le glissement et la séparation interlamellaire (figures 1.1.1 et 5.1.2) qui se traduit par une augmentation de la longue période

des lamelles cristallines orientées perpendiculairement à la direction de sollicitation (figure 4.2.8 dans le cas du PP/EPR) et par une diminution de la distance moyenne interchaîne au sein de la phase amorphe (figure 4.2.6 dans le cas du PP/EPR) (Balta-Calleja et Peterlin, 1970 ; Kaufman et Schultz, 1973 ; Petermann et Schultz, 1978 ; Butler *et al.*, 1995 ; Butler et Donald, 1998 ; Toki *et al.*, 2006).

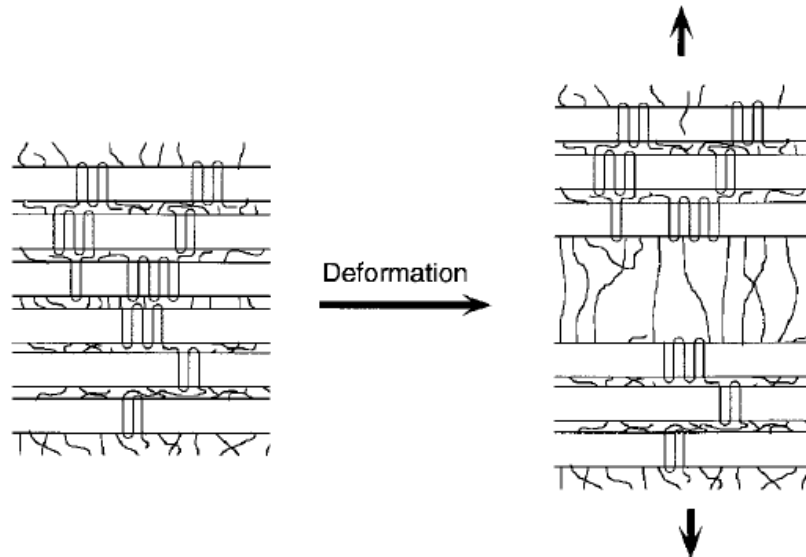


Figure 5.1.2: Processus de déformation en traction caractéristique du stade viscoélastique des matériaux, la séparation interlamellaire (Nitta et Takayanagi, 2000).

Plus la vitesse de déformation est grande plus la contrainte seuil de la limite élastique est élevée, ce qui est alors étroitement lié à la capacité des chaînes macromoléculaires à se mouvoir et à s'orienter parallèlement à la direction de la sollicitation. Lors d'un étirage à vitesse lente, ces chaînes ont plus de temps pour se réorganiser par le jeu de mouvements inter- ou intramoléculaires. Par conséquent, il en résulte une diminution de la contrainte nécessaire à la déformation. Dans le domaine purement élastique, aux toutes premières valeurs de la déformation, le premier type de mouvement des chaînes macromoléculaires de la phase amorphe se caractérise par des modifications des liaisons de van der Waals qui se comportent comme des ressorts entre les chaînes (Kausch, 1978 ; Bicerno et Seitz, 1996). Le second type de mouvement est issu des rotations conformationnelles des chaînes donnant lieu à une élasticité de caractère entropique au matériau (Glenz et Peterlin 1971 ; Kausch, 1978 ; G'sell *et al.*, 1994 ; Verdu, 1995).

Une activité élastique de la maille cristalline monoclinique du polypropylène α peut être envisagée comme rapporté par Kaufman et Schultz en 1973 pour le polyéthylène. Les plans de glissement interplans sont détaillés dans la partie 1.1.2. Cependant, Schultz (1974) présente des résultats sur les différences de module élastique des phases amorphes et

crystallines de seize à cent fois plus élevé en faveur des cristaux selon l'orientation de l'axe des chaînes par rapport à la direction de sollicitation.

Juste avant la limite élastique a lieu le comportement visqueux du matériau. A l'échelle moléculaire, les chaînes amorphes interlamellaires subissent entre elles un phénomène d'écoulement visqueux (Castagnet *et al.*, 2000). Enfin, lorsque ce dernier type de mouvements ne peut plus s'accommoder avec la contrainte macroscopique et que les molécules liens sont totalement étirées (figure 5.1.2), le seuil de plasticité est atteint.

Le module d'élasticité présente lui aussi une influence à la vitesse de déformation. Les variations observées sur la figure 5.1.1 f) sont faibles et rentrent dans l'erreur de mesure expérimentale à 30 °C, mais montrent la tendance du module d'Young à augmenter avec la vitesse de déformation (Hadal et Misra, 2004 ; Zhou *et al.*, 2005). Cette tendance est beaucoup plus marquée à - 30 °C (température inférieure de plus de 30 °C aux transitions vitreuses des matrices principales des matériaux) et est aussi observable sur les courbes obtenues par analyse mécanique dynamique (figures 3.3.11, 3.3.12, 3.3.20 et 3.3.21) en fonction de la fréquence de sollicitation (Alock *et al.*, 2007).

Cette influence de la vitesse de déformation sur le domaine viscoélastique (limite élastique incluse) des comportements vrais en traction uniaxiale est identique pour tous les matériaux (PP/EPR, PP-co-PE-g-MAH, PP 3050 MN1, PP/EPR + 7 %wt. μ -talc et PP/EPR + 33 %wt. CaCO_3). Seule l'amplitude des paramètres est différente et peut s'expliquer par la présence de charges. La contrainte seuil de la limite élastique diminue avec l'ajout de particules au sein de la matrice de polymère puisque le matériau présentant la plus haute contrainte est le PP 3050 MN1 qui est un polypropylène isotactique vierge, c'est-à-dire sans aucun additif.

L'ajout de nodules d'EPR (PP/EPR) ou de polyéthylène et de greffons d'anhydride maléique (PP-co-PE-g-MAH) abaisse la contrainte du seuil de plasticité de manière équivalente. Le PP-co-PE-g-MAH montre une plus grande influence à la vitesse de déformation que le PP/EPR. Les chaînes de polyéthylène possèdent donc une mobilité plus faible que les macromolécules au sein des nodules d'élastomère (Lazzeri et Bucknall, 1995 ; Petrović *et al.*, 1996 ; Nitta et Takayanagi, 1999 ; Zebarjad *et al.*, 2003), ce qui explique le dépassement de la contrainte du seuil de plasticité du PP-co-PE-g-MAH par rapport au PP/EPR aux grandes vitesses de déformation. Durant ce domaine viscoélastique, les nodules d'EPR s'allongent dans la direction de traction (van der Wal et Gaymans, 1999).

Le renforcement du PP/EPR par des particules micrométriques de talc augmente la rigidité du matériau alors que celle-ci diminue en présence de charges minérales de type carbonate de calcium. Cet écart vient tout d'abord de la différence de proportion massique et de la nature, de la forme et de la taille des particules.

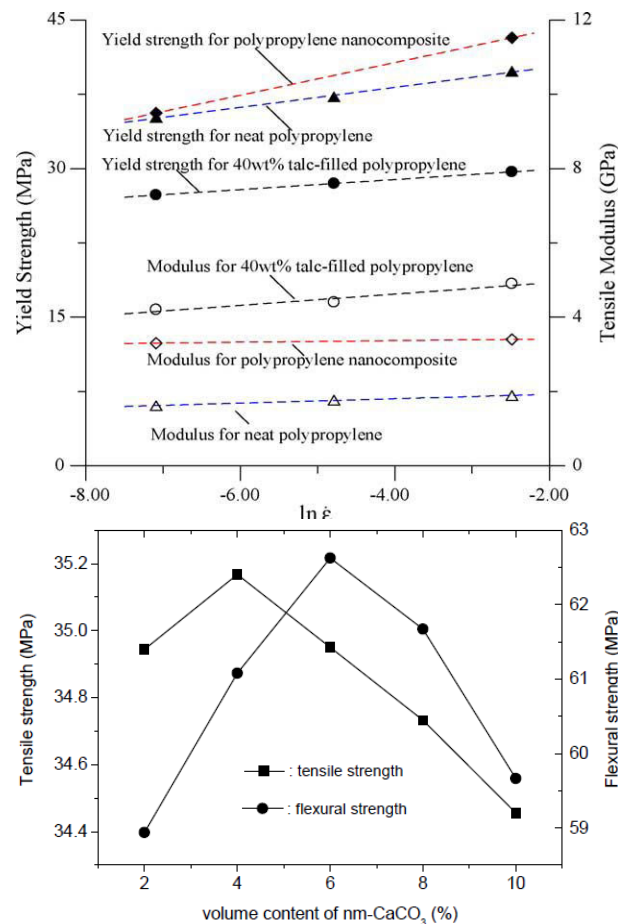


Figure 5.1.3: a) A gauche : Variations du module d'Young et de la contrainte du seuil de plasticité du polypropylène en fonction du type de charges minérales ajoutées (talc de taille moyenne de particules de 100 μm et nano-argile de taille moyenne de particules de 500 nm) et de $\ln(\dot{\epsilon})$ (Zhou *et al.*, 2005)

b) A droite : Variations de la contrainte du seuil de plasticité en traction et en flexion du polypropylène en fonction du pourcentage volumique de particules nanométriques de CaCO_3 (Li *et al.*, 2004).

Des auteurs comme Mareri *et al.* (1998), Obata *et al.*, (2001), Choi et Kim (2004), Leong et Abu Bakar (2004), Leong et Mohd. Ishak (2004), Li *et al.* (2004) et Zhou *et al.* (2005) mettent en évidence des améliorations des propriétés mécaniques puis une dégradation (principalement de la rigidité) apportées par l'ajout de charges minérales lorsque leur pourcentage devient trop important au sein de la matrice polymère et cela même pour des particules de taille nanométrique connues comme étant plus efficace comparativement à des

tailles plus grossières (figures 5.1.3 a) et b)). Une grande quantité de charges réduit la taille des entités cristallines et le taux de cristallinité de la matrice polymère. Aussi, des phénomènes d'agglomération (essentiellement pour de petites tailles de particules) peuvent se produire et ainsi réduire la continuité de la matrice. Ces caractéristiques induisent par conséquent une dégradation des propriétés mécaniques du composite.

Selon les travaux de Obata *et al.* (2001), Choi et Kim (2004) et Leong et Abu Bakar (2004), l'augmentation de la rigidité dans le cas du polypropylène chargé μ -talc vient principalement des bonnes interactions entre les particules et la matrice qui dépend beaucoup de la forme des particules en plaquettes. En effet, la surface spécifique est alors augmentée par rapport à des sphères comme dans le cas du carbonate de calcium. La figure 5.1.4 présente l'influence de ce facteur de forme sur la contrainte du seuil de plasticité d'un polypropylène chargé carbonate de calcium. Cette propriété est importante puisqu'elle améliore la mouillabilité des charges et par conséquent réduit la probabilité de la création de cavités aux interfaces lors de la cristallisation. Cette compatibilité entre les charges et la matrice induit un meilleur transfert des contraintes lors d'une sollicitation mécanique.

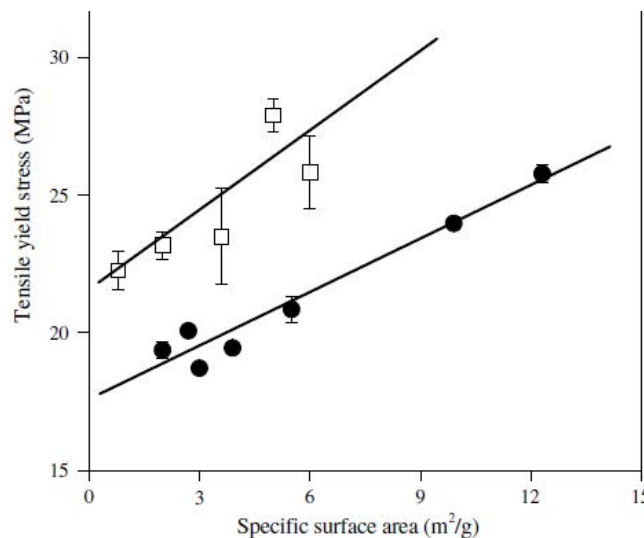


Figure 5.1.4 : Dépendance de la contrainte du seuil de plasticité de composites PP/CaCO₃ en fonction du traitement de surface et de l'aire de la surface spécifique des charges. (●) charges non-traitées, (□) charges traitées (Kiss *et al.*, 2007).

De plus les particules de μ -talc ont des surfaces de haute énergie (Pukanszky, 1995). Lors de l'élaboration du composite par extrusion mélange, des macromolécules de la matrice sont absorbées par les sites actifs à la surface du μ -talc ce qui induit la formation d'une couche de polymère dont les caractéristiques diffèrent du reste de la matrice, c'est le phénomène de transcristallinité (Naiki *et al.*, 2001 ; Quan *et al.*, 2005) (figure 5.1.5).

L'orientation des particules de μ -talc parallèlement à la direction d'écoulement de la mise en forme joue aussi un rôle important dans les propriétés mécaniques du composite (Pukanszky, 1995 ; Choi et Kim, 2004 ; Obata *et al.*, 2001).

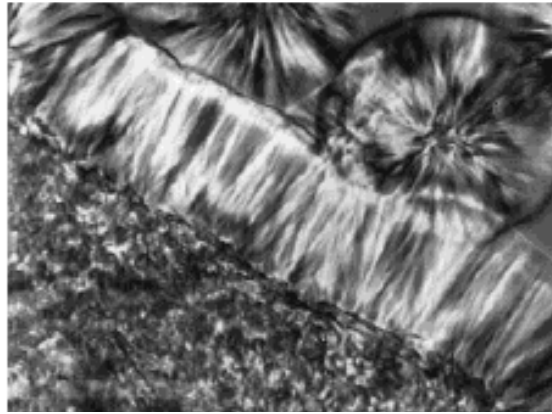


Figure 5.1.5 : Observation du développement de la transcrystallinité sur une fibre de verre
50 μm (Naiki *et al.*, 2001).

Quel que soit le type et quelle que soit la quantité de charges minérales introduites au sein du PP/EPR, l'augmentation du module d'Young est toujours observée comparé au même matériau vierge. Cette propriété est due à la grande dureté des particules minérales (voir échelle de Mohs à l'annexe A, figure A.1) et à la faible mobilité qu'elles induisent aux chaînes macromoléculaires de la matrice (Leong et Abu Bakar, 2004). L'amélioration la plus efficace est de nouveau attribuée aux charges minérales de μ -talc (figure 5.1.1 f)). Par conséquent, la compatibilité avec la matrice est aussi un paramètre important dans le but d'augmenter la rigidité d'un matériau. Les évolutions du module d'Young montrent que l'ajout de nodules élastomères de type EPR et de polyéthylène en tant que copolymère adoucit nettement le matériau. Le PP-co-PE-g-MAH présente le plus faible module après le PP/EPR et le MN1.

Finalement, la largeur du domaine viscoélastique caractérisée par le paramètre ε_y est différente d'un matériau à l'autre (figure 5.1.1 b)). Celle-ci semble dépendre de l'intensité de la déformation volumique (figure 4.1.20). C'est-à-dire que plus ε_x est élevée plus ε_y est faible car la présence de défauts au sein du matériau déclenche l'adoucissement structural caractérisé par une chute de contrainte dont la limite élastique est le point d'initiation du processus. Nous avons donc dans l'ordre croissant du matériau le moins déformable au matériau le plus déformable élastiquement, le PP/EPR chargé μ -talc, le PP/EPR chargé CaCO_3 , le PP/EPR, le 3050 MN1 et le PP-co-PE-g-MAH.

- Domaine de plasticité

La chute de contrainte qui suit la limite élastique est due à l'apparition d'une zone d'instabilité plastique communément appelée striction à l'échelle macroscopique et au déclenchement de la plasticité par glissement des chaînes macromoléculaires à l'échelle microscopique. La striction se localise au niveau du défaut géométrique pré-usiné dans la partie centrale de la zone utile des éprouvettes mécaniques. Elle s'initie par la création de défauts microstructuraux (craquelures, bandes de cisaillement, dislocations à différentes échelles de la microstructure (macroscopique, mésoscopique et microscopique selon les travaux de Escaig (1982), de Crist (1997), de Stachurski (1997) et G'Sell (2001)) qui deviennent des sites préférentiels à l'apparition de concentrations de contraintes importantes facilitant alors la déformation, c'est le stade d'adoucissement structural. L'amplitude de ce stade en déformation est indépendante de la vitesse de déformation (figure 5.1.1 d)). Une triaxialité élevée se développe dans cette zone et en particuliers au niveau des épaules de la striction (figure 5.1.6) (G'sell *et al.*, 1983 ; Séguéla, 2007).

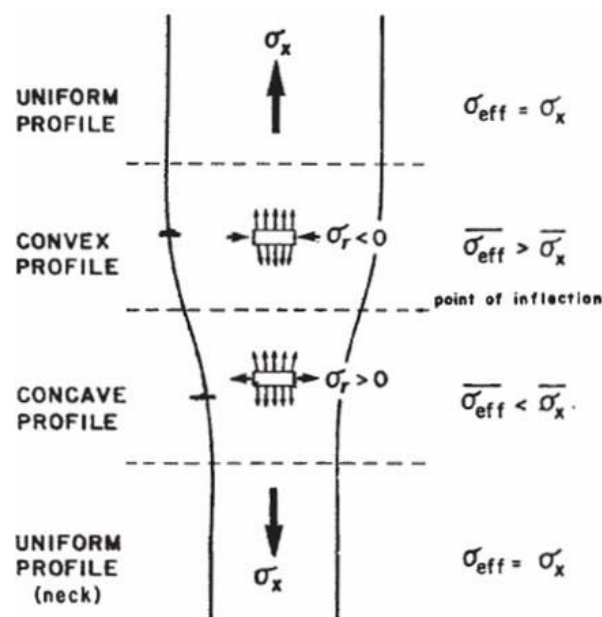


Figure 5.1.6 : Schéma présentant la striction dans le cas du PEHD. Le profil de la triaxialité est détaillé (G'sell *et al.*, 1983).

Simultanément, Billon (2003) note un effet d'auto-échauffement au sein de cette striction résultant d'une transformation adiabatique du travail de plasticité en énergie thermique. Cependant, d'après Billon (2003), cet effet de dissipation thermique visqueuse est de l'ordre de 5 °C dans le cas du PEHD pour une vitesse de déformation de 0,02 s⁻¹. Par conséquent, puisque les vitesses de déformation utilisées dans cette étude sont inférieures ou proches de 0,02 s⁻¹, nous négligeons cette notion d'auto-échauffement dans les essais bien

qu'il soit important de la prendre en compte lorsque les tests mécaniques sont réalisés aux alentours d'une température de transition microstructural telle que la transition vitreuse de la phase amorphe du matériau.

La triaxialité est responsable de la propagation de la striction vers les têtes de l'éprouvette, c'est le domaine du plateau de plasticité caractérisé par une évolution constante de la contrainte avec la déformation vraie. Cette contrainte dépend de la vitesse de déformation. Elle tend à augmenter lors de sollicitations rapides (figure 5.1.1 c)).

Les mécanismes de déformation plastique de la microstructure des matériaux sont essentiellement gouvernés par des processus de glissement intra- et interlamellaire (Lin et Argon, 1994) et de séparation interlamellaire (Butler *et al.*, 1998) qui conduisent à une orientation progressive des chaînes cristallines suivant la direction de sollicitation. La longue période au sein du matériau continue à augmenter entre les lamelles orientées perpendiculairement à la direction de traction et à diminuer pour les lamelles orientées parallèlement à la direction de traction (figure 4.2.8). La figure 4.2.7 montre une diminution faible de la cristallinité du matériau PP/EPR en fonction de la déformation. Les variations de la longue période sont donc essentiellement dues à des modifications du volume de la phase amorphe interlamellaire (séparation interlamellaire).

Les valeurs de σ_p et de ε_p présentent les mêmes évolutions avec la vitesse de déformation pour les cinq matériaux (figures 5.1.1 c) et d)). Elles diffèrent cependant d'une formulation à l'autre d'une manière identique à celle décrite dans le cas de σ_y (figure 5.1.1 a)). L'ajout de diverses charges (minérales ou élastomères) ou copolymère (polyéthylène) réduit σ_p par rapport au matériau vierge (figure 5.1.1 c)). Le PP/EPR chargé CaCO₃ montre la plus faible contrainte de son plateau de plasticité. Cela découle initialement de sa faible contrainte du seuil de plasticité par rapport aux autres matériaux et ensuite par le fait qu'il crée un grand nombre de défauts microstructuraux tels que des craquelures induites par la présence de ces charges minérales de facteur de forme faible et dont la teneur au sein de la matrice PP/EPR est élevée (33 %wt.).

L'amplitude en déformation du domaine d'adoucissement structural est aussi influencée par le type de matériau (figure 5.1.7). Les polypropylènes chargés par des particules minérales montrent un stade d'adoucissement court qui caractérise une striction peu marquée avec des déformations transverses faibles. Ce phénomène est beaucoup moins évident pour les matériaux sans charges minérales. La présence de nodules d'élastomères

(PP/EPR) ou de polyéthylène (PP-co-PE-g-MAH) ne montre pas nettement d'influence sur la diminution de la section de l'éprouvette au niveau de la striction par rapport au matériau MN1, polypropylène vierge.

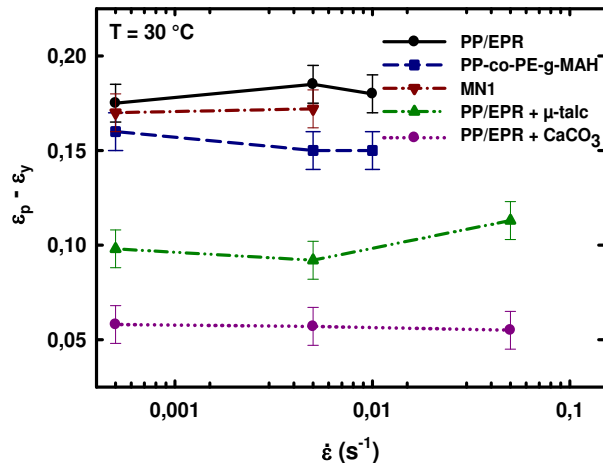


Figure 5.1.7 : Evolution de l'amplitude en déformation du stade d'adoucissement structural en fonction de la vitesse de déformation et du type de matériau à 30 °C. Cas de la traction uniaxiale.

Le dernier stade de déformation mis en évidence pour ces matériaux est le durcissement structural. Il commence dès que toutes les lamelles cristallines sont orientées perpendiculairement à l'axe de traction avec un état de tension maximale des molécules de lien au sein de la phase amorphe interlamellaire.

L'influence de la vitesse de déformation est illustrée par la figure 5.1.1 e). Ce stade de déformation est gouverné par une fragmentation lamellaire et l'apparition d'une structure fibrillaire caractérisée par une orientation macromoléculaire élevée. La contrainte tendrait alors à augmenter avec la vitesse de déformation puisque la direction des chaînes et l'axe mécanique sont parallèles. L'effort nécessaire pour étirer des chaînes selon l'axe dur squelette carboné est plus grand car les liaisons covalentes sont de plus haute énergie (20 kJ/mol d'après Rodriguez (1982) et Wunderlich (1973)) que les liaisons interchaînes de type van der Waals (0,3 kJ/mol d'après Rodriguez (1982) et Wunderlich (1973)).

De plus, lors d'essais mécaniques à vitesses élevées, la mobilité moléculaire est réduite augmentant encore cet effort. Or, à 30 °C et pour les matériaux PP/EPR et PP/EPR chargé μ -talc, ce n'est pas le cas. Un autre phénomène doit alors être pris en compte dans la détermination de la contrainte réelle subit par le matériau : la déformation volumique qui réduit alors la quantité de matière réellement sollicitée et par conséquent la section vraie du matériau dans le calcul de la contrainte vraie. La diminution de $\sigma_{1,2}$ avec la vitesse de

déformation rend impossible la simulation des comportements mécaniques avec une loi de type G'sell et Jonas (1981). La détermination des lois de comportement mécanique vrai et intrinsèque (tenant compte de l'endommagement volumique dans l'expression de la section et de la contrainte vraie) devient primordiale et sera développée dans la partie 5.1.2.

L'influence des charges minérales sur la valeur de $\sigma_{1,2}$ se manifeste par une diminution qui est la plus importante dans le cas du PP/EPR chargé CaCO_3 .

- Cisaillement simple :

Les mécanismes de déformation de la microstructure semi-cristalline des matériaux pour ce mode de sollicitation mécanique en cisaillement simple est globalement identique à celle décrite précédemment dans le cas de la traction uniaxiale (Dahoun, 1992 ; Aboulfaraj *et al.*, 1995 ; G'sell *et al.*, 1997). L'absence du mécanisme de séparation interlamellaire (figure 5.1.2) est l'unique différence.

- *Domaine viscoélastique*

En résumé, pour ce stade des petites déformations, les processus microstructuraux sont essentiellement localisés dans la phase amorphe interlamellaire et se caractérisent exclusivement par un glissement entre lamelles cristallines voisines (Dahoun, 1992 ; G'sell et Dahoun, 1994 ; Lin et Argon, 1994 ; G'sell et al, 1997 et 1999) (figure 5.1.8). Une rotation des cristallites a lieu afin de suivre la déformation dans le cas des lamelles non parallèles à la direction de cisaillement. De faibles glissements interplans peuvent aussi se produire au sein des lamelles cristallines (§ 1.1.2). La limite élastique qui correspond au passage d'une déformation viscoélastique réversible à une déformation plastique irréversible du matériau présente une influence à la vitesse de sollicitation au niveau de sa contrainte (τ_y) seulement (figure 5.1.10 a)). La déformation correspondante (γ_y) reste constante sur la gamme de vitesse étudiée (figure 5.1.10 b)). Lorsque la vitesse augmente, la mobilité des chaînes macromoléculaire diminue et par conséquent, la contrainte du seuil de plasticité (τ_y) augmente. Cette variation de $\tau_y = f(\log(\dot{\gamma}))$ est linéaire.

Le dernier paramètre caractéristique de ce domaine viscoélastique est le module de cisaillement défini comme étant la pente de la courbe cission vraie - cisaillement vraie aux toutes premières valeurs de la déformation. La dureté des matériaux tend à augmenter avec la vitesse de sollicitation (figure 5.1.10 f)).

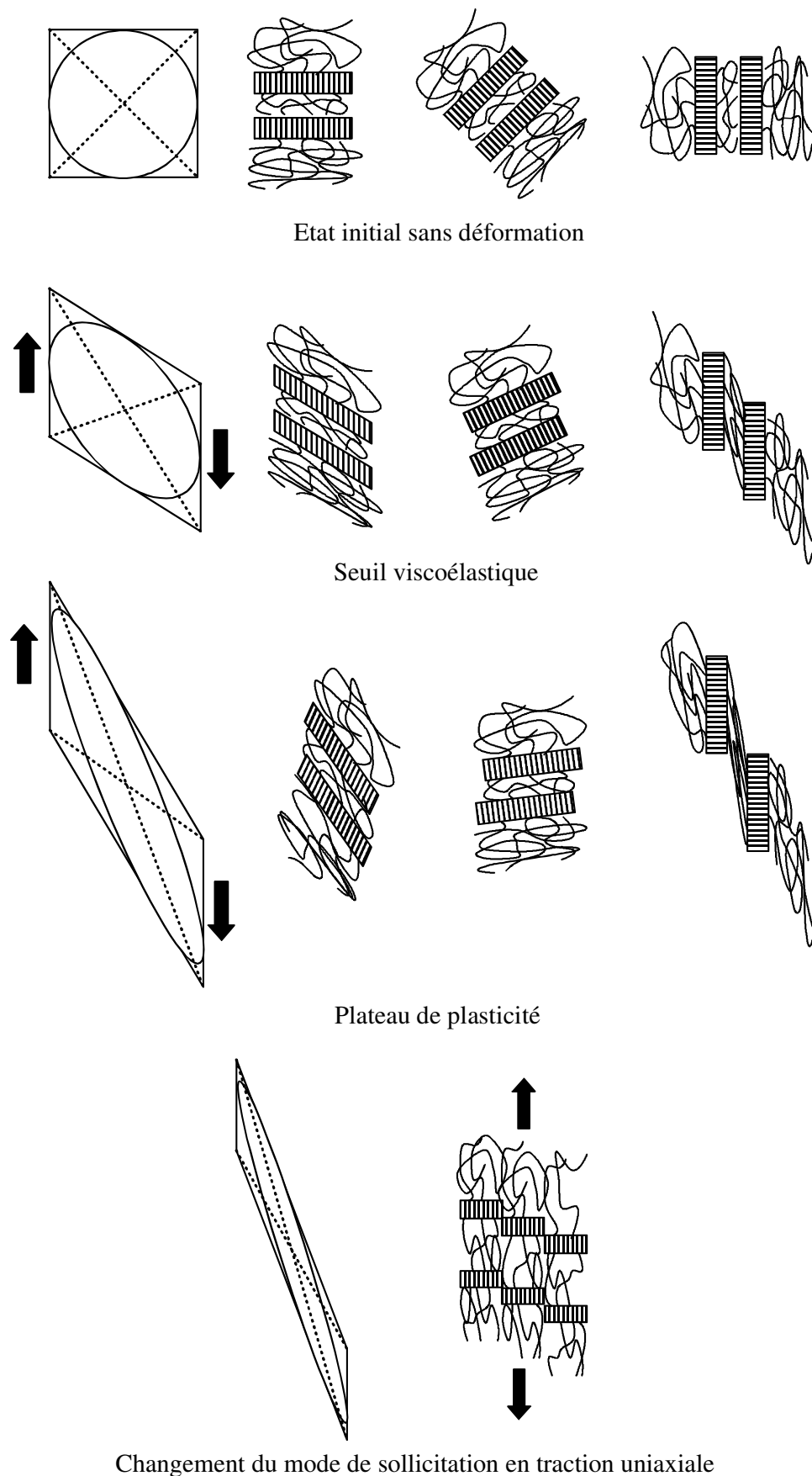


Figure 5.1.8 : Processus de déformation en cisaillement simple pour trois orientations différentes de cristallites (modèle sans charge et sans cavitation). A gauche est représentée l'évolution des directions principales au cours de la déformation au sein du VER.

Les différents additifs (charges minérales, élastomères et copolymère) influent sur l'amplitude des paramètres caractéristiques du domaine viscoélastique. En cisaillement simple comme en traction uniaxiale, le polypropylène vierge (3050 MN1) présente la plus haute contrainte du seuil de plasticité (τ_y) suivi par le PP/EPR chargé μ -talc, puis par le PP/EPR, puis par le PP/EPR chargé CaCO_3 et finalement par le PP-co-PE-g-MAH. Les mêmes phénomènes microstructuraux qu'en traction uniaxiale peuvent expliquer ces différences.

De la même manière, les effets des divers renforts s'observent au niveau des valeurs du module de cisaillement. L'ajout de nodules élastomères de type EPR et de polyéthylène en tant que copolymère adoucit nettement les matériaux comparés au matériau vierge MN1. Le PP-co-PE-g-MAH présente le plus faible module. Aussi, quel que soit le type et la quantité de charges minérales introduites au sein du PP/EPR, on observe toujours une augmentation du module élastique par rapport au même matériau vierge comme en traction. Ces évolutions sont similaires à celles décrites en traction uniaxiale puisque les mécanismes de déformation sont équivalents.

Finalement, la largeur du domaine viscoélastique caractérisée par le paramètre γ_y est différente d'un matériau à l'autre (figure 5.1.10 b)). C'est la présence de défauts au sein du matériau qui déclenche l'adoucissement structural et la déformation plastique caractérisés par une chute de contrainte dont la limite élastique est le point d'initiation du processus. On a donc dans l'ordre croissant du matériau le moins déformable au matériau le plus déformable élastiquement, le PP/EPR, le PP/EPR chargé μ -talc, le 3050 MN1, le PP/EPR chargé CaCO_3 , et le PP-co-PE-g-MAH.

Les quatre premiers matériaux ne montrent pas de différences significatives par comparaison avec les valeurs obtenues en traction uniaxiale en tenant compte des erreurs expérimentales de mesures. Seul le PP-co-PE-g-MAH montre réellement une capacité plus importante à se déformer élastiquement. La présence de polyéthylène adouci son comportement mécanique en cisaillement (Dahoun, 1992 ; Dasari et Misra, 2003).

- *Domaine de plasticité*

La plasticité commence dès la limite élastique et se caractérise par une chute de la contrainte nécessaire au matériau pour continuer à se déformer. Cet adoucissement structural résulte de l'apparition d'un défaut au sein de la microstructure (rupture de chaînes dans la phase amorphe ou développement d'une dislocation au sein de la maille cristalline) autour

duquel des concentrations de contraintes apparaissent. Les mécanismes de déformation réversibles du stade viscoélastique, notamment le cisaillement intralamellaire, deviennent alors irréversibles. La plasticité en cisaillement est schématisée à la figure 5.1.8 pour trois orientations possibles de lamelles cristallines. Les lamelles cristallines continuent leur rotation induite par le chargement. Dans le cas des lamelles parallèles à l'axe de cisaillement, les molécules liens de la phase amorphe interlamellaire s'étendent dans la direction du cisaillement. Aux très grandes déformations ($\epsilon > 3$ selon Dahoun, 1992), domaine non observé dans les résultats, les mors de cisaillement sont tellement éloignés l'un de l'autre que le mode de déformation au centre du VER passe quasiment en traction uniaxiale pure. Les directions principales se confondent avec celles du cisaillement simple (figure 5.1.8).

L'influence de la vitesse de déformation se manifeste par une augmentation de la contrainte du plateau de plasticité (σ_p) à cause de la mobilité des chaînes qui diminue lorsque le matériau est soumis à un chargement rapide (figure 5.1.10 c)). Les évolutions de $\gamma_p = f(\log(\dot{\gamma}))$ restent constantes (figure 5.1.10 d)).

L'amplitude en déformation du stade d'adoucissement structural est illustrée par la figure 5.1.9 en fonction de la vitesse et du type de matériau. Les PP/EPR chargés par des particules minérales montrent un stade d'adoucissement court en déformation ($\gamma_p - \gamma_y$) qui caractérise un endommagement plus important par rapport au PP/EPR vierge. La présence de nodules d'élastomères (PP/EPR) ou de polyéthylène (PP-co-PE-g-MAH) montre de la même manière que le cisaillement induit la création de défauts supplémentaires par rapport au matériau MN1, polypropylène vierge.

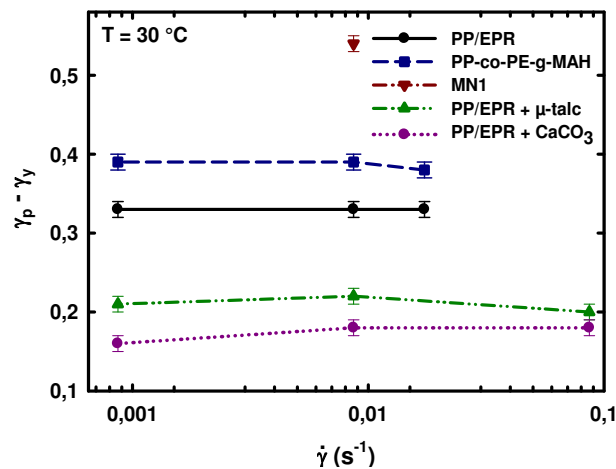


Figure 5.1.9 : Evolution de l'amplitude en déformation du stade d'adoucissement structural en fonction de la vitesse de déformation et du type de matériau à 30 °C. Cas du cisaillement simple.

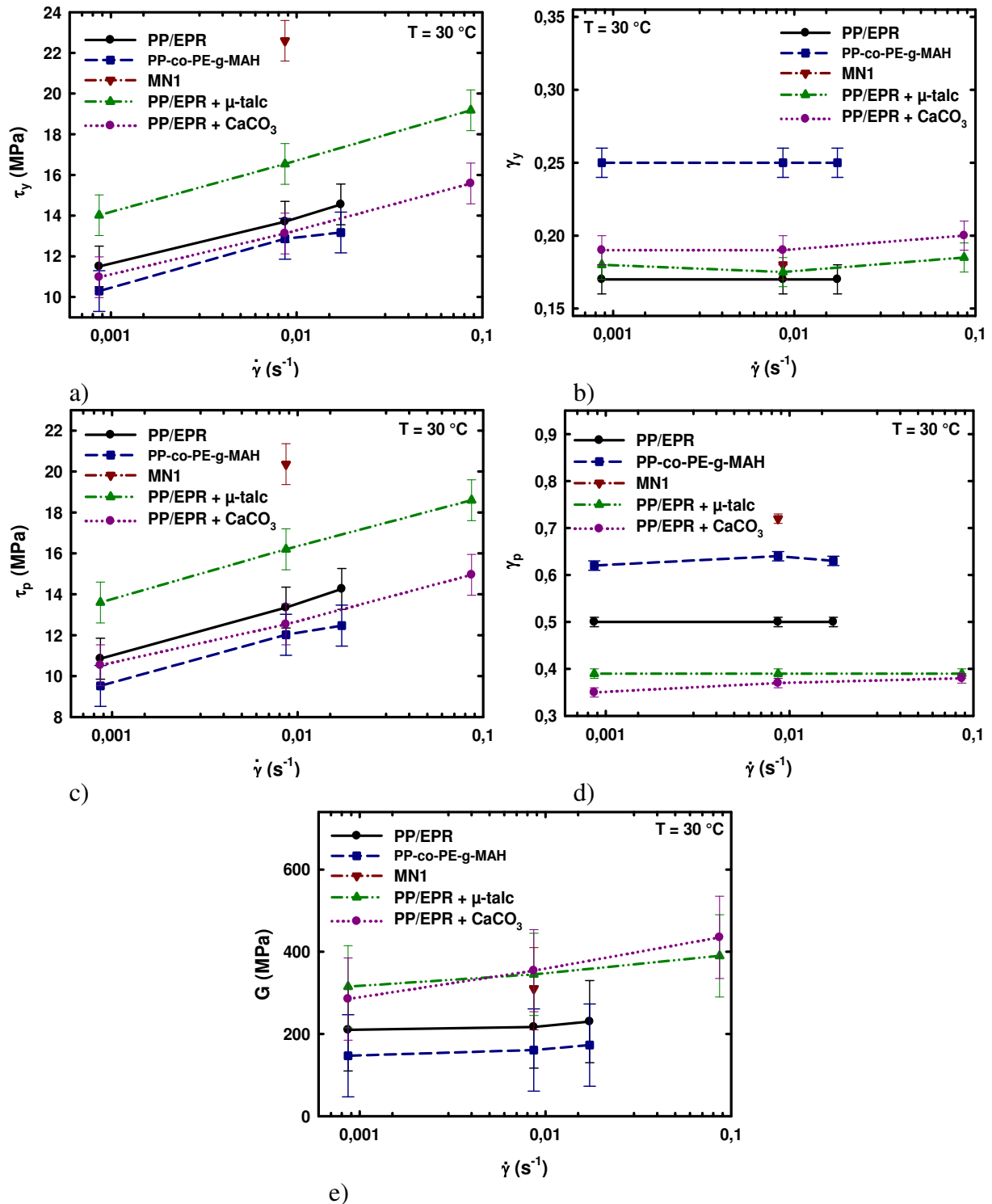


Figure 5.1.10 : Evolutions des propriétés mécaniques des matériaux en fonction de la vitesse de déformation à 30 °C en cisaillement simple.

- a) contrainte du seuil de plasticité (τ_y),
- b) déformation du seuil de plasticité (γ_y),
- c) contrainte du plateau de plasticité (τ_p),
- d) déformation initiale du plateau de plasticité (γ_p),
- e) module de cisaillement (G).

- Traction plane :

Le mode de déformation en traction plane a été utilisé pour déterminer les lois de comportement mécanique vrai des films bicouches P0161, P0238 et P0239. L'influence de la vitesse de déformation sur les propriétés mécaniques de ces films est révélée à 30 °C. Les évolutions de l'ensemble des paramètres sont présentées à la figure 5.1.12. Elles sont similaires à celles observées dans le cas de la traction uniaxiale pour les matériaux PP/EPR, PP/EPR chargé CaCO₃ et PP/EPR chargé μ -talc (figure 5.1.1).

Les mécanismes microstructuraux de déformation sont identiques à ceux décrits précédemment en traction uniaxiale aussi bien dans le domaine viscoélastique que dans le domaine de plasticité. De plus les influences des charges sur le module d'Young (E), la contrainte et la déformation du seuil de plasticité (σ_y et ε_y respectivement), la déformation d'initiation du plateau de plasticité (ε_p), la contrainte du plateau de plasticité (σ_p) et la contrainte du durcissement structural ($\sigma_{1,2}$) sont identiques. A la différence de la traction uniaxiale (figure 5.1.1 e)), $\sigma_{1,2}$ ne diminue pas en augmentant la vitesse de déformation pour aucun des matériaux. L'influence des charges sur sa valeur se manifeste de la même manière que pour σ_y et σ_p . La largeur en déformation du domaine d'adoucissement structural ($\varepsilon_p - \varepsilon_y$) pour les trois films ne montre également pas d'influence à la vitesse de déformation (figure 5.1.12). L'influence des charges minérales est identique, c'est-à-dire que les matériaux chargés par des particules minérales ont un stade d'adoucissement plus court caractéristique d'une quantité de concentration de contraintes supérieure au matériau vierge. Cet effet est d'autant plus important avec les charges de type CaCO₃ dont la teneur est de 33 %wt.

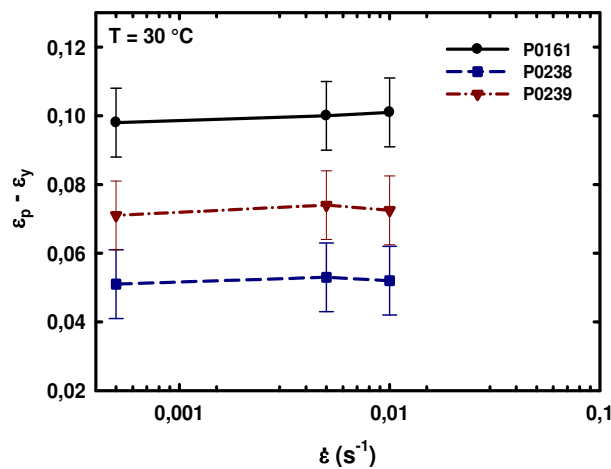


Figure 5.1.11 : Evolution de l'amplitude en déformation du stade d'adoucissement structural en fonction de la vitesse de déformation et du type de matériau à 30 °C. Cas de la traction plane.

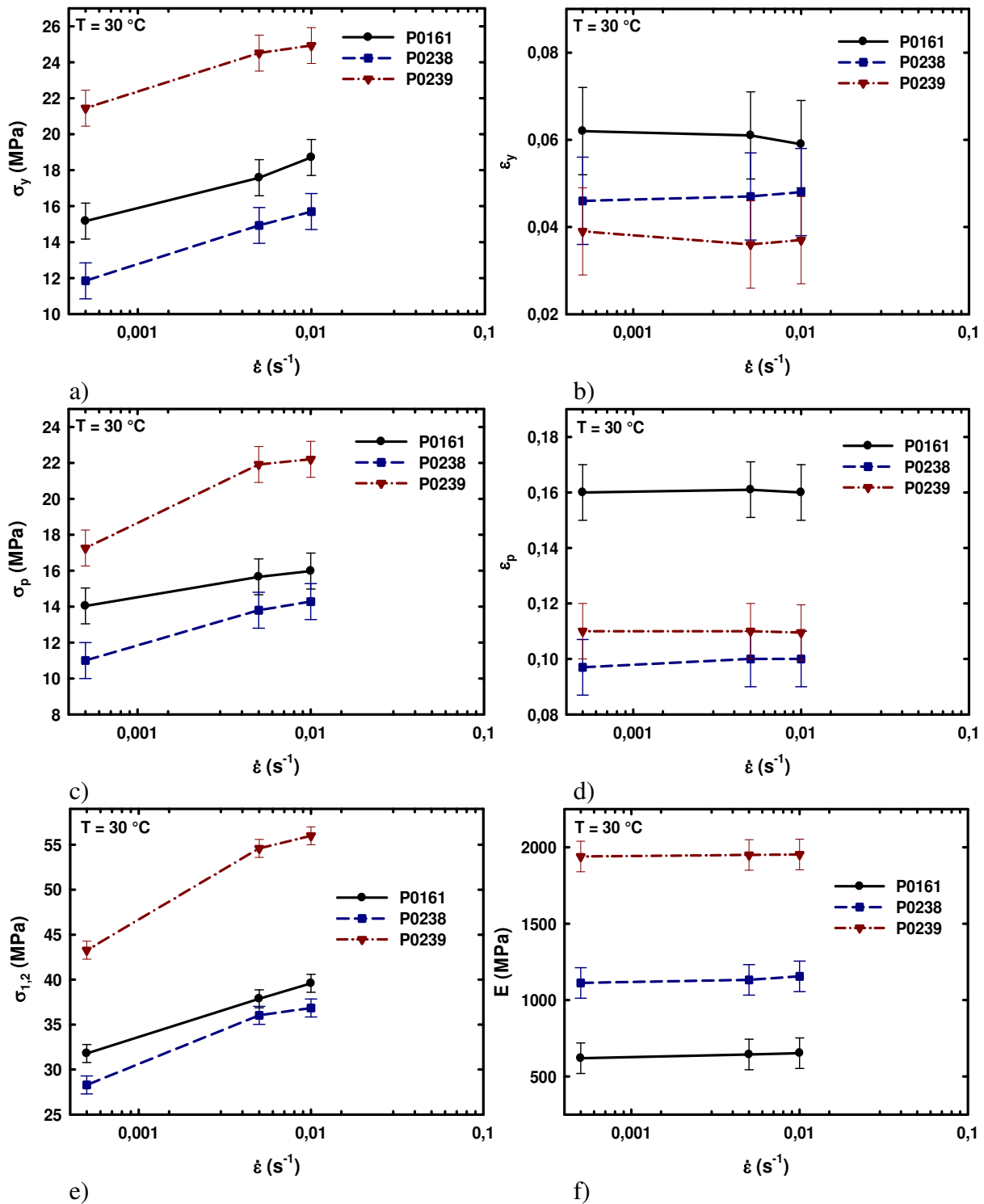


Figure 5.1.12 : Evolutions des propriétés mécaniques des matériaux en fonction de la vitesse de déformation à 30°C en traction plane.

- a) contrainte du seuil de plasticité (σ_y),
- b) déformation du seuil de plasticité (ϵ_y),
- c) contrainte du plateau de plasticité (σ_p),
- d) déformation initiale du plateau de plasticité (ϵ_p),
- e) contrainte pour une déformation vraie de 1,2 ($\sigma_{1,2}$),
- f) module d'Young (E).

5.1.1.2. Influence de la température en fonction des matériaux

Pour les trois chemins de déformation étudiés, le choix de la température des essais (-30, 30 et 80 °C) a une influence décisive sur les propriétés mécaniques des matériaux. Elle se manifeste par un décalage positif en contrainte des courbes des comportements vrais au fur et à mesure que la température diminue. Nous comparons les points caractéristiques pour chacun des stades de déformation des courbes tels que le module d'Young (E) ou le module de cisaillement (G), la contrainte et la déformation du seuil de plasticité (σ_y , τ_y et ε_y , γ_y respectivement), la déformation d'initiation du plateau de plasticité (ε_p , γ_p), la contrainte du plateau de plasticité (σ_p , τ_p) et la valeur de la contrainte vraie pour $\varepsilon_{33} = 1,2$ dans le domaine du durcissement structural ($\sigma_{1,2}$) (traction uniquement). Tous ces paramètres ont été déterminés à partir des courbes expérimentales décrites dans la partie 4.1.

- Traction uniaxiale :

L'influence de la température sur le comportement mécanique en traction uniaxiale a été amplement rapportée dans la littérature aussi bien dans les cas de polypropylènes vierges que renforcés choc ou bien chargés avec toutes sortes de particules minérales (Sumita et al., 1983 ; Jang *et al.*, 1985 ; Hartmann *et al.*, 1987 ; Séguéla *et al.*, 1999 ; van der Wal et Gaymans, 1999 ; Zhou et Mallick, 2002 ; Zuiderdiun et al., 2003 ; Xu *et al.*, 2005 ; Zhou *et al.*, 2005 ; Bao et Tjong, 2008).

- *Domaine viscoélastique*

Les mouvements inter- et intramoléculaires des chaînes de polymère sont des processus thermiquement activés. Par conséquent, en augmentant la température de l'essai mécanique, la rigidité des matériaux est très largement réduite. Elle se caractérise par une diminution de la contrainte du seuil de plasticité (σ_y) (figure 5.1.13 a)), une augmentation du domaine de déformation élastique (ε_y) (figure 5.1.13 b)) et une diminution du module d'Young (E) (figure 5.1.13 f)). A 30 et 80 °C, la phase amorphe des matériaux est à l'état caoutchouteux puisque les températures de transition vitreuse du PP/EPR (tableaux 3.3.5, 3.3.10 et 3.3.11), du PP-co-PE-g-MAH (tableau 3.3.6) et du PP 3050 MN1 (annexe M) sont de 15 °C, 4 °C et 16 °C, respectivement. Les charges minérales au sein du PP/EPR ne modifient pas de manière significative sa température de transition vitreuse. L'effet de ces charges minérales sur σ_y , ε_y et E mis en évidence dans la partie 5.1.1.1 par rapport au même matériau vierge à 30 °C est conservé à 80 °C (figures 5.1.13 a) et b)).

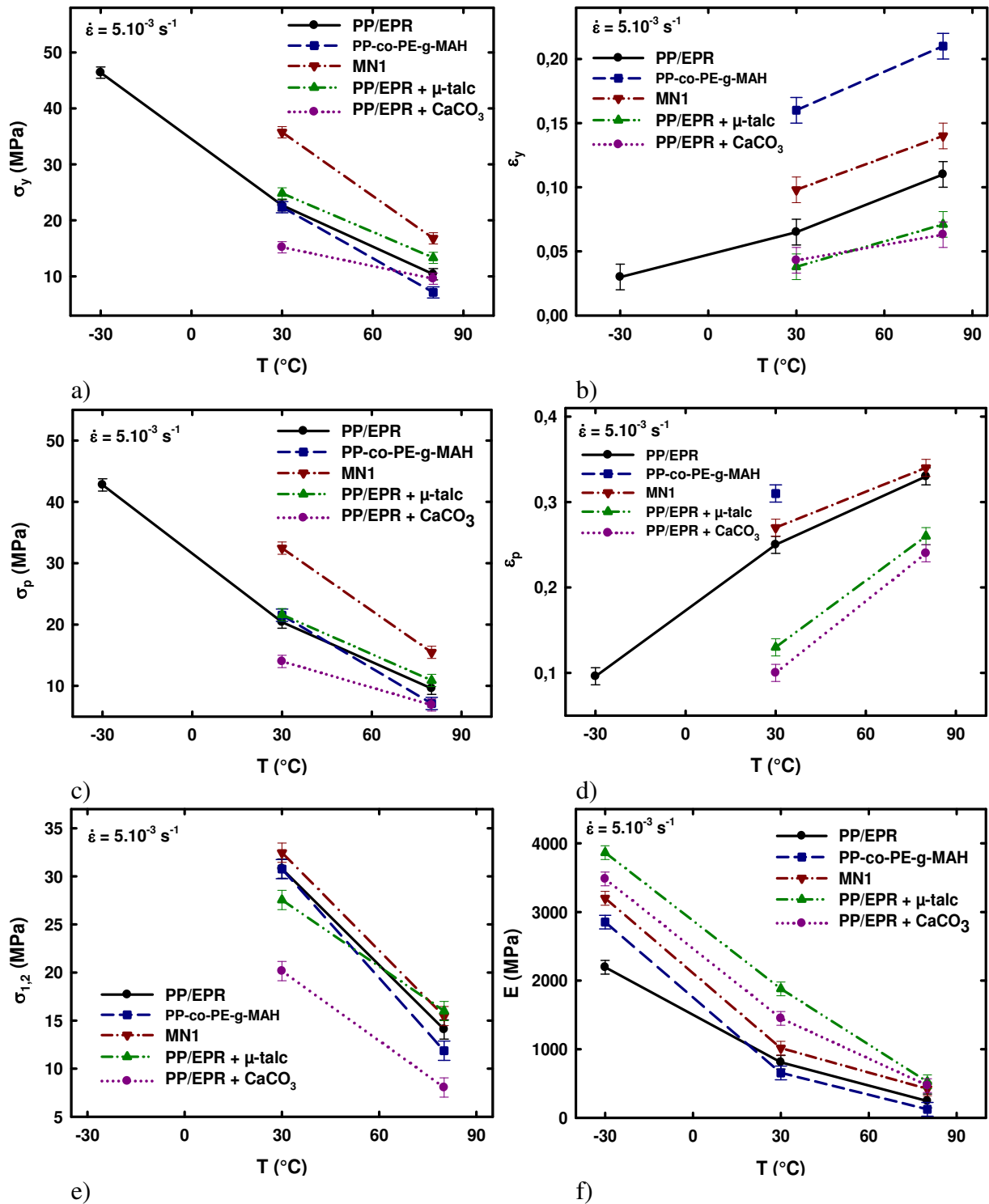


Figure 5.1.13 : Evolutions des propriétés mécaniques des matériaux en fonction de la température d'essai à 5.10^{-3} s^{-1} en traction uniaxiale

- a) contrainte du seuil de plasticité (σ_y),
- b) déformation du seuil de plasticité (ϵ_y),
- c) contrainte du plateau de plasticité (σ_p),
- d) déformation initiale du plateau de plasticité (ϵ_p),
- e) contrainte pour une déformation vraie de 1,2 ($\sigma_{1,2}$),
- f) module d'Young (E).

Cependant, l'amélioration de la rigidité du PP/EPR due à la présence de charges minérales diminue en intensité en augmentant la température de l'essai mécanique. En effet, à 80 °C, la mobilité des chaînes est très importante dans la phase amorphe facilitant le glissement et la séparation interlamellaire. Les molécules de lien interlamellaire s'orientent facilement dans la direction de traction. La phase cristalline est elle aussi plus visqueuse à cette température quasiment située à mi-chemin entre la température de transition vitreuse et la température de fusion du matériau. Ainsi, les glissements intralamellaires sont favorisés. L'ajout de nodules d'EPR et de polyéthylène au sein d'une matrice de polypropylène adoucit le copolymère. Cette influence tend aussi à diminuer en augmentant la température.

Inversement à -30 °C, les matrices de polypropylène des matériaux sont vitreuses, ce qui équivaut à une mobilité des chaînes macromoléculaires dans la phase amorphe très réduite. Les cristallites sont elles aussi très rigides. A cette température, la moindre apparition d'un défaut induit la rupture du matériau dans le cas du PP 3050 MN1 et du PP-co-PE-g-MAH. Seul le PP/EPR peut se déformer et atteindre la limite élastique sans rompre. Cela s'explique par la présence des nodules d'élastomère dont la température de transition vitreuse est inférieure à -30 °C. Elle est de -43 °C d'après les analyses mécaniques dynamiques (tableau 3.3.5). Aucun essai mécanique sur les matériaux PP/EPR chargé μ -talc et CaCO_3 n'a été réalisé à cette température à cause de problèmes techniques intervenus dans la régulation de l'étuve basée sur un flux d'azote liquide.

- *Domaine de plasticité*

Le développement de la plasticité des matériaux dépend aussi fortement de la température d'essai. D'une manière générale, les observations faites précédemment à 30 °C dans la partie 5.1.1.1 entre les matériaux sont équivalentes à 80 °C. L'intensité des modifications des propriétés mécaniques est seulement réduite à haute température (80 °C). A -30 °C, celle-ci devrait logiquement être accentuée, mais seul le PP/EPR développe de la plasticité à basse température. Le MN1 et le PP-co-PE-g-MAH présente une rupture fragile lors de la déformation purement élastique, aux toutes premières valeurs de la déformation.

Le stade du durcissement structural diminue en contrainte en augmentant la température d'essai (figure 5.1.13 e)). La viscosité accrue des lamelles cristallines rend plus efficace l'action des molécules lien de la phase amorphe interlamellaire. Les phénomènes de fragmentation lamellaire et de "détricotage ou débobinage" des chaînes macromoléculaires de la phase cristalline sont alors favorisés et augmentent la quantité de ces molécules de lien et

ainsi de suite (figure 5.1.14) (Balta-Calleja et Peterlin, 1970 ; Vries *et al.*, 1980 ; Peterlin, 1987 ; Zuo *et al.*, 2007).

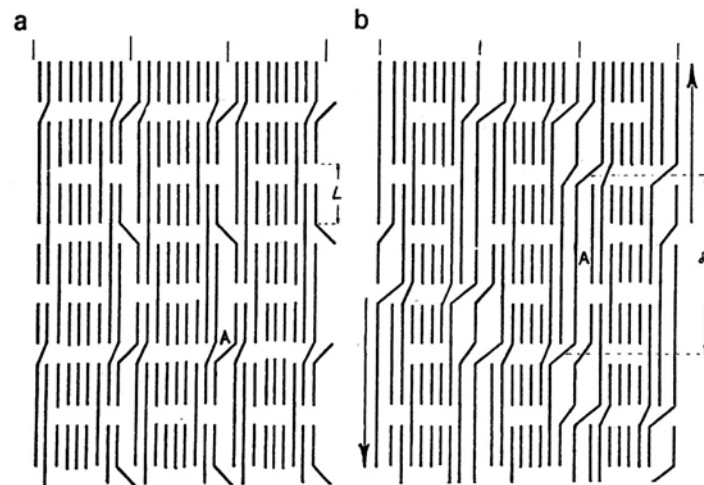


Figure 5.1.14 : Augmentation de la fraction de molécules de lien due au cisaillement des fibrilles lors d'un essai de traction. a) état de déformation 1 et b) état de déformation supérieure 2 (Peterlin, 1987).

L'augmentation de la température influe sur l'endommagement du matériau. D'après les analyses du stade d'adoucissement structural (figures 5.1.15 a) et b)), la création de défauts microstructuraux est largement plus faible en augmentant la mobilité des chaînes macromoléculaires. Les mécanismes de déformation s'accommodent plus aisément avec la vitesse de déformation de 5.10^{-3} s^{-1} . Sur les courbes de comportements vrais des matériaux, un élargissement en déformation ($\epsilon_y - \epsilon_p$) et une baisse de la chute de contrainte ($\sigma_y - \sigma_p$) du stade d'adoucissement structural montre l'influence de la température sur l'endommagement.

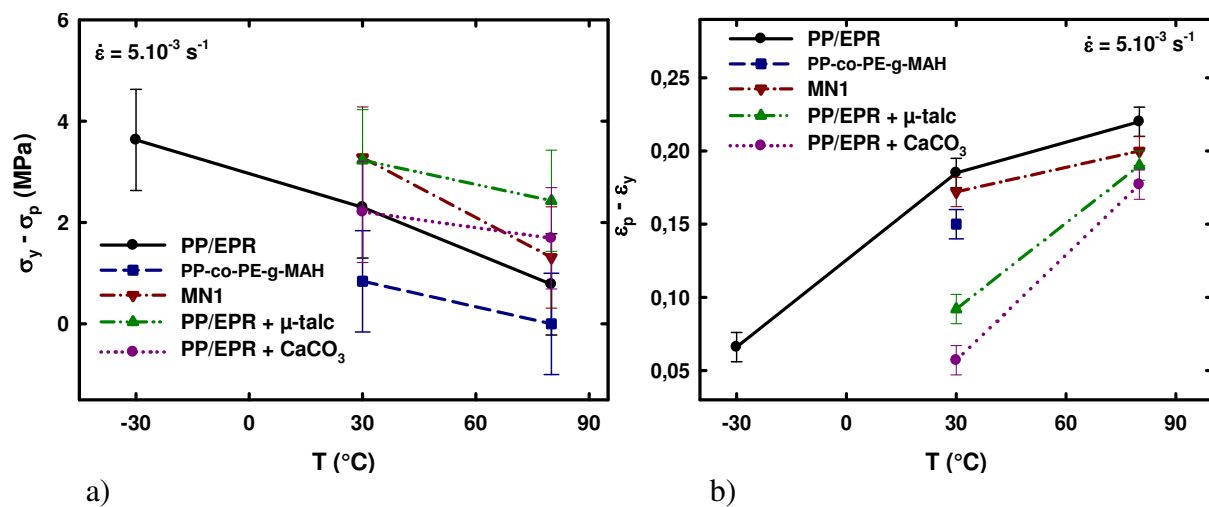


Figure 5.1.15 : Evolutions en fonction de la température d'essai de traction uniaxiale a) de l'amplitude en contrainte et b) de l'amplitude en déformation de l'adoucissement structural.

- Cisaillement simple :

En cisaillement simple, l'influence de la température a été mise en évidence dans le cas du matériau PP/EPR à 30 et 80 °C à $8,66.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (figures 4.1.27 et 5.1.16).

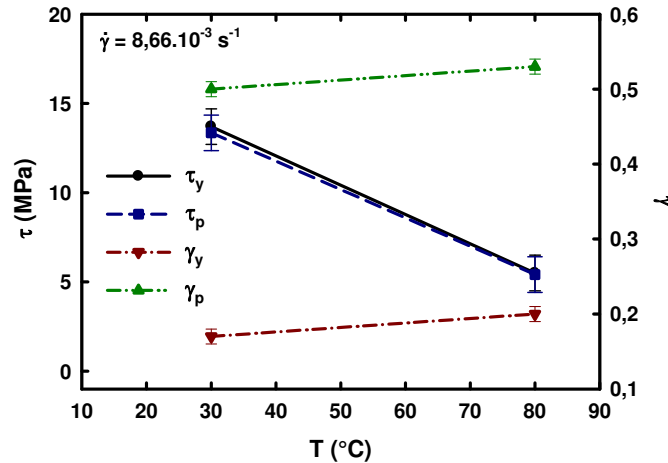


Figure 5.1.16 : Evolutions en fonction de la température (30 et 80 °C) des paramètres mécaniques en cisaillement simple du PP/EPR.

Comme dans le cas précédent du mode de déformation en traction uniaxiale, les mécanismes de déformation sont favorisés à haute température. Le domaine viscoélastique s'élargit en déformation et la contrainte du seuil de plasticité diminue. La propagation de la plasticité au sein du VER des éprouvettes est aussi facilitée, σ_p diminue avec la température qui augmente.

- Traction plane :

Les similitudes des mécanismes de déformation entre les modes de déformation en traction uniaxiale et en traction plane, mises en évidence dans la partie 5.1.1.1, induisent une évolution des propriétés mécaniques des matériaux identiques en fonction de la température d'essai (figure 5.1.17). Le domaine viscoélastique est caractérisé lors d'une augmentation de la température par un déplacement de la limite élastique du matériau vers des déformations supérieures et des contraintes inférieures (figures 5.1.17 a) et b)). Par conséquent, le module d'Young diminue (figure 5.1.17 f)).

Au cours de la déformation plastique des matériaux, les diminutions du plateau de plasticité et du durcissement structural en contrainte sont observées lorsque la température d'essai augmente (figures 5.1.17 c), d) et e)).

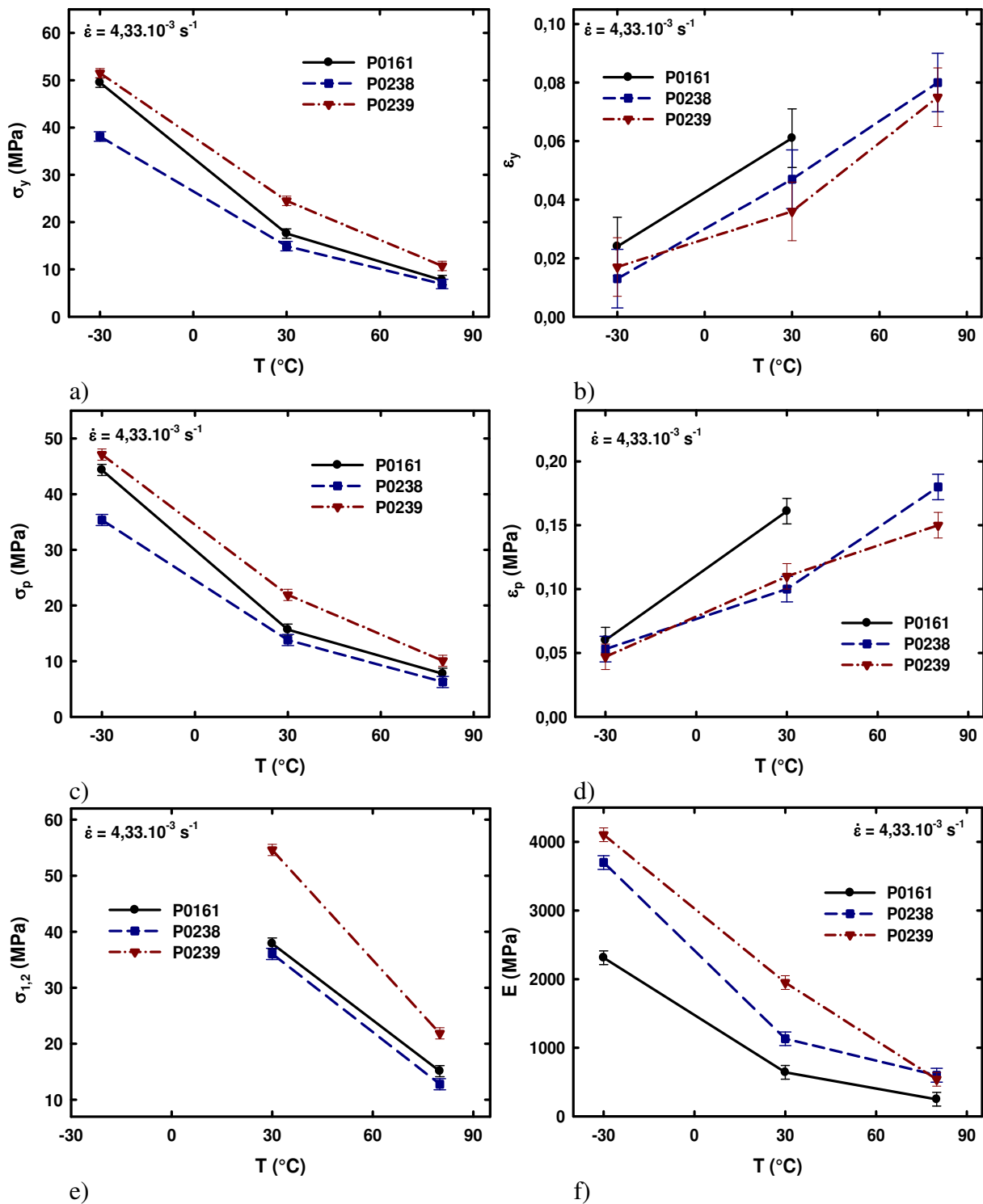
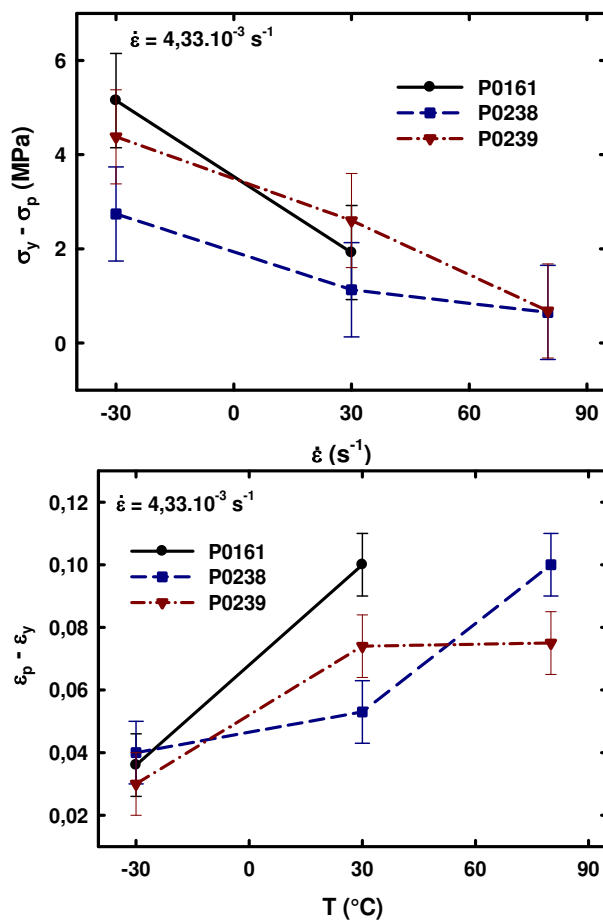


Figure 5.1.17 : Evolutions des propriétés mécaniques des matériaux en fonction de la température d'essai à $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ en traction plane

- a) contrainte du seuil de plasticité (σ_y),
- b) déformation du seuil de plasticité (ϵ_y),
- c) contrainte du plateau de plasticité (σ_p),
- d) déformation initiale du plateau de plasticité (ϵ_p),
- e) contrainte pour une déformation vraie de 1,2 ($\sigma_{1,2}$),
- f) module d'Young (E).

L'adoucissement structural, lorsqu'il existe, voit son amplitude en contrainte et en déformation variée en fonction de la température (figure 5.1.18). La chute de contrainte diminue et la plage de déformation considérée augmente. Ces phénomènes résultent d'une faible quantité de défauts de structure créée lors de la sollicitation mécanique dès la limite élastique qui ne permet pas, à 80 °C, une aussi bonne relaxation de la contrainte macroscopique qu'aux alentours et en dessous de T_g .



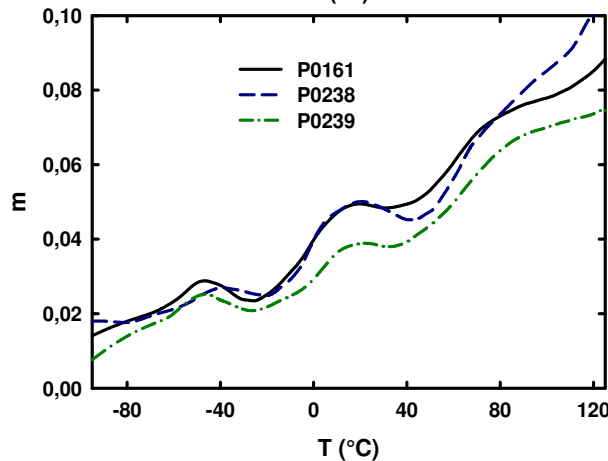
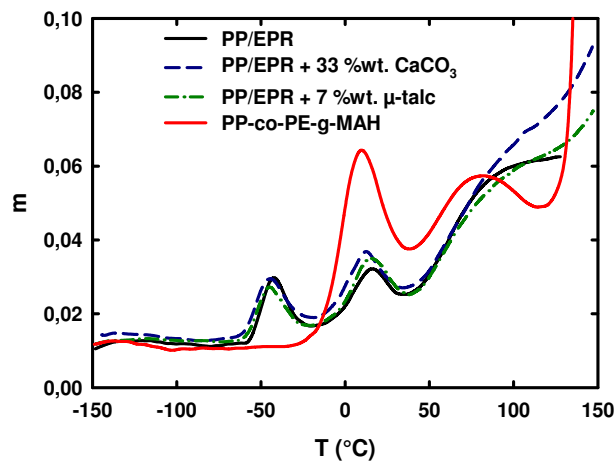
a) b)
 Figure 5.1.18 : Evolutions en fonction de la température d'essai de traction plane
 a) de l'amplitude en contrainte et b) de l'amplitude en déformation
 de l'adoucissement structural.

5.1.1.3. Influence de la température sur l'influence de la vitesse de déformation

A partir des courbes du module d'élasticité en fonction de la température $E'(T)$ obtenues par DMA (figures 3.3.11, 3.3.12, 3.3.20, 3.3.21 et 3.3.32), le coefficient m de sensibilité à la vitesse de déformation est déterminé uniquement dans le cas des petites déformations (stade élastique). On trace alors le logarithme du module en fonction du logarithme de la fréquence pour toute la plage de températures analysée. On obtient des

droites dont on détermine la pente. Ce coefficient $m = (\ln E' / \ln \nu)_T$ est un indicateur de la sensibilité des propriétés mécaniques dynamiques à la vitesse de sollicitation. La figure 5.1.19 trace l'évolution de ce coefficient de sensibilité à la vitesse m en fonction de la température pour tous les matériaux de l'étude.

Pour tous les matériaux, la sensibilité des propriétés mécaniques telles que le module d'Young en fonction de la vitesse de sollicitation augmente pour des températures proches des transitions microstructurales α et β de la matrice PP du PP/EPR et de la transition β de sa phase élastomère. L'influence de la vitesse de déformation au niveau de la transition γ (mise en évidence dans le cas du PP-co-PE-g-MAH) est inexistante puisque cette relaxation a une amplitude déjà très faible sur les courbes brutes $E'(T)$. Par conséquent, les mécanismes de déformations et les propriétés mécaniques des matériaux développés dans la partie 5.1.1.1 à 30 °C s'amplifient à 80 °C et s'atténuent à -30 °C. Dans le cas des matériaux pour lesquels les courbes du comportement mécanique en traction se croisent aux grandes déformations, il est impossible de déterminer, comme en DMA, le coefficient de sensibilité à la vitesse sur toute la gamme de la déformation à partir des courbes des comportements vrais.



e)

f)

Figure 5.1.19 : Evolutions du coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation (m) par DMA à 1 Hz en fonction de la température a) pour les matériaux massifs sollicités en flexion et b) pour les films sollicités en traction.

Quelle que soit la géométrie des éprouvettes, les évolutions de m en fonction de la température sont équivalentes pour toutes les matrices de PP/EPR avec ou sans charges minérales.

5.1.2. Microstructure semi-cristalline et orientation macromoléculaire des matériaux déformés en traction

5.1.2.1. Evolution générale

Le développement de l'orientation cristalline a été déterminé dans le cas d'essais mécaniques en traction uniaxiale sur le PP/EPR à partir d'analyses de diffraction des rayons X aux grands angles et de spectroscopie Raman polarisée. Les mesures ont été réalisées sur des échantillons *Post Mortem*, c'est-à-dire après relaxation de trois heures à contrainte nulle.

Seule l'orientation des chaînes macromoléculaires de la phase cristalline a été déterminée puisque dans la phase amorphe, les macromolécules sont de nouveau quasiment à l'état de pelotte statistique comme illustrée par la figure 5.1.20 inspirée des travaux de Toki *et al.* (2006). Il faut noter que les lamelles cristallines perpendiculaires à l'axe mécanique subissent également une légère désorientation lors du relâchement de la contrainte. Par conséquent, les mesures réalisées *Post Mortem* sous-estiment la réelle orientation cristalline des échantillons développée lors de l'essai mécanique et seront exprimées en fonction des déformations vraies résiduelles.

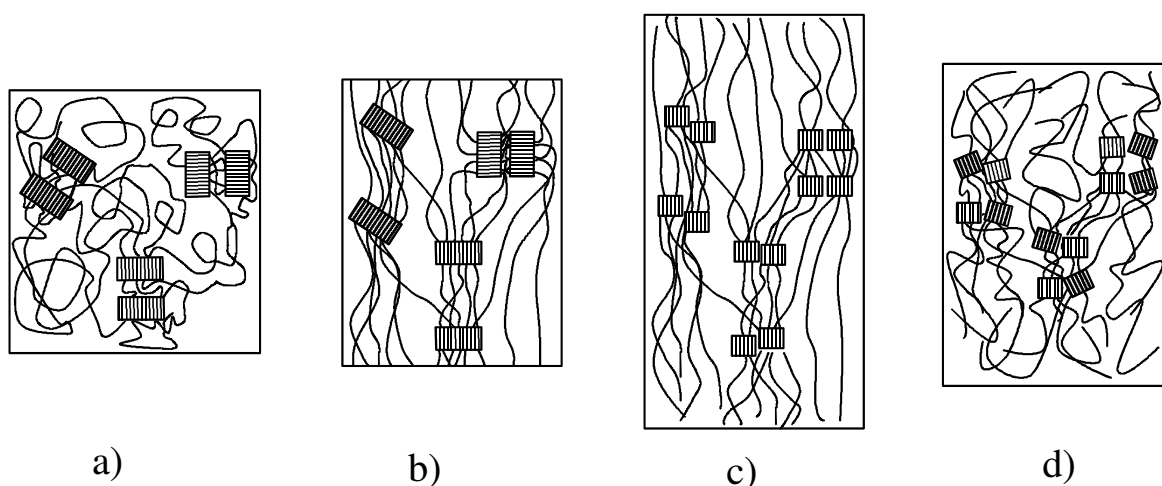


Figure 5.1.20 : Evolution de l'orientation macromoléculaire a), b) et c) lors d'un étirement uniaxiale (vertical) et d) lors de l'étape de relaxation à contrainte nulle.

Lors d'une sollicitation mécanique, les chaînes macromoléculaires dans les lamelles cristallines et dans la phase amorphe s'orientent parallèlement à la direction de chargement (Frank *et al.*, 1958 ; Peterlin, 1971 ; Schultz, 1974 ; Samuels, 1971 et 1974, Petermann et Schultz, 1978). En effet, les glissements par cisaillement les plus actifs sont identifiés comme étant ceux qui se produisent suivant la direction des chaînes (§ 1.1). Par conséquent, l'orientation des chaînes macromoléculaires se caractérise par une rotation des directions de glissement vers la direction de plus grande extension.

Les principales étapes de cette orientation macromoléculaire sont résumées par le schéma de Schultz (1974) (figure 1.1.5) inspiré des idées de Peterlin et de ses collaborateurs (Balta-Calleja et Peterlin, 1970 ; Meinel *et al.*, 1970 ; Peterlin et Meinel, 1971 ; Peterlin, 1971 et 1977).

La figure 5.1.21 propose une attribution de chacune des étapes selon les valeurs des facteurs d'orientation de Hermans du plan (040) (parallèle aux chaînes) par rapport à l'axe mécanique sur une courbe de traction du PP/EPR étirée en traction uniaxiale à 30 °C et 5.10^{-3} s^{-1} .

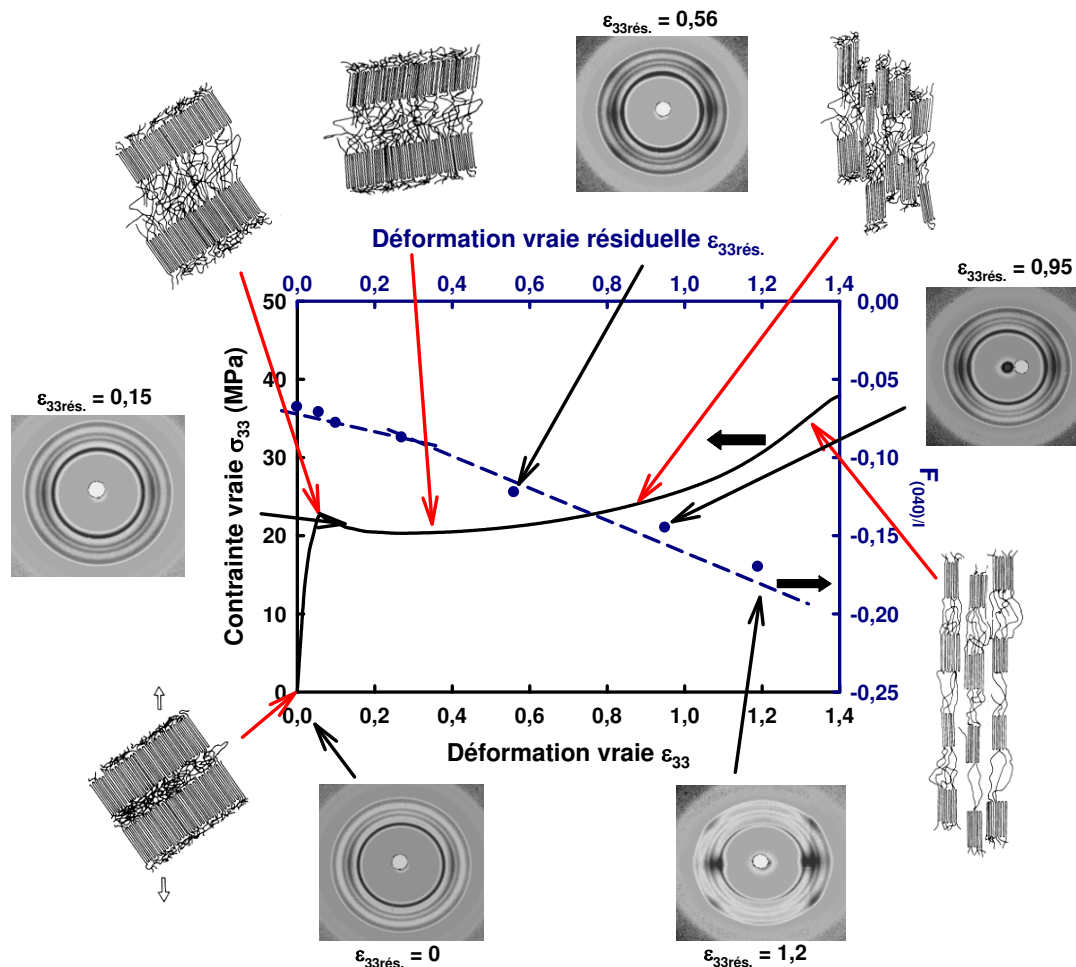


Figure 5.1.21 : Schéma juxtaposant les étapes de déformation selon Schultz (1974), les valeurs des facteurs d'orientation de Hermans avec quelques clichés WAXS en fonction de la courbe du comportement vrai du PP/EPR en traction uniaxiale à 30 °C et 5.10^{-3} s^{-1} .

Les différents stades de déformation et les propriétés mécaniques décrits précédemment dans la partie 5.1.1 dépendent donc d'une orientation progressive des chaînes macromoléculaires selon l'axe de chargement.

Dans la partie viscoélastique, ce sont les macromolécules de la phase amorphe qui s'étirent et s'agencent parallèlement à l'axe de traction. La distance moyenne interchaîne diminue rapidement (figure 4.2.6). Les mécanismes principaux de déformation sont le cisaillement et la séparation interlamellaire. La limite élastique, l'adoucissement structural et le plateau de plasticité se caractérisent par une tension maximale des molécules de lien qui assure pour une large part la résistance du matériau. Les valeurs du facteur de Hermans $F_{(040)/1}$ caractérisant l'orientation cristalline est faible. Sans cavitation due à la rupture de ces molécules de lien, la longue période du matériau présenterait une valeur constante.

Le durcissement structural s'initie par le basculement des lamelles cristallines perpendiculairement à la direction de traction. L'évolution du facteur d'orientation de Hermans $F_{(040)I}$ présente alors un décrochage signalant une augmentation soudaine et brutale de la quantité de chaînes cristallines dans la direction de sollicitation. Lors de ce dernier stade de déformation la fragmentation des lamelles cristallines a lieu, on parle alors de microstructure fibrillaire. Divers phénomènes peuvent être rencontrés tels que la cristallisation sous contrainte (Tang *et al.*, 1987 ; Séguéla *et al.*, 1999 ; Séguéla, 2005) ou inversement une diminution de la cristallinité du matériau par dépliement de petites cristallites issues de la fragmentation lamellaire (figure 4.2.5) (Balta-Calleja et Peterlin, 1970 ; Vries *et al.*, 1980 ; Peterlin, 1987 ; Zuo *et al.*, 2007). En cisaillement simple, ces deux processus sont inversés. Le basculement de ces petites cristallites perpendiculairement à l'axe de sollicitation s'opère alors avec la déformation courante. Le durcissement structural est faible.

En dehors du VER et de la striction des éprouvettes, le matériau conserve une microstructure isotrope comme le montre la figure 5.1.22 (Peterlin et Meinel, 1971 ; Young *et al.*, 1973 ; Schultz, 1974). La figure 5.1.23 présente le profil d'orientation des chaînes macromoléculaires de la phase cristalline sur la longueur d'une éprouvette déformée en traction uniaxiale selon plusieurs valeurs de déformations. La tête de l'éprouvette est à droite, le centre de la striction (VER) est à gauche. Les évolutions confirment alors l'hypothèse Peterlin, 1971 et Schultz, (1974) et reprise par Dahoun (1992) et Lin et Argon, (1994).

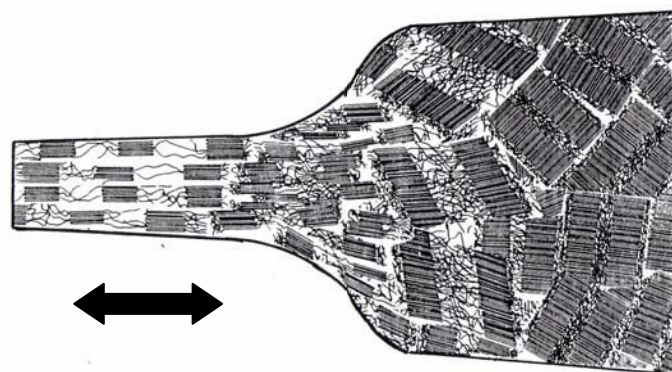


Figure 5.1.22 : Schéma sans cavitation de la déformation des lamelles cristallines au niveau de la tête, des épaulements et de la striction d'une éprouvette étirée en traction uniaxiale dans la direction horizontale indiquée par la flèche (Dahoun, 1992).

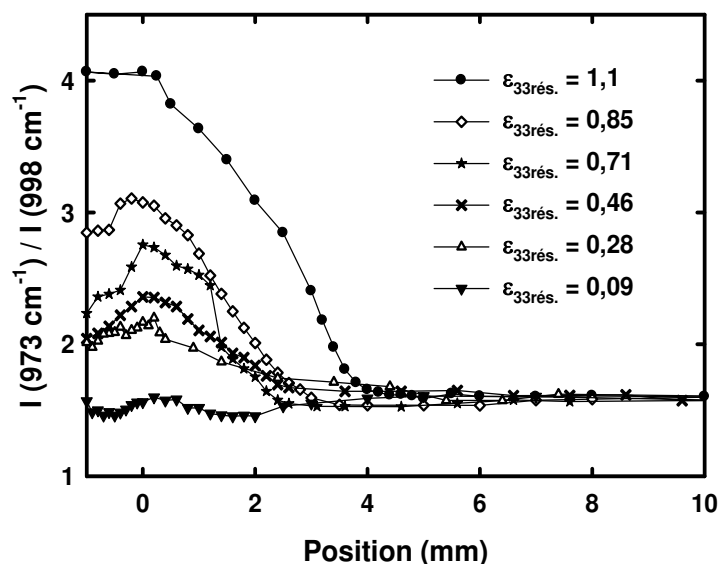


Figure 5.1.23 : Profil *Post Mortem* d'orientation Raman des chaînes macromoléculaires des lamelles cristallines sur la longueur d'une éprouvette de PP/EPR déformée en traction uniaxiale à 5.10^{-3} s^{-1} à 30 °C pour plusieurs valeurs de déformation vraie (la position 0 correspond au milieu du VER)

Afin de vérifier l'exactitude des évolutions du rapport d'orientation obtenu par spectroscopie Raman, nous avons corrélé ces résultats avec les valeurs du facteur d'orientation de Hermans $F_{(040)/1}$ calculés à partir des clichés de diffraction des rayons X aux grands angles (figure 5.1.24). Le coefficient de corrélation vaut 0,98, Il est proche de 1 ce qui valide les résultats obtenus selon les deux techniques et confirme l'évolution de l'orientation des chaînes macromoléculaires au sein de la phase cristalline lors d'une déformation en traction d'un polymère semi-cristallin.

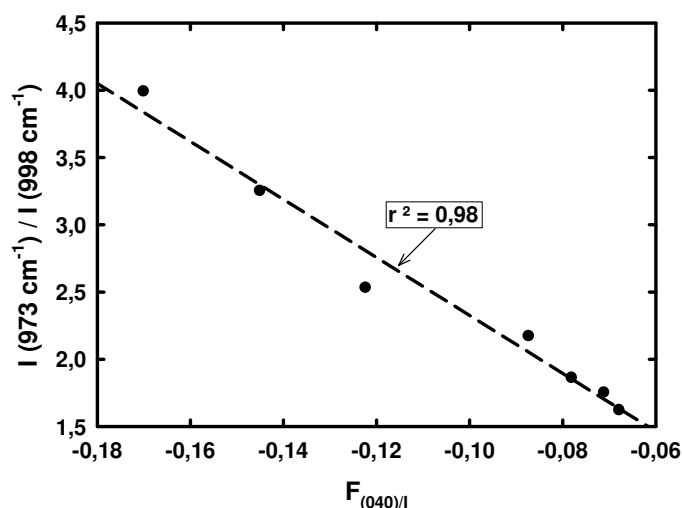


Figure 5.1.24 : Corrélation des mesures d'orientation cristalline entre les techniques WAXS ($F_{(040)/1}$) et spectroscopie Raman ($I(973 \text{ cm}^{-1}) / I(998 \text{ cm}^{-1})$).

L'influence de la décharge du matériau jusqu'à une contrainte nulle sur l'orientation microstructural est mise en évidence par la confrontation des résultats obtenus *Post Mortem* et *In Situ* par la technique de spectroscopie Raman sur du PP/EPR déformé en traction à 5.10^{-3} s^{-1} et 30 °C (figure 5.1.25). Les phénomènes de relaxation et de recouvrance du matériau ne sont pas essentiellement dus à la désorientation des chaînes macromoléculaires de la phase amorphe, mais aussi à celle de la phase cristalline. Le retour à l'état de pelotte statistique des macromolécules de la phase amorphe est accompagné d'un basculement des cristallites afin de faciliter le retour à l'état d'équilibre le plus stable des chaînes macromoléculaires.

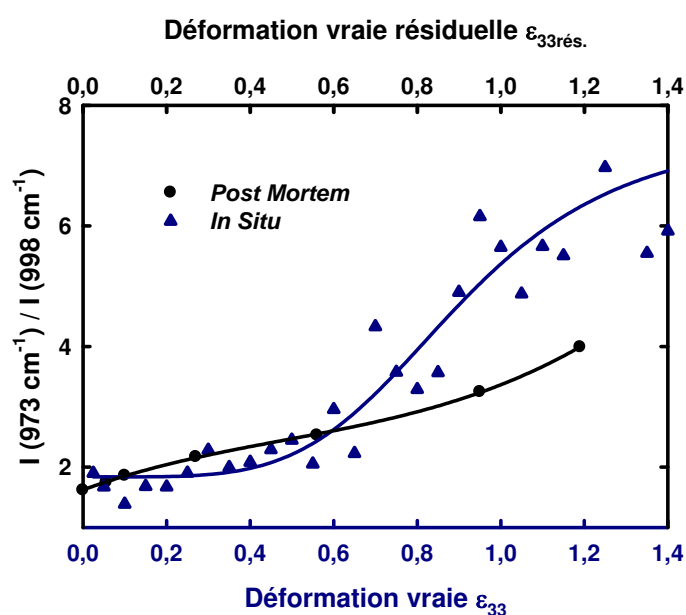


Figure 5.1.25 : Influence de la relaxation sur les mesures d'orientation des chaînes macromoléculaires des lamelles cristallines par spectroscopie Raman ($I(973 \text{ cm}^{-1}) / I(998 \text{ cm}^{-1})$).

5.1.2.2. Influence de la vitesse de déformation et de la température

Les influences de la température et de la vitesse de déformation sur le processus d'orientation des chaînes cristallines lors d'un chargement mécanique en traction ont été déterminées dans le cas du PP/EPR. La figure 4.2.9 a) met en évidence qu'à 30 °C , la vitesse de déformation n'influe pas sur les étapes du développement de l'orientation des chaînes lors d'un essai de traction. De plus, la valeur de la déformation de 0,3 pour laquelle le basculement des lamelles cristallines perpendiculairement à l'axe de traction a été mis en évidence précédemment (figure 5.1.21) ne varie pas d'une vitesse à l'autre.

A 80 °C , une légère influence de la vitesse de déformation est observée puisque la mobilité des chaînes est amplifiée. Plus le chargement est rapide, moins l'orientation

macromoléculaire est importante. Cependant, la valeur de la déformation pour laquelle le basculement des lamelles cristallines a lieu est toujours de 0,3 quelle que soit la vitesse.

La température présente une influence sur les évolutions de l'orientation cristalline : les résultats montrent une diminution de l'orientation des lamelles cristallines en augmentant la température. Ceci va à l'encontre de ce qui était attendu. En effet, en augmentant la température, la mobilité des chaînes est favorisée ce qui a pour conséquence de diminuer l'endommagement et de faciliter l'orientation des macromolécules. Celle-ci devrait donc être plus importante à haute température. Les résultats ne vont pas dans ce sens car le phénomène de relaxation microstructural mis en évidence à la figure 5.1.25 est aussi favorisé à haute température. Par conséquent, les mesures *Post Mortem* ne révèlent pas réellement l'état de la microstructure induite par la déformation (ce phénomène est amplifié à haute température). Les mêmes résultats ont été obtenus par spectroscopie Raman sur la figure 4.2.11 qui présentent une orientation encore plus faible à 80 °C qu'à 30 °C pour une vitesse de déformation de 5.10^{-3} s^{-1} .

Des modifications de la microstructure semi-cristalline ont lieu lors de la déformation. La diffraction des rayons X aux grands angles met en évidence une diminution de la cristallinité du PP/EPR au cours de la déformation (figure 4.2.5). Cette variation est faible jusqu'à la fragmentation lamellaire dans le domaine de durcissement structural du matériau. Dès lors, des fragments peuvent subir un dépliement de ses chaînes macromoléculaires, ce qui pourrait être responsable de cette chute de cristallinité. Plus la vitesse de déformation est grande, plus ce phénomène est important. Pour des vitesses de déformation élevées, les chaînes macromoléculaires ont peu de temps pour se réarranger et de s'accommoder à la contrainte macroscopique. Par conséquent, les mécanismes de destruction lamellaire et de dépliement de chaînes sont favorisés.

5.1.2.3. Influence des matériaux

Dans le cas des films, aucune modification de la cristallinité n'est observée que ce soit par calorimétrie différentielle ou diffraction des rayons X (tableau 4.2.3). Un allongement important des sphérolites dans la direction de traction est mis en évidence par une augmentation de la longue période dans leur zone équatoriale et une diminution dans leur zone méridionale. Le film P0270-1 présente une orientation initiale de ces chaînes dans la direction de mise en forme prise comme direction de traction. Les variations des longues périodes de ce matériau sont différentes par rapport à celles d'un matériau isotrope comme le

film P0161. Les évolutions sont brutales et ont lieu dès le début de la déformation alors qu'elles sont progressives dans le cas du film non orienté. Un matériau orienté se comporte donc comme un matériau pré-déformé. La présence de charges minérales induit de plus petites variations de la longue période dans les deux zones équatoriales et méridionales des sphérolites quelle que soit le type de particules.

La formulation et la géométrie des matériaux influent sur le développement de l'orientation des chaînes macromoléculaires lors d'un essai de traction. La figure 4.2.10 présente les résultats obtenus par des analyses de diffraction des rayons X aux grands angles *In Situ* à des essais mécaniques menés avec la mini-machine de traction. Pendant les 8 heures d'acquisition, les éprouvettes sont maintenues dans une position de traverse constante. La figure a) compare les évolutions de $F_{(040)l}$ pour des matériaux sans charges. Le film P0161 d'épaisseur de 300 μm montre une pente plus élevée que celle du matériau massif PP/EPR (éprouvette de 4 mm d'épaisseur) alors que ces deux matériaux présentent initialement une distribution isotrope de leurs macromolécules dans l'espace (§ 3.3). Par conséquent, une géométrie fine favorise le développement d'une texture cristalline puisque les mouvements sont limités et confinés dans le plan du film.

La présence de charges minérales au sein de la matrice de PP/EPR modifie les mécanismes de déformation. En effet que ce soit dans le cas des matériaux massifs (figure 4.2.10 b)) ou dans le cas des films (figure 4.2.10 c)), l'orientation macromoléculaire reste faible tout au long de la déformation. Cette influence est confirmée par les résultats obtenus par spectroscopie Raman *In Situ* à la VidéoTractionTM (figure 4.2.12). Ces particules de renforts initient très tôt le phénomène de cavitation à leur interface avec la matrice et limitent ainsi le rôle des molécules de lien et par la suite le basculement des lamelles perpendiculairement à l'axe de traction.

5.1.3. Endommagement volumique des matériaux

Le système VidéoTractionTM détermine *In Situ* la déformation volumique (§ 4.1.1). Cependant, cette technique n'est valable qu'en traction uniaxiale dans le cas d'éprouvette de géométrie massive, c'est-à-dire pour laquelle le rapport largeur sur épaisseur reste proche de 1. La radiographie X est basée sur les variations de densité des échantillons. Elle a permis de vérifier les résultats obtenus par VidéoTractionTM sur des éprouvettes relaxées, mais cette méthode n'est pas non plus applicable dans le cas de films dont l'épaisseur avant déformation est de 300 μm . Des mesures par spectroscopie Raman sur ces mêmes échantillons *Post*

Mortem montrent que cette technique est suffisamment efficace pour la détermination de l'endommagement volumique (figures 4.2.22 et 4.2.23) dans le cas des films déformés en traction plane.

5.1.3.1. *Mécanismes d'endommagement liés à la formulation et à la géométrie des matériaux*

Dans cette partie, l'influence des nodules d'élastomère, des charges minérales et de la géométrie des échantillons est discutée en termes de modifications des mécanismes d'endommagement microstructural des composites à matrice polypropylène isotactique en traction essentiellement. L'apparition du phénomène de cavitation dans le cas des modes de traction plane et de cisaillement simple est commentée.

Le PP/EPR est une matrice de polypropylène isotactique contenant 17 %wt. de nodules d'élastomère de type EPR. Ces derniers sont ajoutés dans le but d'améliorer la ductilité et la capacité d'absorption d'énergie mécanique du matériau. Cette phase élastomère montre dans un premier temps une grande élasticité puis une forte déformation volumique.

Kim *et al.* (1998) propose dans le cas d'un matériau massif les étapes de déformation décrites par la figure 5.1.26. Ces étapes ont été observées par MEB dans la partie 4.2.4.1.

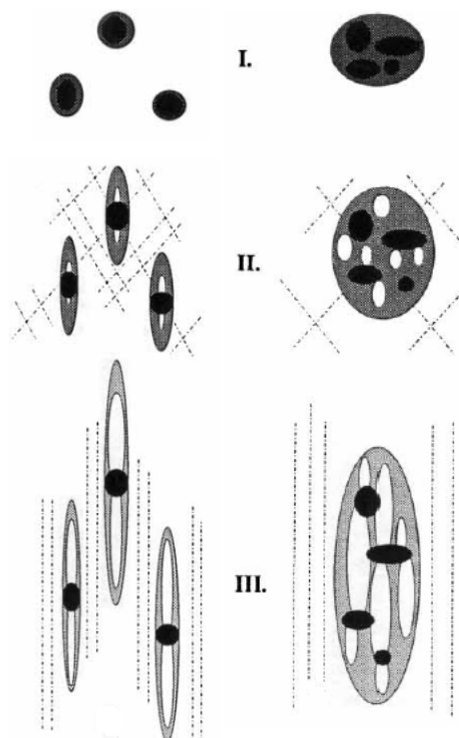


Figure 5.1.26 : Processus de déformation des nodules d'EPR selon leur fraction en PE au sein d'une matrice PP lors d'une sollicitation en traction uniaxiale (Kim *et al.*, 1998).

Dès le début de la traction (étape I), de fortes concentrations de contraintes se développent dans la zone équatoriale des nodules d'EPR (figure 5.1.27 a)). Cette simulation (dont le fondement et les hypothèses sont donnés à l'annexe P) est réalisée sur une éprouvette étirée en traction plane avec une seule particule de très grande taille. La dimension du nodule d'EPR de type "core shell" est volontairement exagérée afin d'amplifier les champs de contrainte et de déformation. Les particules d'élastomère s'allongent suivant l'axe mécanique simultanément avec la déformation de la matrice (van der Wal et Gaymans, 1999). De fortes déformations sont localisées aux pôles des cristaux de polyéthylène contenus dans les nodules (figure 5.1.27 b)).

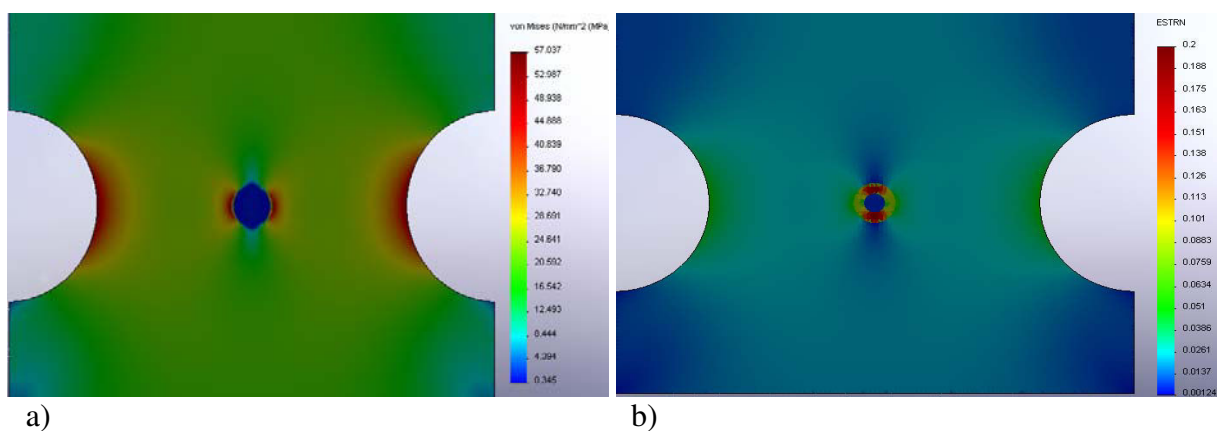


Figure 5.1.27 : Simulation par éléments finis des champs a) de contraintes et b) de déformations équivalentes selon le critère de Von Mises qui se développent lors d'un essai de traction plane limité au domaine élastique du matériau en présence d'une particule d'EPR de type "Core shell".

L'étape II consiste en l'apparition de craquelures au sein des particules aux interfaces entre les cristallites de polyéthylène et la phase éthylène-propylène. Cette initiation de la cavitation a lieu dès le passage de la limite élastique du matériau et résulte d'une contrainte de triaxialité (ou pression hydrostatique) importante développée au sein de la particule d'EPR (figure 4.2.13). La relaxation de la contrainte hydrostatique par la création de cavités induit le retour à une contrainte biaxiale dans les zones équatoriales des nodules. Cela se traduit par l'apparition d'une grande quantité de bandes de cisaillement orientées à 45 degrés par rapport à l'axe de traction dans les ligaments de la matrice.

Le développement de ces bandes de cisaillement et l'augmentation de la déformation volumique vers les pôles des nodules jusqu'à l'interface avec la matrice consistent en l'étape III de ce modèle. Ces bandes de cisaillement provoquent à leur tour des craquelures au sein de la matrice (figure 1.1.9, Friedrich (1983)) (Jang *et al.*, 1985 ; Chen et Argon, 1981 ; Argon et Shi, 1983) qui se propagent préférentiellement dans la direction du nodule voisin le

plus proche. Lazzeri et Bucknall (1993) et Zebarjad *et al.* (2004) appellent ce phénomène la création de “bandes de cisaillement et de dilatation” dues à la répétition de cavités en ligne (figure 5.1.28).

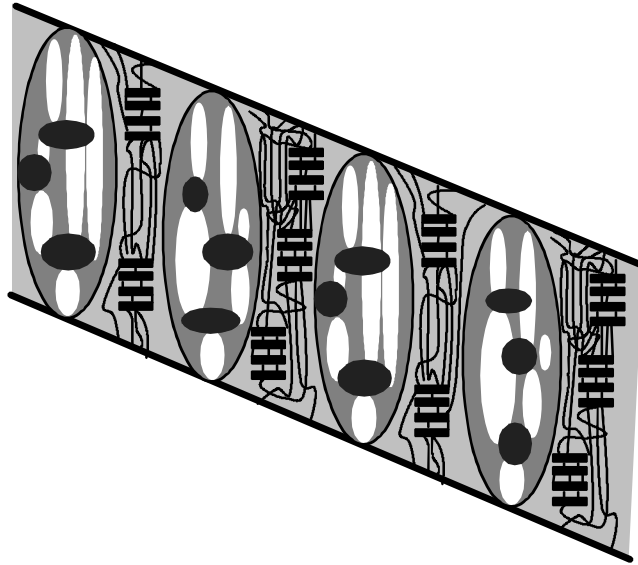


Figure 5.1.28 : Représentation des “bandes de cisaillement et de dilatation” créées lors d’une déformation en traction uniaxiale dues à la proximité de nodules d’élastomère détruits.

Cependant, le chemin emprunté par les craquelures internodulaires est influencé par la microstructure semi-cristalline de la matrice. En effet, elles se propagent préférentiellement entre les sphérolites ou selon leur zone équatoriale. Lorsque le matériau présente des entités cristallines de type β , le chemin de propagation des craquelures préfère cette microstructure plus ductile que celle de type α formée de lamelles cristallines filles-mères (figure 5.1.29).

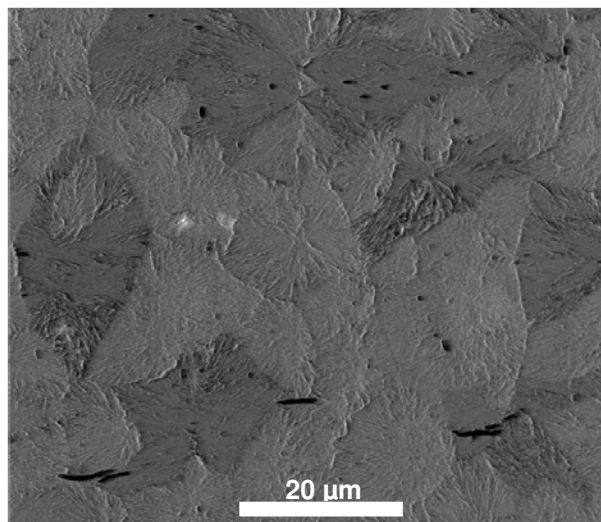


Figure 5.1.29 : Initiation et propagation de craquelures au sein du matériau PP 3050 MN1 sans nodules d’EPR déformé jusqu’à $\epsilon_{33\text{rés.}} = 0,06$ en traction uniaxiale à 30 °C et 5.10^{-3} s^{-1} .

En augmentant la déformation macroscopique, ces lignes de cavitations s'ouvrent progressivement. Finalement, lorsque toutes les lignes se sont rencontrées le matériau présente une microstructure hautement fibrillaire. A ce stade la quasi-totalité des particules d'EPR sont détruites (figure 5.1.30). Aux grandes déformations, l'endommagement volumique voit quelque fois son évolution perdre de la vitesse et même diminuer en amplitude. Fang et al. (2006) et Na et Lv (2007) interprètent ce phénomène comme une sorte de guérison du matériau due à la réorganisation et la nouvelle orientation des chaînes macromoléculaires induites par la déformation.

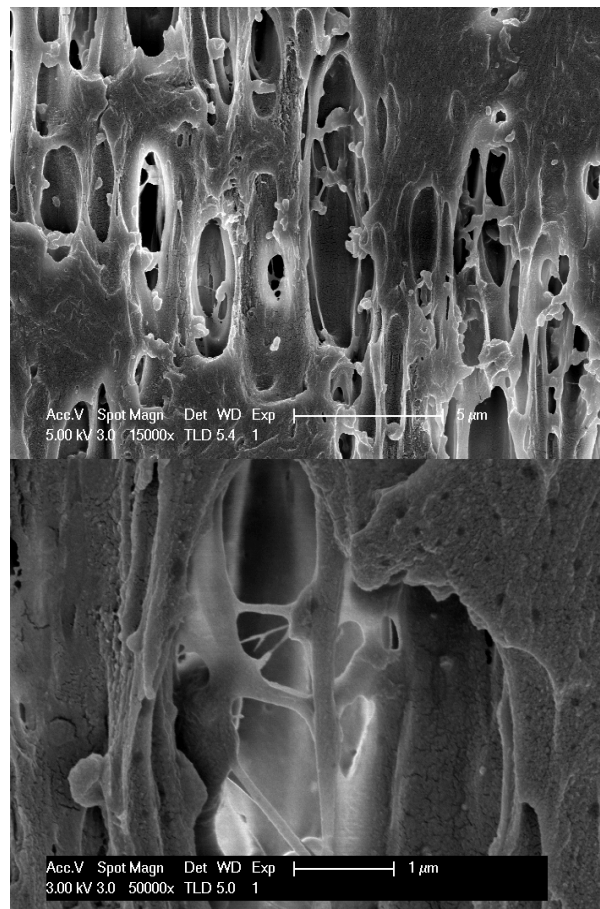


Figure 5.1.30 : Micrographies MEB de la structure hautement fibrillaire du PP/EPR déformé en traction uniaxiale à 30 °C et 5.10^{-3} s^{-1} jusqu'à $\epsilon_{33\text{rés.}} = 1,24$.

L'ajout de nodules d'EPR augmente la déformation volumique du matériau comparé au PP 3050 MN1 (matrice iPP homogène) et à le PP-co-PE-g-MAH (copolymère iPP/PE greffé anhydride maléique). L'ajout de polyéthylène au sein d'une matrice polypropylène augmente la ductilité du matériau et diminue largement la création de cavités (figure 4.1.20).

Dans le cas d'un film de géométrie fine (épaisseur de 300 µm), toutes les étapes du modèle de Kim *et al.* (1998) ne sont pas observées. La pression hydrostatique est faible à

cause de la géométrie de l'éprouvette et la contrainte reste essentiellement biaxiale (figure 5.1.31). La face PP-co-PE-g-MAH ne montre pas non plus de cavitation lors de l'essai de traction plane (figure 4.2.14). Cette simulation respecte la proportion de nodules d'EPR au sein du PP/EPR. La taille des particules est cependant encore exagérée afin de pouvoir observer les champs de contraintes et de déformations. Par rapport à la figure 5.1.26, les contraintes et déformation sont beaucoup plus faibles. Dans la réalité, cette diminution est d'autant plus marquée que la taille des particules est petite ($2\ \mu\text{m}$ de diamètre en moyenne). La probabilité de création d'une cavité au centre d'un nodule est très faible (figure 4.2.15). Leur capacité à suivre la déformation de la matrice est grande. L'évolution de la déformation volumique du film P0161 lors d'un essai de traction *In Situ* à la spectroscopie Raman confirme les observations MEB (figure 4.2.25 a).

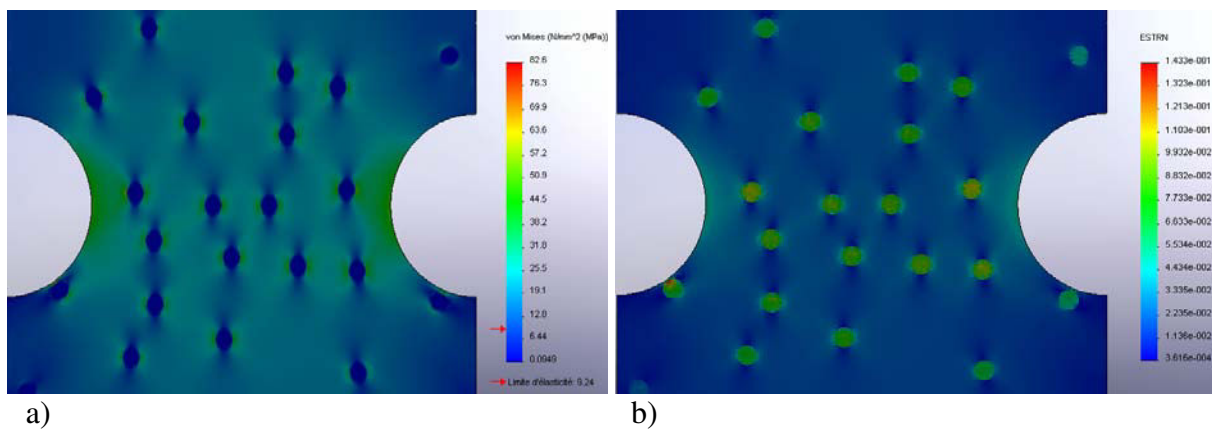


Figure 5.1.31 : Simulation par éléments finis des champs a) de contraintes et b) de déformations équivalentes selon le critère de Von Mises qui se développent lors d'un essai de traction plane limité au domaine élastique du matériau contenant 17 %vol. de particules à structure caoutchoutique.

En présence de charges minérales telles que le μ -talc et le carbonate de calcium au sein de la couche de PP/EPR, les films P0238 et P0239 développent de l'endommagement volumique lors d'un essai de traction plane qui a pu être observée par MEB (figures 4.2.16 et 4.2.17) et mesurée par spectroscopie Raman lors d'essais mécaniques *In Situ* (figures 4.2.25 b) et c)) dont le résultat est confirmé par les post-traitements d'image des coupes obtenues par tomographie X (figure 4.2.26). Les matériaux massifs PP/EPR chargés μ -talc et PP/EPR chargés CaCO_3 déformés en traction uniaxiale présentent une déformation volumique plus grande que leur homologue vierge (figure 4.1.21) : $\varepsilon_v = 0,6$ pour le PP/EPR vierge, $\varepsilon_v = 0,75$ pour le PP/EPR chargé CaCO_3 et $\varepsilon_v = 0,85$ pour le PP/EPR chargé μ -talc.

Zuiderduin *et al.* (2003) proposent le schéma de la figure 5.1.32 pour décrire les étapes de l'apparition de la cavitation au sein du matériau.

Tout d'abord (étape I), de fortes concentrations de contraintes se localisent autour des particules et d'après la simulation de la figure 5.1.33 principalement au niveau du pôle selon l'axe mécanique. Ensuite l'étape II consiste en la rupture des liaisons avec la matrice polymère toujours au niveau des concentrations de contrainte maximales (aux pôles des particules) et enfin l'étape III se résume par la création et le développement de bandes de cisaillement au niveau de la zone équatoriale des particules dans les ligaments de matrice séparant les charges.

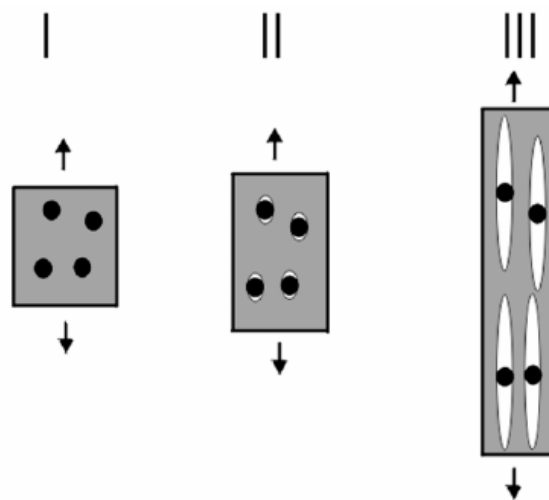


Figure 5.1.32 : Etapes de la création de cavités dans une matrice polymère chargée avec des particules minérales (Zuiderduin *et al.*, 2003).

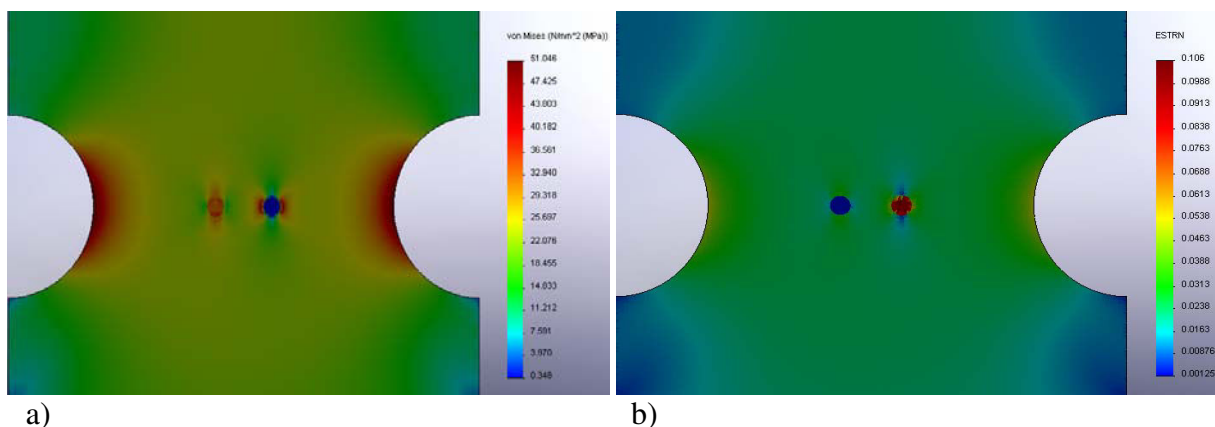


Figure 5.1.33 : Simulation par éléments finis des champs a) de contraintes et b) de déformations équivalentes selon le critère de Von Mises qui se développent lors d'un essai de traction plane limité au domaine élastique du matériau en présence d'un nodule à comportement caoutchoutique (droite) et d'une particule minérale rigide (gauche).

La figure 5.1.34 présente le résultat d'une simulation dans le domaine élastique du matériau avec 17 %vol. de particules rigides de module équivalent à celui d'une particule minérale ($E = 5 \text{ GPa}$).

A la différence des observations faites pour un matériau chargé avec 17 %vol. de nodules caoutchoutiques (figure 5.1.31), la contrainte aux pôles des charges minérales ne diminue pas en augmentant le nombre de particules. C'est pourquoi de la cavitation est observée dans le cas des films P0238 et P0239 lors d'un essai mécanique en traction plane.

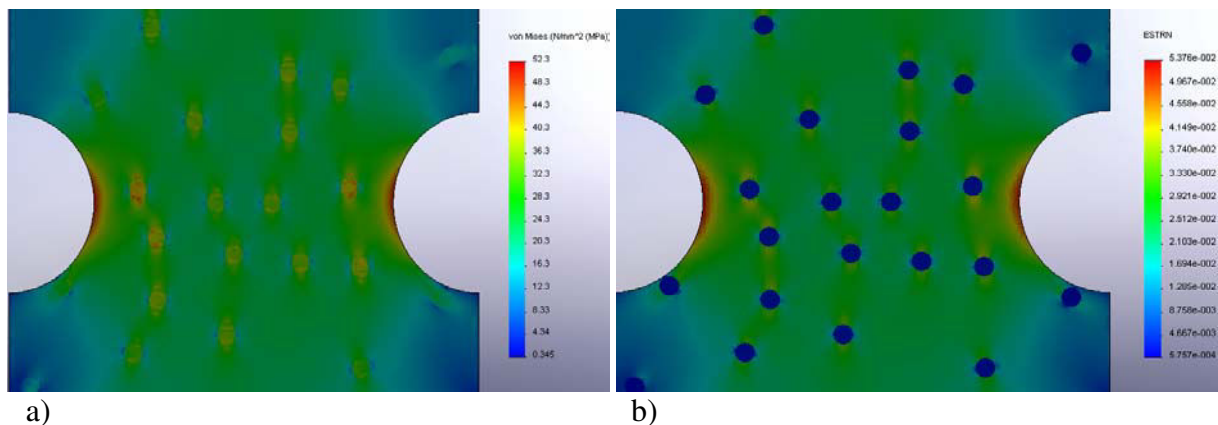


Figure 5.1.34 : Simulation par éléments finis des champs a) de contraintes et b) de déformations équivalentes selon le critère de Von Mises qui se développent lors d'un essai de traction plane limité au domaine élastique du matériau contenant 17 %vol. de particules minérales rigides.

En présence des deux types de particules (caoutchoutiques et minérales en proportion 2/3 et 1/3, respectivement), les hautes valeurs de contrainte sont toujours observées (figure 5.1.35). Par conséquent, la cavitation des films chargés par des particules minérales se développe uniquement à cause des charges minérales.

D'après Mae *et al.* (2008), même si les charges ont une forte adhésion avec la matrice, les premiers signes de la cavitation a lieu à leurs interfaces avec la matrice et jamais au niveau des nodules d'EPR. De nombreux auteurs (Pukanszky, 1995 ; Naiki *et al.*, 2001 ; Obata *et al.*, 2001 ; Choi et Kim, 2004 ; Leong et Abu Bakar, 2004 ; Leong et Mohd Ishak, 2004 ; Quan *et al.*, 2005) mettent en évidence une plus grande compatibilité des particules de type μ -talc au sein d'une matrice de polypropylène que des charges de carbonate de calcium.

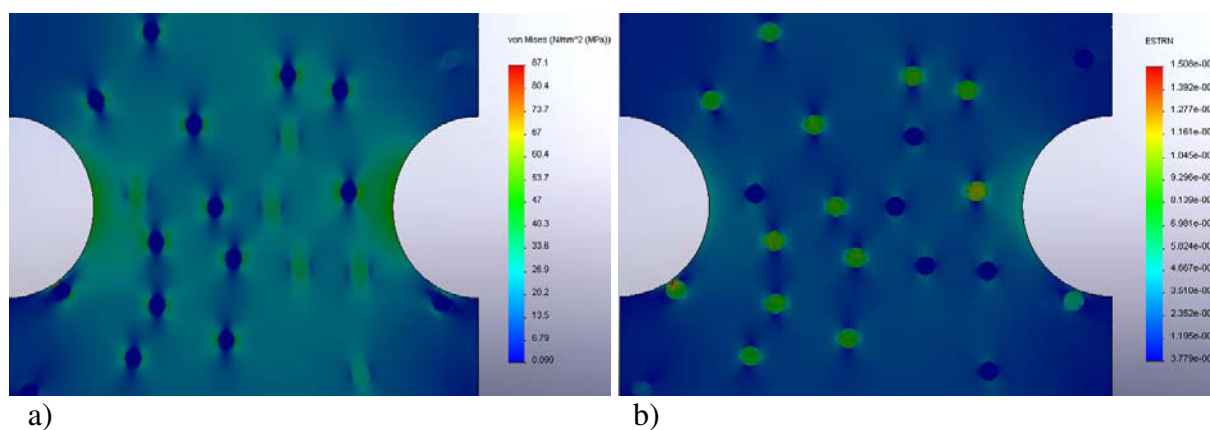


Figure 5.1.35 : Simulation par éléments finis des champs a) de contraintes et b) de déformations équivalentes selon le critère de Von Mises qui se développent lors d'un essai de traction plane limité au domaine élastique du matériau en présence de 17 %vol. de particules dont 2/3 de nodules à comportement caoutchoutique et 1/3 de particules minérales rigides.

Les micrographies MEB des figures 5.1.36, 5.1.37 et 5.1.38 réalisées sur nos matériaux confirment les travaux de ces auteurs puisque l'apparition de la cavitation a lieu beaucoup plus précocement dans le cas des matériaux chargés CaCO_3 que μ -talc. Les premières microcavités se développent à $\epsilon_{33\text{rés.}} = 0,12$, dès le passage de la limite élastique, dans le cas du film P0239 et $\epsilon_{33\text{rés.}} = 0,04$, dans le domaine élastique, pour le film P0238.

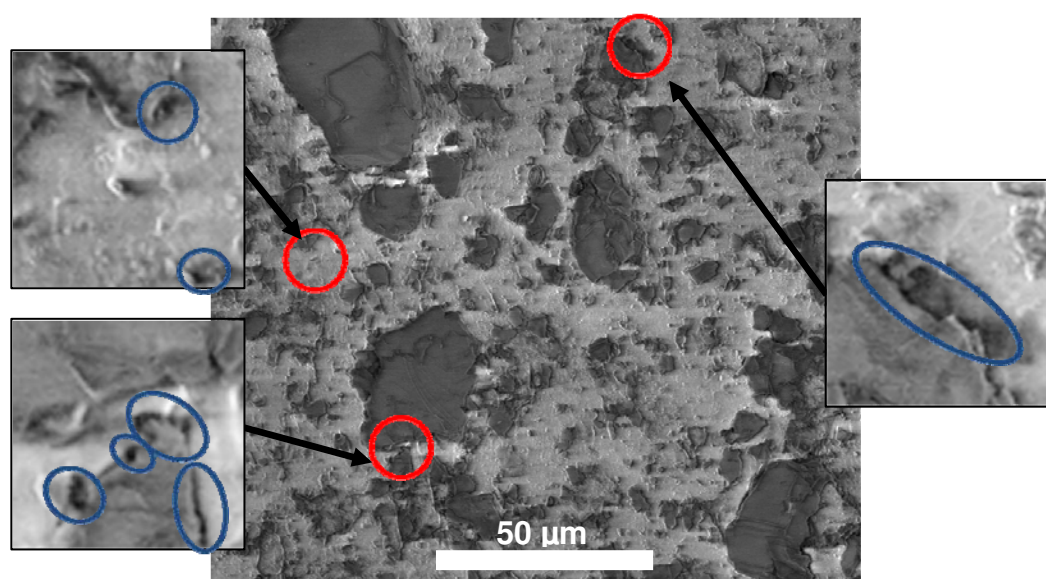


Figure 5.1.36 : Micrographie MEB *In Situ* à un essai mécanique en traction plane du film P0239 chargé μ -talc ($\epsilon_{33\text{rés.}} = 0,12$). Initiation de la cavitation aux interfaces particules/matrice.

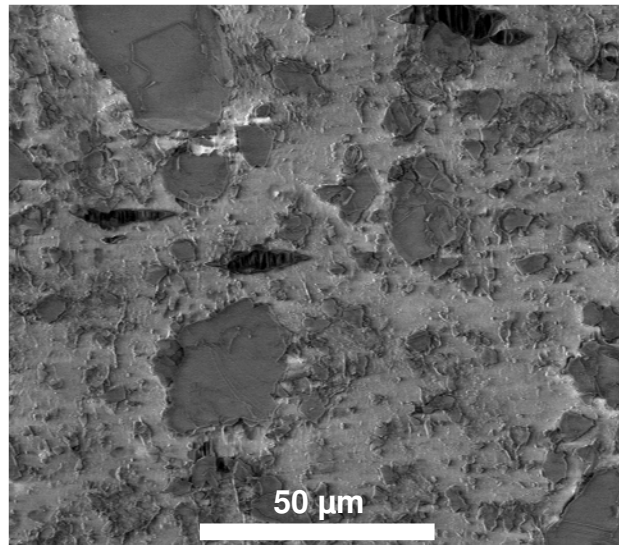


Figure 5.1.37 : Micrographie MEB *In Situ* à un essai mécanique en traction plane du film P0239 chargé μ -talc ($\epsilon_{33rés.} = 0,2$). Apparition et propagation de craquelures perpendiculaire à la direction de traction.

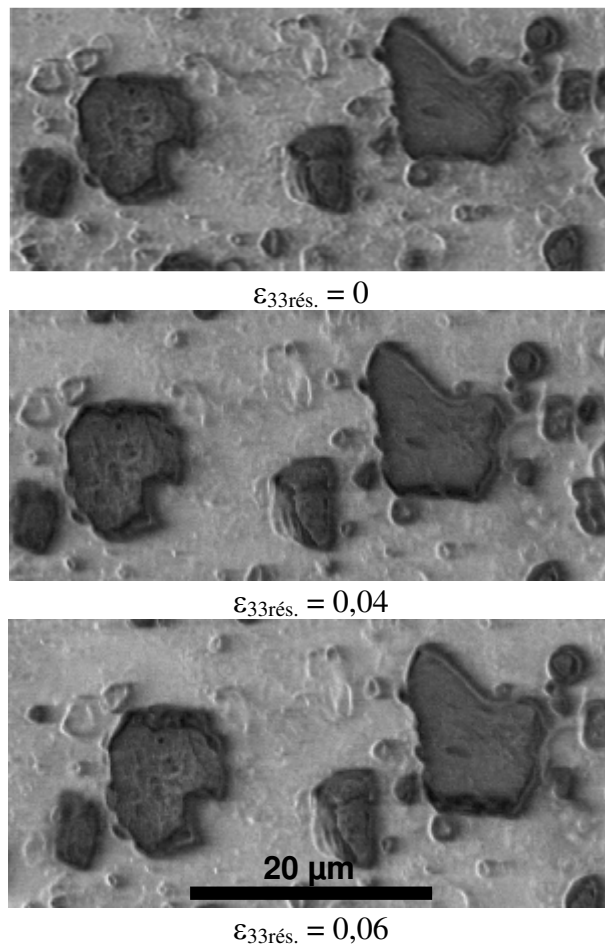


Figure 5.1.38 : Micrographie MEB *In Situ* à un essai mécanique en traction plane du film P0238 chargé CaCO_3 . Initiation de craquelures aux pôles des particules minérales (axe de traction vertical).

5.1.3.2. *Influence de la vitesse de déformation et de la température*

L'effet de la vitesse de déformation et de la température sur l'endommagement volumique des matériaux est mis en évidence sur des éprouvettes *Post Mortem* après relaxation et recouvrance dans le cas du PP/EPR (figures 4.2.23 et 4.2.24) et *In situ* par le système VidéoTractionTM pour le mode de déformation en traction uniaxiale dans les cas du PP-co-PE-g-MAH, du PP/EPR vierge et chargé μ -talc et CaCO₃ (§ 4.1.1).

Quel que soit le matériau, la déformation volumique a tendance à diminuer lorsque la température augmente ou que la vitesse de déformation diminue. Cependant, l'ampleur de ces influences est différente d'un matériau à l'autre. En effet, la vitesse induit peu de modifications de la valeur de ε_v pour les matériaux PP/EPR chargés CaCO₃ et pour le PP-co-PE-g-MAH. De la même manière, la température ne présente pas d'influence importante entre 30 et 80 °C pour le PP/EPR chargé CaCO₃ ($\varepsilon_v = 0,83 \pm 0,1$ pour $\varepsilon_{33} = 1,2$) et pour le PP-co-PE-g-MAH qui montre une déformation volumique toujours faible ($\varepsilon_v = 0,2$ pour $\varepsilon_{33} = 1,2$). Cela s'explique par la présence de polyéthylène au sein de la matrice polypropylène du PP-co-PE-g-MAH qui plastifie le matériau et qui induit une plus importante mobilité de ses chaînes macromoléculaires au cours de la déformation dès les essais à 30 °C.

Les charges minérales initient toujours la cavitation quelle que soit la vitesse et la température de l'essai. La faible variation de l'endommagement, avec la température et la vitesse de déformation, du PP/EPR chargé CaCO₃ par rapport au PP/EPR chargé μ -talc vient de la différence de proportion des charges : 33 %wt contre 7 %wt, respectivement. Par conséquent, le matériau chargé μ -talc montre une évolution de sa déformation volumique avec la température plus semblable à celle du PP/EPR vierge. Nous sommes conscients que notre comparaison n'est pas effective. Il est très difficile de dire si cette différence est due à la quantité ou au type de charges. De nombreuses valeurs de module ou de contrainte au seuil d'élasticité pour le même taux de charges ont été rapportées dans la littérature (Chan *et al.*, 2002 ; Zuiderduin *et al.*, 2003 ; Leong *et al.*, 2004). Aucune évolution de la déformation volumique, pour les mêmes taux de charges, n'a été référencée.

De nombreux auteurs ont montré l'influence de ces paramètres d'essais dans le domaine de déformation purement élastique sur la valeur du coefficient de Poisson ν (Naqui et Robinson, 1993 ; Castagnet, 1998 ; Castagnet *et al.*, 2000). Il est inversement proportionnel à la force de cohésion des liaisons de van der Waals interchaînes. Cette force dépend fortement de la température puisque comme la plupart des énergies, l'énergie de cohésion suit une loi de type Arrhenius. Par conséquent, ν augmente avec la température. Lorsqu'elle

augmente, l'écoulement des chaînes macromoléculaires est facilité et les frottements interchaînes baissent en intensité lorsque la vitesse de déformation diminue. Dans ces conditions, le coefficient de Poisson tend vers 0,5. Cette valeur est caractéristique d'un matériau incompressible et la déformation volumique élastique du matériau tend alors vers 0.

Dans le domaine de plasticité, les effets de dilatation du matériau sont générés par des processus de cavitation et non de diminution de la cristallinité. D'après Castagnet *et al.* (2000), les mécanismes microstructuraux responsables de l'endommagement volumique opèrent lorsque l'écoulement visqueux de la phase amorphe ne peut plus s'accommoder seul avec la contrainte macroscopique imposée. L'augmentation de la température et la diminution de la vitesse de sollicitation retardent donc l'apparition de la cavitation au sein du matériau. Aussi, si la fragmentation des lamelles cristallines n'est pas un mécanisme de déformation majoritaire, c'est-à-dire que leur cisaillement s'opère de manière homogène sur le volume entier de la lamelle, l'endommagement volumique est limité du fait d'une diminution de la création de défauts entre les phases amorphe et cristalline (Gaucher-Miri et Séguéla, 1997). La déformation des entités cristallines est alors homogène et le matériau se caractérise par une orientation macromoléculaire importante et une cavitation faible. Le stade de durcissement structural observé sur les courbes de comportement vrai montre alors une pente beaucoup plus élevée.

La germination et la croissance des cavités sont des processus thermiquement activés (§ 1.1.2) (Kausch, 1978 ; Rault, 2002) qui résultent en la destruction de liaisons covalentes au sein de la phase amorphe interlamellaire au niveau des molécules de liens ou de longues chaînes présentant une concentration d'enchevêtrements importante. L'agitation thermique diminue l'énergie mécanique nécessaire à la rupture de ces liaisons sous contrainte. Dans le cas d'un essai de traction plane, *In Situ* dans le MEB, du PP/EPR chargé μ -talc, la croissance des cavités s'opère par la création, l'allongement et la rupture de fibrilles entre les cavités. Or à haute température, la mobilité des chaînes augmente et la coalescence par rupture de ces fibrilles est défavorisée (figure 5.1.39).

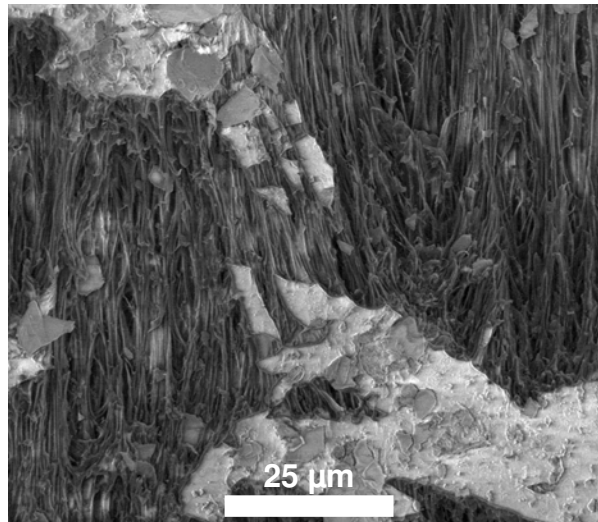


Figure 5.1.39 : Micrographie MEB *In Situ* à un essai mécanique en traction plane du PP/EPR chargé μ -talc. Rupture d'une fibrille intercavités ($\varepsilon_{33rés.} = 0,97$ avec l'axe de traction vertical).

5.2. Détermination des lois de comportement intrinsèque

5.2.1. Mise en équations

- Description générale :

L'élaboration des lois de comportement des matériaux de type $\sigma = f(\varepsilon)$ doit être réalisée en tenant compte de la déformation volumique mise en évidence précédemment (§ 5.1.3.1) puisqu'elle modifie la section du VER (Volume Élémentaire Représentatif) et donc la contrainte réelle subit par la matière, on parle alors de comportement vrai intrinsèque. Dans le cas du PP/EPR, l'endommagement volumique est important et il l'est encore plus lorsqu'il contient des charges minérales.

D'après le schéma proposé à la figure 5.2.1 par Dahoun (2004), la surface réelle de la matrice qui supporte les forces extérieures (la surface du matériau sans les cavités) est plus petite que la surface totale. De plus, la matrice entre les cavités supporte une déformation plastique inférieure à la déformation totale (car la déformation totale est la somme de la déformation de la matrice et celle des cavités). Ainsi, il est primordial de déterminer une loi

de comportement intrinsèque au matériau en tenant compte de l'endommagement volumique (le comportement plastique de la matrice entre les cavités).

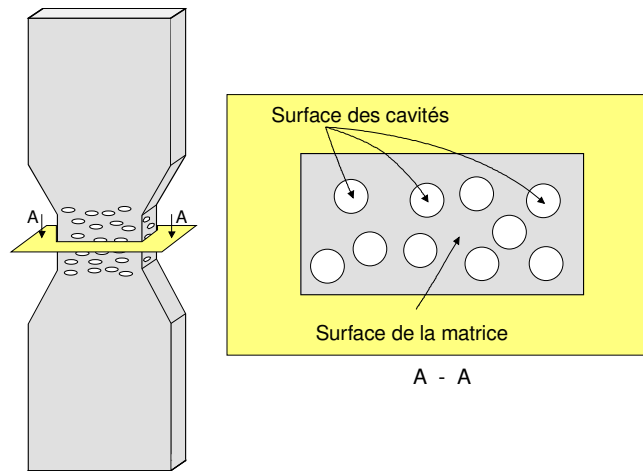


Figure 5.2.1 : Représentation de la striction d'un matériau polymère endommagé. Il peut être considéré comme un composite constitué d'une matrice polymère et de microcavités.

La contrainte axiale (σ_{33}), la déformation vraie axiale (ϵ_{33}), et les déformations vraies transversales (ϵ_{11}) et (ϵ_{22}) sont obtenus expérimentalement. La déformation volumique est déduite par le calcul de la trace du tenseur des déformations ($\epsilon_v = \epsilon_{11} + \epsilon_{22} + \epsilon_{33}$). L'objectif est de déterminer la déformation vraie axiale et la contrainte correspondante de la matrice à partir des données citées ci-dessus. Pour cela, on suppose que les cavités sont considérées comme vides sans aucune fibrille.

Au sein du VER, on définit un élément de matière déformé, de volume $V = L_1L_2L_3$ contenant N cavités par unité de volume, (figure 5.2.2).

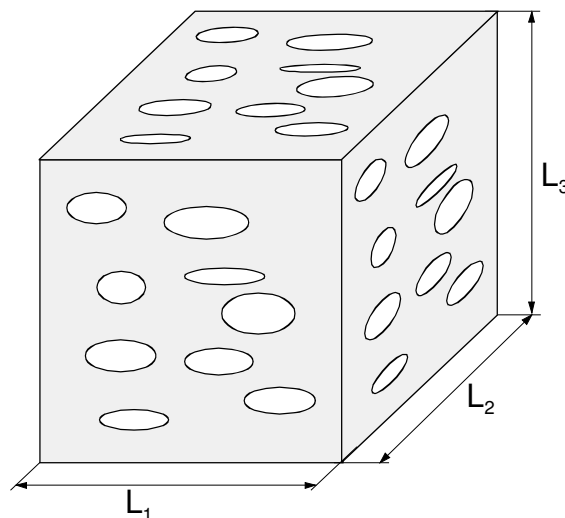


Figure 5.2.2 : Éléments de matière déformé de volume V contenant N cavités.

En première approximation, le matériau déformé est assimilé à un milieu composé de deux phases homogènes distinctes : la matrice constituée du polymère compact supposé sans défauts et les vides qui sont à l'origine de la déformation volumique. L_1^0 , L_2^0 et L_3^0 sont définis comme étant les dimensions de l'élément de matière avant déformation. L_1 , L_2 et L_3 sont alors les dimensions de ce même élément de matière, mais après déformation. Elles sont définies par :

$$L_1 = L_1^0 \cdot \alpha_1 \quad (5.2.1)$$

$$L_2 = L_2^0 \cdot \alpha_2 \quad (5.2.2)$$

$$L_3 = L_3^0 \cdot \alpha_3 \quad (5.2.3)$$

Les paramètres α_i sont les coefficients de proportionnalité entre les dimensions à l'état déformé et à l'état initial suivant les différentes directions i de l'espace (α_i est le taux d'allongement dans la direction i). Ceci nous donne les expressions du volume avant déformation (V_0) et du volume après déformation (V) :

$$V_0 = L_1^0 \cdot L_2^0 \cdot L_3^0 \text{ et } V = L_1 \cdot L_2 \cdot L_3 = (L_1^0 \cdot L_2^0 \cdot L_3^0)(\alpha_1 \cdot \alpha_2 \cdot \alpha_3) \quad (5.2.4)$$

Par définition, la déformation volumique s'écrit :

$$\varepsilon_v = \text{Ln} \left(\frac{V}{V_0} \right) \quad (5.2.5)$$

En remplaçant dans l'équation 5.2.5 (V) et (V_0) par leurs expressions respectives, elle devient :

$$\varepsilon_v = \text{Ln} \left(\frac{V}{V_0} \right) = \text{Ln} (\alpha_1 \cdot \alpha_2 \cdot \alpha_3) \quad (5.2.6)$$

Le volume V est constitué de $N \cdot L_1 L_2 L_3$ cavités de dimension $C_1 C_2 C_3$ chacune (figure 5.2.3). Si on regroupe toutes les cavités (figure 5.2.3 b)), leur surface totale perpendiculaire à la direction 3 est égale à :

$$S_c^{T3} = C_1 C_2 \times N L_1 L_2 L_3 \quad (5.2.7)$$

sur un nombre de couches égale à :

$$n_c = \frac{S_c^{T3}}{L_1 L_2} = \frac{C_1 C_2 \times N L_1 L_2 L_3}{L_1 L_2} = C_1 C_2 \times N L_3 \quad (5.2.8)$$

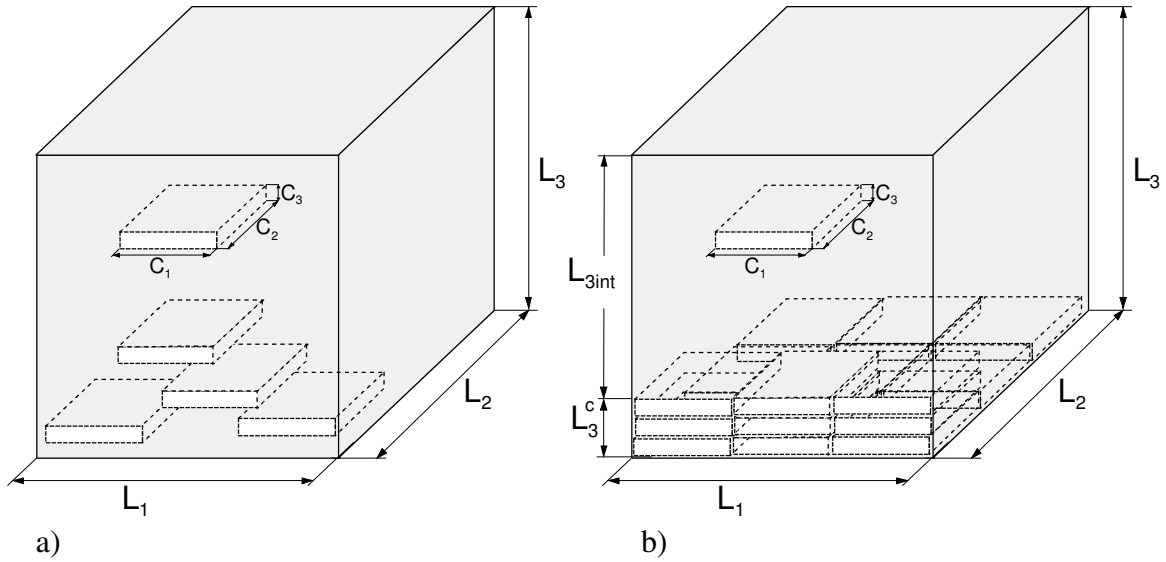


Figure 5.2.3 : Répartitions de $N.L_1L_2L_3$ cavités de dimension $C_1C_2C_3$ dans le volume $V = N.L_1L_2L_3$: a) aléatoire et b) rangées dans un volume minimum.

Par conséquent, d'après l'équation 5.2.8, l'épaisseur totale des cavités L_3^c est égale à :

$$L_3^c = C_3 \times n_c = N L_3 C_1 C_2 C_3$$

La dimension L_3^s de la matrice (sans les cavités) est donnée par :

$$L_{3int} = L_3 - L_3^c = L_3 (1 - N C_1 C_2 C_3) \quad (5.2.9)$$

D'après le même raisonnement, les épaisseurs totales des cavités suivant les deux autres directions 1 et 2 sont :

$$L_1^c = N L_1 C_1 C_2 C_3 \quad (5.2.10)$$

$$L_2^c = N L_2 C_1 C_2 C_3 \quad (5.2.11)$$

- Détermination de la déformation intrinsèque (sans cavité) selon l'axe 3 :

Dans le cas de cavités de forme isotrope telle que des sphères, la probabilité de traverser une cavité dans les trois directions de l'espace est identique et égale à la fraction volumique des cavités f . Dans ces conditions, les expressions des coefficients α_i s'expriment alors en fonction de f de la manière suivante :

$$\alpha_1 = \frac{L_1}{L_{1int}} = \frac{L_1}{L_1 - L_1^c} = \frac{L_1}{L_1 - L_1 \cdot f} = \frac{1}{1 - f} \quad (5.2.12)$$

$$\alpha_2 = \frac{L_2}{L_{2int}} = \frac{L_2}{L_2 - L_2^c} = \frac{L_2}{L_2 - L_2 \cdot f} = \frac{1}{1 - f} \quad (5.2.13)$$

$$\alpha_3 = \frac{L_3}{L_{3int}} = \frac{L_3}{L_3 - L_3^c} = \frac{L_3}{L_3 - L_3 \cdot f} = \frac{1}{1-f} \quad (5.2.14)$$

d'où

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \frac{1}{1-f} = \alpha \quad (5.2.15)$$

D'après les équations 5.2.6 et 5.2.15, on détermine la valeur de α par :

$$\varepsilon_v = \text{Ln}(\alpha_1 \cdot \alpha_2 \cdot \alpha_3) = 3 \text{Ln}(\alpha) \rightarrow \text{Ln}(\alpha) = \frac{\varepsilon_v}{3} \quad (5.2.16)$$

Soient L_3^0 et L_3 les dimensions de l'élément de matière, avant et après déformation suivant la direction 3 (la direction de traction), la déformation axiale suivant cette direction s'écrit alors :

$$\varepsilon_{33} = \text{Ln}\left(\frac{L_3}{L_3^0}\right) \quad (5.2.17)$$

En introduisant L_{3int} , la dimension de la matrice (sans les cavités) suivant la direction 3 après déformation, on obtient :

$$\varepsilon_{33} = \text{Ln}\left(\frac{L_3}{L_3^0}\right) = \text{Ln}\left(\frac{L_{3int}}{L_3^0} \frac{L_3}{L_{3int}}\right) \quad (5.2.18)$$

Puis en remplaçant le rapport L_3/L_{3int} par sa valeur α_3 , on a :

$$\varepsilon_{33} = \text{Ln}\left(\frac{L_{3int}}{L_3^0} \alpha_3\right) = \text{Ln}\left(\frac{L_{3int}}{L_3^0}\right) + \text{Ln}(\alpha_3) = \varepsilon_{33int.} + \text{Ln}(\alpha_3) \quad (5.2.19)$$

où $\varepsilon_{33int.}$ est la déformation plastique intrinsèque de la matrice (sans cavités) suivant la direction 3.

Finalement, la déformation de la matrice suivant la direction 3 ($\varepsilon_{33int.}$) en fonction de la déformation axiale totale (ε_{33}) et la déformation volumique (ε_v) est donnée par la relation suivante :

$$\varepsilon_{33int.} = \varepsilon_{33} - \frac{\varepsilon_v}{3} \quad (5.2.20)$$

Il faut noter que selon les hypothèses de ce modèle : $\varepsilon_{11\text{int.}} = \varepsilon_{22\text{int.}} = \varepsilon_{33\text{int.}}$. Or, dans le cas de cavités non isotropes, la probabilité de rencontrer un vide dans les trois directions de l'espace n'est plus identique et par conséquent l'expression 5.2.20 de la déformation vraie intrinsèque n'est plus vérifiée puisque les égalités 5.2.12, 5.2.13, 5.2.14 n'induisent plus l'égalité des coefficients α_i .

- Détermination de la contrainte vraie intrinsèque (sans cavité) selon l'axe 3 :

La contrainte moyenne est définie comme étant égale à la somme des contraintes élémentaires dans un volume de matière donné (modèle de Voigt) :

$$\langle \sigma \rangle = \frac{\int \sigma dv}{\int dv} \quad (5.2.21)$$

d'où

$$\sigma_{33} = f \cdot \sigma_{33\text{int}} + (1 - f) \sigma_{33\text{m}} \quad (5.2.22)$$

où f est la fraction volumique des cavités, $\sigma_{33\text{int}}$ et $\sigma_{33\text{m}}$ représentent la contrainte moyenne respectivement dans la cavité et dans la matrice et σ_{33} est la contrainte macroscopique.

Selon le modèle présenté à la figure 5.2.1, la surface réelle de la matrice (A_{int}) est plus petite que la surface totale (A). La contrainte expérimentale donnée par VidéoTractionTM est déterminée par rapport à la surface totale (A). Le calcul de la contrainte réelle supportée par la matrice passe donc par la détermination de la surface réelle de la matrice (A_{int}). A partir du principe général concernant le passage linéaire de la surface au volume dans un matériau homogène (Delesse, 1848 ; Hilliard, 1968), on a :

$$\frac{L}{L_{\text{int}}} = \frac{A}{A_{\text{int}}} = \frac{V}{V_{\text{int}}} \quad (5.2.23)$$

d'où

$$\sigma_{33\text{int}} = \frac{F}{A_{\text{int}}} = \frac{F}{A_{\text{int}}} \frac{A}{A} = \sigma_{33} \frac{A}{A_{\text{int}}} = \sigma_{33} \frac{V}{V_{\text{int}}} \quad (5.2.24)$$

Or

$$\varepsilon_v = \ln \left(\frac{V}{V_{\text{int}}} \right) \quad (5.2.25)$$

Donc

$$\sigma_{33\text{int.}} = \sigma_{33} \exp(\epsilon_v) \quad (5.2.26)$$

Cependant, cette expression de la contrainte vraie intrinsèque n'est valable que dans le cas d'une répartition homogène des cavités comme dans le cas de trous très allongés dans la direction de traction.

- Détermination des contraintes et déformations vraies intrinsèques en tenant compte de la géométrie des cavités

Les expressions 5.2.20 et 5.2.6 de la déformation vraie intrinsèque et de la contrainte vraie intrinsèque suivant l'axe mécanique 3 est valable uniquement dans le cas d'un matériau homogène contenant des cavités isotropes. Par conséquent il convient d'introduire dans le coefficient γ défini tel que $\epsilon_{33\text{int.}} = \epsilon_{33} - \gamma\epsilon_v$ (d'après l'équation 5.3.20) un facteur de forme β propre à la géométrie des vides au sein de la matrice.

Puisqu'au cours d'un essai de traction uniaxiale, l'hypothèse d'isotropie transverse est toujours vérifiée, l'égalité des paramètres C_1 et C_2 caractéristiques des dimensions des cavités selon les directions 1 et 2 transverses de l'éprouvette est systématiquement validée. Le facteur de forme est défini tel que $\beta = C_3/C_1$.

Trois morphologies principales de cavités sont remarquées :

- les craquelures qui se développent perpendiculairement à la direction de traction (figure 5.2.4 a)) : $\beta \rightarrow 0$,
- les bulles sphériques (figure 5.2.4 b)) : $\beta \rightarrow 1$,
- les tubes qui s'allongent suivant l'axe mécanique (figure 5.2.4 c)) : $\beta \rightarrow \infty$.

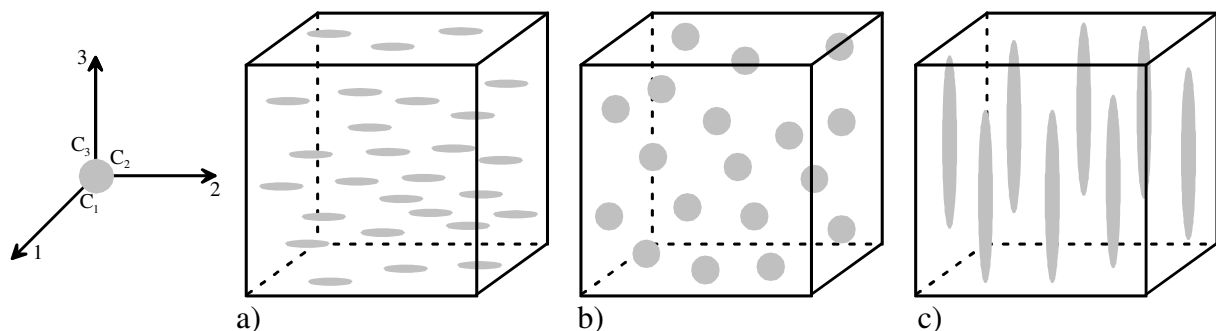


Figure 5.2.4 : Morphologies des cavités dans les polymères semi-cristallins.

a) Craquelures ($\beta \rightarrow 0$), b) Bulles ($\beta \rightarrow 1$) et c) Tubes ($\beta \rightarrow \infty$).

Dans le cas de la formation de craquelures ($\beta \rightarrow 0$), l'éprouvette s'allonge essentiellement dans la direction d'étirage, sans contraction transverse. Le tenseur de déformation volumique à une seule composante non nulle, tel que :

$$\varepsilon_{11}^v = \varepsilon_{22}^v = 0 \quad ; \quad \varepsilon_{33}^v = \varepsilon_v \quad (5.3.27)$$

La déformation vraie intrinsèque s'écrit alors :

$$\varepsilon_{33int.} = \varepsilon_{33} - \varepsilon_v \quad (5.3.28)$$

La section de matrice qui supporte la charge restant invariable, la contrainte vraie intrinsèque s'exprime par :

$$\sigma_{33int.} = \sigma_{33} \quad (5.3.29)$$

Si l'on considère des cavités sphériques (bulles ($\beta \rightarrow 1$)) réparties de manière aléatoire dans le volume, la déformation volumique est isotrope. On a donc :

$$\varepsilon_{11}^v = \varepsilon_{22}^v = \varepsilon_{33}^v = \frac{\varepsilon_v}{3} \quad (5.3.30)$$

La déformation intrinsèque a donc pour expression :

$$\varepsilon_{33int.} = \varepsilon_{33} - \frac{\varepsilon_v}{3} \quad (5.3.31)$$

La composante axiale de la contrainte intrinsèque s'écrit :

$$\sigma_{33int.} = \frac{F}{S_{int}} = \sigma_{33} \frac{S}{S_{int}} = \sigma_{33} \exp\left(\frac{2}{3} \varepsilon_v\right) \quad (5.3.32)$$

où S_{int} est l'aire de la section du matériau déformé, F la force appliquée, σ_{33} la contrainte axiale macroscopique, S la section totale de l'éprouvette et ε_v la déformation volumique.

La troisième morphologie type des cavités se développant au sein d'un polymère semi-cristallin est les tubes ($\beta \rightarrow \infty$). Ces cavités allongées présentent une longueur C_3 très grande comparée à ces dimensions latérales et on considère qu'elles ne sont soumises qu'à une contraction transverse. Dans ce cas les composantes du tenseur des déformations volumiques s'écrivent :

$$\varepsilon_{11}^v = \varepsilon_{22}^v = \frac{\varepsilon_v}{2} \quad ; \quad \varepsilon_{33}^v = 0 \quad (5.3.33)$$

On en déduit la déformation vraie intrinsèque dans la direction 3 :

$$\varepsilon_{33int.} = \varepsilon_{33} \quad (5.3.34)$$

L'expression de la contrainte intrinsèque est donnée par :

$$\sigma_{33int.} = \frac{F}{S_{int}} = \sigma_{33} \frac{S}{S_{int}} = \sigma_{33} \exp(\varepsilon_v) \quad (5.3.35)$$

En respectant les valeurs remarquables déterminées expérimentalement du coefficient γ de $\varepsilon_{33int.} = \varepsilon_{33} - \gamma\varepsilon_v$, ce dernier s'exprime en fonction du facteur de forme β propre à la géométrie des cavités de la manière suivante.

$$\gamma = \frac{1}{2\beta + 1} \quad (5.3.36)$$

La figure 5.2.5 illustre les modifications apportées par le type de géométrie des cavités choisi pour le calcul des contraintes et déformations vraies intrinsèques dans le cas du PE étiré en traction uniaxiale. Les différences sont faibles et se distinguent seulement aux grandes valeurs de déformation correspondant à un endommagement maximal (Dahoun, 2006).

Dans notre cas, nous considérons que les cavités se développant au sein du PP/EPR sont de forme tubulaire ($\beta \rightarrow \infty$) avec leur direction principale suivant l'axe de traction.

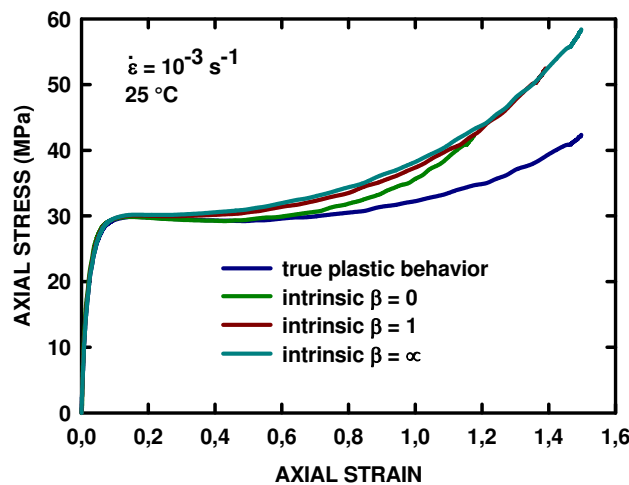


Figure 5.2.5 : Allure des courbes du comportement intrinsèque du PE déformé en traction uniaxiale selon la géométrie des cavités (Dahoun, 2006).

5.2.2. Applications aux matériaux selon leur mode de déformation

5.2.2.1. Traction uniaxiale

Les comportements vrais décrits dans la partie 4.1.1 sont modifiés en tenant compte de la proportion de cavités dans le VER. Les comportements vrais intrinsèques sont alors obtenus pour les matériaux déformés en traction uniaxiale pour qui la déformation volumique est déterminée *In Situ* par le système VidéoTraction™ (PP-co-PE-g-MAH, PP/EPR vierge, PP/EPR chargé μ -talc et PP/EPR chargé CaCO_3) par application des équations 5.2.34 et 5.2.35 dans le cas de cavités de géométrie allongée dans la direction de traction (tubes, $\beta \rightarrow \infty$).

Ces relations montrent que suivant la valeur de la déformation volumique le comportement réel du matériau sans endommagement est plus ou moins différent du comportement expérimental. Pour une déformation volumique positive, le polymère a une déformation intrinsèque identique à la déformation totale et une contrainte intrinsèque supérieure à la contrainte macroscopique.

Le point de séparation des courbes du comportement vrai global (avec les cavités) et du comportement vrai intrinsèque (sans les cavités) mis en évidence sur la figure 5.2.6 peut être interprété comme l'initiation du mécanisme de cavitation du matériau (Addiego, 2006).

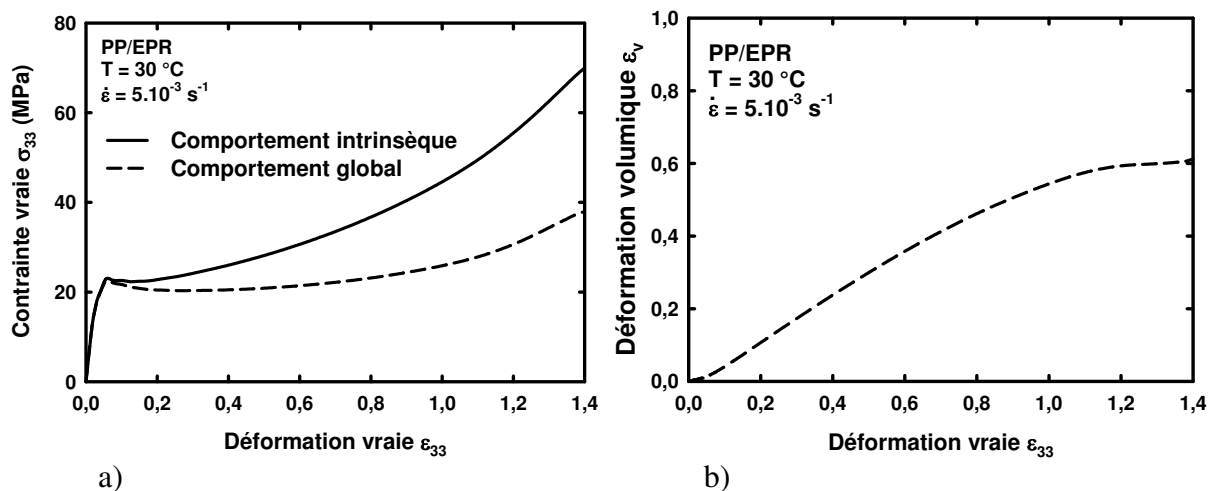


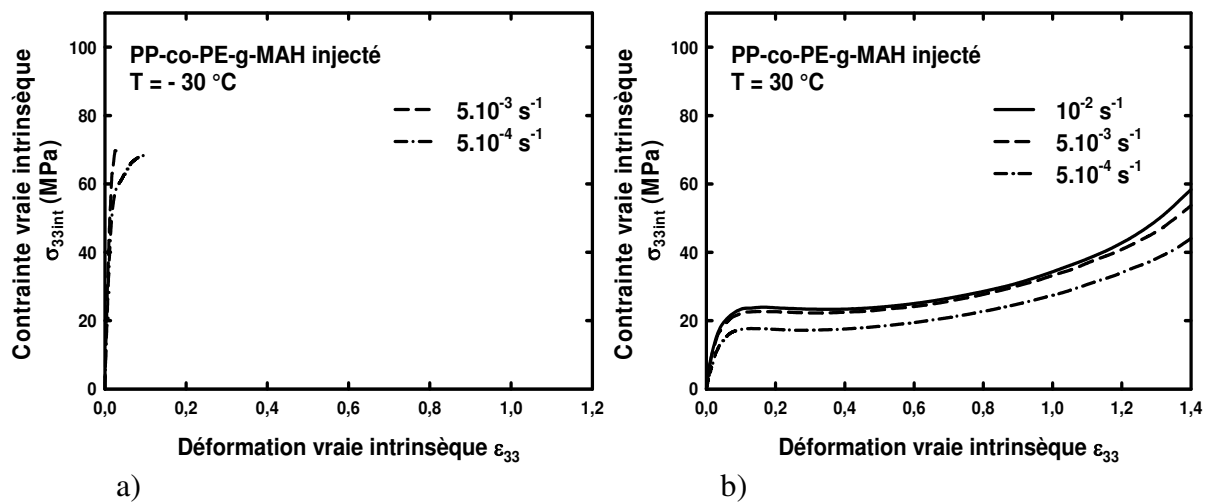
Figure 5.2.6 : a) Comparaison des comportements vrais tenant compte (comportement intrinsèque) ou non (comportement global) de la déformation volumique (b) du matériau développée lors d'un essai mécanique en traction uniaxiale.

L'ensemble des comportements vrais intrinsèques des différents matériaux est présenté par les figures 5.2.7 (PP-co-PE-g-MAH et PP/EPR) et 5.2.8 (PP/EPR chargé μ -talc et PP/EPR chargé CaCO_3).

Le durcissement plastique obtenu au terme de cette transformation des comportements vrais en comportements vrais intrinsèques, se révèle beaucoup plus élevé que le durcissement

des courbes expérimentales quand l'endommagement est important. Pour le même matériau à la même température, toutes les courbes sont quasiment parallèles et montrent aux grandes déformations un durcissement structural semblable.

Dans ces conditions, les simulations de ces comportements est réalisable avec une loi de type G'sell et Jonas (1981). Pour une température et un chemin de déformation donnés, toutes les lois de comportement vrai intrinsèque sont accessibles à partir d'un essai à une unique vitesse de déformation.



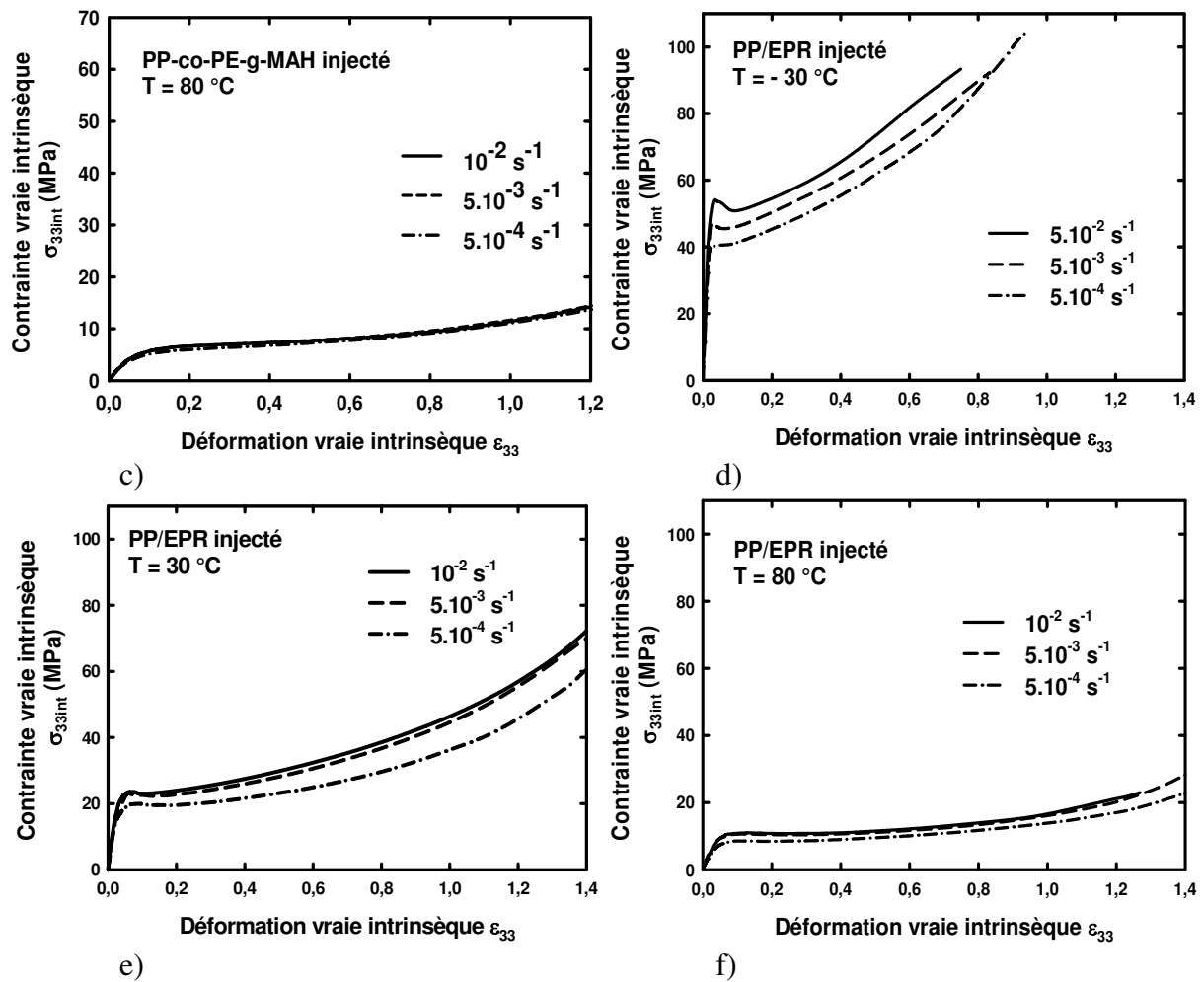
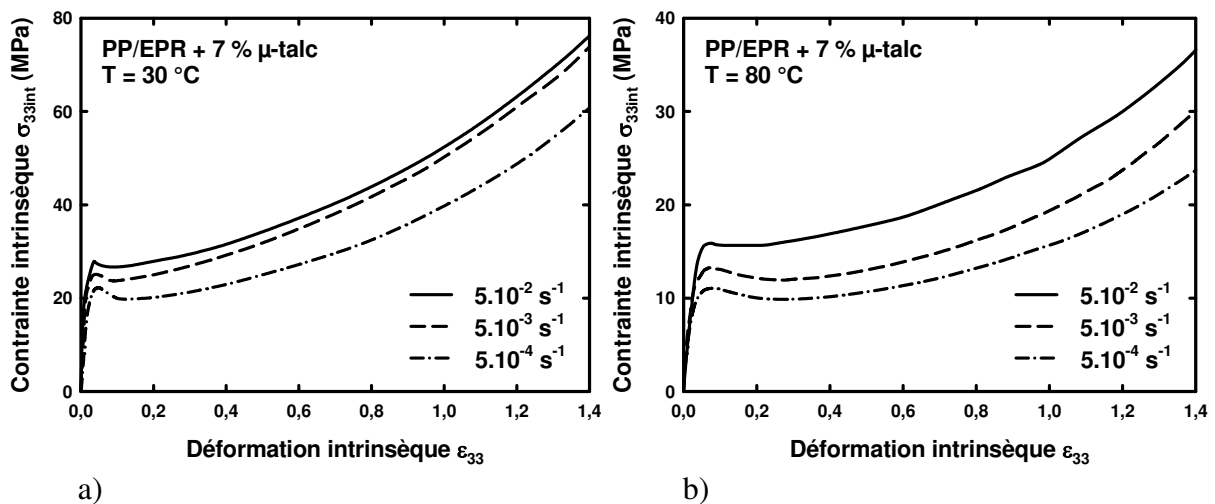


Figure 5.2.7 : Influence de la vitesse de déformation vraie sur le comportement mécanique intrinsèque en traction uniaxiale à a) et d) -30 °C, b) et e) 30 °C et c) et f) 80 °C du PP-co-PE-g-MAH et du PP/EPR respectivement.



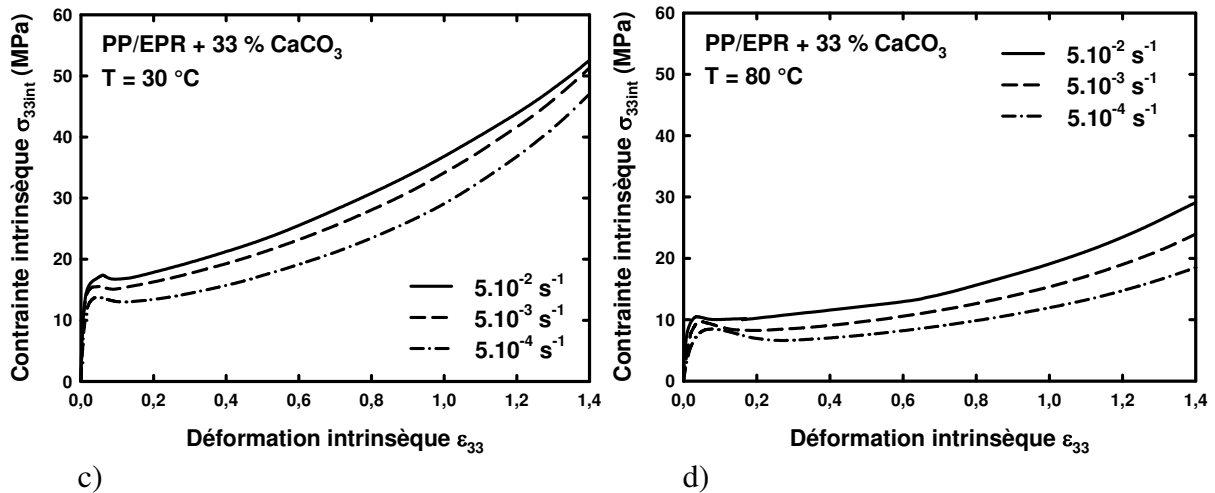
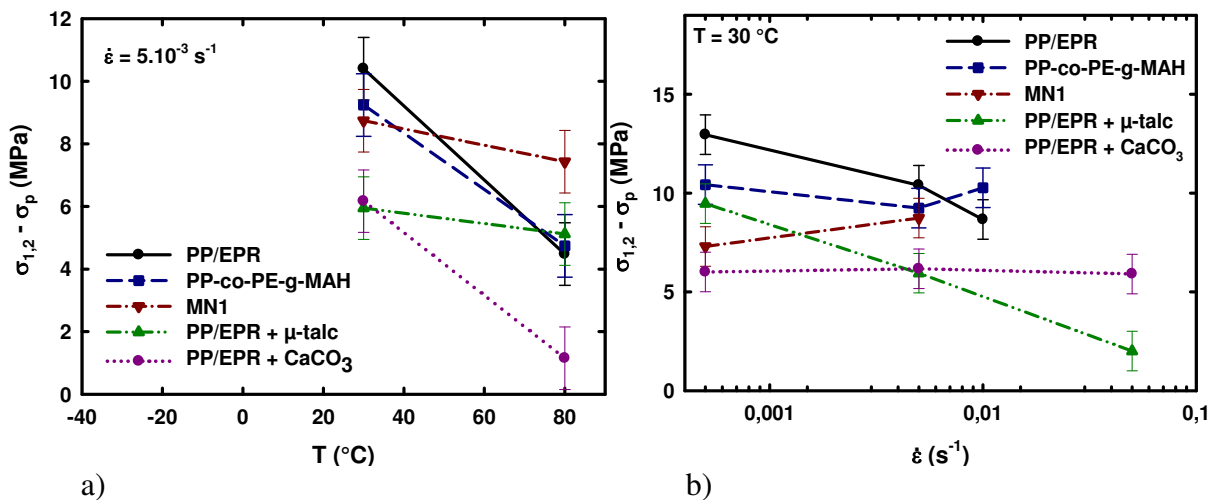


Figure 5.2.8 : Influence de la vitesse de déformation vraie sur le comportement mécanique intrinsèque en traction uniaxiale à a) et c) 30 °C et b) et d) 80 °C du PP/EPR chargé μ -talc et du PP/EPR chargé CaCO₃ respectivement.

Plus aucun croisement de courbes n'est observé et le durcissement structural décroît lorsque la température augmente ou croît légèrement lorsque la vitesse de déformation vraie augmente. Dans la détermination des paramètres de simulation des comportements vrais intrinsèques, cette influence de la vitesse est négligée à la vue des résultats.

De plus, en comparant son amplitude $\sigma_{1,2} - \sigma_p$ des différents matériaux déterminée dans le cas des courbes des comportements vrais (figures 5.2.9 a) et b)) et les dans le cas des courbes comportements vrais intrinsèques (figure 5.2.8 c) et d)), les influences de la température et de la vitesse de déformation sont beaucoup plus en accord avec la réalité. Ces résultats montrent bien que la notion de comportement intrinsèque permet une caractérisation plus fine des mécanismes isochores de la déformation plastique.



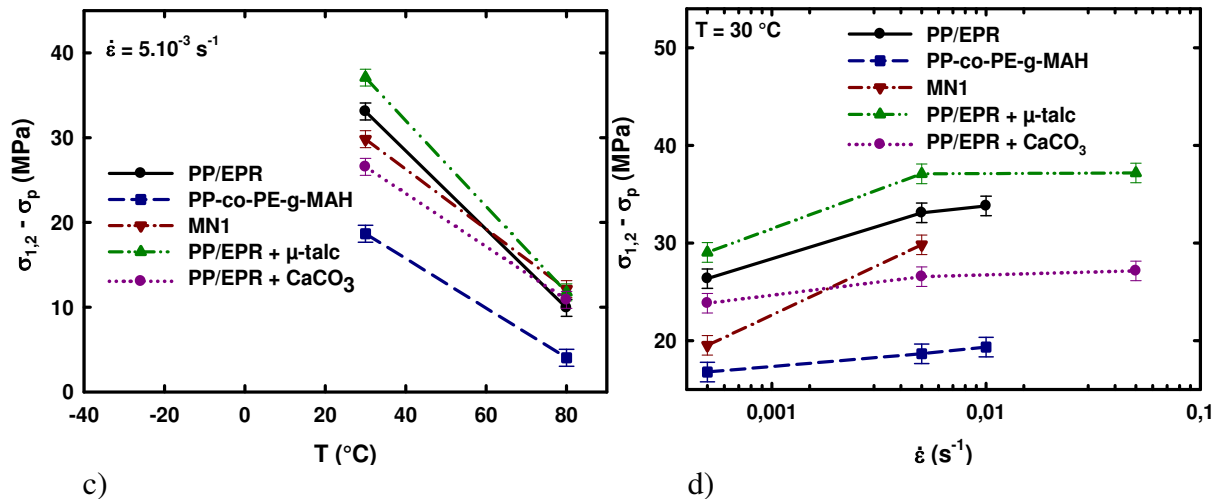


Figure 5.2.9 : Evolutions de l'amplitude du durcissement structural en fonction de la vitesse et de la température de déformation pour tous les matériaux déformés en traction uniaxiale relevées a) et b) sur les comportements vrais et c) et d) sur les comportements vrais intrinsèques.

Alors que dans le cas des comportements vrais, le durcissement est plus important pour le matériau PP/EPR sans charges minérales, les évolutions dans le cas des comportements vrais intrinsèques montrent désormais que la réelle contrainte endurée par la matrice polymère aux grandes déformations est plus grande pour le matériau PP/EPR chargé μ -talc. Les ligaments de matrice entre les particules et les cavités sont exposés à de fortes contraintes ce qui justifie la grande déformation volumique qui se développe au cours de la déformation de ce type de matériau. Les mécanismes de destruction tels que la fragmentation lamellaire, la rupture de molécules de lien et la rupture de chaînes due à la présence d'enchevêtrements sont favorisés.

Dans le cas du PP/EPR chargé CaCO_3 , le durcissement structural est plus faible que dans le cas du PP/EPR vierge. La grande quantité de charges minérales est sans doute responsable de ce comportement mécanique. En effet, les cavités se développent quasiment exclusivement aux interfaces avec la matrice. La cavitation propre de la matrice n'est que de très faible amplitude.

5.2.2.2. Traction plane

Selon le chemin de déformation en traction plane, la déformation volumique a été déterminée en réalisant des mesures par spectroscopie Raman *In Situ* à un essai mécanique utilisant la mini-machine de traction et cela uniquement à 30 °C et pour une vitesse de traverse constante de 10 $\mu\text{m/s}$. La figure 4.2.25 présente les évolutions de la déformation volumique dans le cas des trois types de films bicouches : P0161 (sans charges minérales),

P0238 (chargé CaCO_3) et P0239 (chargé μ -talc). Dans le but d'observer l'influence de cet endommagement sur les comportements des matériaux en traction plane, nous assimilons que la vitesse de traverse de $10 \mu\text{m/s}$ équivaut à un comportement proche des essais menés à une vitesse de déformation équivalente de 5.10^{-4} s^{-1} . La figure 5.2.10 présente alors les comportements vrais intrinsèques des films P0161, P0238 et P0239 à $30 \text{ }^\circ\text{C}$ et 5.10^{-4} s^{-1} tenant compte des évolutions de l'endommagement volumique de la figure 4.2.25. Le plateau de plasticité est réduit dans ces comportements intrinsèques puisque la cavitation a lieu dès la limite élastique dans le cas du film P0239 et dès les premières valeurs de la déformation du domaine viscoélastique dans le cas du film P0238.

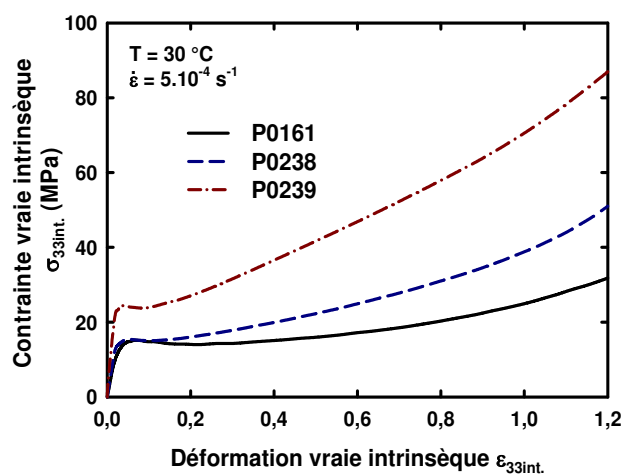


Figure 5.2.10 : Comportements vrais intrinsèques des films P0161, P0238 et P0239 à $30 \text{ }^\circ\text{C}$ et 5.10^{-4} s^{-1} .

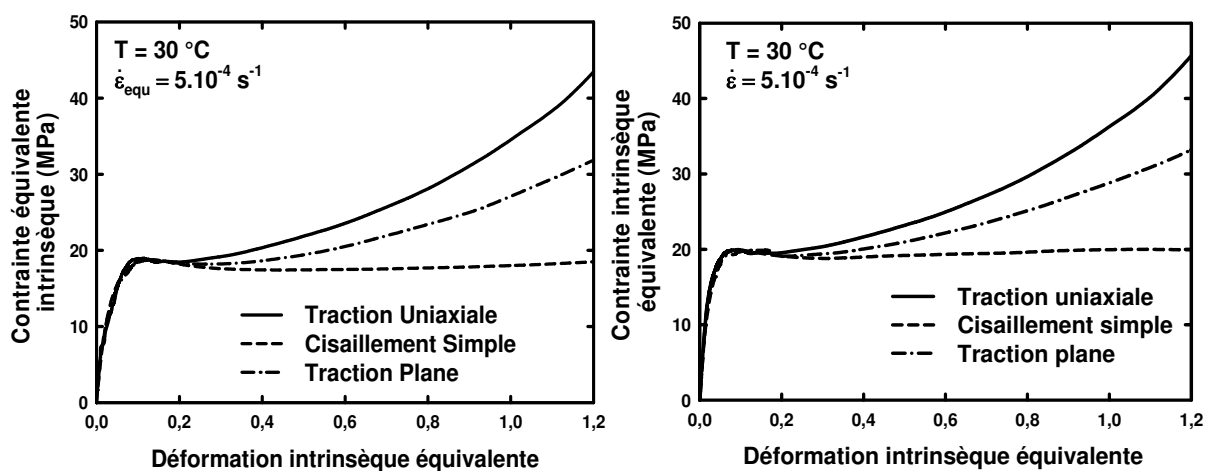
Les films ne montrent pas tous le même durcissement structural. Les particules minérales induisent de l'endommagement volumique qui diminue la section au niveau du VER des éprouvettes. A la différence des résultats en traction uniaxiale, le durcissement structural est plus important pour les deux matériaux chargés par des particules minérales que pour le matériau vierge. Il reste cependant le plus important dans le cas du PP/EPR chargé avec 7 %wt. de μ -talc. La faible quantité de charges ajoutées au sein du PP/EPR de type μ -talc par rapport au CaCO_3 est la principale raison de cette différence de comportement. En effet, lorsque les charges sont en faible proportion, une plus grande quantité de cavités est créée par la matrice polypropylène seule, ce qui nécessite une contrainte plus importante que dans le cas du PP/EPR chargé CaCO_3 pour qui la majeure partie de l'endommagement volumique vient des cavités créées aux interfaces des charges et de la matrice organique qui se propagent à travers les ligaments de polymère.

D'après les résultats des évolutions de la déformation volumique dans le cas des matériaux massifs injectés PP/EPR, PP/EPR chargé μ -talc et PP/EPR chargé CaCO_3 déformés en traction uniaxiale à 30 °C pour trois vitesses de déformation (figures 4.1.9 b), 4.1.11 b) et 4.1.12 b)) et les résultats sur les films étirés à 30°C (figure 4.2.25), nous avons montré que la température et la vitesse de déformation ont une influence certaine sur les évolutions de l'endommagement volumique et des comportements mécaniques. A partir des résultats à 30 °C et une vitesse de 10 $\mu\text{m/s}$., il n'est pas possible de prévoir les comportements intrinsèques pour d'autres conditions expérimentales d'essais.

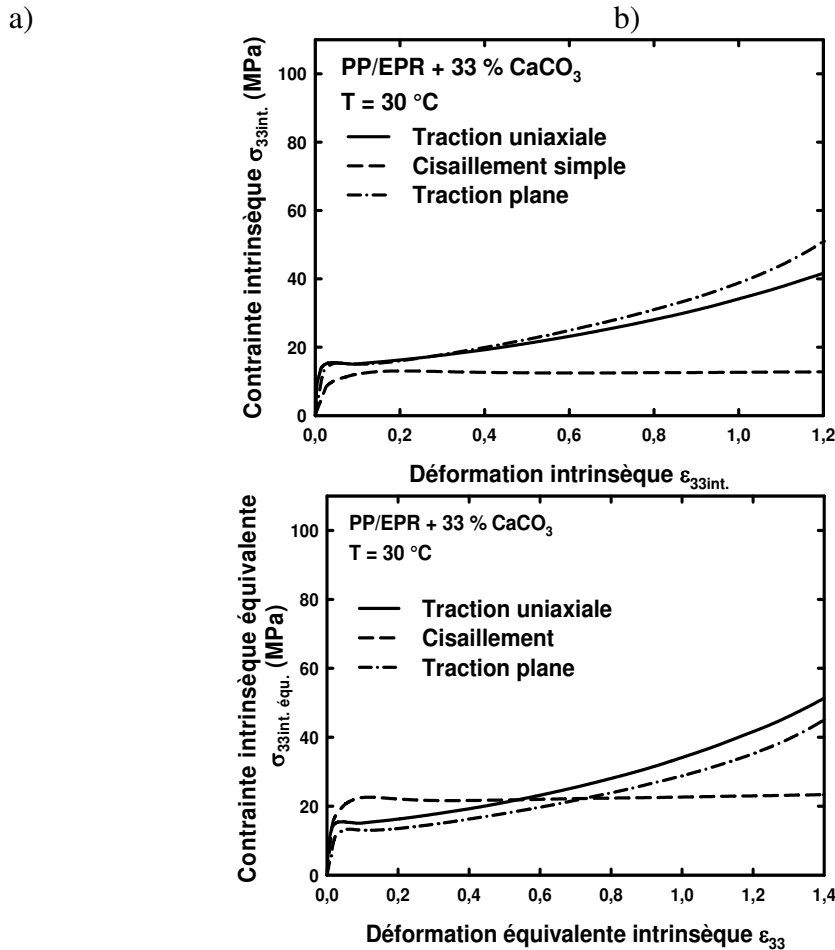
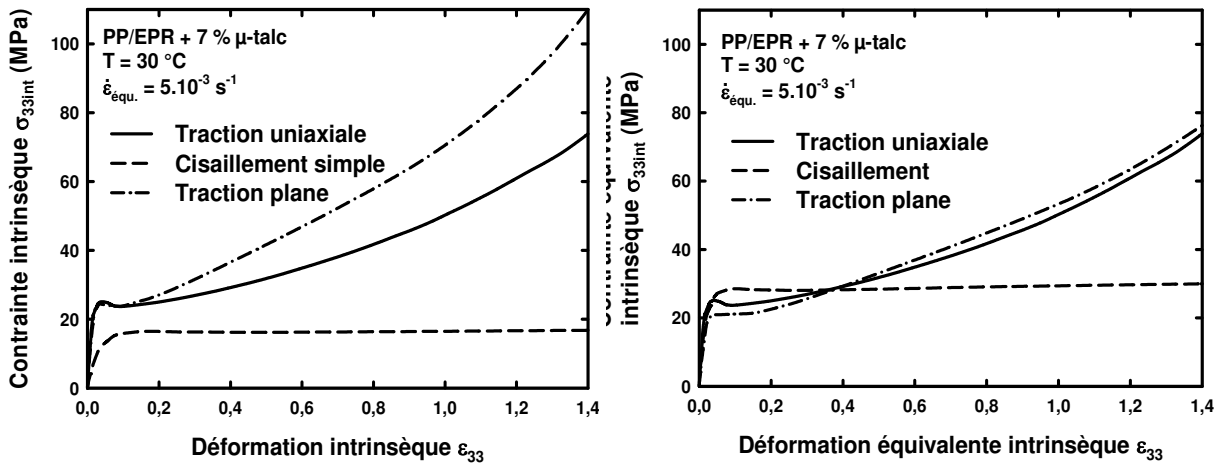
5.2.3. Comparaison des comportements vrais intrinsèques selon les trois chemins de déformation (critère de Von Mises)

A partir des comportements vrais intrinsèques définis précédemment, les comparaisons des chemins de déformation selon le type de matériau sont présentées par les figures 5.2.11 et 5.2.12 par application des équations d'équivalence déduites du critère de plasticité de Von Mises (Annexe E).

Dans le cas des matériaux vierges (figure 5.2.11), c'est-à-dire sans ajout de particules minérales de renfort, le PP/EPR et le PP-co-PE-g-MAH montrent des comportements mécaniques selon les trois chemins de déformation étudiés équivalents dans le domaine viscoélastique et d'adoucissement structural. Cela signifie que les mécanismes de déformation sont similaires et principalement gouvernés par des systèmes de glissements et par la création de bandes de cisaillement. Lorsque cette superposition des comportements intrinsèques équivalents existe, il est possible de déterminer à partir d'un seul essai reproductible selon un unique chemin de déformation pour prédire jusqu'au durcissement structural, les comportements pour les autres chemins de déformation.



a) b)
 Figure 5.2.11 : Comparaison des chemins de déformation selon le critère de plasticité de Von Mises dans le cas a) du PP-co-PE-g-MAH et b) du PP/EPR (comportements intrinsèques équivalents).



a) b) c) d)
 Figure 5.2.12 : Comparaison des chemins de déformation selon le critère de plasticité de Von Mises : a) et c) Comportements vrais intrinsèques avant modification selon le critère de Von Mises (pour le cisaillement simple, il s'agit de la cission en fonction du cisaillement vrai) et b) et d) Comportements vrais intrinsèques équivalents dans le cas du PP/EPR chargé μ-talc et du PP/EPR chargé CaCO₃ respectivement.

Lorsque l'on tient compte de l'endommagement volumique en traction plane et en traction uniaxiale dans le cas des matériaux PP/EPR chargé μ -talc et PP/EPR chargé CaCO_3 (figure 5.2.12), la courbe équivalente en traction plane montre un seuil viscoélastique plus faible qu'en traction uniaxiale de 3 et 2 MPa, respectivement. Ce phénomène peut être attribué à trois facteurs :

- les mécanismes de déformation dans le domaine viscoélastique des matériaux deviennent différents selon la mode de sollicitation par l'ajout de charges minérales dans la matrice,
- le critère de plasticité de Von Mises n'est plus applicable du fait du non respect de la condition de travailler avec des matériaux homogènes et isotropes,
- le comportement mécanique en traction uniaxiale dans le cas de matériaux chargés par des particules minérales ne respecte plus exactement les hypothèses géométriques imposées par ce mode de déformation (Annexe E).

La première hypothèse n'est pas vérifiée puisque de l'endommagement volumique a été mis en évidence par tomographie X en cisaillement simple (figures 4.2.21 et 4.2.22) et mesurée à la figure 4.2.26. Les mécanismes de déformation sont par conséquent de même nature bien que la contrainte équivalente du seuil de plasticité en cisaillement simple soit plus élevée que pour les autres modes de déformation. En cisaillement simple, les charges limitent de manière importante les processus de glissement interlamellaire.

La seconde hypothèse est plausible mais le fait que les équivalences soient accessibles et valides dans le cas des matériaux PP/EPR et PP-co-PE-g-MAH qui sont eux aussi des matériaux hétérogènes par la présence de nodules d'EPR et de copolymère ne confortent pas cette supposition. Cependant, un degré limite d'hétérogénéité du matériau peut peut-être exister pour la validité du critère de Von Mises.

La troisième hypothèse est la plus perspicace. Lors d'un essai mécanique en traction uniaxiale, une très grande pression hydrostatique se développe naturellement dans les échantillons à cause d'une forte épaisseur. La présence de particules minérales au sein du matériau amplifie cette triaxialité qui se caractérise par une importante déformation volumique. La striction au sein du VER de ces échantillons est par conséquent beaucoup moins marquée (figure 5.1.7). L'étude des valeurs des déformations vraies transverses (ε_{11} et ε_{22}) selon ce mode de déformation pour le PP/EPR chargé μ -talc montre expérimentalement que le chemin de déformation emprunté par l'éprouvette de 4 mm d'épaisseur est proche de l'évolution obtenue en traction plane. Or en traction plane, on note une augmentation de cette

déformation transverse au début de l'essai qui tend ensuite à s'annuler avec la déformation axiale courante. Pour conclure, la plus faible contrainte de la limite élastique dans le cas de la traction plane par rapport à la traction uniaxiale vient du passage des contraintes et déformations vraies intrinsèques aux contraintes et déformations vraies intrinsèques équivalentes par application des équations déduites du critère de plasticité de Von Mises puisqu'au début de la déformation en traction les modes sont similaires quelle que soit la géométrie de l'éprouvette (figure 5.2.13).

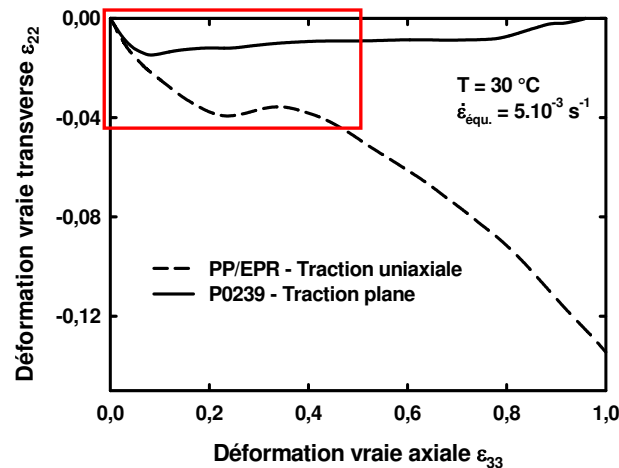


Figure 5.2.13 : Evolutions des déformations transverses en traction uniaxiale et traction plane au cours de la déformation vraie axiale.

Les stades de durcissement structural montrent une évolution similaire selon les deux modes en traction pour les deux matériaux chargés, l'écart ne dépasse pas les 3MPa jusqu'à $\epsilon_{33int.éq.} = 1,2$. Dans le cas de la courbe du comportement vrai intrinsèque du film P0239, les courbes en traction plane et traction uniaxiale se coupent pour une déformation intrinsèque équivalente de 0,4.

5.2.4. Simulation des comportements vrais intrinsèques

La détermination des lois de comportement mécanique des matériaux polymères a fait l'objet de nombreuses études (Mullins et Tobin, 1957 ; G'sell et Jonas, 1979 et 1981 ; Arruda et Boyce, 1993 ; Billon, 2003 ; Qi et Boyce, 2004).

Nous avons choisi d'utiliser la loi de G'sell et Jonas développée au sein de notre laboratoire en 1979 et 1981. Dans le cas d'un polymère semi-cristallin présentant un crochet viscoélastique, elle est donnée par l'expression suivante :

$$\sigma = [1 + L \exp(-V.\epsilon)] \times k \times [1 - \exp(-W.\epsilon)] \times \exp(h\epsilon^p) \times \dot{\epsilon}^m \quad (5.2.37)$$

avec :

- k la consistance du matériau,
- L et V des paramètres caractérisant l'adoucissement au niveau du crochet de traction
- w le paramètre lié au comportement viscoélastique du matériau,
- h le coefficient de durcissement structural,
- p le second coefficient de durcissement structural,
- $\dot{\epsilon}$ la vitesse de déformation et
- m le coefficient de sensibilité à la vitesse.

Ces paramètres se déterminent expérimentalement par linéarisation par partie de l'équation 5.2.37. Cette expression repose sur la loi de plasticité de Norton-Hoff dont les hypothèses sont un matériau isotrope, une déformation isochore et un formalisme associé de Von mises. Ce formalisme suppose que la relation contrainte effective en fonction de la déformation et de la vitesse de déformation effectives soit la même pour tous les chemins de chargement :

$$\sigma = \frac{2}{3} \frac{\sigma_{\text{eff}}(\epsilon_{\text{eff}}, \dot{\epsilon}_{\text{eff}})}{\dot{\epsilon}_{\text{eff}}} \dot{\epsilon} \quad (5.2.38)$$

L'évolution du coefficient m de sensibilité à la vitesse en fonction de la température déterminée par DMA (figure 5.1.18) ne peut pas être utilisée dans cette loi de simulation puisqu'il n'est valable qu'aux petites déformations restant dans le domaine élastique du matériau. Or l'expression de G'sell et Jonas est efficace surtout aux grandes déformations. Enfin, dans le but de simuler le comportement du matériau le plus fidèlement possible, nous avons déterminé m par le calcul de la pente de la courbe $\ln(\dot{\epsilon}) = f(\ln(\sigma_{33}))$ pour deux valeurs de déformation axiale vraie. La première caractérisant le plateau de plasticité et la seconde durcissement structural.

L'ensemble des paramètres déterminés pour la simulation des comportements vrais intrinsèques en traction uniaxiale et en cisaillement simple dans le cas du PP/EPR, du PP-co-PE-g-MAH, du PP/EPR chargé μ -talc et du PP/EPR chargé CaCO_3 et en traction plane pour les films P0161, P0238 et P0239 sont rassemblés dans l'annexe O. En négligeant les effets de la vitesse sur l'amplitude du durcissement structural (figure 5.2.8 d)), les tableaux 5.2.1, 5.2.2 et 5.2.3 présentent les lois suivant le modèle développé par G'sell et Jonas (1981) des comportements vrais intrinsèques à -30, 30 et 80 °C.

PP-co-PE-g-MAH	-30 °C	30 °C	80 °C
m	-	0,06	0,019
W	-	35,3	16
L	-	0,12	0,21
V	-	5	11,7
h	-	0,44	0,56
K	-	29	7,2
p	-	2,27	1,9

a)

PP/EPR + μ -talc	30 °C	80 °C
m	0,101	0,143
W	76,7	39
L	0,49	0,72
V	24	8,3
h	0,77	0,71
K	37,1	21,3
p	1,23	1,28

c)

PP/EPR	-30 °C	30 °C	80 °C
m	0,055	0,08	0,075
W	61,7	43,3	30
L	1,22	0,4	0,3
V	47	15	10,7
h	1	0,747	0,488
K	56,3	32,13	14,8
p	1,1	1,44	2,17

b)

PP/EPR + CaCO ₃	30 °C	80 °C
m	0,08	0,147
W	86	45
L	0,47	1,02
V	12	15
h	1,03	0,73
K	18,3	15,9
p	0,97	1,41

d)

Tableaux 5.2.1 : Ensemble des paramètres de la loi G'sell et Jonas pour la simulation du mode de déformation en traction uniaxiale des matériaux en fonction de la température d'essai.

30 °C	PP-co-PE-g-MAH	PP/EPR + μ -talc	PP/EPR + CaCO ₃
m	0,096	0,071	0,074
W	19	33	33
L	0,24	0,067	0,09
V	3	3,9	3
h	0,032	0,03	0,01
K	17,8	22,1	17,7
p	1,83	1,6	3,83

a)

PP/EPR	30 °C	80 °C
m	0,086	0,076
W	23	17
L	0,23	0,34
V	3,1	7,5
h	0,068	0,052
K	18,6	7,8
p	1,23	1,17

b)

Tableau 5.2.2 : Ensemble des paramètres de la loi G'sell et Jonas pour la simulation du mode de déformation en cisaillement simple des matériaux en fonction de la température d'essai.

P0161	-30 °C	30 °C	80 °C
m	0,012	0,073	0,177
W	70	50	21,3
L	1,7	0,58	0,7
V	57	12	3,7
h	1,15	0,73	0,77
K	44,1	21	12,8
p	1,2	1,57	1,45

a)

P0238	-30 °C	30 °C	80 °C
m	0,015	0,083	0,06
W	300	100	32
L	0,4	0,35	0,5
V	50	19	9,3
h	1,06	0,8	0,58
K	35	19,8	8
p	1	1,5	1,9

b)

P0239	-30 °C	30 °C	80 °C
m	0,022	0,088	0,101
W	100	97	40
L	1,52	0,48	0,55
V	73	18	15
h	1,1	0,79	0,59
K	48	31,7	16
p	0,95	1,33	1,6

c)

Tableau 5.2.3 : Ensemble des paramètres de la loi G'sell et Jonas pour la simulation du mode de déformation en traction plane des matériaux en fonction de la température d'essai.

La figure 5.2.14 présente un exemple d'application de ces paramètres pour la simulation des comportements vrais intrinsèques du PP-co-PE-g-MAH déformé en traction uniaxiale selon trois vitesses de déformation à 30 °C (tableau 5.2.1 a)). Le pas d'incrément de la déformation vraie intrinsèque utilisé est de 0,005.

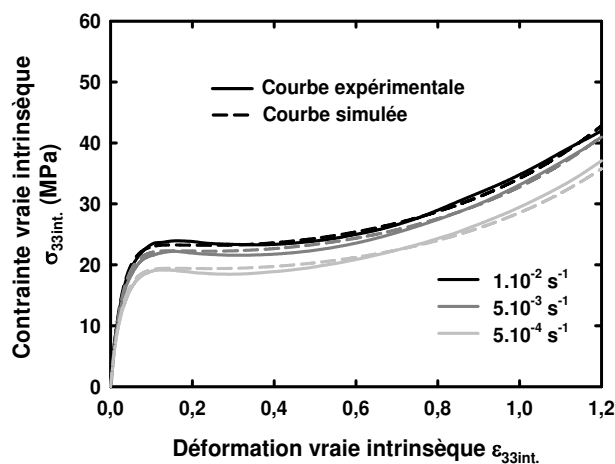


Figure 5.2.14 : Corrélation des comportements vrais intrinsèques expérimentaux et simulés avec les paramètres du tableau 5.2.1 a) du PP-co-PE-g-MAH déformé en traction uniaxiale à 30 °C.

5.3. Etude microstructurale du retrait thermomécanique

La cataphorèse est un traitement inévitable pour toute pièce destinée à intégrer la carrosserie d'un véhicule automobile puisque cette étape en plus d'être primordiale pour le design final, présente des avantages non négligeables de protection anticorrosive de la couche d'acier galvanisée ou non contre toutes les agressions du milieu extérieure provoquant souvent une dégradation prématurée du matériau. Du point de vue de la couche organique du SmooSteel™, le procédé de cuisson de cette peinture est un traitement thermique très rude au niveau de sa microstructure semi-cristalline. Les modifications se manifestent par des instabilités dimensionnelles qui induisent selon l'histoire thermomécanique du film polymère un risque de délaminage partiel du polymère sur l'acier l'exposant ainsi aux diverses agressions du milieu extérieur environnemental. Ce phénomène de retrait thermomécanique de film de polymère semi-cristallin a été déjà étudiés par divers auteurs (Prevorsek et Tobolsky, 1963 ; Hansen *et al.*, 1969 ; Balta-Calleja et Peterlin, 1970 ; Capaccio *et al.*, 1978 ; Tunncliffe *et al.*, 1980 ; Vries, 1982 ; Candia *et al.*, 1985 ; Hoff et Pelzbauer, 1991,) et par d'autres dans le cas de polymères renforcés avec des particules minérales (Rybnikar, 1991 ; Revilla-Díaz *et al.*, 2007 ; Shelesh-Nezhad et Taghizadeh, 2007).

5.3.1. Influence de la cataphorèse sur la microstructure du matériau

La cataphorèse a lieu chez le constructeur automobile. A ce stade de production, le composite a subi tous les différents procédés de mise en forme et sa microstructure n'est généralement plus isotrope. Lors de l'élaboration du film organique bicouche par co-extrusion et de son colaminage sur le substrat métallique (§ 3.2.1.2) ainsi que de la mise en forme du composite par emboutissage, une certaine orientation des chaînes macromoléculaires est observée. Elle résulte d'effets d'écoulement matière et d'étirage.

Le comportement de ces matériaux, orientés essentiellement dans la direction duur mise en forme, lors d'un traitement thermique à une température supérieure au point de fusion duur phase cristalline a déjà été amplement détaillé dans la littérature (Balta-Calleja et Peterlin, 1970 ; Samuels, 1974 ; Pan *et al.*, 1986 et 1987 ; Peterlin, 1987 ; Yadav et Jain, 1987 ; Yerina *et al.*, 1987). Il a été fréquemment rapporté par ces auteurs que les dimensions des cristallites sont modifiées lors d'un étirage. Elles se perfectionnent, c'est-à-dire que l'épaisseur moyenne des lamelles augmente (déplacement du pic de l'endotherme de fusion vers de plus hautes températures) et que leur population de taille des lamelles cristallines devient plus étroite par la disparition des cristallites de plus petite taille (déplacement du T_{onset}

de l'endotherme de fusion à de plus hautes températures). Dans le cas du polypropylène isotactique, Tang *et al.* (1987), Yadav et Jain (1987), Yerina *et al.* (1987) et Séguéla *et al.* (1999) rapportent une augmentation de la cristallinité globale du matériau (fibre, plaque ou film) d'environ 50 % pour des taux d'étirage supérieur à 15 (longueur finale sur longueur initiale) due justement à la forte orientation des chaînes qui ont tendance à se réorganiser parallèlement l'une par rapport à l'autre favorisant alors la formation de cristaux.

Or, dans le cas du PP/EPR qui est composé de 17 %wt. de nodules d'élastomère, ces variations ne sont pas si évidentes. En effet dans le cas du matériau PP/EPR injecté et déformé en traction uniaxiale jusqu'à une déformation vraie axiale de 1,2, la figure 4.2.3 et le tableau 4.2.1 ne montre aucune différence significative par calorimétrie différentielle avec le matériau non déformé aussi bien en termes de dimensions des lamelles cristallines que de cristallinité. Au contraire, par diffraction des rayons X aux grands angles, une diminution de la cristallinité de la matrice est observée. Les mécanismes prédominant étant alors la fragmentation lamellaire et le dépliement des chaînes par l'intermédiaire des molécules de lien de la phase amorphe (Balta-Calleja et Peterlin, 1970 ; Vries *et al.*, 1980 ; Peterlin, 1987 ; Zuo *et al.*, 2007). Par spectroscopie Raman, en appliquant la méthode de calcul du taux de cristallinité de Nielsen *et al.* (2002), cette dernière augmente avec la déformation dans le cas du film P0270-1 (monocouche de PP/EPR sans charge minérale).

Dans les cas des films chargés par des particules minérales (figure 4.2.4 et tableau 4.2.2), l'endotherme de fusion devient plus étroit après déformation tout en conservant la même valeur d'enthalpie (même taux de cristallinité).

5.3.2. Vitesse de chauffage, maintiens isothermes et orientation cristalline

Chaque constructeur automobile possède son propre programme de température lors de l'étape de cuisson de la cataphorèse. Les conditions de chauffage retenues pour l'étude du retrait sont donc composées de plusieurs vitesses de chauffage comprises entre 6 et 75 °C/min. et différentes températures de maintien isotherme dans la plage d'apparition du phénomène. Aussi, l'influence d'une chauffe par paliers successifs d'une minute pour 7 températures différentes dans la plage du retrait est analysée afin de mettre en évidence la température critique pour laquelle l'instabilité dimensionnelle est maximale.

Par calorimétrie différentielle, l'influence de la vitesse de chauffage sur l'endotherme de fusion des matériaux analysés se caractérise par un déplacement du pic vers les hautes

températures avec la vitesse qui augmente. La figure 5.3.1 illustre les thermogrammes résultants pour des vitesses de chauffage de 6, 42 et 75 °C/min. dans le cas du film C0121 dont la microstructure est décrite dans la partie 2.1.3.4. Ce film montre une distribution de l'orientation cristalline de ses chaînes macromoléculaires selon la direction d'extrusion. Ce paramètre est déterminant pour les analyses car le retrait est nul dans la direction transverse.

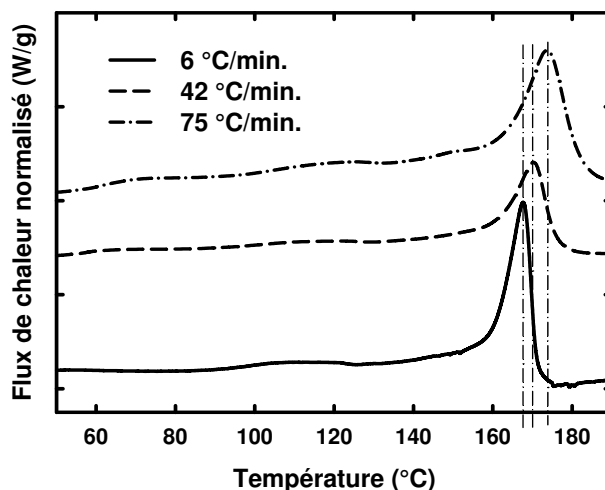


Figure 5.3.1 : Influences de la vitesse de chauffe mesurée par DSC sur la fusion du film C0121.

Le tableau 5.3.1 regroupe les températures caractéristiques des endothermes de fusion observés sur les thermogrammes de la figure 5.3.1. Entre 6 et 75 °C/min., la température de fusion de la phase cristalline α du polypropylène se déplace de 7 °C vers les grandes valeurs de la température. En effet, la plupart des transitions microstructurales (fusion, cristallisation, transition vitreuse) dépendent du temps et présentent un temps de latence au cours duquel le système passe d'un état d'équilibre thermodynamique à un autre.

C0121	$T_{f\text{PP}\alpha}$ (°C)		
	onset	pic	end
6 °C/min.	158	167	172
42 °C/min.	160	169	175
75 °C/mi.	162	174	183

Tableau 5.3.1 : Influence de la vitesse de chauffage sur les températures caractéristiques de l'endotherme de fusion du PP α du film C0121.

Les figures 4.3.1, 4.3.2 et 4.3.3 présentent les résultats obtenus après traitement des déplacements des points disposés à la surface du film. La vitesse de chauffage a une importance décisive sur la valeur finale du retrait. Plus la vitesse est élevée, moins le retrait

est grand. Celui-ci augmente de 150 % entre 75 et 6 °C/min. Pour des vitesses de chauffage supérieures à 22 °C/min, la valeur du retrait est identique à celle obtenue à 75 °C/min. Selon ces vitesses, la zone de l'échantillon affectée par des mouvements de rétraction vers le centre du film (position 0) est différente (figure 4.3.1). Lorsque le temps de passage dans la plage de température de l'endotherme de fusion $\Delta(T_{\text{end}} - T_{\text{onset}})$ est important (dans le cas des vitesses faibles), l'apport d'énergie instantanée et la mobilité des macromolécules sont maximum permettant ainsi aux chaînes macromoléculaires de se réorganiser dans leur état thermodynamique le plus stable à l'état fondu : la pelote statistique. Sur la figure 4.3.3 a), on relève les températures de début et de fin du retrait qui se révèlent équivalentes aux températures "onset" et "end" de l'endotherme de fusion déterminé par calorimétrie différentielle dans les mêmes conditions de vitesse de chauffage (tableaux 4.3.1 et 5.3.1). Le pic de l'endotherme, correspondant typiquement à la température de fusion du matériau (fusion de la population dominante de taille de lamelles cristallines), est identifié comme étant le point d'inflexion de la courbe du déplacement maximal en fonction de la température. Cette température de fusion correspond aussi au sommet du pic de la courbe des déplacements instantanés (figure 4.3.3 b)).

Cependant, dans le cas d'un polymère semi-cristallin, la densité de la phase cristalline est supérieure à celle de la phase amorphe. Dans le cas du polypropylène, la densité cristalline de la phase α est de 0,936 g/cm³ et celle de la phase amorphe est de 0,85 g/cm³ (Natta et Corradini, 1960 ; Basset *et al.*, 1974). Par conséquent lors de la fusion, une légère dilatation du matériau a lieu. Elle est mise en évidence par la figure 5.3.2.

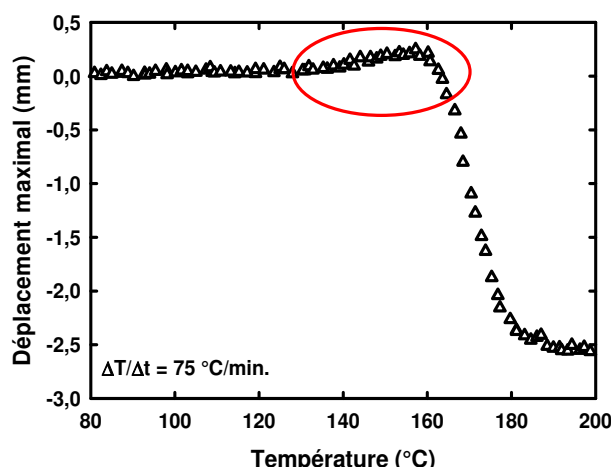


Figure 5.3.2 : Profil de déplacement du bord de l'échantillon de film C0121 en fonction de la température. La zone en rouge est attribuée à la dilation due à la pré-fusion des cristallites de polypropylène.

Dans la mesure du retrait cette dilatation est négligée puisque le résultat qui nous intéresse est le déplacement négatif du bord de l'échantillon entre l'état initial et final.

Le retrait provient de l'orientation des chaînes macromoléculaires induite par la mise en forme par extrusion calandrage du film C0121 qui cristallise en l'état lors du refroidissement brutal à l'air ambiant et entre les rouleaux thermorégulés.

Les phénomènes de désorientation moléculaire et de fusion cristalline ont été mesurés lors d'un essai de retrait *In Situ* à la spectroscopie Raman (§ 2.3.1) par la suivie des évolutions des intensités du pic de la phase amorphe ($I(835\text{ cm}^{-1})$) et du rapport $I(809\text{ cm}^{-1}) / I(841\text{ cm}^{-1})$ caractéristique de l'orientation cristalline (§ 2.2.7.1) dans le cas du film P0163 de même degré d'orientation initial que le film C0121. L'unique différence concerne le type de charges minérales de renfort qui sont alors des plaquettes de μ -talc (7 %wt.) au lieu de particules de CaCO_3 (33 %wt.). Bien que le retrait soit nul pour ce film, la désorientation a lieu simultanément à la fusion.

La stabilité dimensionnelle du P0163 est donc uniquement due à la présence du μ -talc. D'après Rybnikar (1991), Revilla-Díaz *et al.* (2007) et Shelesh-Nezhad et Taghizadeh (2007) cette plus grande efficacité du μ -talc à limiter le retrait vient de sa géométrie en plaquette et du fait que ces particules s'orientent selon la direction d'écoulement lors de la mise en forme.

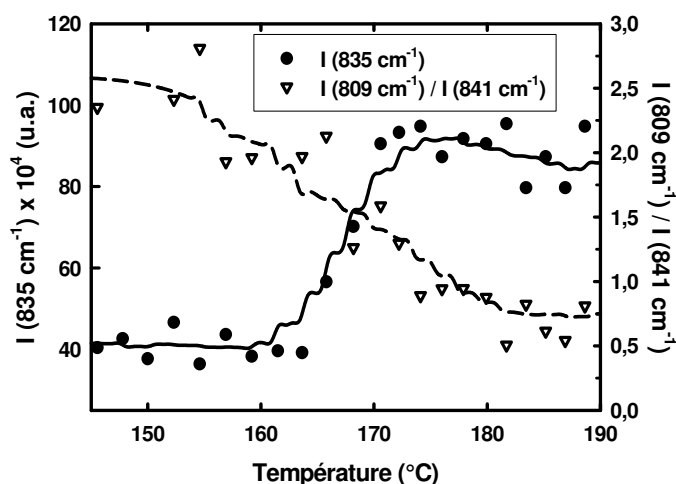


Figure 5.3.3 : Fusion et désorientation cristalline du film P0163 mesurées par spectroscopie Raman en fonction de la température ($v_{\text{chauffe}} = 6\text{ °C/min.}$).

Le même résultat a été obtenu dans le cas du film C0167 (figure 5.3.4) initialement faiblement orienté et ne présentant pas de retrait (tableau 4.3.2). Une désorientation des chaînes macromoléculaires de la phase cristalline est cependant observée. Dans la partie

3.3.1.3, une distribution des chaînes macromoléculaires dans le plan du film a été mise en évidence par diffraction des rayons X aux grands angles. Par conséquent, la désorientation de la figure 5.3.4 équivaut à un retour à une plus grande isotropie de distribution des chaînes dans l'épaisseur du film.

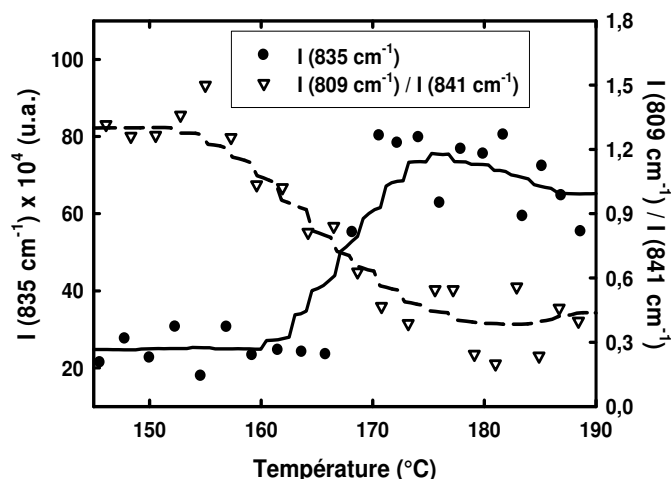


Figure 5.3.4 : Fusion et désorientation cristalline du film C0167 mesurées par spectroscopie Raman en fonction de la température ($v_{\text{chauffe}} = 6 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min.}$).

A partir de ces deux figures 5.3.3 et 5.3.4, il est possible de retrouver la température de fusion mesurée par calorimétrie différentielle. Elle correspond au point d'inflexion de chacune des courbes.

Des expériences sur l'influence d'un maintien isotherme sur le retrait (figures 4.3.4 et 4.3.5) ont mis en évidence que le phénomène ne présente sa valeur maximale que pour des températures supérieures à la température finale du processus ($T_{\text{end}} = 182 \text{ }^\circ\text{C}$) rencontrée dans le cas des essais précédents faisant varier la vitesse de chauffage. Elle correspond à la fin de l'endotherme de fusion déterminée par calorimétrie différentielle.

Le retrait n'est donc maximal que lorsque la totalité des cristaux ont fondus puisqu'un maintien à $169 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 40 minutes n'induit qu'un retrait de 0,5 mm. La valeur finale dans le cas du film C0121 recuit 1 minute à $188 \text{ }^\circ\text{C}$ (température supérieure à celle de fin de retrait) par paliers successifs (vitesse moyenne de chauffage entre paliers égale à $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min.}$) est alors de 8 mm, soit 3 fois plus important que lors d'une chauffe à $75 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min.}$ Le temps de maintien à une température supérieure à celle de fin de retrait est alors d'autant plus grand que la vitesse de chauffage est élevée pour observer toute l'amplitude du processus.

5.3.3. Pré-déformation en traction plane

Dans le cas du film C0167, un étirement de 20 % ($\epsilon_{33} = 0,18$) induit un retrait de 1,1 mm alors que sans déformation ce film ne présente aucune instabilité dimensionnelle.

A la différence d'un retrait induit uniquement par une texture de chaînes (fusion de la phase cristalline et relaxation des contraintes internes dues à une orientation des chaînes macromoléculaires dans la direction d'extrusion), la température de déclenchement du phénomène est de 130 °C au lieu de 162 °C (figures 4.3.8 et 4.3.10). D'après les thermogrammes des figures 3.3.3 (plaque injectée) et 3.3.24 (film libre monocouche), le PP-co-PE-g-MAH fond dès 100 °C et présente son maximum à 140 °C. Par conséquent, un matériau pré-déformé voit son retrait s'initier à cause de la fusion partielle de sa couche inférieure au contact direct avec l'acier. La mécanique du retrait se réalise donc par cisaillement de la couche du PP-co-PE-g-MAH puisque son adhésion sur la l'acier galvanisé résiste aux forces de retrait d'après les observations faites par microscopie électronique (figure 4.3.11) et par profilométrie (figure 4.3.12).

Ensuite à 150 °C, la vitesse du retrait diminue. A ce stade, le déplacement du bord de l'échantillon est de 0,7 mm.

Enfin, à partir de 155 °C, le phénomène reprend de la vitesse. D'après la courbe de la figure 4.3.8, le retrait se termine à 180 °C comme pour un film pré-orienté. Cela signifie que la déformation induit aussi une orientation des chaînes de la phase cristalline. L'évolution du déplacement du bord de l'échantillon en fonction de la température montre deux points d'inflexion dont le second, à 167 °C, correspond à la fusion des cristaux α de polypropylène. Lors de la fusion de la couche de PP/EPR, le retrait augmente de 0,4 mm.

D'après les précédentes études de l'orientation des chaînes macromoléculaires de la phase cristalline lors d'une déformation en traction plane (§ 4.2.3) du film P0239 (version sans substrat métallique du film C0167), celle-ci reste faible tout au long de l'essai. Par conséquent, le processus microstructural responsable du retrait dépend principalement de l'endommagement volumique du matériau. La figure 5.3.5 présente l'évolution de la déformation volumique du film C0167 jusqu'à rupture de l'acier obtenue par spectroscopie Raman. Par comparaison avec les résultats présentés dans le cas du film P0239 à la figure 4.2.25, la présence du substrat acier galvanisé ne modifie pas les mécanismes de déformation

puisque les évolutions de la déformation volumique sont similaires pour les deux types de film.

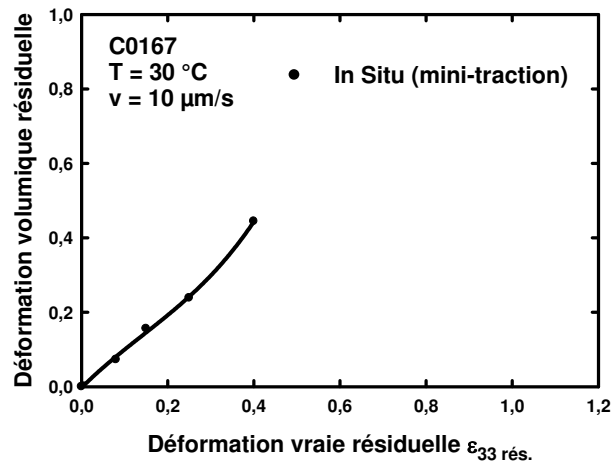


Figure 5.3.5 : Mesure *In Situ* avec la mini-machine de traction de la déformation volumique du film C0167.

Puisque la déformation n'induit que très peu d'orientation des chaînes macromoléculaires cristallines et que le retrait se déclenche avant la fusion de la couche de PP/EPR, le retrait provient certainement de mouvements macromoléculaires au sein de la phase amorphe constituant les fibrilles entre les charges minérales et les nodules d'élastomère détruits. Ces ligaments de matrice polypropylène présentent une distribution de chaînes macromoléculaires très orientée dans la direction d'étirement lors de la déformation.

Cependant, Samuels (1974) et Vries (1982) ont montré que l'orientation de la phase amorphe est faible après déformation et relâchement de la contrainte (retrait de l'éprouvette des mors de la machine de traction) et que les phénomènes de relaxation et de recouvrance d'une éprouvette déformée sont essentiellement gouvernés par des mécanismes propres aux repliements des macromolécules de la phase amorphe. Or, dans le cas d'un matériau composé d'un substrat beaucoup moins ductile (de l'acier pour un polymère dans notre cas), la désorientation des chaînes de la phase amorphe doit être limitée par un maintien mécanique dû à l'adhésion entre les couches. D'après Baltá-Calleja et Peterlin, (1970), Peterlin (1987) et Zuo *et al.*, (2007), en dessous du point de fusion du matériau, le mécanisme prédominant de relaxation vient des molécules de liens de la phase amorphe assurant la jonction entre deux blocs cristallins au sein des fibrilles. Lors d'une traction, la déformation des fibrilles se déroule par glissement des macromolécules adjacentes dans la phase amorphe et par le dépliage des chaînes des cristallites. Or ce dernier mécanisme nécessite une mobilité suffisante des chaînes dans la maille cristalline, soit pour des températures supérieures à la

fusion des cristaux. Par conséquent, le retrait que nous observons à partir de 130 °C provient de la tendance des molécules de liens de la phase amorphe à se replier par le même mécanisme de glissement des macromolécules qu'en déformation mais inversé. Ces chaînes retournent dans leur état thermodynamique le plus stable en pelotte statistique en se retirant des fibrilles. Il en résulte une fermeture progressive des cavités.

Dans le cas d'un matériau présentant initialement une orientation des chaînes macromoléculaires induite par la mise en forme, une pré-déformation augmente encore le retrait. Les courbes du déplacement maximal en fonction de la température (figure 4.3.10) du film C0121 déformé de 20 % montrent alors un double point d'inflexion qui peut être attribué à la cavitation et à la désorientation des chaînes macromoléculaires. Sans déformation, le retrait est de 2,6 mm alors que pour une déformation de 20 %, celui-ci vaut 3,9 mm.

L'augmentation du déplacement du bord de l'échantillon induit par la déformation est donc de 1,3 mm. Environ 1,1 mm du retrait ont lieu entre 130 et 155 °C. Il peut être attribué à la "guérison" de l'endommagement volumique dès que la couche d'PP-CO-PE-G-MAH fond permettant aux molécules lien de se replier. Les 2,8 mm restants sont dus à la désorientation des chaînes macromoléculaires de la phase cristalline dont 2,6 mm proviennent de l'état structural induit lors de l'extrusion (figure 4.3.1 à 75 °C/min) et 0,2 mm de la déformation. Cette dernière participation est faible et conforte les observations microstructurales faites précédemment. C'est-à-dire qu'un film chargé avec du carbonate de calcium montre une orientation cristalline faible lors d'un étirement. Ainsi, ces résultats mettent en évidence le fait qu'il est possible de départager la contribution des différents micromécanismes structuraux responsables du retrait thermomécanique.

5.3.4. Prédiction rapide du retrait du film C0167 en fonction de la pré-déformation

Lorsqu'on trace le déplacement maximal (bord du film C0167) en fonction de la pré-déformation vraie (0,05, 0,08, 0,095, 0,14 et 0,18), on note que le retrait est directement proportionnel à la pré-déformation dans le cas d'un film ne présentant pas d'orientation initiale. Le coefficient de proportionnalité est de 6,14 pour les essais menés sur le film C0167.

Dans le cas du film C0121 qui lui possède une orientation initiale de ses chaînes macromoléculaires prise comme direction de traction, la relation fait intervenir une constante et la loi de modélisation est donc de type affine avec une ordonnée à l'origine égale à la valeur du déplacement sans pré-déformation.

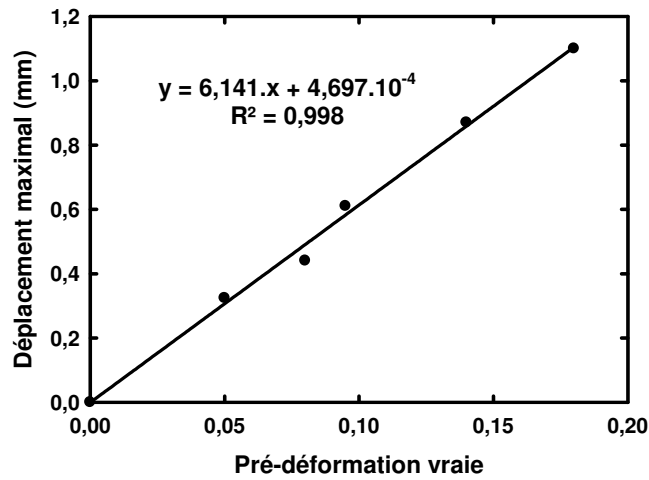


Figure 5.3.6 : Corrélation linéaire du retrait et de la pré-déformation vraie dans le cas du film C0167.

5.3.5. Prédiction des profils de déformation du retrait du film C0167 en fonction de la pré-déformation et de la taille de l'échantillon

La figure 4.3.7 b) montre les courbes des déformations déduites de celles des déplacements par interpolation Lagrangienne. Cette transformation mathématique a pour but de simplifier la modélisation des évolutions afin de mettre en place une relation simple utile à la prédiction du profil de déformation au sein d'un échantillon de film C0167. En effet, dès que le matériau subit une pré-déformation, les courbes de déformation en fonction de la position à partir du centre de l'échantillon sont alors superposables en introduisant un facteur de translation. La figure 5.3.7 trace la déformation pour les 15 mm de la moitié de la taille initiale de l'échantillon en fonction de la valeur de la pré-déformation vraie.

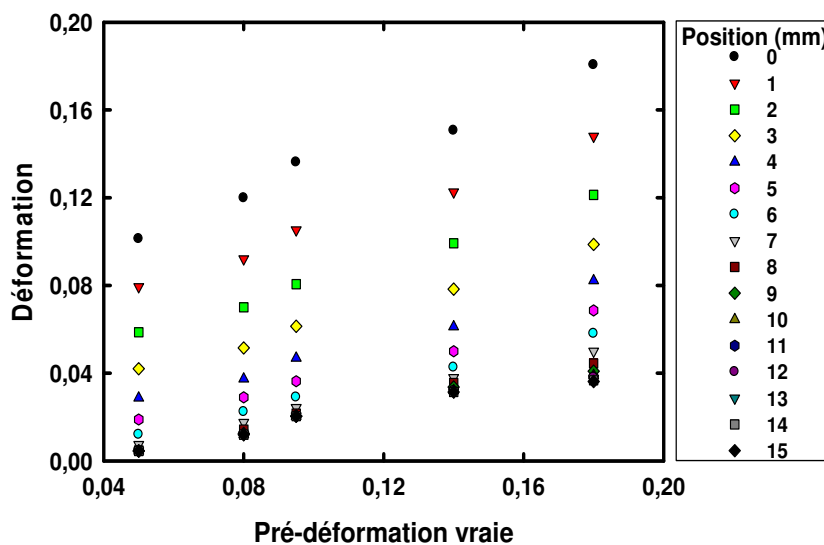


Figure 5.3.7 : Evolution de la déformation du film C0167 en fonction de la pré-déformation vraie pour les 15 mm de la moitié de la taille initiale de l'échantillon.

Ces courbes sont modélisables par une simple régression linéaire à deux variables telle que :

$$y = a.x + b \quad (5.3.1)$$

avec y la déformation, x la pré-déformation vraie et a et b deux constantes dont les évolutions en fonction la position sur l'échantillon sont présentées par la figure 5.3.8.

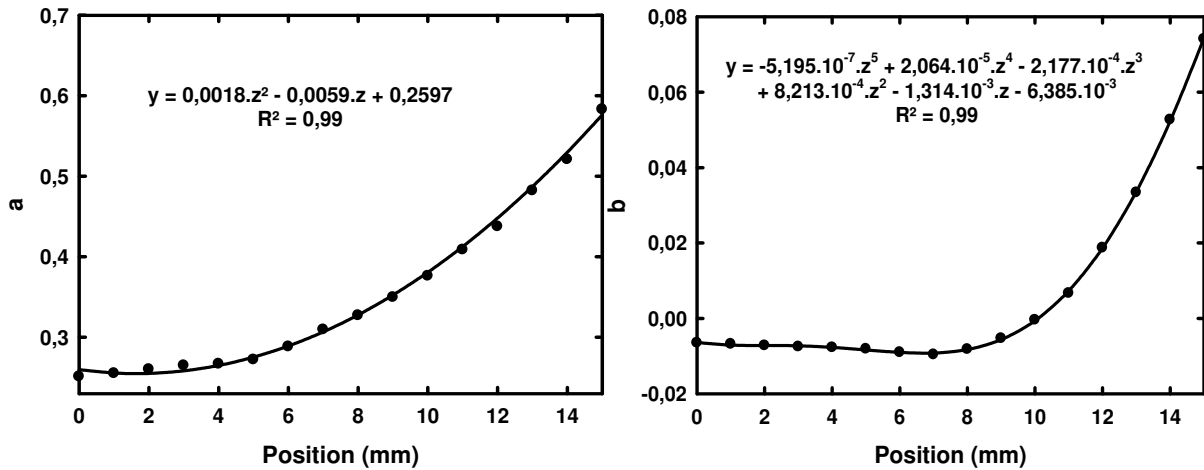


Figure 5.3.8 : Evolution de la déformation du film C0167 en fonction de la pré-déformation vraie sur une moitié d'échantillon de 30 mm.

La constante a est modélisable par une fonction polynomiale de degré 2 et la constante b par une fonction polynomiale de degré 5 :

$$a = 0,0018.z^2 - 0,0059.z + 0,2597 \quad (5.3.2)$$

$$b = -5,195.10^{-7}.z^5 + 2,064.10^{-5}.z^4 - 2,177.10^{-4}.z^3 + 8,213.10^{-4}.z^2 - 1,314.10^{-3}.z - 6,385.10^{-3} \quad (5.3.3)$$

avec z la position sur l'échantillon en mm.

Finalement, le profil des déformations (y_i) s'obtient en introduisant une valeur de pré-déformation connue (x) dans l'équation 5.3.1 pour toutes les positions (z_i) de l'échantillon. La figure 5.3.9 compare les profils obtenus expérimentalement et théoriquement dans le cas du film C0167 déformé de 0,14.

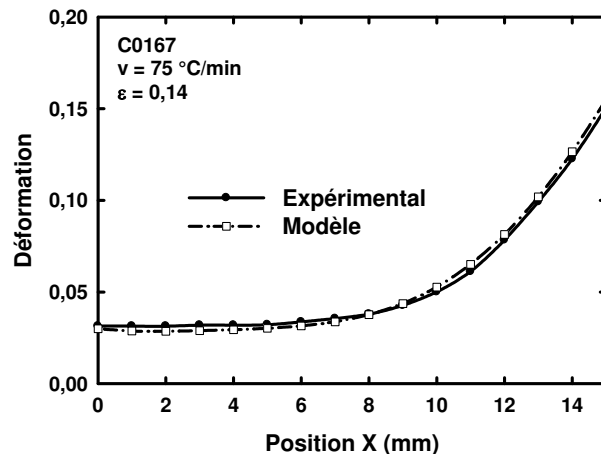


Figure 5.3.9 : Comparaison des profils de déformation obtenus expérimentalement et selon le modèle de l'équation 5.3.1 dans le cas du film C0167 déformé de 0,14 (15 %).

CONCLUSION ET PERSPECTIVES :

- *Conclusion générale :*

Ce projet de recherche permet de mieux connaître les comportements thermique et mécanique de la couche organique du composite SmooSteel™ tout au long de sa production : de l'élaboration des films bicouches par co-extrusion à l'étape de mise en peinture chez le constructeur automobile en passant par le colaminage et l'emboutissage. Les matériaux de composition du film polymère sont à base de polypropylène isotactique. La première couche au contact de l'acier est, d'après les informations fournies par le fabricant et les résultats des analyses microstructurales, un copolymère polypropylène-polyéthylène fonctionnalisé par le greffage de groupements d'anhydride maléique. La couche principale est une matrice polypropylène chargée avec 17%wt. de nodules d'élastomère de type EPR (Ethylene-Propylene Rubber). Afin d'améliorer les propriétés mécaniques de cette partie la plus épaisse du film organique (résistance au choc, absorption d'énergie), des particules minérales lui sont ajoutées (μ -talc ou CaCO_3). La version finale et brevetée du composite est constituée de plaquettes de μ -talc dont la teneur est de 7 %wt.

Les travaux ont été menés sur des matériaux massifs injectés en plaques de 4 mm d'épaisseur, sur des films libres épais de 300 μm et sur des films colaminés sur l'acier galvanisé et traité. Le PP/EPR est étudié avec et sans charges minérales dans le but d'évaluer les influences de ces additifs sur sa microstructure semi-cristalline. Les conditions expérimentales de mise en forme des matériaux ont été détaillées et les microstructures induites par ces procédés d'élaboration ont été déterminées en termes de concentrations de contraintes, de cristallinité, de taille des cristallites, de longue période et d'orientation macromoléculaire. Des effets de bord et de rouleau (extrusion) et de peau (injection) ont été observés et caractérisent un certain degré d'hétérogénéité de microstructure des matériaux par l'apparition d'une seconde phase cristalline de polypropylène (la phase hexagonale β) et/ou une texture de chaînes dans la direction d'écoulement.

Les plaques présentent, au cœur, des entités cristallines sphérolitiques, dont la croissance s'est déroulée de manière radiale et isotrope. Les films sont constitués de sphérolites allongés dans le sens de l'extrusion dans les zones éloignées de leurs bords. Leur géométrie fine est donc plus sensible à l'écoulement que dans le cas de matériaux épais. Différentes techniques de refroidissement post-extrusion ont été utilisées. La mise en forme

par calandrage (réalisée au Critt Polymères Picardie ou industriellement) se révèle être la plus nocive en termes de contraintes internes résiduelles dans le matériau. Les méthodes dites Air Knife et Steel Belt évitent l'apparition d'une éventuelle texture de chaînes dans le polymère. Néanmoins, les études microstructurales ont permis de délimiter des zones suffisamment homogènes et isotropes pour le prélèvement des éprouvettes d'essais mécaniques dans le but de comparer des comportements propres à une même microstructure donnée avec une bonne reproductibilité.

Ainsi, la détermination des lois de comportements mécaniques des matériaux selon trois chemins de déformation en traction uniaxiale, en cisaillement simple (PP/EPR injecté avec et sans charges minérales, PP-co-PE-g-MAH injecté), et en traction plane (films mono- et bicouches avec et sans charges minérales) a été réalisée pour différentes températures et vitesses de déformation afin de connaître leurs influences sur les propriétés mécaniques des matériaux. Les comportements vrais obtenus directement par le système VidéoTractionTM en traction uniaxiale n'autorisent pas leur simulation par une loi de type G'sell et Jonas (1981) puisque les courbes se croisent aux grandes déformations et cela essentiellement pour les matériaux présentant un fort phénomène d'endommagement volumique sensible à la vitesse de déformation à une température d'essai donnée.

Le PP-co-PE-g-MAH (couche adhésive) ne constitue que 12 %vol. du film bicouche. De plus, il montre, au dessus de sa température de transition vitreuse, un comportement mécanique plus doux que celui de la couche principale de PP/EPR. Ainsi, les propriétés mécaniques du film organique du composite SmooSteelTM sont très proches de celles du PP/EPR. Les analyses microstructurales des mécanismes de déformation à 30 et 80 °C ont donc été essentiellement focalisées sur ce matériau.

Les micromécanismes de déformation de la microstructure semi-cristalline des différentes formulations des matériaux selon leur mode de sollicitation mécanique ont été étudiés. Les résultats obtenus *Post Mortem* et *In Situ* ont permis d'établir une description qualitative et quantitative des évolutions des principales modifications microstructurales au cours d'une déformation en traction. Ces dernières diffèrent lorsque des charges minérales sont ajoutées à la matrice polymère.

Dans le cas des matériaux purs sollicités en traction uniaxiale, les sphérolites s'allongent selon l'axe mécanique. Parallèlement, une texture de fibre se développe dans la même direction et d'autant plus importante que la température d'essai se rapproche la

température de fusion du matériau. Cette orientation macromoléculaire augmente soudainement au cours de l'essai dans le domaine de déformation plastique dès que les lamelles cristallines sont alignées dans le sens perpendiculaire à la direction de la déformation. La cristallinité n'évolue pas de manière significative au cours de l'étirage puisque des résultats contradictoires sont obtenus selon les techniques d'analyses. Cependant, au regard des évolutions déterminées par diffraction des rayons X aux grands angles, les cristaux de polypropylène ont tendance à se détruire, résultat de la fragmentation des lamelles cristallines et de l'action des molécules de lien présentes dans la phase amorphe interlamellaire. L'une des principales modifications microstructurales induites par la déformation est l'endommagement volumique. C'est un phénomène très important dans le cas du PP/EPR vierge (sans particules minérales) pour qui la déformation volumique est exclusivement amorcée au sein des nodules d'EPR, sites privilégiés à l'apparition de concentration de contraintes élevées. La pression hydrostatique provoque leur cavitation dès les premières valeurs de la déformation plastique. Cette cavitation augmente en baissant la température ou en augmentant la vitesse de déformation. Ce phénomène est complémentaire au développement de l'orientation macromoléculaire du matériau. En effet, une faible texture du matériau implique un important phénomène de cavitation. En traction plane, la contrainte hydrostatique est faible du fait de la géométrie fine des éprouvettes et résulte en l'absence de cavitation dans le cas des films mono- et bicouches sans charges minérales.

En présence de charges minérales, la cavitation se déclenche dès le domaine viscoélastique du matériau pour une sollicitation mécanique en traction aussi bien pour les éprouvettes massives (plaques injectées) que pour celles des films. L'orientation macromoléculaire est alors de faible amplitude. La cavitation s'initie toujours aux interfaces entre les particules minérales et la matrice de polypropylène avant de se propager au sein des nodules d'élastomère et de la matrice. La déformation volumique a été quantifiée dans le cas des films par spectroscopie Raman après analyses et observations par microscopie électronique à balayage et nanotomographie X. Aussi, de la cavitation a été mise en évidence dans le cas de matériaux massifs déformés en cisaillement simple lorsque ceux-ci contiennent des charges minérales. La quantité de trous est cependant faible et apparaît au niveau des particules de renforts.

A partir des évolutions de la déformation volumique au cours de la déformation vraie, les comportements vrais intrinsèques des matériaux ont été déterminés. Les incohérences observées aux grandes déformations lors du stade de durcissement microstructural ont ainsi

pu être corrigées. Les paramètres de simulation selon la loi de G'sell et Jonas (1981) ont été obtenus et permettent alors la prédiction des états de contrainte et de déformation vraies des matériaux lors du procédé d'emboutissage de la partie organique du SmooSteelTM. Par application du critère de plasticité de Von Mises, les équivalences entre les différents modes de déformation ont été établies. Les comparaisons des comportements vrais intrinsèques équivalents ont montré que pour un matériau vierge (sans charge minérales), les mécanismes de déformation sont similaires dans le domaine viscoélastique et jusqu'au plateau de plasticité selon les trois modes de déformation en traction uniaxiale, traction plane et cisaillement simple. Au contraire, ce critère de Von Mises n'est plus vérifié dans le cas des matériaux chargés par des particules minérales.

Finalement, le phénomène de retrait thermomécanique de la couche organique du composite SmooSteelTM, observé lors de l'étape de cuisson du procédé de mise en peinture par cataphorèse, a été étudié. Les mécanismes microstructuraux responsables de ce retrait ont été mis en évidence et ce phénomène a pu être éliminé. Dans le cas d'un matériau non déformé, il provient de l'orientation des chaînes macromoléculaires induite par le procédé de refroidissement post-extrusion. Les techniques Air Knife et Steel Belt sont les plus efficaces pour éviter la texture des films lors de leur mise en forme comparées au calandrage. Les conditions de chauffage ont une influence importante sur l'amplitude du retrait. Une vitesse lente et/ou un recuit à une température supérieure à la fusion complète du polymère implique un retrait maximal.

Une influence des charges minérales a aussi été mise en évidence. En effet, les particules de μ -talc confèrent aux films une plus grande stabilité dimensionnelle que celles de CaCO_3 du fait de leur morphologie en plaquettes et de leur orientation au sein de la matrice polymère parallèlement à la direction d'écoulement.

Lorsque le matériau est pré-déformé, le retrait augmente et cela de manière proportionnelle. Si le matériau présente initialement une orientation due à la mise en forme par extrusion, le retrait induit par la déformation s'ajoute à celui résultant de sa texture initiale. De plus, lors d'un chauffage à vitesse constante, le phénomène apparaît dès la fusion de la couche inférieure de PP-co-PE-g-MAH (soit 130 °C au lieu de 160 °C). Ce polymère subit alors un fort cisaillement dans son épaisseur puisqu'une fine couche de polymère est observée à la surface de l'acier après retrait. Enfin, un modèle simple basé sur les résultats expérimentaux est présenté. Il permet de prédire le profile des déplacements d'un film

bicouche chargé μ -talc en fonction de sa pré-déformation en traction pour une vitesse de chauffage de 75 °C/min dans le cas d'un matériau ne présentant pas d'orientation initiale.

- *Perspectives :*

Ces travaux ont permis de mettre en évidence les micromécanismes de déformation se développant au sein d'un film de polypropylène renforcé choc de 300 μ m d'épaisseur sollicité en traction plane. En l'état, celui-ci ne présente pas d'endommagement volumique lors de l'étirage. Cependant, en présence de particules minérales la cavitation devient importante. Ce paramètre est à prendre en compte dans la détermination des lois de comportements du matériau surtout aux grandes déformations. Des travaux futurs devront être menés afin de mettre en place une technique efficace basée sur la spectroscopie Raman et la VidéoTractionTM pour évaluer *In Situ* la déformation volumique lors d'un essai de traction plane à différentes températures et vitesses de déformation.

Aussi, il serait important de continuer les mesures de la déformation volumique par Tomographie X sur d'autres systèmes polymères afin de généraliser la validité de cette technique comme étant une méthode efficace pour la quantification de la cavitation au sein d'un matériau.

Dans le cas des films colaminés, il pourrait être intéressant de déterminer s'il existe un gradient de déformation volumique entre la partie la plus proche de l'acier et la surface de la partie organique du composite. Il en résulte d'évaluer l'influence d'un substrat plus rigide (jusqu'à rupture) sur le développement de la cavitation du polymère.

De la cavitation a été observée en cisaillement simple dans le cas des matériaux chargés par des particules minérales. Des travaux supplémentaires pourraient être utiles dans la compréhension des mécanismes microstructuraux mis en jeu pour ce mode de déformation.

Concernant le retrait thermomécanique, des études futures pourront mettre en évidence la vitesse de chauffage critique comprise entre 6 et 22 °C/min pour laquelle le retrait reste identique. Des mesures du retrait pour différentes valeurs d'orientation des chaînes macromoléculaires initiales pourraient être menés à l'établissement d'une relation permettant la prédiction de l'amplitude du phénomène. Finalement, une loi faisant intervenir le taux de pré-déformation et le degré d'orientation initiale du film pourrait être déterminée toujours dans le but de prédire le comportement thermomécanique du polymère lors d'un cycle thermique type cataphorèse.

Annexe A : Compléments de la partie 2.1.1

Le polypropylène et ses différents additifs (polyéthylène, EPR, anhydride maléique et charges minérales) : propriétés intrinsèques et microstructure

Eléments bibliographiques

Nos deux matériaux, le PP/EPR et le PP-co-PE-g-MAH, sont deux polymères dont la matrice principale est constituée de polypropylène isotactique. Cependant, leur formulation est plus complexe selon les différents résultats que nous avons pu obtenir à partir de nos diverses techniques de caractérisation (DSC, DRX, DMA, MEB, Spectroscopie Raman...). Ainsi, cette partie renseigne le lecteur sur les différentes influences microstructurales que divers additifs peuvent apporter à cette phase majoritaire d'iPP à partir d'éléments bibliographiques.

Puisque le polypropylène est la matrice principale de chacun d'entre eux, une attention plus particulière lui est accordée. Les influences des ses propriétés intrinsèques (masse molaire, viscosité, tacticité), d'un mélange avec une autre polyoléfine telle que le polyéthylène et de l'ajout de charges (nodules EPR, μ -talc et carbonate de calcium) seront étudiées.

1) Le polypropylène :

Contrairement à son voisin proche le polyéthylène qui présente une conformation TT (Trans-Trans) en zig-zag planaire, la chaîne de polypropylène s'organise dans l'espace sous forme hélicoïdale de type TG (Trans-Gauche) dans le cas de la conformation isotactique (figure A.1), seule évoquée ici (iPP). Cette organisation particulière provient de l'encombrement stérique important apporté par le groupement méthyle latérale présent sur un seul des deux carbones du motif constitutif. Ce dernier se positionne toujours à l'extérieur de l'hélice. Cette hélice est notée 31, ce qui signifie qu'une révolution de l'hélice nécessite trois monomères. Chaque carbone portant un groupement méthyle est alors décalé du prochain par un angle de 120° dans le plan (001) (Busico et Cipullo, 2001 ; Lotz et Wittmann, 1984 et 1986).

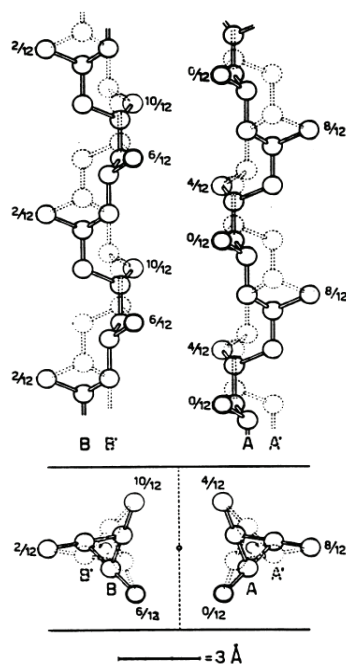


Figure A.1 : Conformations des chaînes de l'iPP – Coupe selon le plan (001)
(Busico et Cipullo, 2001).

Le polypropylène existe depuis que Ziegler et Natta ont découvert le procédé catalytique nécessaire à la réaction de polymérisation en 1954. Les catalyseurs dits de Ziegler-Natta ont plusieurs sites actifs et par conséquent, les polypropylènes obtenus présentent une large distribution de tacticité. Plus récemment, l'utilisation de catalyseurs métallocènes a permis l'obtention de PP avec une stéréorégularité contrôlée très variée selon s'ils disposent d'un ou plusieurs radicaux libres. Ainsi, il est devenu possible de produire différents stéréoisomères de PP: atactique, syndiotactique et isotactique (figure A.2).

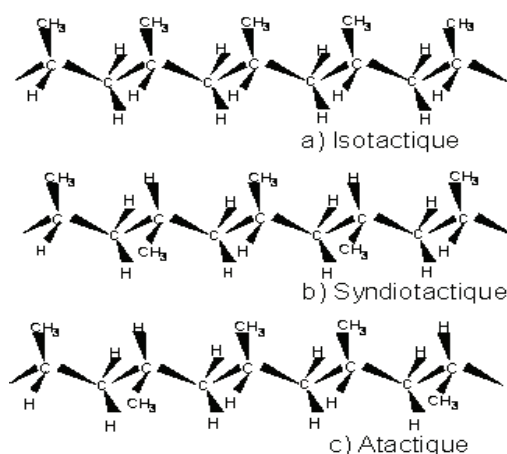


Figure A.2 : Illustration des différents types de stéréoisomères possibles du polypropylène
(Busico et Cipullo, 2001).

Le pourcentage d'isotacticité ne peut cependant pas atteindre 100% à cause des défauts tels que les régio-irrégularités et les stéréo-erreurs. Par conséquent, la température de fusion

est plus faible pour ces derniers que dans le cas des polypropylènes obtenus avec les catalyseurs Ziegler-Natta traditionnels. Il existe deux méthodes pour déterminer la tacticité du polypropylène : la RMN (^1H et ^{13}C) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. L'attribution complète en RMN du carbone vient d'être décrite par Busico *et al.* (1997), tandis que la détermination en proton a été faite par Stehling et Knox (1975). En utilisant les bandes à 1167, 998, 973 et 841 cm^{-1} , il est possible de calculer le pourcentage d'isotacticité du polypropylène (Burfield et Loi, 1988).

La masse molaire moyenne en poids (M_w) est définie comme la valeur moyenne du poids d'une mole de polymère. Elle peut être déterminée à partir d'essai de chromatographie sol-gel (GPC) à haute température dans le cas des polyoléfinés dont la masse molaire en poids est élevée, les rendant insolubles dans les solvants ordinaires à température ambiante. Elle est directement reliée à la viscosité intrinsèque du matériau par la relation de Mark-Houwink : $[\eta_0] = K \times M_w^a$ avec K et a des constantes qui dépendent de la nature du polymère et du solvant ainsi que de la température. En effet, la température a un impact très important sur la valeur du MFI (Melt Flow Index) ou MFR (Melt Flow Rate) d'un polymère comme illustré par la figure A.3. Il est nécessaire de souligner que ces deux grandeurs sont inversement proportionnelles à la viscosité intrinsèque définie précédemment comme étant dépendante de la masse molaire du matériau.

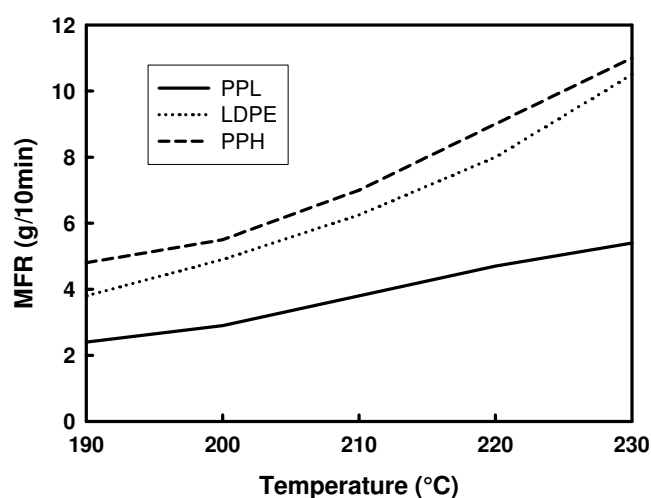


Figure A.3 : Evolution du MFR des mélanges PP/LDPE en fonction de la température. PPH est un PP de haut MFI (11 g/10 min), PPL est un PP de bas MFI (5.5 g/10 min) (Liang *et al.*, 1997).

Le degré d'isotacticité et la masse molaire moyenne en poids sont des paramètres intrinsèques très importants dans l'étude des mécanismes d'endommagement induits par divers

sollicitations mécaniques. Ceux-ci affectent fortement les propriétés thermiques, la cristallinité, le comportement rhéologique et les propriétés mécaniques du matériau. Le facteur le plus important reste le degré d'isotacticité. L'effet de la masse molaire apparaît important sur la cristallinité seulement dans le cas de faible valeur (60 000 g/mol). En effet, la mobilité des chaînes est accrue ce qui augmente la capacité à cristalliser du polymère. Cependant, la température de fusion des cristaux est faible puisque ces derniers sont de très petite taille et présentent des imperfections microstructurales

Les propriétés mécaniques dans la majorité des homopolymères de polypropylène, à part par les conditions de mise en forme, sont influencées par leur comportement rhéologique et de cristallisation qui eux-mêmes dépendent de la stéréorégularité et de la distribution de masse molaire (MWD) (Gahleitner *et al.*, 1996). Celles-ci sont contrôlées par le type de catalyseurs stéréospécifiques utilisés. Cependant, de nos jours, il n'est pas encore aisé de faire varier la masse molaire indépendamment de la stéréorégularité des chaînes.

Selon divers auteurs tels qu'Arranz-Andrés *et al.* (2007), le module d'Young et la contrainte du seuil de plasticité lors d'un essai de traction uniaxiale augmentent avec le degré d'isotacticité puisque la cristallinité aussi. Il faut garder à l'esprit que cette observation dépend aussi beaucoup de l'histoire thermomécanique du polymère avant les essais mécaniques.

2) Ajout de nodules d'élastomère

La synthèse d'un polypropylène 'choc' est obtenue par extrusion-mélange (extrusion double vis) de granulés d'une matrice d'iPP pur et d'un masterbatch à base de polyéthylène hautement chargé en nodules d'élastomère éthylène propylène. Pour plus de commodité, ces particules seront désignées sous le terme générique de "nodules d'EPR".

La figure A.4 compare deux photographies obtenues par microscopie électronique à balayage mettant en évidence la microstructure d'un mélange polypropylène/EPR. La première a été prise par Petrović *et al.* (1996) après fracture d'un copolymère à base de polypropylène isotactique (Hipolen MA3 produit par Hipol, MFR = 11 g/10 min) comme matrice principale et de 15 % d'un mélange élastomère EPDM/HDPE (Nordel NDG 4167 produit par Du Pont, MFR entre 0.5 et 1.2 g/10 min), tandis que la seconde correspond à notre matériau cryofracturé, le PP/EPR. Dans les deux cas, nous observons le même type de structure. La seule différence vient de la taille maximale des nodules d'élastomères qui est d'environ 4 μm sur la première photo (figure A.4 a)) alors qu'elle n'est que de 2 μm dans le

cas du PP/EPR (figure A.4 b)). D'après la littérature, la taille des particules est intimement liée au pourcentage volumique des nodules au sein de la matrice. Plus ce dernier est grand, plus ils sont petits. D'après Bucknall (1977), pour une bonne action de cette phase dispersée, la taille des particules ne doit pas excéder 2 μm . Aussi, les recherches de Lohse (1986) mènent à la conclusion que les particules d'EPR et la matrice iPP sont immiscible et cela même à l'état fondu.

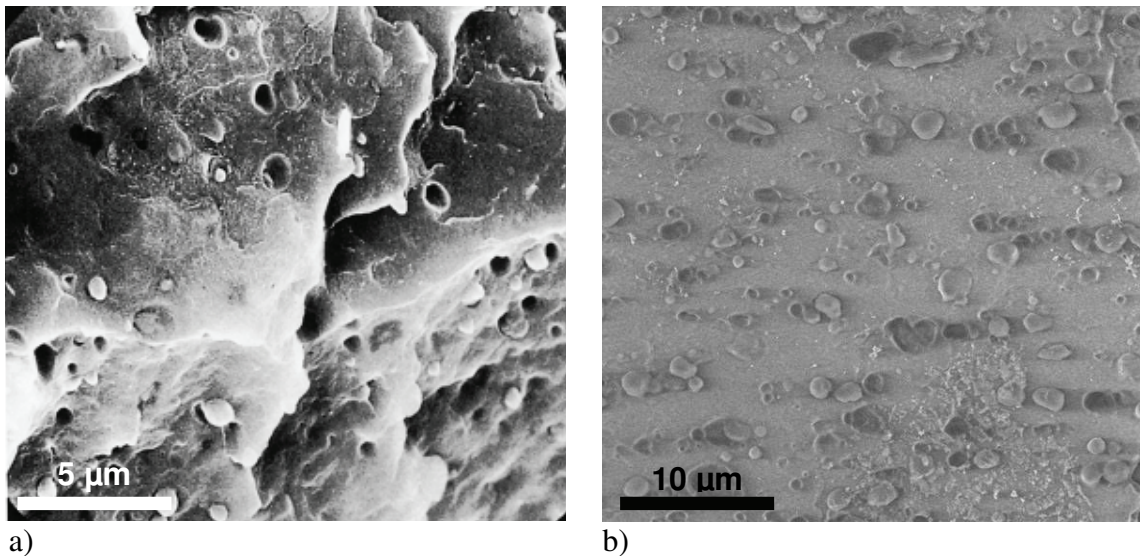


Figure A.4 : Photographies de faciès de cryofracture obtenues par microscopie électronique à balayage de la microstructure interne d'un copolymère polypropylène-élastomère.
a) PP/EPR (15%) (Petrović *et al.*, 1996) et b) PP/EPR (17 %).

Ce type de polymère est appelé communément copolymère renforcé choc. Cette modification structurale répond à un besoin industriel fort concernant l'amélioration des propriétés de résistance à la déformation de polymères thermoplastiques courants tels que le polypropylène dont le rapport propriétés mécaniques et coût reste très intéressant à l'état d'homopolymère. Cependant, l'ajout d'un élastomère en tant que plastifiant change et modifie les mécanismes de développement et de propagation des fissures. En effet, au sein d'un polymère vitreux dont le mécanisme initial de déformation est le cisaillement, le nodule d'élastomère joue le rôle de concentrateur de contrainte ce qui arrête la propagation des fissures en générant un grand nombre de craquelures. En retour, cela consomme de l'énergie en la dissipant sous forme de chaleur. L'ajout d'élastomère permet dans ce cas de passer d'un mode de rupture fragile à un mode de rupture ductile où interviennent de nombreuses craquelures et bandes de cisaillements. Ce comportement lors de sollicitation mécanique sera développé ultérieurement lors de la présentation des résultats.

Cette phase nodulaire de renfort comprenant une partie élastomère peut avoir diverses morphologies comme illustrées par la figure A.5 : particule “à cœur mou” (a), “cœur-écorce” (b), “multicouches” (c) et “salami” (d). Il faut noter que quelque soit la nature du renfort, les mécanismes conduisant à une amélioration des propriétés au choc du matériau sont similaires (Scodellaro, 2001).

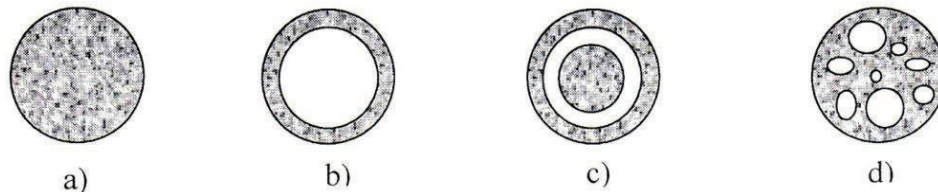


Figure A.5 : Morphologie de divers types de particules de renfort.

Ces particules possèdent généralement une structure composite. En effet, elles sont pour la plupart de type core-shell, c'est-à-dire constituées d'une écorce amorphe en EPR et d'un cœur d'EPR/PE semi-cristallin (schémas b), c) et d) de la figure A.5). Cependant, on peut observer au sein d'une même population de nodules d'EPR (figure A.6), des particules de taille inférieure à la moyenne qui ne se composent que d'élastomère. Aussi une structure sphérolitique au sein des nodules les plus gros apparaît et illustre la microstructure semi-cristalline du polyéthylène qu'ils contiennent (Kim *et al.*, 1998 ; Scodellaro, 2001).

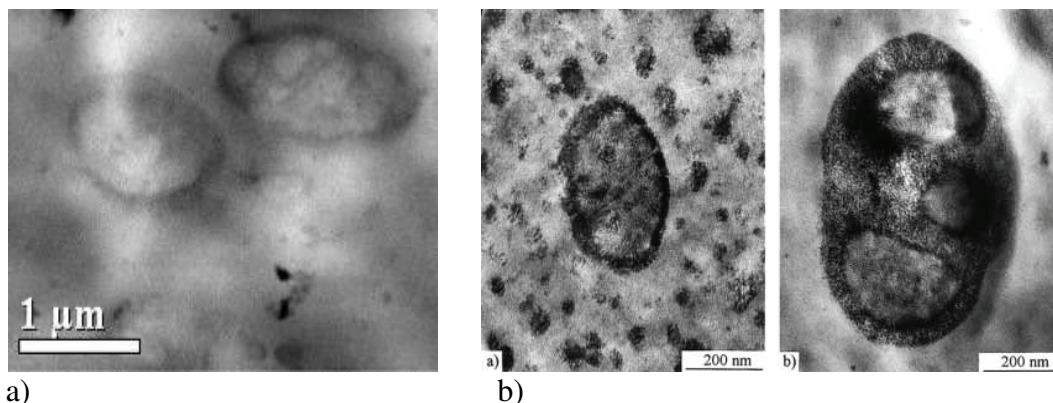
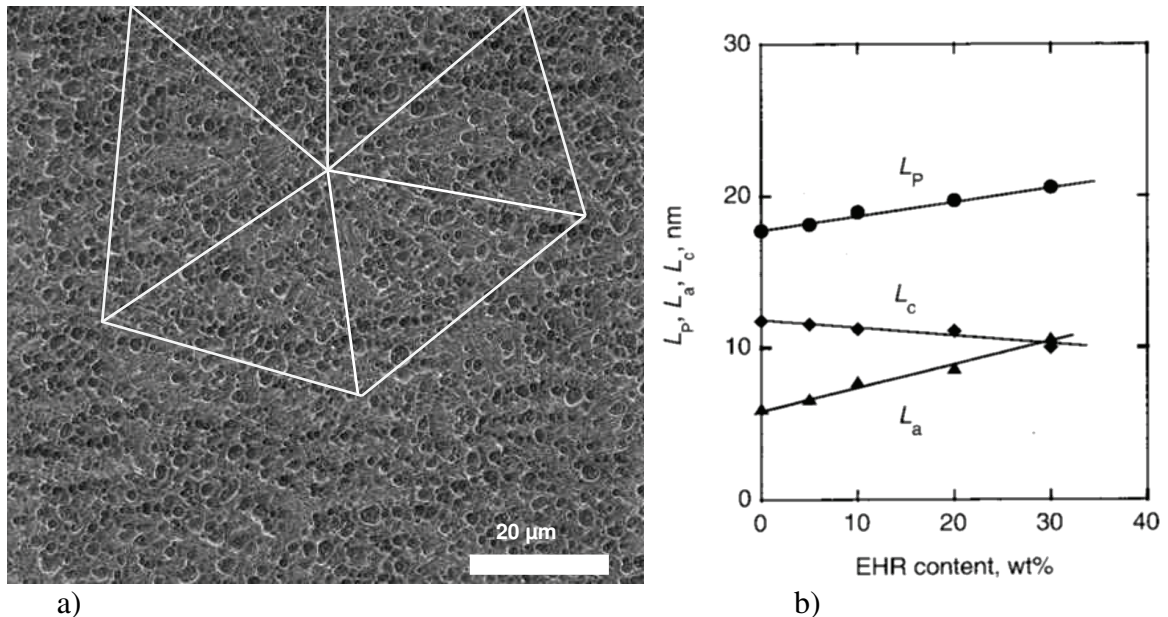


Figure A.6 : Détails de la structure nodulaire EPR observés au MET (coupe cryo-microtome colorée à l'oxyde de ruthénium)

- a) dans le cas du PP/EPR,
- b) dans le cas d'un composite dont les nodules contiennent 6 (gauche) et 20 (droite) %mol. de PE (Kim *et al.*, 1998).

Les nodules d'EPR sont distribués de manière homogène à l'intérieur des sphérolites de PP comme illustré sur la figure A.7. L'échantillon observé est le cœur d'une plaque injectée de PP/EPR. Celle-ci a été polie puis attaquée chimiquement par une solution d'acide sulfurique, d'acide ortho-phosphorique et de permanganate de potassium pendant 7h. Plus aucun nodules d'EPR n'est présent, certainement éliminés lors du bain d'attaque. Nous

distinguons un agencement de lamelles radiales caractéristique de la structure sphérolitique avec une distribution homogène de cratères résiduels de l'élimination des nodules d'EPR.



a) Observation au microscope électronique à balayage du cœur d'une plaque injectée de PP/EPR. Dispersion homogène des nodules d'EPR au sein de la structure cristalline sphérolitique de la matrice de polypropylène.

b) Evolution de la longue période de la matrice de PP avec la quantité de nodules élastomères ajoutés dans le cas d'un composite miscible (Yamaguchi *et al.*, 1997).

De plus, la présence de ces nodules diminue la taille finale des sphérolites de polypropylène (Karger-Kocsis et Csikai (1987) ; Martuscelli *et al.* (1983)) ainsi que des cristallites (Speri et Patrick (1975)). Cependant, l'influence sur la cristallinité finale de la matrice de PP est faible (Karger-Kocsis et Csikai, 1987) et reste toujours aux alentours de 60% selon la méthode de Weidinger et Hermans (1961) bien que la cristallinité du matériau globale diminue lorsque la quantité de nodules d'EPR augmente. D'après Yamaguchi *et al.*, (1997), on note une augmentation de la longue période du matériau avec la fraction de nodule élastomère ajoutée (EHR = Ethylene-Hexene-1 Rubber). La phase amorphe s'élargit et l'épaisseur des lamelles cristallines se réduit. Les nodules sont dits miscibles avec la matrice.

Les nodules d'EPR ont une influence sur la vitesse de cristallisation du mélange. En effet, ils diminuent largement le MFR du matériau puisque leur viscosité est supérieure à celle de la matrice d'iPP (Petrović *et al.*, 1996).

Malheureusement, cependant, l'ajout de nodules d'EPR au sein d'une matrice iPP, bien qu'améliorant les propriétés d'impact à basse température, inflige une diminution nette de la rigidité finale du matériau. Par conséquent, des auteurs tels que Petrović *et al.* (1996) et Yang

et al. (1998) ont montré qu'incorporer une légère quantité de PE dans les polypropylènes modifiés élastomère, contrecarre cette faiblesse.

3) Ajout d'un copolymère : le polyéthylène

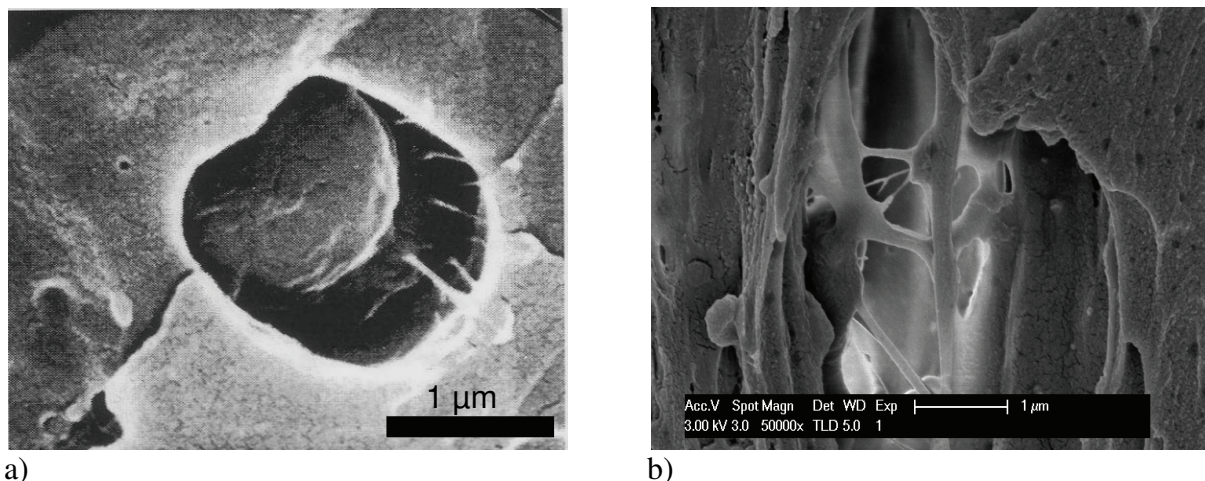
L'incorporation d'un copolymère au sein d'un polypropylène renforcé choc a été étudié et reporté dans la littérature. L'objectif principal a été d'augmenter la résilience à basse température du matériau. Yang *et al.* (1998) suggèrent qu'il est préférable d'utiliser un polyéthylène de haute densité (HDPE) dans une proportion comprise entre 0.5 et 0.7 fois la quantité d'EPR. La T_g de ces nodules doit être faible (c'est-à-dire avec un taux d'éthylène compris entre 35 et 70 % pour lequel la T_g peut atteindre -50°C ; au dessus de ce taux, la T_g augmente à cause du développement de la cristallinité propre au PE). Aussi, cet ajout de HDPE améliore la résilience et la rigidité seulement des iPP dont la masse molaire est grande (MFR inférieurs à 12 g/10 min). Dans le cas de MFR élevés (> 20 g/10 min), le matériau ne réagit pas de la même manière avec le HDPE: il améliore bien la rigidité mais pas la résilience à basse température. Il propose, comme solution à ce problème, d'ajouter en plus d'un copolymère polyéthylène, un copolymère PP/PE dans un pourcentage variant de 1 à 20%.

De la même manière, Speri et Patrick (1975) ont montré que l'ajout de PE à la phase élastomère améliore considérablement la résistance à l'impact. Ce copolymère permet une diffusion homogène des nodules au sein de la matrice de PP. Stheling *et al.* (1981), quant à eux, ont mis en évidence le fait que pour arriver à de tel résultat, la concentration de PE au sein de l'EPR devait être supérieure à 50%. Au dessus de ce taux, le PE n'est pas totalement recouvert par l'EPR ce qui entraîne un affaiblissement de l'adhésion des nodules avec la matrice. Pour finir, ils suggèrent que le fait de mélanger au préalable le PE avec l'EPR permet d'obtenir une structure interpénétrante. Cependant, quelque soit la structure (interpénétrante ou core-shell) la capacité à augmenter la résilience du matériau est la même.

La taille optimale des particules dispersées dans un mélange chute lorsque la ductilité de la matrice augmente. Or le PP est un matériau ductile, c'est-à-dire qu'à la température ambiante, il se déforme en créant des bandes de cisaillement et des crazes, ce qui permet la dissipation de l'énergie mécanique (Karger-Kocsis et Csikai, 1987). Avec une taille de nodules inférieure à $0.6 \mu\text{m}$, l'apparition des fissures et les bandes de cisaillement se développent simultanément sans qu'un des phénomènes perturbent l'autre. Des particules plus grossières provoquent l'arrêt de la propagation des bandes de cisaillement et diminue la capacité de résistance à l'impact.

Nomura *et al.* (1975) ont étudié les mécanismes de durcissement des copolymères PP/EPR pour les applications automobiles. Ils ont trouvé qu'un mélange avec moins de 30% d'EPR laisse trop de matrice PP vierge pour un rendu optimal des propriétés de résistance mécanique. Ils suggèrent qu'un pourcentage d'au minimum 40% d'EPR permet d'obtenir une morphologie homogène et continue.

Cependant, il est toujours possible de rencontrer une particule d'EPR dont le contact avec la matrice de PP n'est pas parfait comme illustré par la figure A.8. Le cliché a) est le résultat d'un important retrait de l'élastomère en dessous de la température de cristallisation du PP. Le cliché b) est le résultat d'un essai de traction uniaxiale sur du PP/EPR. Dans les deux cas, des fibrilles entre la matrice et le centre dur et organisé des nodules d'élastomère en PE semi-cristallin sont observées.



a) **Figure A.8 :** Observation au microscope électronique à balayage de nodules d'EPR désolidarisés de la matrice PP a) lors de la cristallisation du PP (Petrović *et al.*, 1996), b) lors d'un étirage uniaxiale du PP/EPR.

La figure A.9 met en évidence l'amélioration apportée par l'ajout de PE au sein d'un composite PP/EPR. On observe que dans le cas des matériaux PP/keltan 740 et PP/keltan778 ne contenant pas de PE ajouté, la résistance à l'impact est vraiment plus faible que dans le cas des matériaux PP/ keltan 9200, PP/nordel et PP/vestopren auxquels a été ajouté entre 20 et 30 % de PE. Ce PE est immiscible avec la matrice, ainsi en DSC on observe la présence d'un pic de fusion vers 110°C propre à la disparition de la phase cristalline du PE (Petrović *et al.*, 1996).

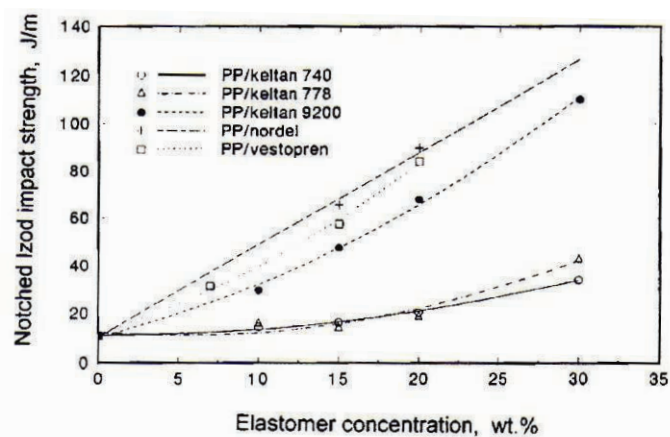


Figure A.9 : Effet de la concentration d'élastomère à différents taux de PE sur la résilience Izod de composites PP/EPR (Petrović *et al.*, 1996).

4) Ajout de greffons d'anhydride maléique

L'anhydride maléique est couramment utilisé dans l'industrie chimique dans le but de comptabiliser certaines charges minérales incorporées au sein d'une matrice polymérique et/ou d'assurer une bonne adhésion entre un polymère et une surface métallique. Sa formule chimique est :

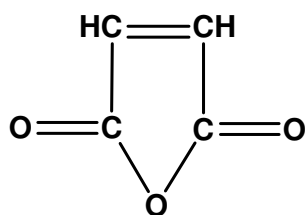


Figure A.10 : Formule chimique de l'anhydride maléique (MAH).

L'adhésion entre un polymère et un substrat métallique est due à la combinaison de deux phénomènes : un ancrage mécanique et des interactions physiques et/ou chimiques entre le polymère et le substrat. Dans l'approche par ancrage mécanique, la bonne adhésion résulte d'une pénétration du polymère dans les aspérités du substrat. Ainsi, une rugosité importante peut être un facteur favorable pour l'adhésion (Stralin et Hjertberg, 1993 ; Darque-Ceretti et Felder, 2003).

- ✓ *Mécanismes réactionnels et natures des liaisons chimiques formées entre un polypropylène greffé anhydride maléique et une surface métallique oxydée :*

La réaction de greffage de cet anhydride maléique sur une chaîne macromoléculaire de polypropylène est explicitée figure A.11.

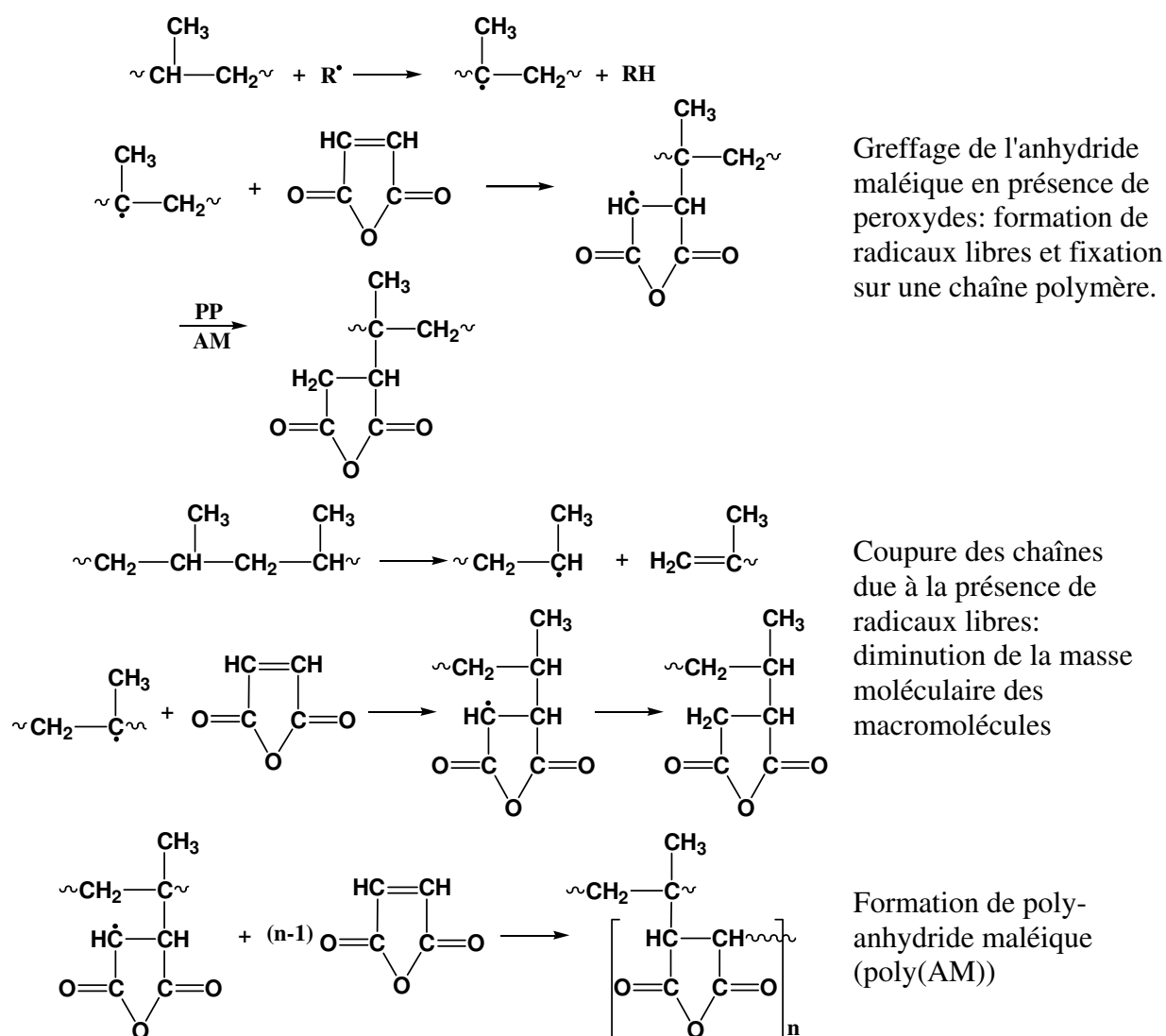


Figure A.11 : Schéma réactionnel du greffage mécano-chimique de l'anhydride maléique et du polypropylène en présence de peroxydes selon Minoura *et al.* (1969).

En présence d'eau, les greffons MAH réagissent avec les divers oxydes recouvrant la surface des matériaux inorganiques présents soit naturellement soit ajoutés par l'intermédiaire d'un traitement de surface de type phosphatation, galvanisation... La figure A.12 présente la surface chimique d'un matériau métallique traité en surface. Celle-ci est recouverte de plusieurs couches moléculaires d'eau physisorbées (liaisons hydrogènes).

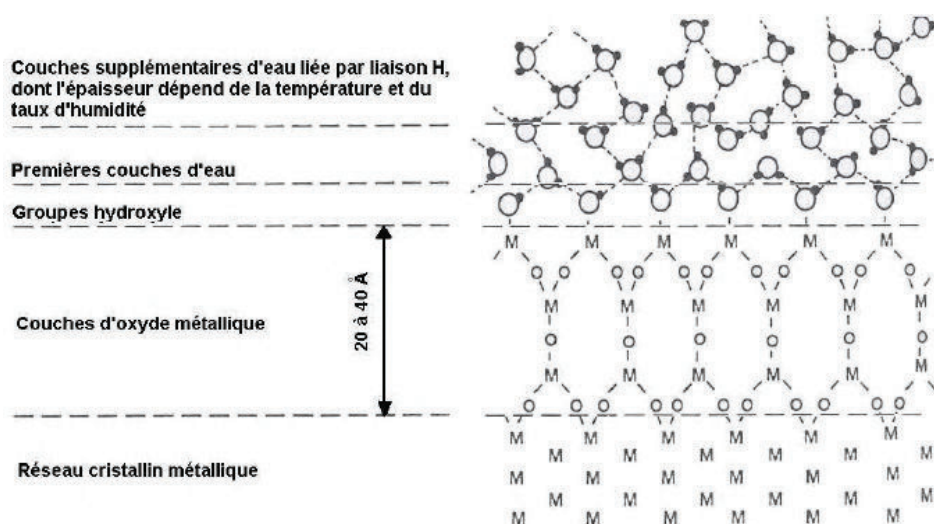


Figure A.12 : Illustration schématique de la surface chimique d'un matériau métallique traité en surface selon Bolger (1983).

Dans le cas du polypropylène, la molécule d'anhydride maléique est souvent utilisée comme « précurseur » de fonctions acides. En effet, cette molécule cyclique présente l'avantage de s'ouvrir en présence d'eau pour former deux fonctions acides selon le schéma réactionnel présenté figure A.13. Ce groupement polaire présente une grande réactivité vis à vis d'une surface également polaire et hydratée comme la surface d'un métal oxydé.

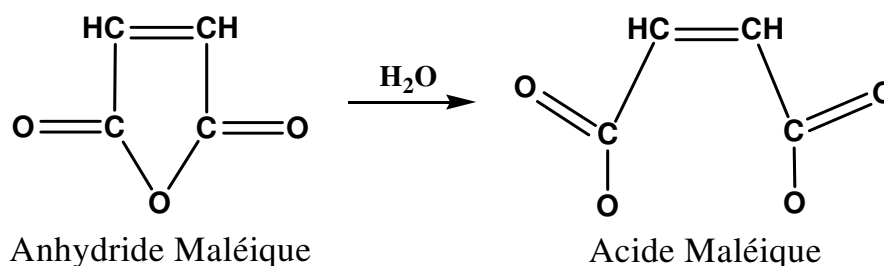


Figure A.13 : Réaction entre l'anhydride maléique et l'eau : formation de l'acide maléique.

D'après de nombreux auteurs (Comien, 1987 ; Bistac *et al.*, 1997 ; van den Brand, 2004), lors de la réaction entre des fonctions acides et des oxydes métalliques, des liaisons de type carboxylate se forment (figure A.14) bien que la formation de liaisons de type ester, soit un scénario envisageable au départ. Aussi, They *et al.* (1996), ont montré par des analyses infrarouges, la présence de pics caractéristiques du carboxylate ce qui prouve la formation d'une liaison de type « complexe de charge bidenté » selon le schéma réactionnel suivant (figure A.14) : la fonction acide est d'abord physisorbée sur les oxydes hydratés avant de former un complexe bidenté par une réaction de type acide / base.

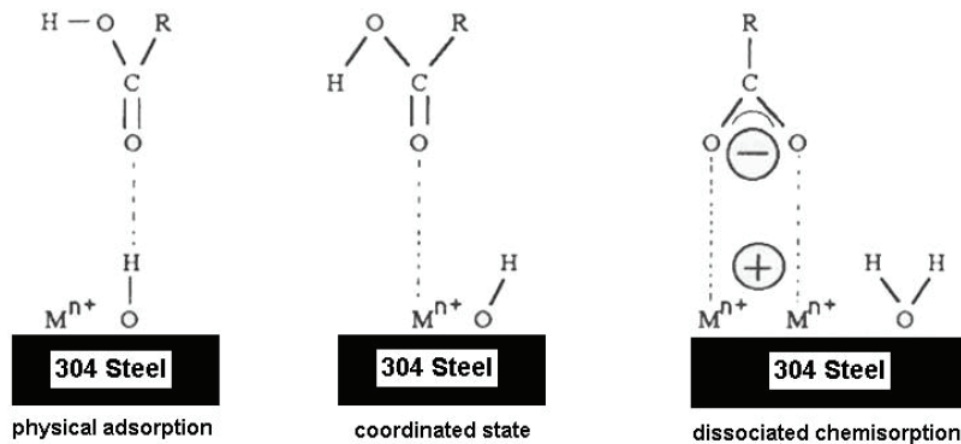


Figure A.14 : Schéma de la réaction entre les fonctions acides (formées après ouverture du cycle de l'anhydride maléique) et les oxydes métalliques de l'acier : formation de liaison carboxylates bidentées (They *et al.*, 1996).

Finalement, Devisme (2006) avance que ce n'est pas la quantité réelle de MAH ajoutée au sein d'une matrice de polypropylène qui améliore l'adhésion avec une tôle, mais plutôt le nombre de chaînes greffées. Il conclut en montrant que pour un taux élevé d'anhydride maléique et une proportion de chaînes greffées faible, l'adhésion est bien moins bonne que pour un polymère dont la quantité de MAH est faible mais dont le nombre de chaînes macromoléculaires greffées est important.

✓ *Influence des greffons d'anhydride maléique sur la microstructure du polypropylène :*

Seo *et al.* (2000) et Harper *et al.* (2009) ont étudié les influences sur la microstructure cristalline et les propriétés mécaniques du greffage d'anhydride maléique sur des chaînes macromoléculaires d'un polypropylène (PP-g-MAH). Ils montrent tout d'abord qu'il existe une bonne miscibilité entre des chaînes greffées et des chaînes non greffées. En effet, des études calorimétriques indiquent que le PP-g-MAH co-cristallise avec le polypropylène pur. Ceci est caractérisé par un unique endotherme sur les thermogrammes DSC. De plus, ils mettent en évidence une baisse de la température de fusion du copolymère au fur et à mesure que la quantité de PP-g-MAH incorporée augmente. Les greffons au sein de la phase cristalline agissent alors comme des défauts qui nuisent à la perfection des cristaux. Les cristallites sont alors de plus petite taille et fondent à plus basse température.

Selon Seo *et al.* (2000), ces greffons sont des sites de nucléation hétérogène qui favorisent la germination et donc la cristallisation comparée à un polypropylène pur. Par la suite, en réalisant des cristallisations isothermes de leurs matériaux et en appliquant la loi d'Avrami (Equation A.4.1), ils montrent que le PP-g-MAH cristallise plus vite qu'un PP pur

quelque soit la température. Pour un PP pur, le temps de demi-cristallisation (temps pour lequel le matériau a cristallisé de 50 % de sa valeur totale finale) peut varier du simple au quadruple sur une différence de température de 5 °C.

L'équation d'Avrami décrit l'évolution de la cristallisation au cours du temps. Si $\chi(t)$ représente le taux de cristallinité du matériau à l'instant t et $\chi(t_f)$ le taux de cristallisation final, on a :

$$\frac{\chi(t)}{\chi(t_f)} = 1 - \exp(-k.t^n) \quad (\text{A.4.1})$$

avec n , le coefficient d'Avrami et k , la constante de vitesse de cristallisation. n dépend du mécanisme de nucléation et de la forme du cristal lors de sa croissance.

Pour un PP pur, Seo *et al.* (2000) trouve une valeur de n proche de 3 et pour le PP-g-MAH, une valeur proche de 4. Ceci confirme le fait que le PP-MAH cristallise plus vite que le PP de part une germination sporadique due à la présence des groupements MAH.

Le MAH ajouté en petite quantité par greffage sur des chaînes macromoléculaires a donc un rôle d'agent nucléant, accélérant la germination et la cristallisation. La taille des sphérolites en est donc réduite ce qui est plutôt bénéfique pour les propriétés mécaniques finales du matériau. A ce sujet, Harper *et al.* (2009) ont montré par des essais d'analyse mécanique dynamique (DMA) une légère augmentation du module d'Young pour de faible quantité de PP-g-MAH incorporée à une matrice PP : l'ajout de 5 % induit une augmentation du module globale du matériau d'environ 30 %. Par contre au dessus de ce pourcentage de PP-g-MAH, l'effet inverse est observé avec une diminution de 10 % du module d'un PP pur avec l'ajout de 15 % de PP-g-MAH.

5) Ajout de charges minérales (CaCO₃ et μ -talc)

L'utilisation de charges minérales dans l'industrie plastique est un moyen courant d'améliorer les propriétés mécaniques des polymères thermoplastiques telles que: dureté, rigidité et stabilité dimensionnelle. Les effets de ces charges dépendent fortement de leur forme, de la taille des particules, de la taille des agrégats, des caractéristiques de surface et du degré de dispersion au sein de la matrice polymère. L'incorporation de charges minérales au sein d'une matrice polymère en modifie largement sa structure et par suite son comportement lors de sollicitations mécaniques. Ainsi, nous présenterons ces changements avant de nous orienter vers les effets lors d'un chargement. Dans notre cas d'étude, nous allons nous

intéressé plus particulièrement au carbonate de calcium et au talc de taille moyenne micrométrique.

✓ *Généralités sur les charges minérales: carbonate de calcium et talc :*

Les effets de la structure des charges dépendent énormément de leur forme, de leur taille ainsi que de leur mode de distribution au sein de la matrice. Ils existent cinq types principaux de formes des particules: la sphère, le cube, le bloc, le flocon et la fibre. L'aire spécifique de surface est la caractéristique la plus importante quant aux propriétés physiques et à la performance du matériau final. Elle est souvent caractérisée par le taux de surface ("aspect ratio" en anglais) défini par le rapport entre la longueur et l'épaisseur de la particule. Elle détermine l'importance de la surface de contact entre la matrice polymère et les charges. Des charges avec des aires de surface très grandes améliorent leur zone de contact avec la matrice et par conséquent les propriétés mécaniques du composite. Plus fines ou plus petites sont les particules, plus grande est cette surface de contact. Cependant, les charges de très petites tailles ont tendance à s'agglomérer plus facilement que d'autres plus grandes et ce phénomène affecte beaucoup les propriétés mécaniques finales du matériau. De la même manière, les grosses particules, bien que présentant moins ce phénomène d'agglomération, sont des sites préférentiels de concentration de contraintes et de discontinuité de matière. Par conséquent, elle favorise l'initiation et la propagation de fissures. En général, les propriétés mécaniques des composites renforcés avec des particules de taille micrométrique sont inférieures à celles induites par les mêmes particules mais de taille nanométrique.

De plus, le second critère décisif de l'utilisation des charges minérales en tant que renfort est leur dureté, directement liée à la structure atomique. Ainsi, Ferrigno (1978) a établi un tableau rassemblant les principales charges minérales naturelles en fonction de leur dureté selon l'échelle de Mohs (tableau A.1).

	Value	Material
Softest ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ Hardest	1	Talc
	1.5	Vermiculite
	2	Kaolin, gypsum, tin Mica : 2-2.5 Serpentine asbestos : 2-5
	3	Calcite, barite, copper, gold Anhydrite : 3-3.5
	4	Aragonite, fluorite
	4.5	Iron
	5	Steel knife Tremolite : 5-6 Wollastonite : 5-5.5
	5.5	Window glass
	6	Feldspar Nepheline, titanium dioxide pigment : 6-6.5
	6.5	File steel
7	Silica	
7.5	Zircon	
8	Topaz	
9	Corundum (aluminia)	
10	Diamond	

Tableau A.1 : Echelle de Mohs des principales charges minérales naturelles (Ferrigno, 1978).

- Carbonate de calcium :

Le carbonate de calcium (CaCO_3) est l'une des charges minérales les plus utilisées dans les polymères thermoplastiques tels que le polypropylène. Initialement, il était seulement utilisé à des fins économiques afin de réduire la quantité de résine plus chère. Le CaCO_3 est généralement commercialisé avec une taille de particules variant entre 1 et 50 μm . La figure A.15 illustre la structure du CaCO_3 avec un schéma de l'agencement atomique du cristal et une photographie MEB des particules.

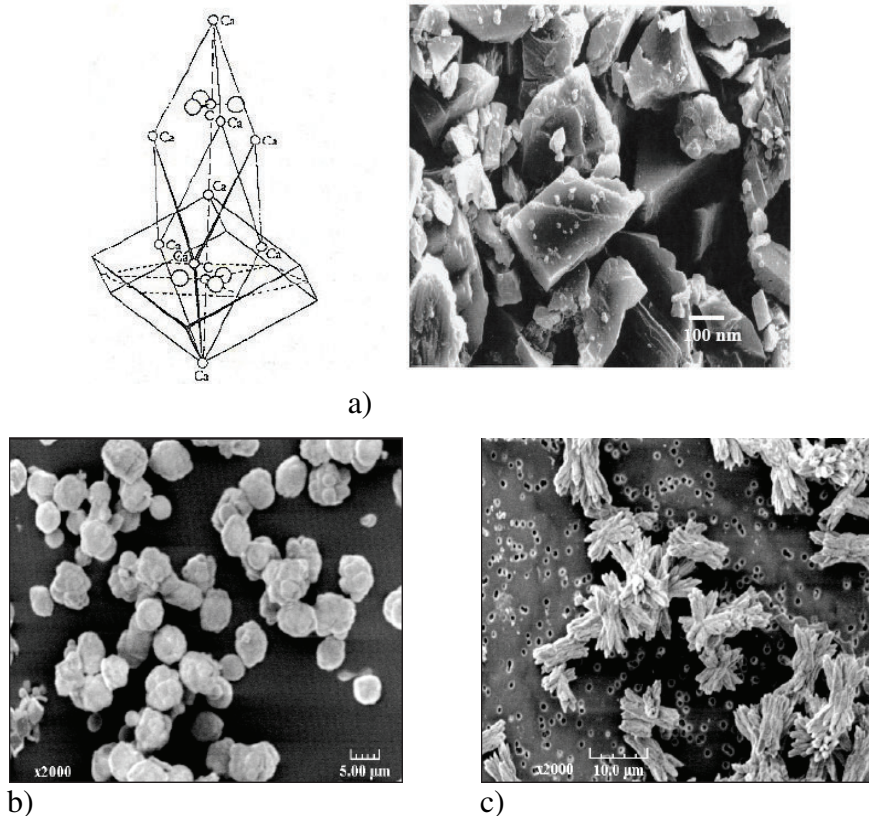


Figure A.15 : Illustration des trois polymorphes du carbonate de calcium. a) Structure atomique et observation au MEB de la calcite, b) vaterite et c) aragonite (Foster et Wernett, 2005 ; Dandeu *et al.*, 2006).

La calcite et l'aragonite sont les deux types de carbonate de calcium les plus couramment rencontrés sur la surface terrestre et par conséquent les plus utilisés en tant que renforts polymériques. Respectivement, leur structure cristalline présente une symétrie trigonale et orthorhombique. Cependant, bien que l'aragonite soit répandue dans le développement des matériaux renforcés, il ne reste pas moins largement dépassé par la calcite qui est beaucoup plus stable sur une plus large gamme de températures et de pressions.

En général, l'ajout de CaCO_3 permet un bon contrôle de la rhéologie du composite final (viscosité, thixotropie), l'extension de la résine, l'augmentation de la dureté et de la résistance à la traction. Il diminue la mobilité des chaînes et des éventuels plastifiants et rend le matériau opaque de couleur blanche.

- Talc :

Le talc est un phyllosilicate naturel de magnésium, $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, de structure orthorhombique (figure A.16), se présentant sous la forme de minuscules paillettes blanches qui peuvent s'agglomérer en amas. Il provient du métamorphisme des roches basiques et ultrabasiques.

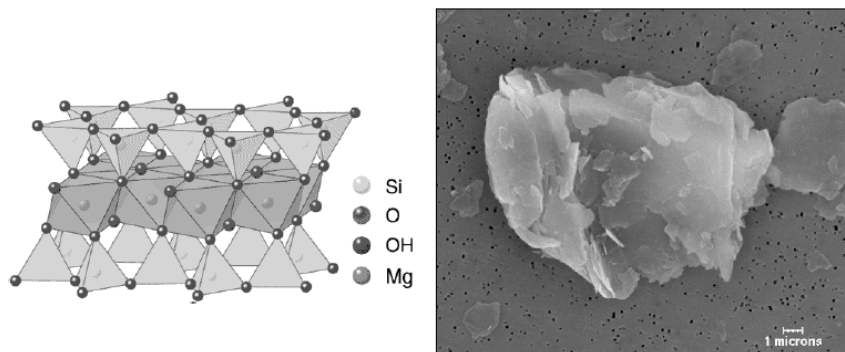


Figure A.16 : Particules de talc : structure atomique et observation au MEB (Foster et Wernett, 2005).

Ce minéral possède de bonnes propriétés de clivage, une nature chimique inerte, une faible conductivité thermique et électrique et une dureté de 1,0 sur l'échelle de Mohs. En général, les particules ont la forme de palettes.

✓ *Influence des charges sur la microstructure de la matrice PP:*

Ces dernières années, de nombreuses études sur les modifications apportées par l'ajout de charges minérales dans une matrice de polypropylène et en particulier de talc et de carbonate de calcium ont été menées afin d'améliorer la réponse mécanique des composites finaux. Les plus récentes publications discutent de l'effet d'un traitement de surface des particules afin d'en modifier les propriétés d'adhésion avec la matrice polymère et la qualité de leur dispersion. Dans cette partie du rapport, nous essaierons de faire un bilan des résultats et observations faites par les nombreux auteurs concernés sur les modifications structurales apportées par l'incorporation d'un tel type de renfort dans une matrice de polypropylène simple et renforcée choc. Les influences des traitements de surface des charges par des agents de couplage tels qu'un titanate, un silane ou de l'acide stéarique seront aussi évoquées.

- Influence des charges sur la viscosité :

L'ajout de toute charge minérale au sein d'une matrice polymère tend à faire diminuer le MFI du composite, c'est-à-dire à augmenter, selon le pourcentage de particules ajoutées, la viscosité du mélange comme le montre Leong et Abu Bakar (2004) avec la figure A.17. La différence entre les résultats reportés du talc, du CaCO_3 et du kaolin est due à la facilité des plans cristallins de glisser les uns par rapport aux autres. Cependant, lorsque le pourcentage de charges ajoutées devient important, un problème de non uniformité de dispersion au sein de la matrice apparaît. La création d'agglomérat augmente la taille des particules ce qui a pour effet d'augmenter la viscosité du matériau (figure A.18). Pour contrecarrer ce phénomène,

l'application d'agents de couplage tel que le titanate et l'acide stéarique selon des pourcentages massiques très faibles (moins d'1%) à la matrice polymère est une bonne solution (Wah *et al.* (2000) ; Leong *et al.* (2005)). Le MFI augmente alors sans pour autant retrouver la valeur initiale du polypropylène pur. L'explication de cette baisse de la viscosité du mélange est une meilleure mobilité des chaînes moléculaires induite par l'amélioration de la compatibilité à l'interface entre les charges inorganiques et la matrice selon le mécanisme présenté par la figure A.19.

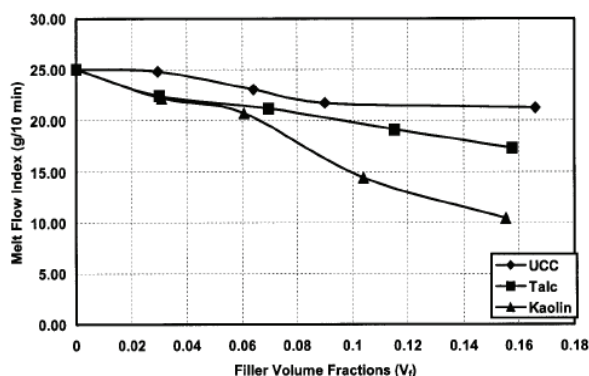


Figure A.17 : Effets de l'ajout de charges (CaCO_3 , talc et kaolin) sur le MFI (Leong et Abu Bakar (2004)).

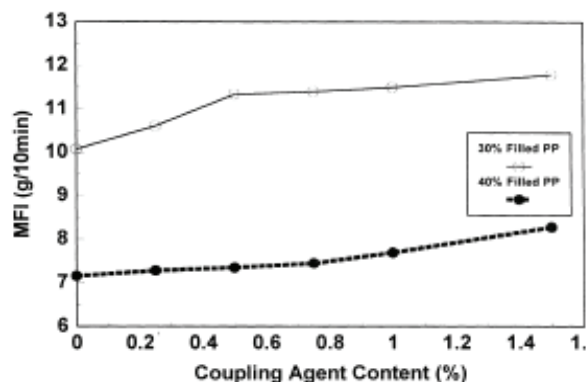


Figure A.18 : Influence de la taille de particules de talc en fonction de la viscosité du matériau (Foster et Wernett (2005)).

Lorsque des charges s'agglomèrent, elles causent la formation de vide entre elles. En présence d'un agent de couplage tel que des titanates organofonctionnels à la surface des charges, la dispersion des particules est améliorée rendant les surfaces polymère et inorganique compatibles.

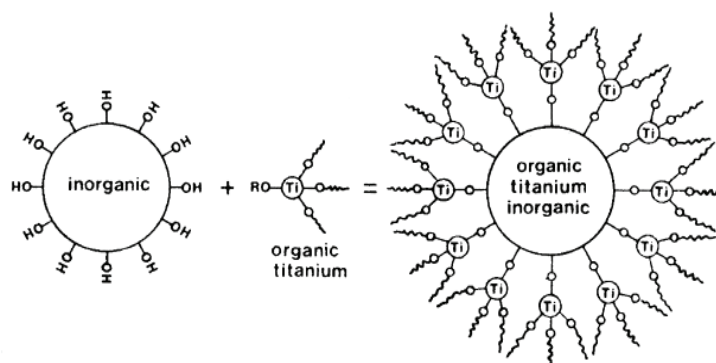


Figure A.19 : Mécanisme de réaction du titanate avec la surface inorganique des charges (Wah *et al.*, 2000).

Les agents de couplage augmentent le MFI du composite et dans le cas du titanate, il retrouve presque même la valeur initiale du polypropylène sans charge (figure A.20). Au contraire, dans le cas des charges traitées avec un silane, le MFI des

composites chargés talc ne diminuent pas. Par conséquent, à chaque charge correspond son propre traitement de surface. Ainsi, il est possible de contrôler et de faire varier la viscosité d'un composite par une recette d'ajouts bien spécifique.

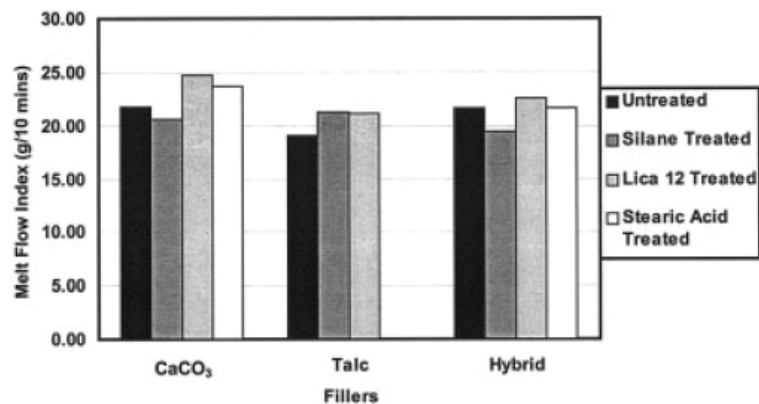


Figure A.20 : MFI de composites chargés avec des particules traitées et non traitées (15% de chaque type de charges pour les hybrides, sinon 30%) (Leong *et al.* (2005)).

- Influence des charges sur la cristallinité:

Diverses publications mettent en évidence les modifications induites par l'ajout de charges sur la capacité de cristallisation de matrices de polypropylène et discutent de ces observations à partir de résultats obtenus par DSC (Khare *et al.*, 1996 ; Leong et Abu Bakar, 2004 ; Leong et Mohd. Ishak, 2004 et 2005). La figure A.21 duong et Abu Bakar. (2004) montre l'importance du pouvoir nucléant si souvent attribuées aux charges minérales. Elle trace les pics exothermiques de cristallisation des matériaux et nous informe dans un premier temps que l'incorporation de charges réduit nettement la cristallinité du polypropylène (dans l'hypothèse que la négligence de la masse des charges au sein des échantillons DSC par rapport à la masse effective de polypropylène qu'elle contient ne dénature pas ces résultats).

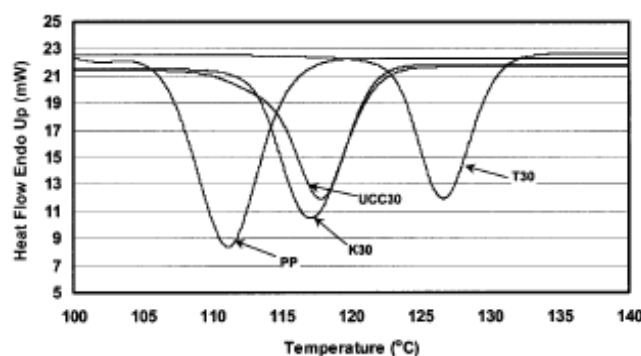


Figure A.21 : Thermogrammes DSC de refroidissement à 20°C/min de : T30 = PP chargé avec 30 wt% de talc, UCC30 = PP chargé avec 30 wt% de CaCO₃ et K30 = PP chargé avec 30 wt% de kaolin (Leong et Abu Bakar (2004)).

De plus, la valeur de la température "onset" du pic de cristallisation, T_{c0} , nous informe sur la capacité des charges à initier la cristallisation c'est-à-dire à former le premier noyau énergiquement stable pour le développement des cristaux. Son déplacement vers de plus hautes valeurs de température selon le type de charge nous renseigne sur leur pouvoir de nucléation (figure A.21).

De cette figure, nous pouvons déduire que le talc est l'agent nucléant le plus efficace par rapport au carbonate de calcium et au kaolin. En plus de cette augmentation de la température de cristallisation, sa vitesse aussi est accélérée (figure A.22) et par suite la taille des cristaux est réduite (Khare *et al.* (1996) ; Chan *et al.* (2002) ; Albano *et al.* (2003)).

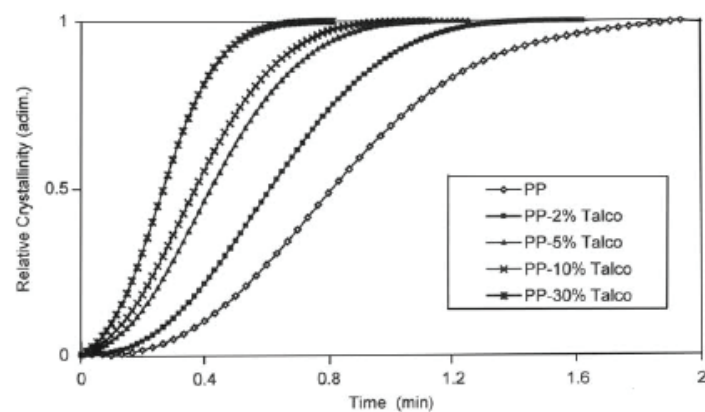


Figure A.22 : Evolution de la cristallinité relative à la température de 125 °C du PP selon la quantité de talc qu'il contient (méthode d'Avrami) (Albano *et al.* (2003)).

Leong *et al.* (2004) affirment que plus ce pouvoir est grand et plus il va modifier et changer la structure cristalline du PP vers la forme α . Au contraire, le carbonate de calcium est assimilé comme étant un agent nucléant spécifique de la phase β du fait de son faible pouvoir de nucléation. Khare *et al.* (1996) ont montré que si des particules de CaCO_3 ont une taille moyenne supérieure à 6 μm , le temps de demi-cristallisation est largement réduit. Aussi la taille des cristaux est réduite jusqu'à un taux de 10 à 15% en poids. Plus les particules sont de petite taille, plus leur nombre est important pour un pourcentage massique équivalent lors d'une dispersion homogène. Ainsi, Chan *et al.* (2002) affirment qu'une multitude de site de nucléations peuvent s'activer et que de cette manière, la taille des sphérolites de PP est inévitablement plus faible qu'un matériau pur.

- Influence des charges sur l'orientation moléculaire :

Lors de n'importe quel type de mise en forme dans les conditions standards, que ce soit l'injection ou l'extrusion, l'écoulement engendre par cisaillement une certaine orientation des ajouts présents au sein d'une matrice polymérique. Cette observation est surtout valable sur toute l'épaisseur de films fins extrudés et en surface de pièces injectées (figure A.23). Cela n'a pas forcément une grande importance pour des charges de géométrie isotrope telles que le carbonate de calcium. Cependant dans le cas du talc, le phénomène de transcristallinité a lieu en surface des particules. On l'appelle aussi orientation des cristaux PP selon l'axe b puisqu'ils ont leur axes a et c dans le plan de l'écoulement. Ceci induit une orientation des cristaux perpendiculaire aux charges et donc perpendiculaire à la direction d'écoulement (Obata *et al.* (2001) ; Choi et Kim (2004)).

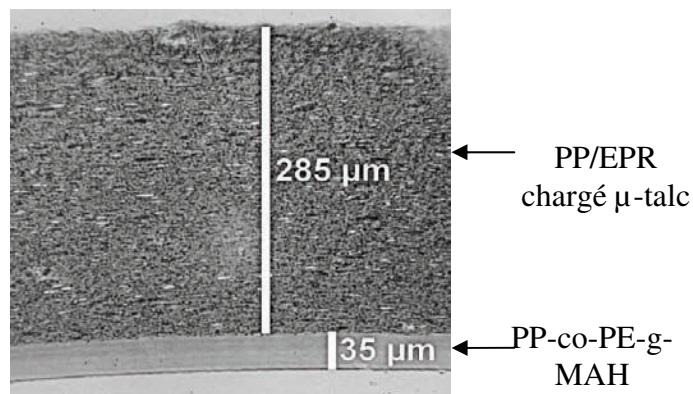


Figure A.23 : Orientation des particules de talc dans la direction d'extrusion. Cliché obtenu par microscopie optique sur un film bicouche SmooSteel™.

La figure A.24 montre la transcristallinité qui se développe naturellement sur du talc dans des conditions standards, c'est dire sans écoulement dû à une éventuelle mise en forme et sans traitement thermique sévère. On observe alors une orientation des cristaux selon l'axe a*, l'axe imaginaire défini pour orthogonaliser la maille cristalline α du polypropylène isotactique. Au bout de 15 minutes à 135 °C, l'épaisseur transcristalline est de 30 μm et elle atteint sa valeur finale de 70 μm au bout de 20 minutes. Selon Naiki *et al.* (2001), plus la température de cristallisation est faible, plus la transcristallinité est rapide mais de plus faible ampleur.



Figure A.24 : Observation du développement de la transcristallinité à $T = 135^{\circ}\text{C}$ (Naiki *et al.* (2001)). $50\ \mu\text{m}$

Dans le cas du procédé d'injection, Choi et Kim (2004) rapportent que l'orientation induite par le talc et d'autant plus grande que la proportion en talc est importante (figure A.25) et Obata *et al.* (2001), en faisant varier la dimension des particules de talc, ont montré que plus la taille est grande plus l'orientation des cristaux de PP est faible. Ceci se traduit par l'importance de la surface de contact avec la matrice. En effet, nous avons déjà expliqué précédemment que plus la taille des particules est faible et plus la surface de contact entre nodule et matrice est importante (figure A.26).

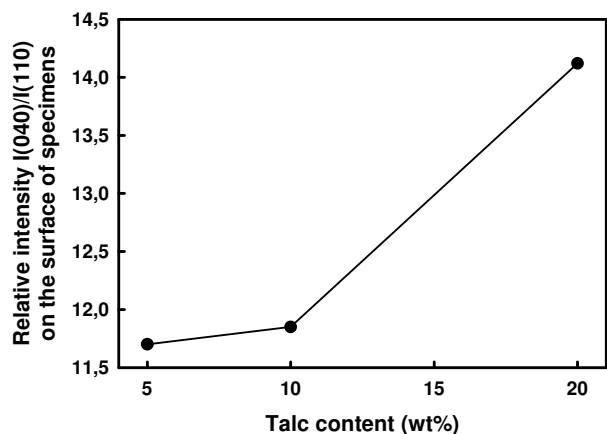


Figure A.25 : Influence du pourcentage massique de talc sur l'orientation cristalline de la surface d'une pièce injectée (Choi et Kim (2004)).

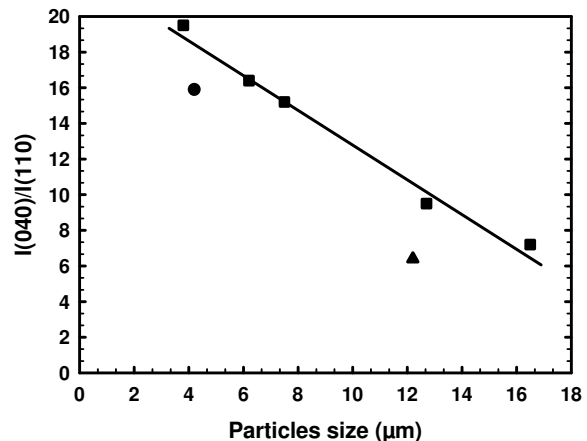


Figure A.26 : Evolution de l'orientation cristalline en fonction de la taille des particules de talc au sein d'une pièce injectée (Obata *et al.* (2001)).

Choi et Kim (2004) ont aussi étudié l'influence de l'ajout de nodules d'élastomères de type EPR sur l'orientation cristalline d'une matrice polymère chargée avec 30 % de talc. Ils ont mis en évidence l'importance de sa masse molaire moyenne en poids. En effet, lorsque celle-ci augmente, l'orientation diminue (figure A.27). L'augmentation de la masse molaire induit à l'EPR un pouvoir plus fort de plastification, ce qui réduit la mobilité des chaînes et par conséquent la vitesse de cristallisation.

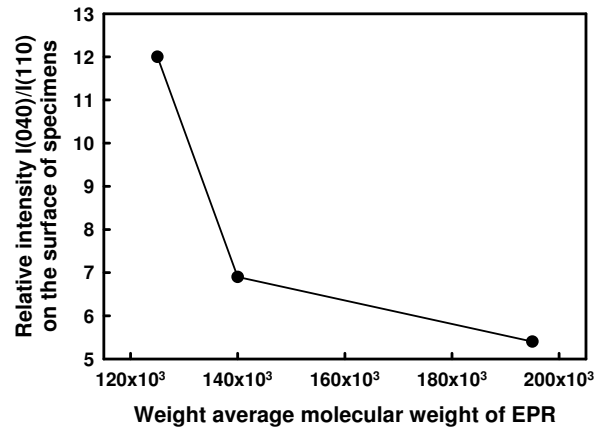


Figure A.27 : Influence de la masse molaire moyenne en poids sur l'orientation cristalline de la surface d'une pièce injecté (Choi et Kim (2004)).

Il faut noter aussi que dans le cas d'une formulation spécifique du composite, les particules minérales de renfort peuvent être incorporées au sein même des nodules d'élastomère. Par suite, la structure cristalline du PE dans le cas de l'EPR est modifiée.

Annexe B :

Etat microstructural initial des plaques injectées de PP/EPR et de PP-co-PE-g-MAH

La connaissance de l'état microstructural initial de nos échantillons est primordiale pour une bonne compréhension des mécanismes microstructuraux de déformation. Nous avons étudié nos deux matériaux, le PP/EPR et le PP-co-PE-g-MAH, sous la forme de plaques injectées. Ainsi, nous avons pris trois plaques pour chacun des matériaux afin de s'assurer qu'elles soient toutes identiques: Plaque 1 a été prélevée au début de la série d'injection, Plaque 2 au milieu et Plaque 3 en fin de procédé. Au sein de chacune d'entre elles, trois zones ont été étudiées. Elles sont représentées sur la figure 2.1.11 par Pe1, Pe2 et Pe3. Pe1 se situe juste au début de la partie rectangulaire de la plaque, soit à la fin de la zone de remplissage. Pe2 et Pe3 sont quant à elles situées au niveau des bords supérieurs et inférieurs.

Ces parties ont été analysées millimètre par millimètre dans l'épaisseur de la plaque (figure B.1 a)) par diffraction des rayons X en transmission et calorimétrie différentielle. Aussi les directions transversales et longitudinales ont été étudiées afin d'évaluer une orientation éventuelle des chaînes macromoléculaires au cœur des plaques (figure B.1 b)). On notera I, la direction d'injection. L'orientation dans l'épaisseur des chaînes macromoléculaires au niveau de la peau de nos matériaux injectés est déterminée à partir des résultats de diffraction des rayons X aux grands angles dans le mode d'incidence rasante.

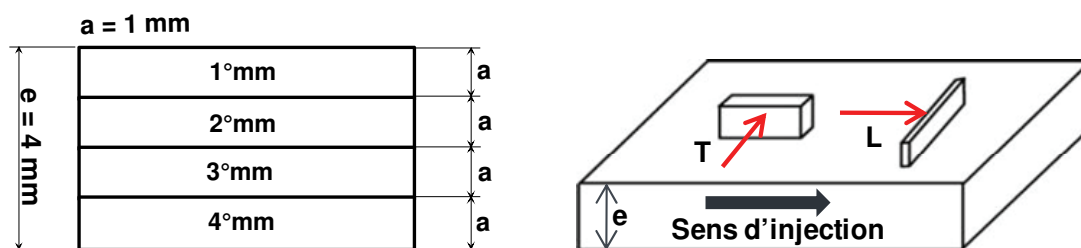


Figure B.1 : Illustrations des échantillons prélevés au sein des zones Pe1, Pe2 et Pe3 d'une plaque injectée :

a) dans l'épaisseur,
b) dans les directions transversales et longitudinales au flux d'injection.

1) Résultats DSC – cristallinité, phases cristallines :

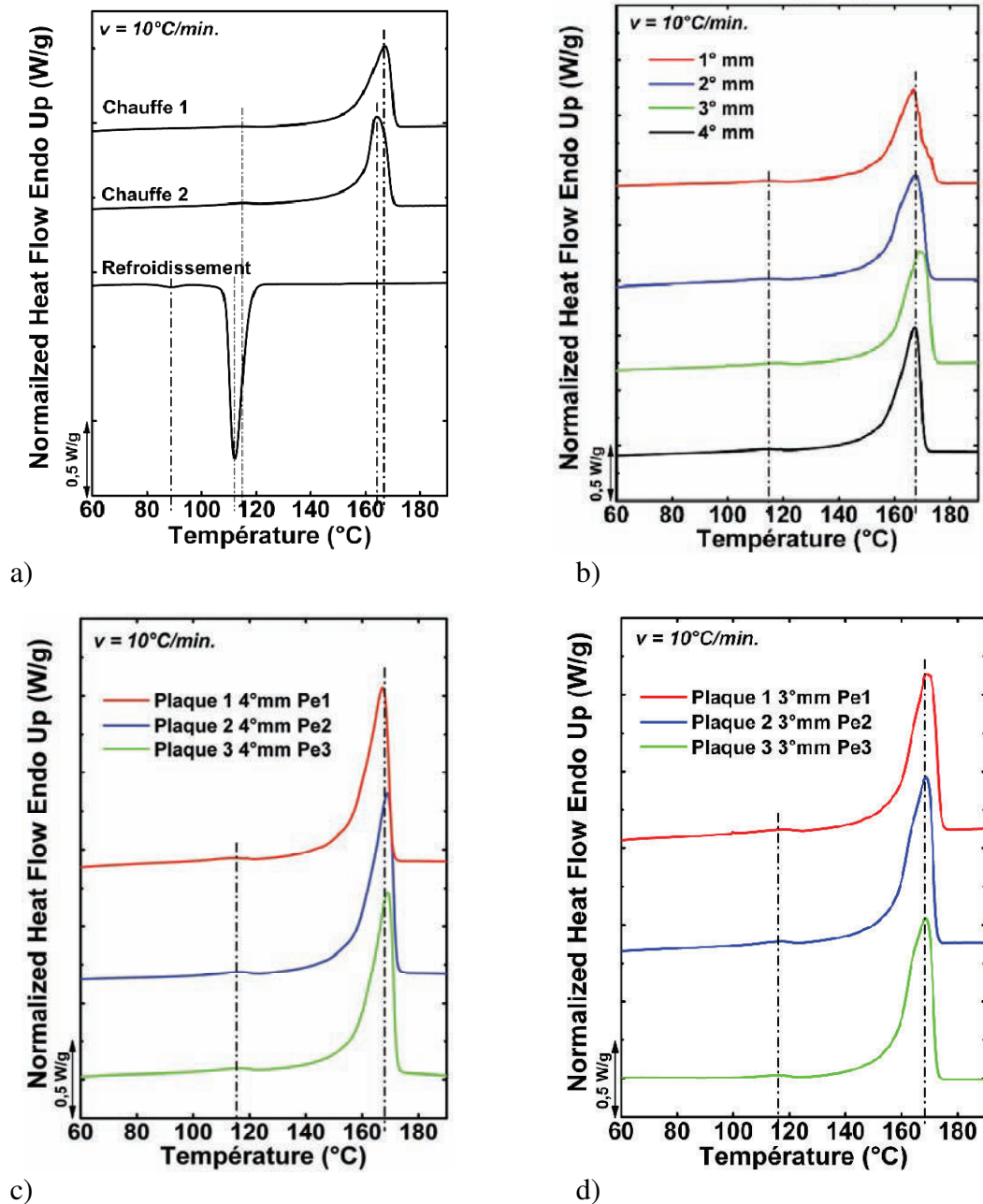
• PP/EPR :- *Allure des thermogrammes :*

Figure B.1 : Thermogrammes des
 a) granulés de PP/EPR avant injection,
 b) 4 millimètres de la zone Pe1 de la plaque 1 de PP/EPR,
 c) et d) millimètres de peau et de cœur, respectivement, pour les trois zones Pe1, Pe2 et Pe3
 des trois plaques étudiées du PP/EPR.

- Tableaux récapitulatifs des propriétés thermiques des plaques injectées

Pe1	T _g (°C)	T _{fPE} (°C)			T _{fPP} (°C)			ΔH _f (J/g)		* χ _c (%)
		onset	pic	end	onset	pic	end	PE	PP	
PP/EPR Plaque 1 - 1° mm	nd	106	114	122	154	167	174	1	73	44
PP/EPR Plaque 1 - 2° mm	nd	105	115	121	156	169	175	1	77	47
PP/EPR Plaque 1 - 3° mm	nd	106	116	121	156	168	174	1	75	45
PP/EPR Plaque 1 - 4° mm	nd	104	114	119	156	167	174	1	75	45
PP/EPR Plaque 1 - L mm	nd	105	114	120	155	166	173	1	75	45
PP/EPR Plaque 1 - T mm	nd	104	114	120	156	167	174	0	73	44

Tableau B.1 : Propriétés thermiques sur tous les millimètres de la zone Pe1 de la plaque 1 du matériau injecté PP/EPR.

1 ou 4° mm ⇔ Peau	T _g (°C)	T _{fPE} (°C)			T _{fPP} (°C)			ΔH _f (J/g)		* χ _c (%)
		onset	pic	end	onset	pic	end	PE	PP	
PP/EPR Plaque 1 – Pe1	nd	104	114	119	156	167	174	1	75	45
PP/EPR Plaque 2 – Pe2	nd	106	115	119	155	169	173	1	74	45
PP/EPR Plaque 3 – Pe3	nd	105	116	121	156	169	174	1	74	45

Tableau B.2 : Propriétés thermiques du millimètre de peau pour les trois zones Pe1, Pe2 et Pe3 des trois plaques étudiées du matériau injecté PP/EPR.

2 ou 3° mm ⇔ Cœur	T _g (°C)	T _{fPE} (°C)			T _{fPP} (°C)			ΔH _f (J/g)		* χ _c (%)
		onset	pic	end	onset	pic	end	PE	PP	
PP/EPR Plaque 1 – Pe1	nd	105	115	121	156	168	174	1	75	45
PP/EPR Plaque 2 – Pe2	nd	107	116	120	155	169	175	1	77	47
PP/EPR Plaque 3 – Pe3	nd	107	116	119	156	169	175	1	76	46

Tableau B.3 : Propriétés thermiques du millimètre de cœur pour les trois zones Pe1, Pe2 et Pe3 des trois plaques étudiées du matériau injecté PP/EPR.

- PP-co-PE-g-MAH :

- *Allure des thermogrammes :*

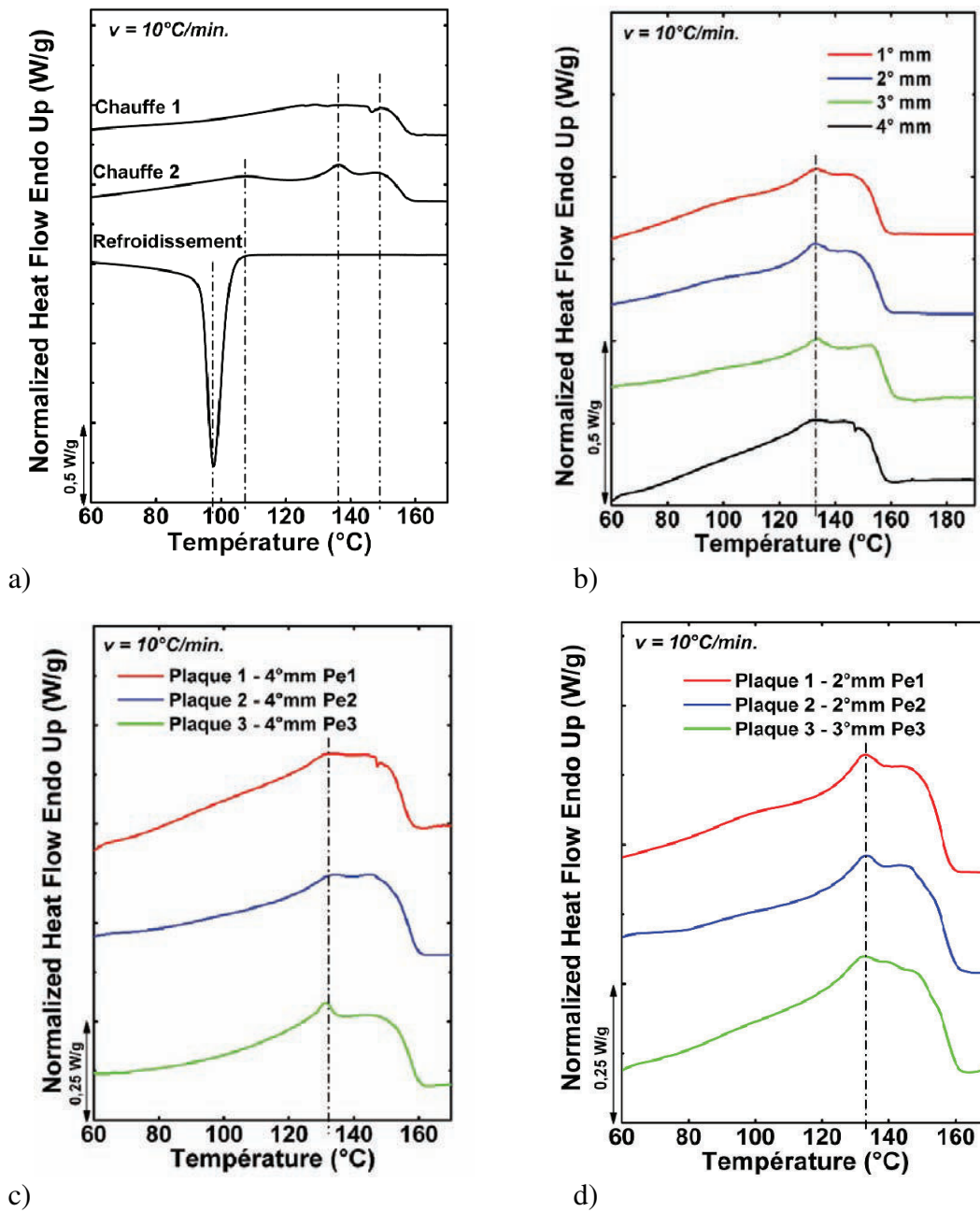


Figure B.2 : Thermogrammes des

- a) granulés du PP-co-PE-g-MAH avant injection,
- b) 4 millimètres de la zone Pe1 de la plaque 1 du PP-co-PE-g-MAH,
- c) et d) millimètres de peau et de cœur, respectivement, pour les trois zones Pe1, Pe2 et Pe3 des trois plaques étudiées du PP-co-PE-g-MAH.

- Tableaux récapitulatifs des propriétés thermiques des plaques injectées :

Pe1	T _g (°C)	T _{fPP} (°C)			ΔH _f (J/g)	* χ _c (%)
		onset	pic	end		
PP-co-PE-g-MAH Plaque 1 - 1° mm	nd	106	133	156	67	40
PP-co-PE-g-MAH Plaque 1 - 2° mm	nd	105	133	156	69	42
PP-co-PE-g-MAH Plaque 1 - 3° mm	nd	106	134	158	72	44
PP-co-PE-g-MAH Plaque 1 - 4° mm	nd	104	132	154	71	43
PP-co-PE-g-MAH Plaque 1 - L mm	nd	104	131	154	67	40
PP-co-PE-g-MAH Plaque 1 - T mm	nd	103	131	155	74	45

Tableau B.4 : Propriétés thermiques sur tous les millimètres de la zone Pe1 de la plaque 1 du matériau injecté PP-co-PE-g-MAH.

1 ou 4° mm ↔ Peau	T _g (°C)	T _{fPP} (°C)			ΔH _f (J/g)	* χ _c (%)
		onset	pic	end		
PP-co-PE-g-MAH Plaque 1 – Pe1	nd	104	132	154	71	43
PP-co-PE-g-MAH Plaque 2 – Pe2	nd	104	135	158	77	47
PP-co-PE-g-MAH Plaque 3 – Pe3	nd	106	131	154	68	41

Tableau B.5 : Propriétés thermiques du millimètre de peau pour les trois zones Pe1, Pe2 et Pe3 des trois plaques étudiées du matériau injecté PP-co-PE-g-MAH.

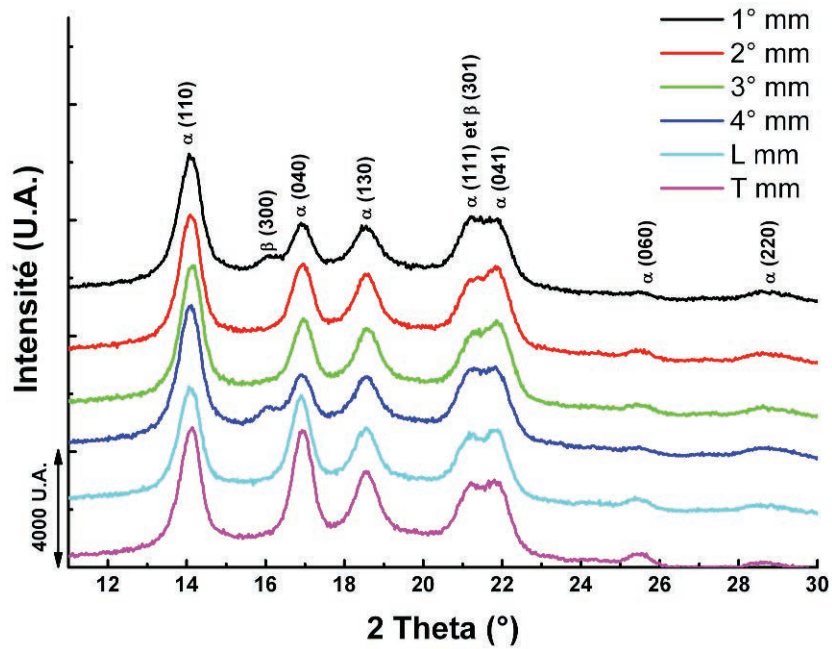
2 ou 3° mm ↔ Cœur	T _g (°C)	T _{fPP} (°C)			ΔH _f (J/g)	* χ _c (%)
		onset	pic	end		
PP-co-PE-g-MAH Plaque 1 – Pe1	nd	105	133	156	71	43
PP-co-PE-g-MAH Plaque 2 – Pe2	nd	104	135	158	77	47
PP-co-PE-g-MAH Plaque 3 – Pe3	nd	106	131	154	68	41

Tableau B.6 : Propriétés thermiques du millimètre de cœur pour les trois zones Pe1, Pe2 et Pe3 des trois plaques étudiées du matériau injecté PP-co-PE-g-MAH.

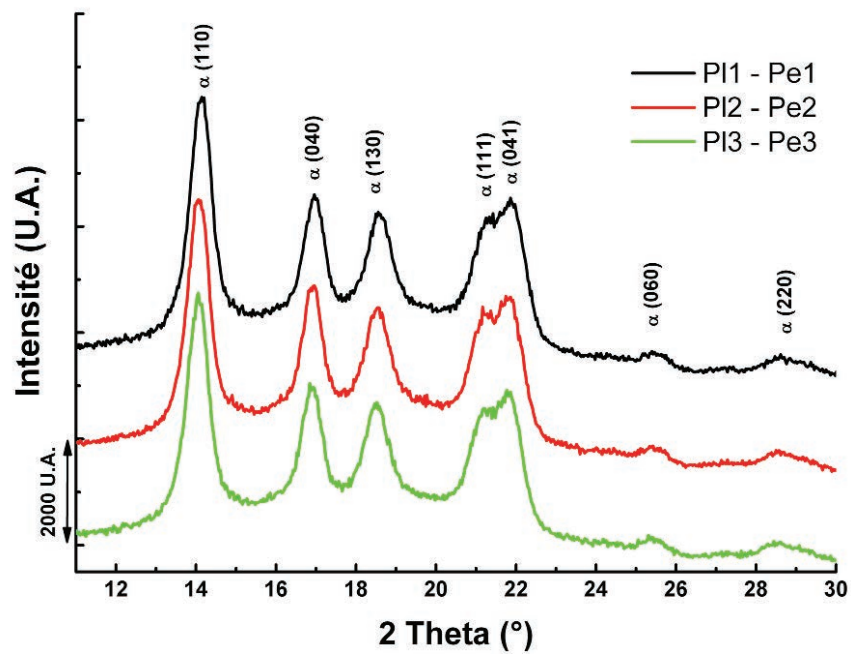
2) Résultats WAXS – cristallinité, proportions de phases cristallines, texture:

• PP/EPR:

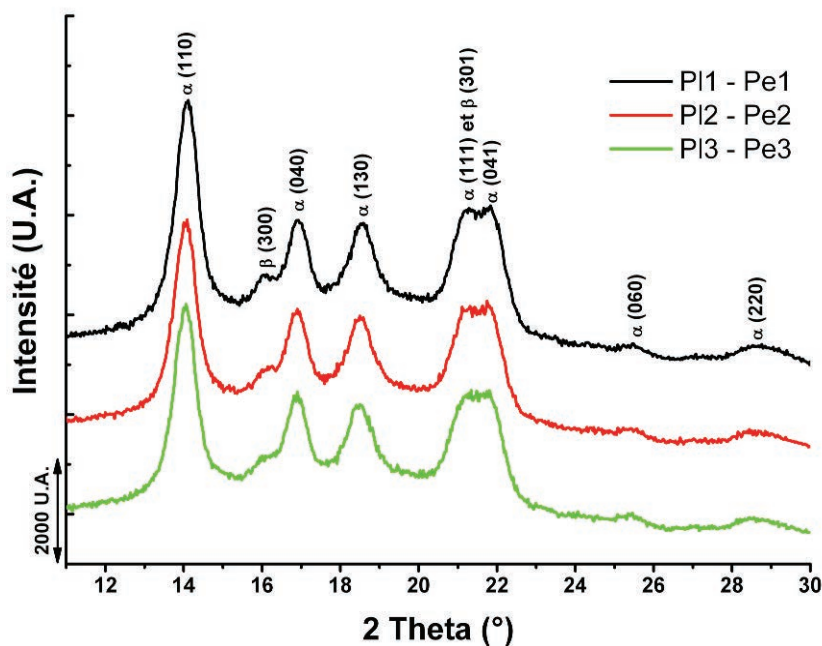
- Allure des diffractogrammes obtenus par le compteur courbe



a)



b)



c)

Figure B.3 : Diffractogrammes des ...

- a) ... 4 millimètres selon l'épaisseur et les millimètres longitudinal et transversal de la zone Pe1 de la plaque 1 de PP/EPR,
 b) et c) ... millimètres de peau et de cœur, respectivement, pour les trois zones Pe1, Pe2 et Pe3 des trois plaques étudiées du PP/EPR.

- Tableaux récapitulatifs des caractéristiques semi-cristallines des plaques injectées de PP/EPR :

Pe1	χ_c (%)	α (%)	β (%)	Longueur = $L_{\alpha(040)}$ (nm)	Largeur = $K^*L_{\alpha(130)}$ (nm)	d_a (Å)
PP/EPR Plaque 1 - 1° mm	46	97,4	2,6	16	14,6	4,95
PP/EPR Plaque 1 - 2° mm	44	100	0	15,8	14,9	4,94
PP/EPR Plaque 1 - 3° mm	45	100	0	16	14,3	4,94
PP/EPR Plaque 1 - 4° mm	44	97,5	2,5	16	14,6	4,94
PP/EPR Plaque 1 - T mm	47	100	0	16,1	14,7	4,93
PP/EPR Plaque 1 - L mm	47	100	0	15,9	14,6	4,93

Tableau B.7 : Caractéristiques semi-cristallines de tous les millimètres de la zone Pe1 de la plaque 1 du matériau injecté PP/EPR.

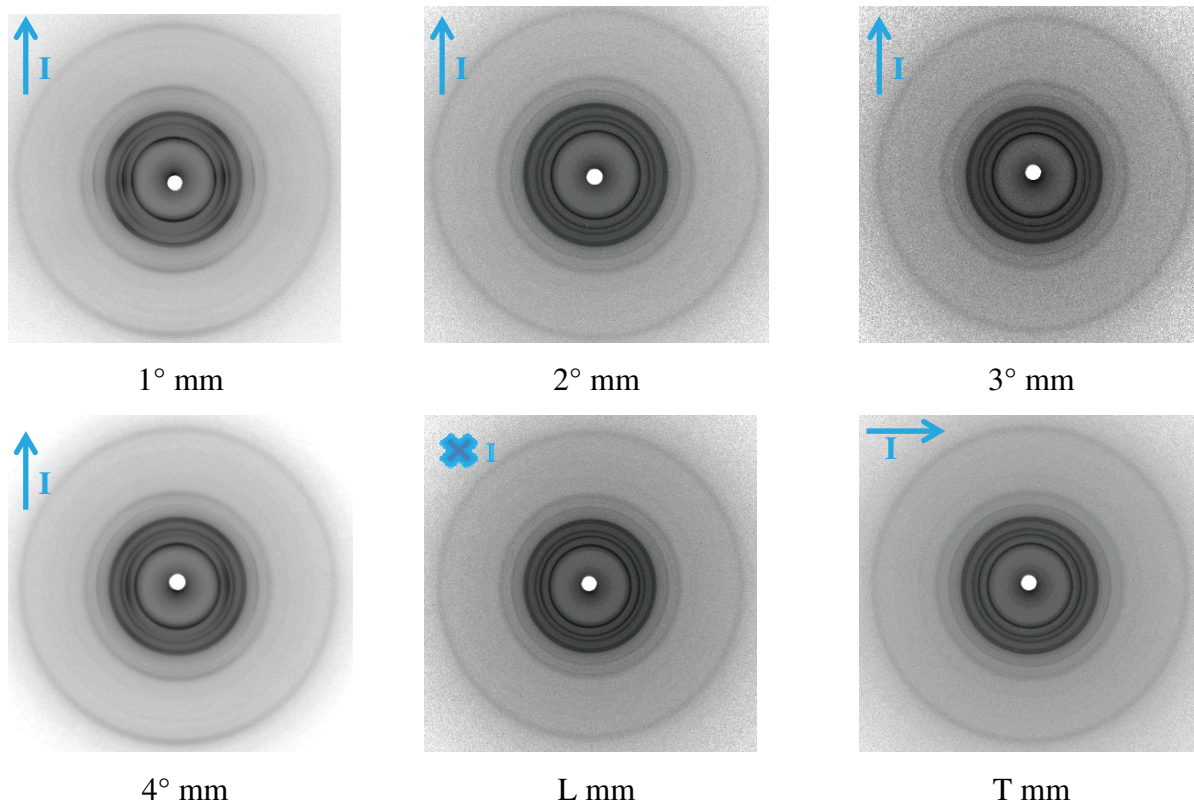
1 ou 4° mm ⇔ Peau	χ_c (%)	α (%)	β (%)	Longueur = $L_{\alpha(040)}$ (nm)	Largeur = $K \cdot L_{\alpha(130)}$ (nm)	d_a (Å)
PP/EPR Plaque 1 - Pe1	44	97,5	2,5	16	14,6	4,95
PP/EPR Plaque 2 - Pe2	45	97,5	2,5	16	14,4	4,95
PP/EPR Plaque 3 - Pe3	43	98,1	1,9	15,9	14,6	4,95

Tableau B.8 : Caractéristiques semi-cristallines du millimètre de peau pour les trois zones Pe1, Pe2 et Pe3 des trois plaques étudiées du matériau injecté PP/EPR.

2 ou 3° mm ⇔ Cœur	χ_c (%)	α (%)	β (%)	Longueur = $L_{\alpha(040)}$ (nm)	Largeur = $K \cdot L_{\alpha(130)}$ (nm)	d_a (Å)
PP/EPR Plaque 1 - Pe1	45	100	0	16	14,6	4,95
PP/EPR Plaque 2 - Pe2	44	100	0	16,1	14,9	4,94
PP/EPR Plaque 3 - Pe3	45	100	0	15,7	14,6	4,93

Tableau B.9 : Caractéristiques semi-cristallines du millimètre de cœur pour les trois zones Pe1, Pe2 et Pe3 des trois plaques étudiées du matériau injecté PP/EPR.

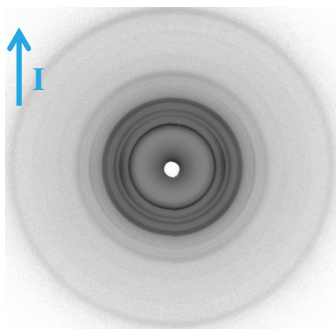
- Clichés de diffraction des rayons X obtenus par films plans



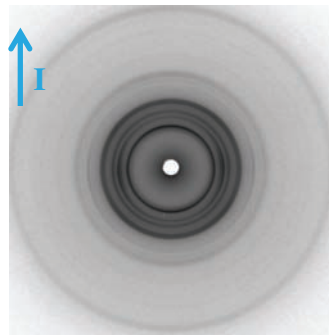


1 ou 4° mm en incidence rasante

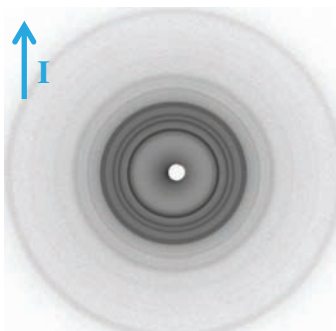
Figure B.4 : Clichés WAXS au niveau de la zone Pe1 de la plaque 1 de PP/EPR :
- en transmission pour les 4 millimètres de l'épaisseur et les 2 millimètres latéraux (L et T),
- et en incidence rasante pour les millimètres de peau.



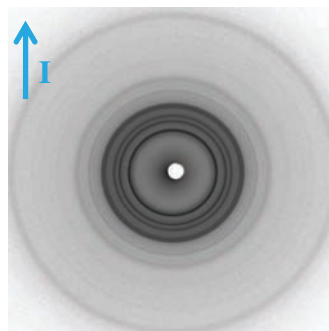
Plaques 2 - 4° mm - Pe2



Plaques 3 - 4° mm - Pe3



Plaques 2 - 3° mm - Pe2



Plaques 3 - 3° mm - Pe3

Figure B.5 : Clichés WAXS des millimètres de peau (4° mm) et de cœur (3° mm) des zones Pe2 et Pe3 des plaques 2 et 3 de PP/EPR.

- Tableaux récapitulatifs des facteurs d'Hermans des plaques de PP/EPR :

Pe1	$F_{A/l}$	$F_{b/l}$	$F_{c/l}$
PP/EPR Plaque 1 - 1° mm	-0,04	-0,18	0,22
PP/EPR Plaque 1 - 2° mm	0,06	-0,06	-0,01
PP/EPR Plaque 1 - 3° mm	-0,02	-0,03	0,05
PP/EPR Plaque 1 - 4° mm	-0,02	-0,12	0,14
PP/EPR Plaque 1 - L mm	-0,03	-0,09	0,13
PP/EPR Plaque 1 - T mm	-0,04	-0,07	0,11
PP/EPR Plaque 1 – peau IR	-0,06	-0,22	0,28

Tableau B.10 : Facteurs d'orientation de Hermans calculés pour l'étude de la zone Pe1 de la plaque 1 de PP/EPR à partir des clichés de la figure B.4.

1 ou 4° mm ⇔ Peau	$F_{A/l}$	$F_{b/l}$	$F_{c/l}$
PP/EPR Plaque 1 - Pe1	-0,02	-0,12	0,14
PP/EPR Plaque 2 - Pe2	-0,03	-0,16	0,18
PP/EPR Plaque 3 - Pe3	-0,02	-0,14	0,16

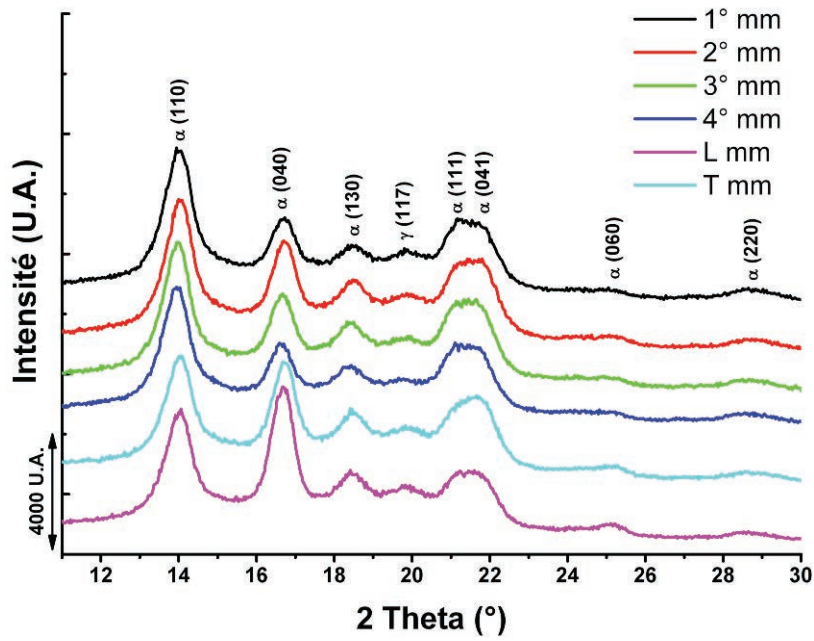
Tableau B.11 : Facteurs d'orientation de Hermans calculés pour l'étude des millimètres de peau des trois zones Pe1, Pe2 et Pe3 des trois plaques étudiées du matériau injecté PP/EPR à partir des clichés des figures B.4 et B.5.

2 ou 3° mm ⇔ Cœur	$F_{A/l}$	$F_{b/l}$	$F_{c/l}$
PP/EPR Plaque 1 - Pe1	-0,02	-0,03	0,05
PP/EPR Plaque 2 - Pe2	-0,03	-0,05	0,08
PP/EPR Plaque 3 - Pe3	-0,03	-0,05	0,08

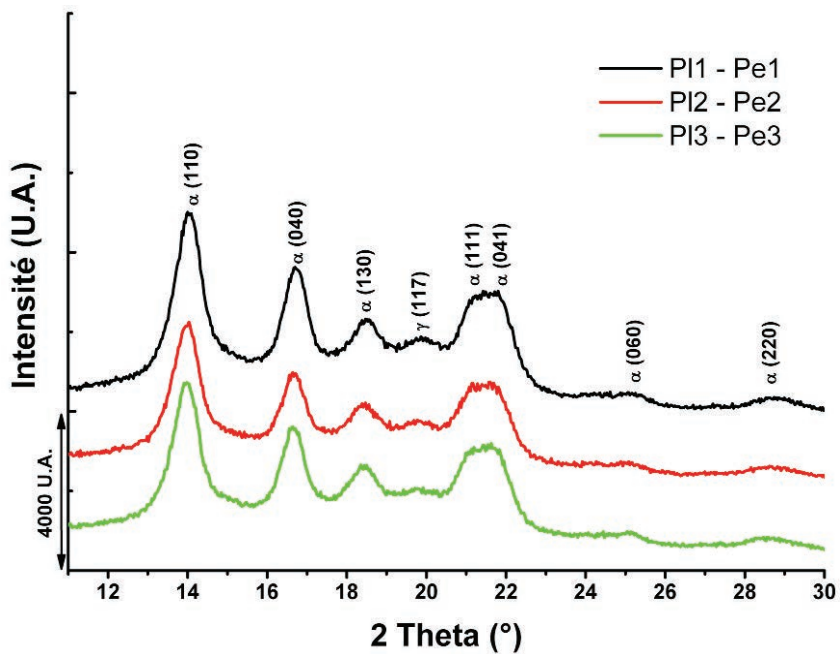
Tableau B.12 : Facteurs d'orientation de Hermans calculés pour l'étude des millimètres de cœur des trois zones Pe1, Pe2 et Pe3 des trois plaques étudiées du matériau injecté PP/EPR à partir des clichés des figures B.4 et B.5.

- PP-co-PE-g-MAH:

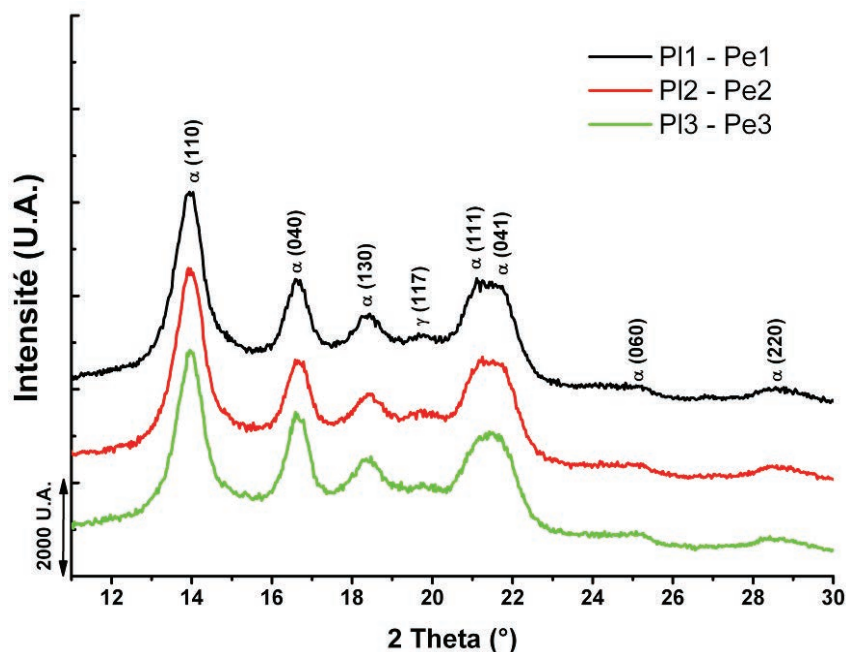
- Allure des diffractogrammes obtenus par le compteur courbe



a)



b)



c)

Figure B.6 : Diffractogrammes des ...

- a) ... 4 millimètres selon l'épaisseur et les millimètres longitudinal et transversal de la zone Pe1 de la plaque 1 de PP-co-PE-g-MAH,
 b) et c) ... millimètres de peau et de cœur, respectivement, pour les trois zones Pe1, Pe2 et Pe3 des trois plaques étudiées de PP-co-PE-g-MAH.

- Tableaux récapitulatifs des caractéristiques semi-cristallines des plaques injectées de PP-co-PE-g-MAH :

Pe1	χ_c (%)	α (%)	γ (%)	Longueur = $L_{\alpha(040)}$ (nm)	Largeur = $K^*L_{\alpha(130)}$ (nm)	d_a (Å)
PP-co-PE-g-MAH Plaque 1 - 1° mm	51	94,9	5,1	13	13,4	5,16
PP-co-PE-g-MAH Plaque 1 - 2° mm	48	95,1	4,9	13,2	13,5	5,12
PP-co-PE-g-MAH Plaque 1 - 3° mm	49	95,1	4,9	12,7	13,6	5,15
PP-co-PE-g-MAH Plaque 1 - 4° mm	50	95	5	12,6	13,2	5,12
PP-co-PE-g-MAH Plaque 1 - T mm	47	94,9	5,1	12,7	13,6	5,03
PP-co-PE-g-MAH Plaque 1 - L mm	48	94,9	5,1	12,4	13,5	5,11

Tableau B.13 : Caractéristiques semi-cristallines de tous les millimètres de la zone Pe1 de la plaque 1 du matériau injecté PP-co-PE-g-MAH.

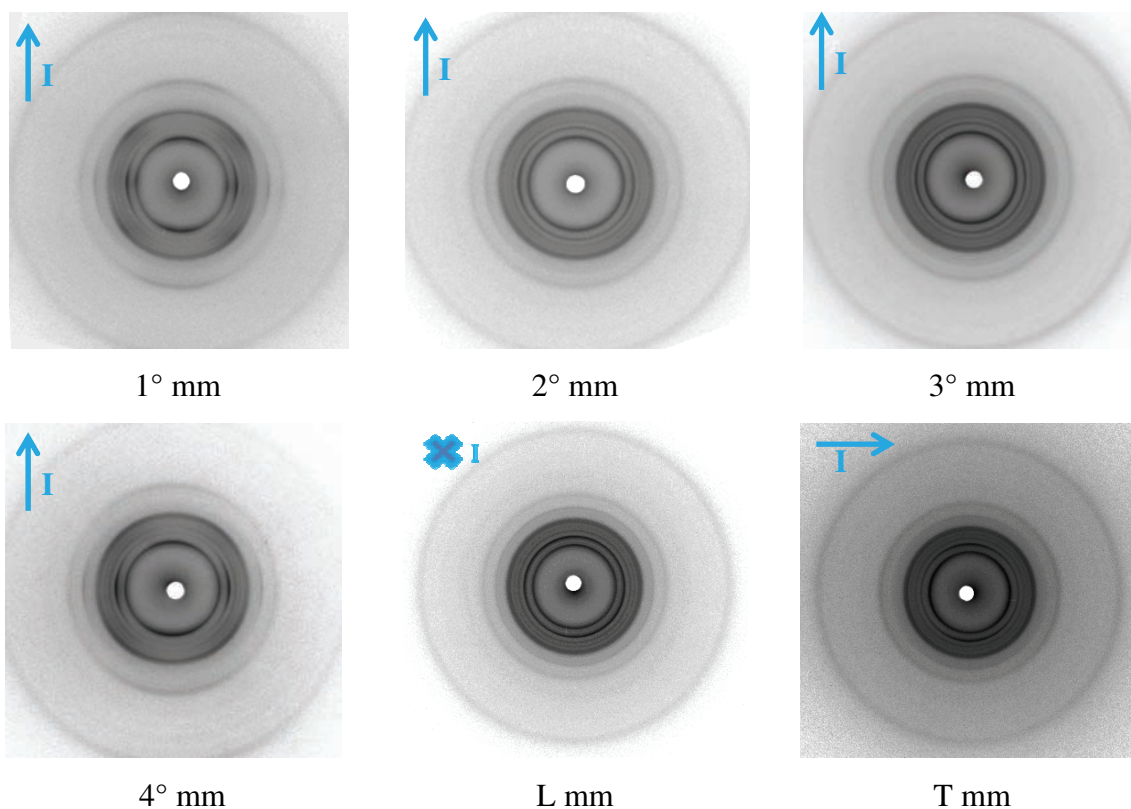
1 ou 4° mm ⇔ Peau	χ_c (%)	α (%)	γ (%)	Longueur = $L_{\alpha(040)}$ (nm)	Largeur = $K \cdot L_{\alpha(130)}$ (nm)	d_a (Å)
PP-co-PE-g-MAH Plaque 1 - Pe1	51	94,8	5,2	12,6	13,2	5,12
PP-co-PE-g-MAH Plaque 2 - Pe2	54	94	6	12,5	13,6	5,13
PP-co-PE-g-MAH Plaque 3 - Pe3	50	94,9	5,1	12,9	13	5,09

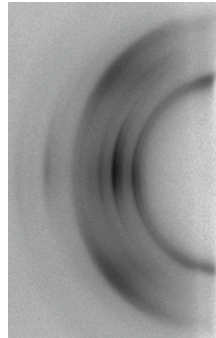
Tableau B.14 : Caractéristiques semi-cristallines du millimètre de peau pour les trois zones Pe1, Pe2 et Pe3 des trois plaques étudiées du matériau injecté PP-co-PE-g-MAH.

2 ou 3° mm ⇔ Cœur	χ_c (%)	α (%)	γ (%)	Longueur = $L_{\alpha(040)}$ (nm)	Largeur = $K \cdot L_{\alpha(130)}$ (nm)	d_a (Å)
PP-co-PE-g-MAH Plaque 1 - Pe1	49	95,1	4,9	13,2	13,5	5,12
PP-co-PE-g-MAH Plaque 2 - Pe2	50	95,8	4,2	12,6	13,7	5,08
PP-co-PE-g-MAH Plaque 3 - Pe3	53	95,6	4,4	12,4	13,5	5,16

Tableau B.15 : Caractéristiques semi-cristallines du millimètre de cœur pour les trois zones Pe1, Pe2 et Pe3 des trois plaques étudiées du matériau injecté PP-co-PE-g-MAH.

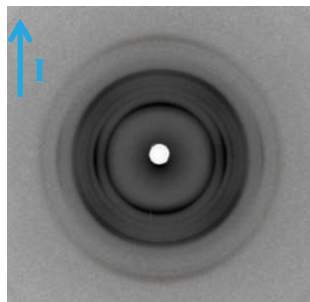
- Clichés de diffraction des rayons X obtenus par films plans



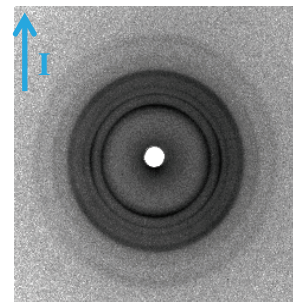


1 ou 4° mm en incidence rasante

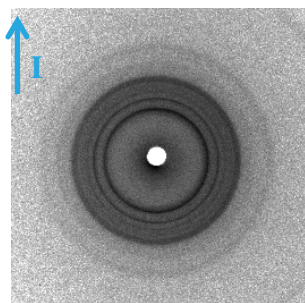
Figure B.7 : Clichés WAXS au niveau de la zone Pe1 de la plaque 1 du PP-co-PE-g-MAH :
- en transmission pour les 4 millimètres de l'épaisseur et les 2 millimètres latéraux (L et T),
- et en incidence rasante pour les millimètres de peau.



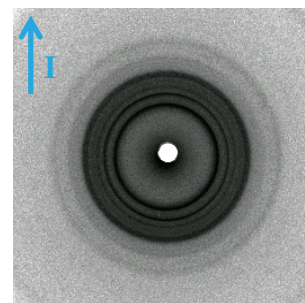
Plaques 2 - 4° mm - Pe2



Plaques 3 - 4° mm – Pe3



Plaques 2 - 2° mm - Pe2



Plaques 3 - 3° mm – Pe3

Figure B.8 : Clichés WAXS des millimètres de peau (4° mm) et de cœur (3° mm) des zones Pe2 et Pe3 des plaques 2 et 3 de PP-co-PE-g-MAH.

- Tableaux récapitulatifs des facteurs d'Hermans des plaques de PP-co-PE-g-MAH:

Pe1	$F_{A/l}$	$F_{b/l}$	$F_{c/l}$
PP-co-PE-g-MAH Plaque 1 - 1° mm	0,02	-0,21	0,19
PP-co-PE-g-MAH Plaque 1 - 2° mm	-0,03	-0,06	0,09
PP-co-PE-g-MAH Plaque 1 - 3° mm	-0,03	-0,07	0,08
PP-co-PE-g-MAH Plaque 1 - 4° mm	-0,02	-0,23	0,25
PP-co-PE-g-MAH Plaque 1 - L mm	-0,01	-0,05	0,06
PP-co-PE-g-MAH Plaque 1 - T mm	0,01	-0,12	0,10
PP-co-PE-g-MAH Plaque 1 – peau IR	0,01	-0,12	0,10

Tableau B.16 : Facteurs d'orientation de Hermans calculés pour l'étude de la zone Pe1 de la plaque 1 du PP-co-PE-g-MAH à partir des clichés de la figure B.7.

1 ou 4° mm ⇔ Peau	$F_{A/l}$	$F_{b/l}$	$F_{c/l}$
PP-co-PE-g-MAH Plaque 1 - Pe1	0,02	-0,21	0,19
PP-co-PE-g-MAH Plaque 2 - Pe2	-0,02	-0,23	0,25
PP-co-PE-g-MAH Plaque 3 - Pe3	-0,02	-0,19	0,21

Tableau B.17 : Facteurs d'orientation de Hermans calculés pour l'étude des millimètres de peau des trois zones Pe1, Pe2 et Pe3 des trois plaques étudiées du matériau injecté PP-co-PE-g-MAH à partir des clichés des figures B.7 et B.8.

2 ou 3° mm ⇔ Cœur	$F_{A/l}$	$F_{b/l}$	$F_{c/l}$
PP-co-PE-g-MAH Plaque 1 - Pe1	-0,03	-0,06	0,09
PP-co-PE-g-MAH Plaque 2 - Pe2	-0,01	-0,05	0,06
PP-co-PE-g-MAH Plaque 3 - Pe3	-0,03	-0,03	0,06

Tableau B.18 : Facteurs d'orientation de Hermans calculés pour l'étude des millimètres de cœur des trois zones Pe1, Pe2 et Pe3 des trois plaques étudiées du matériau injecté PP-co-PE-g-MAH à partir des clichés des figures B.7 et B.8.

3) Résultats SAXS – Calcul de la longue période:

- PP/EPR:

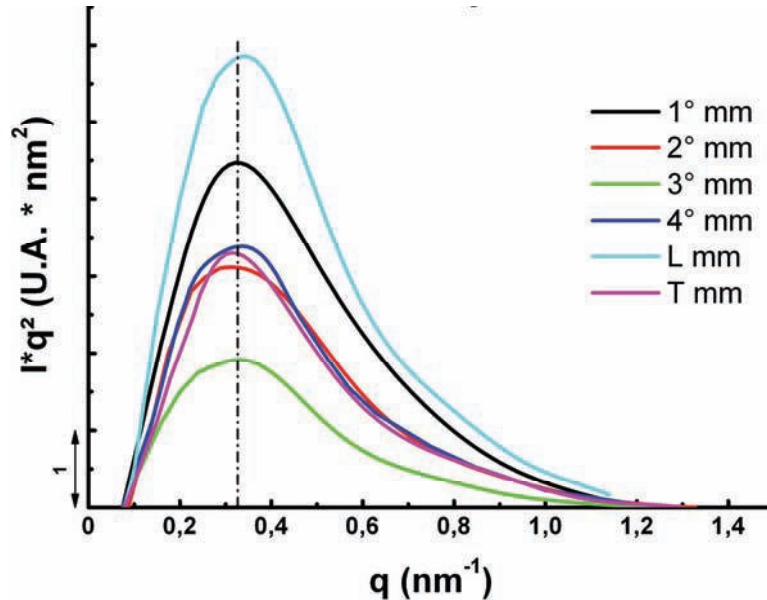


Figure B.9 : Représentation de Kratky tenant compte de la correction de Lorentz des signaux SAXS des 4 millimètres selon l'épaisseur et des millimètres longitudinal et transversal de la zone Pe1 de la plaque 1 de PP/EPR.

- Tableaux récapitulatifs des longues périodes des plaques de PP/EPR :

Pe1	L_p (nm)	L_c (nm)
PP/EPR Plaque 1 -1° mm	19,12	8,61
PP/EPR Plaque 1 -2° mm	19,29	8,68
PP/EPR Plaque 1 -3° mm	19,01	8,55
PP/EPR Plaque 1 -4° mm	18,41	8,28
PP/EPR Plaque 1 -L mm	18,86	8,49
PP/EPR Plaque 1 -T mm	19,69	8,86

Tableau B.19 : Longues périodes des 4 millimètres de l'épaisseur et des millimètres longitudinal et transversal de la zone Pe1 de la plaque 1 de PP/EPR.

1 ou 4° mm ⇔ Peau	L_p (nm)	L_c (nm)
PP/EPR Plaque 1 - Pe1	19,12	8,61
PP/EPR3650 Plaque 2 - Pe2	19,36	8,71
PP/EPR3650 Plaque 3 - Pe3	19,23	8,65

Tableau B.20 : Longues périodes du millimètre de cœur pour les trois zones Pe1, Pe2 et Pe3 des trois plaques étudiées du matériau injecté PP/EPR.

2 ou 3° mm ⇔ Cœur	L_p (nm)	L_c (nm)
PP/EPR Plaque 1 - Pe1	19,29	8,68
PP/EPR Plaque 2 - Pe2	19,62	8,83
PP/EPR Plaque 3 - Pe3	18,56	8,35

Tableau B.21 : Longues périodes du millimètre de cœur pour les trois zones Pe1, Pe2 et Pe3 des trois plaques étudiées du matériau injecté PP/EPR.

- PP-co-PE-g-MAH:

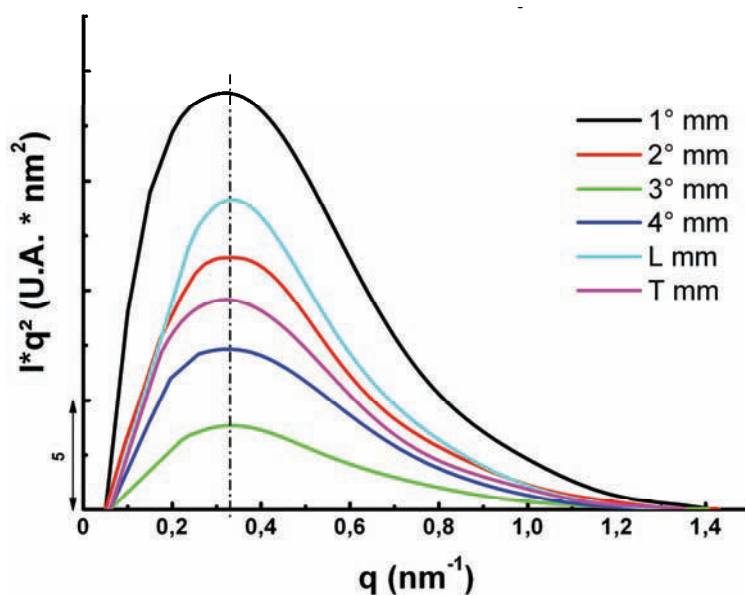


Figure B.10 : Représentation de Kratky tenant compte de la correction de Lorentz des signaux SAXS des 4 millimètres selon l'épaisseur et des millimètres longitudinaux et transversaux de la zone Pe1 de la plaque 1 de PP-co-PE-g-MAH.

- Tableaux récapitulatifs des longues périodes des plaques de PP-co-PE-g-MAH :

Pe1	L _p (nm)	L _c (nm)
PP-co-PE-g-MAH Plaque 1 -1° mm	19,45	8,94
PP-co-PE-g-MAH Plaque 1 -2° mm	18,53	8,52
PP-co-PE-g-MAH Plaque 1 -3° mm	18,71	8,61
PP-co-PE-g-MAH Plaque 1 -4° mm	19,04	8,75
PP-co-PE-g-MAH Plaque 1 -L mm	18,64	8,57
PP-co-PE-g-MAH Plaque 1 -T mm	19,21	8,83

Tableau B.22 : Longues périodes des 4 millimètres de l'épaisseur et des millimètres longitudinal et transversal de la zone Pe1 de la plaque 1 de PP-co-PE-g-MAH.

1 ou 4° mm ⇔ Peau	L _p (nm)	L _c (nm)
PP-co-PE-g-MAH Plaque 1 - Pe1	19,45	8,94
PP-co-PE-g-MAH Plaque 2 - Pe2	19,36	8,92
PP-co-PE-g-MAH Plaque 3 - Pe3	19,27	8,86

Tableau B.23 : Longues périodes du millimètre de cœur pour les trois zones Pe1, Pe2 et Pe3 des trois plaques étudiées du matériau injecté PP-co-PE-g-MAH.

2 ou 3° mm ⇔ Cœur	L _p (nm)	L _c (nm)
PP-co-PE-g-MAH Plaque 1 - Pe1	18,53	8,52
PP-co-PE-g-MAH Plaque 2 - Pe2	19,12	8,79
PP-co-PE-g-MAH Plaque 3 - Pe3	18,91	8,71

Tableau B.24 : Longues périodes du millimètre de cœur pour les trois zones Pe1, Pe2 et Pe3 des trois plaques étudiées du matériau injecté PP-co-PE-g-MAH.

Annexe C :

Etat microstructural initial des plaques injectées de PP/EPR chargé par des particules minérales

Cette annexe a pour objectif de rassembler les différents résultats nécessaires à la caractérisation microstructurale des plaques injectées de PP/EPR chargé par du carbonate de calcium et par du μ -talc. La géométrie de ces plaques est présentée sur la figure C.1 ainsi que les deux zones Pe1 et Pe2 étudiées. Bien que le remplissage (au centre de la plaque) soit radial, nous imposons une direction fictive d'injection dans leur longueur. C'est cette direction que nous utiliserons comme référence dans l'évaluation de la distribution de l'orientation des chaînes macromoléculaires et des charges minérales (uniquement dans le cas du μ -talc (plaquettes) car le carbonate de calcium se présente sous la forme de particules sphériques).

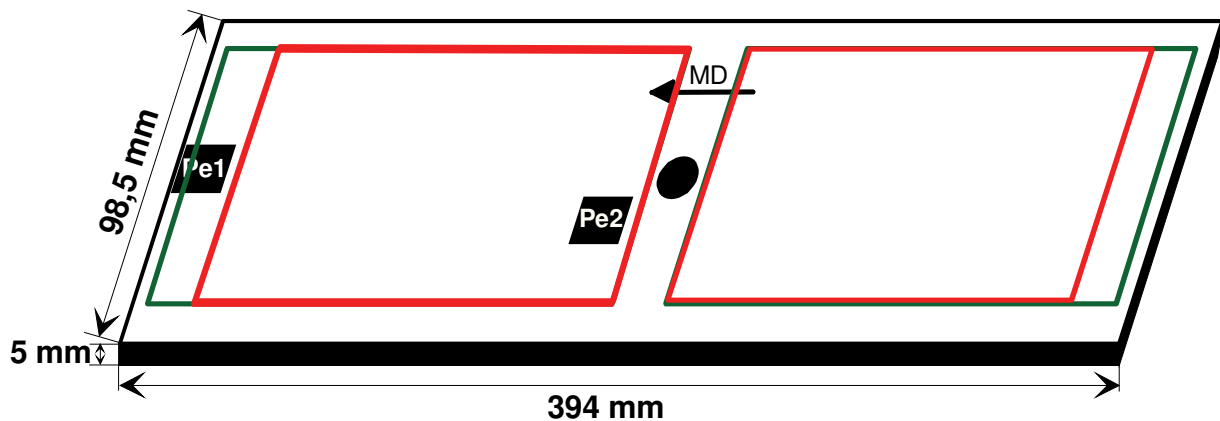


Figure C.1 : Schéma d'une plaque obtenue par injection au CRITT Picardie. Les zones prélevées pour la caractérisation microstructurale sont repérées par les annotations Pe1 et Pe2.

4) Résultats DSC – cristallinité, phases cristallines :

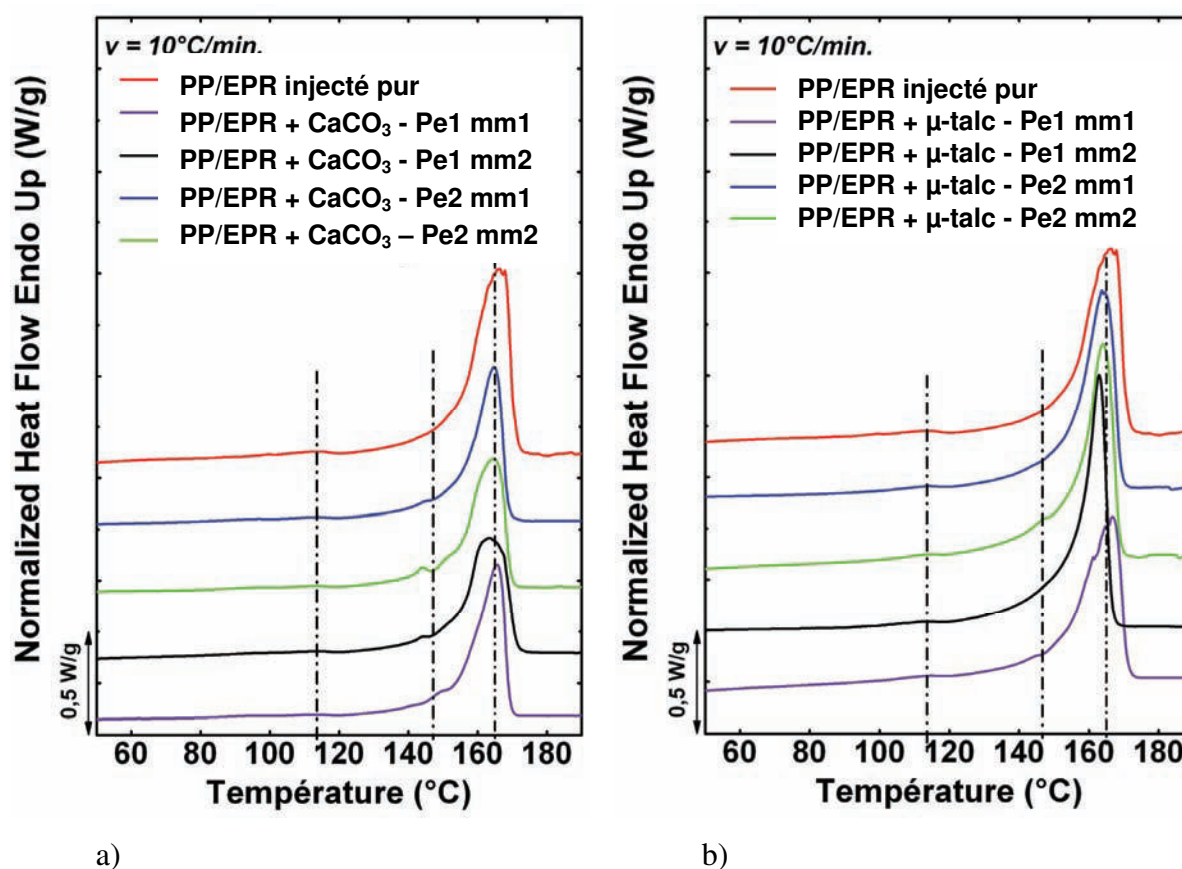


Figure C.2 : Thermogrammes des plaques de PP/EPR chargé par des particules minérales.
Etude microstructurale du cœur (mm2) et de la peau (mm1) des zones Pe1 et Pe2.

- Tableaux récapitulatifs des propriétés thermiques des plaques injectées chargées de PP/EPR :

Plaques chargées - Pe1	T_g (°C)	T_{fPE} (°C)			T_{fPP} (°C)			ΔH_f (J/g)		* χ_c (%)
		onset	pic	end	onset	pic	end	PE	PP	
PP/EPR + 7 %wt μ -talc mm1	nd	103	113	119	156	167	171	0,5	73	44
PP/EPR + 7 %wt μ -talc mm2	nd	102	112	117	156	163	167	0,5	81	49
PP/EPR + 33 %wt $CaCO_3$ mm1	nd	89	112	119	154	166	169	0,9	76	46
PP/EPR + 33 %wt $CaCO_3$ mm2	nd	90	113	118	154	163	171	0,9	77	46

Tableau C.1 : Propriétés thermiques en cœur (mm2) et en peau (mm1) de la zone Pe1 des matériaux injectés PP/EPR chargés par des particules minérales.

Plaques chargées - Pe2	T _g (°C)	T _f PE (°C)			T _f PP (°C)			ΔH _f (J/g)		* χ _c (%)
		onset	pic	end	onset	pic	end	PE	PP	
PP/EPR + 7 %wt μ-talc mm1	nd	103	114	118	154	164	169	0,5	78	47
PP/EPR + 7 %wt μ-talc mm2	nd	105	114	118	156	164	169	0,4	79	48
PP/EPR + 33 %wt CaCO ₃ mm1	nd	89	112	119	155	165	169	1	77	47
PP/EPR + 33 %wt CaCO ₃ mm2	nd	88	112	117	154	165	170	1	75	45

Tableau C.2 : Propriétés thermiques en cœur (mm2) et en peau (mm1) de la zone Pe2 des matériaux injectés PP/EPR chargés par des particules minérales.

5) Résultats WAXS – cristallinité, proportions de phases cristallines, texture:

- Allure des diffractogrammes obtenus par le compteur courbe

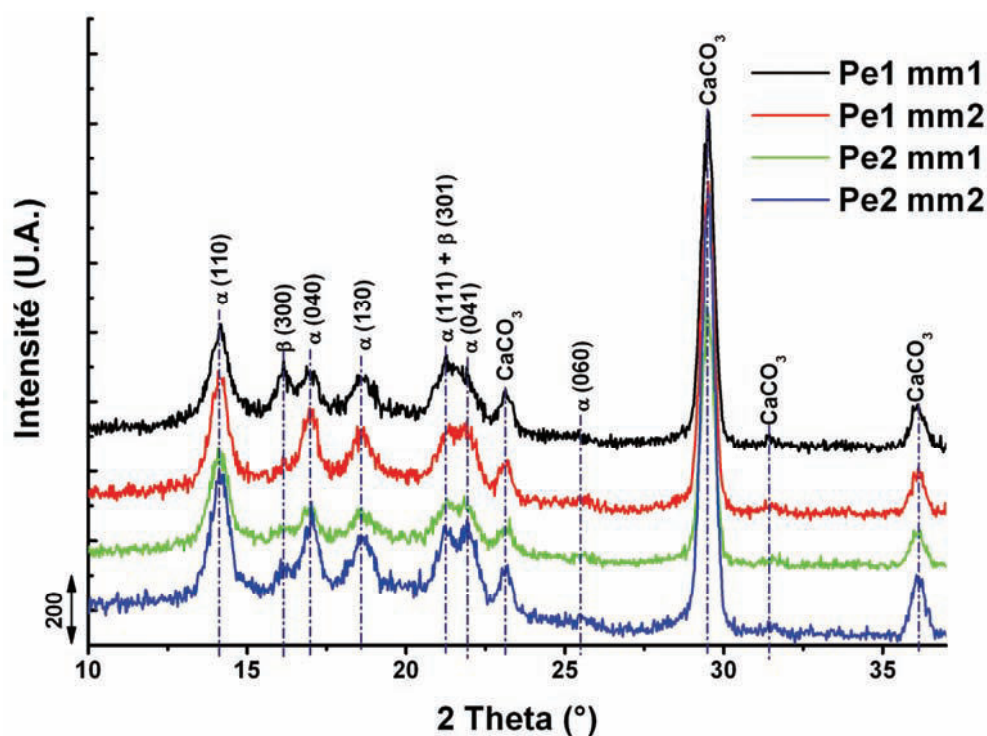


Figure C.3 : Diffractogrammes des millimètres de peau (mm1) et de cœur (mm2) des zones Pe1 et Pe2 des plaques injectées de PP/EPR chargé CaCO₃.

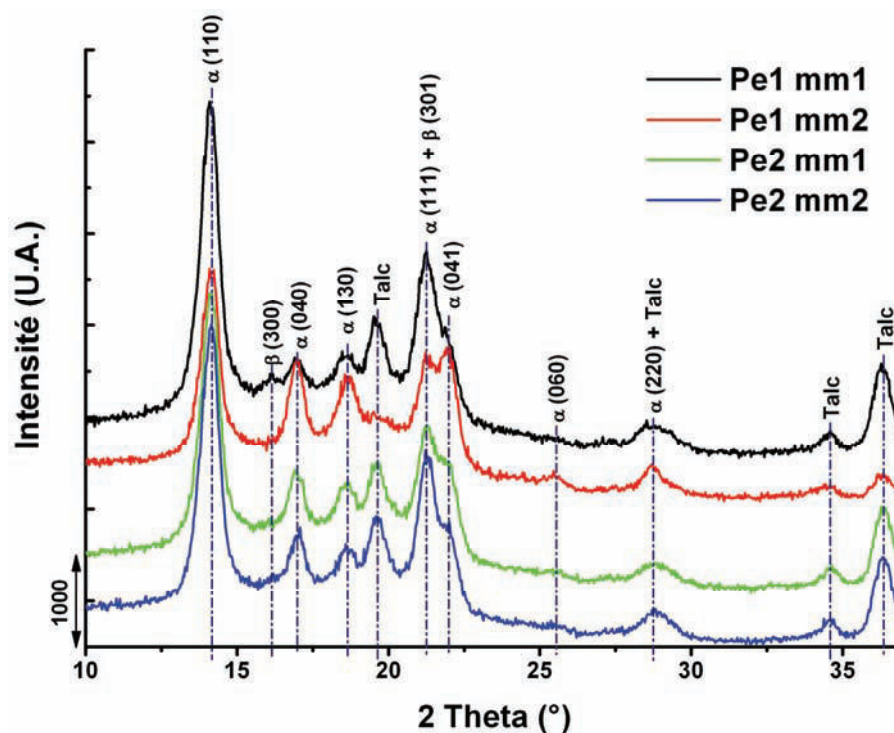


Figure C.4 : Diffractogrammes des millimètres de peau (mm1) et de cœur (mm2) des zones Pe1 et Pe2 des plaques injectées de PP/EPR chargé μ -talc.

- Tableaux récapitulatifs par zone d'analyse des caractéristiques semi-cristallines des plaques injectées de PP/EPR chargées par des particules minérales :

Plaques chargées - Pe1	χ_c (%)	α (%)	β (%)	Longueur = $L_{\alpha(040)}$ (nm)	Largeur = $K^*L_{\alpha(130)}$ (nm)	d_a (Å)
PP/EPR + 7 %wt μ -talc mm1	55	90	10	17,1	14,2	4,88
PP/EPR + 7 %wt μ -talc mm2	57	97	3	17,5	14,0	4,73
PP/EPR + 33 %wt CaCO_3 mm1	46	88	12	14,6	13,1	4,87
PP/EPR + 33 %wt CaCO_3 mm2	50	95	5	15,8	13,7	4,93

Tableau C.3 : Caractéristiques semi-cristallines en cœur (mm2) et en peau (mm1) de la zone Pe1 des matériaux injectés PP/EPR chargés par des particules minérales.

Plaques chargées – Pe2	χ_c (%)	α (%)	β (%)	Longueur = $L_{\alpha(040)}$ (nm)	Largeur = $K^*L_{\alpha(130)}$ (nm)	d_a (Å)
PP/EPR + 7 %wt μ -talc mm1	53	92	8	17	14,2	4,86
PP/EPR + 7 %wt μ -talc mm2	55	95	5	17,4	13,6	4,94
PP/EPR + 33 %wt CaCO_3 mm1	49	93	7	16,1	12,2	4,82
PP/EPR + 33 %wt CaCO_3 mm2	51	96	4	15,4	14,0	4,88

Tableau C.4 : Caractéristiques semi-cristallines en cœur (mm2) et en peau (mm1) de la zone Pe2 des matériaux injectés PP/EPR chargés par des particules minérales.

- Clichés de diffraction des rayons X obtenus par films plans :

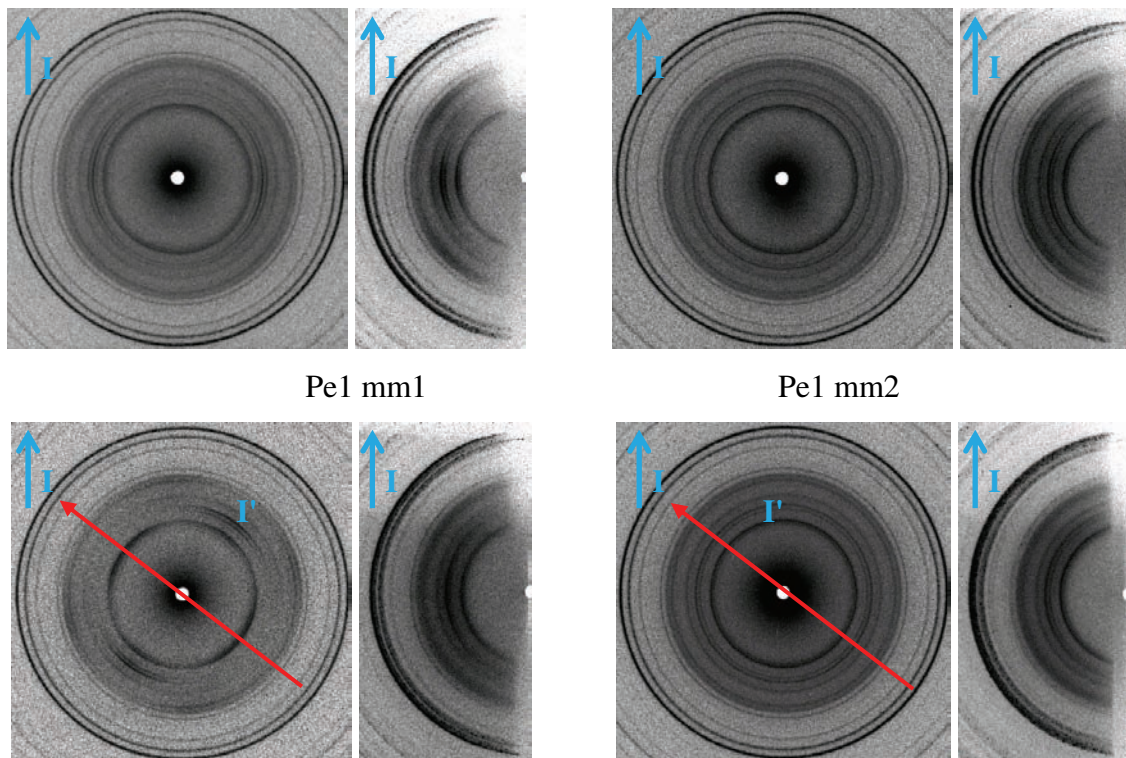


Figure C.5 : Clichés WAXS en transmission (WAXS-TR) et en incidence rasante (WAXS-IR) des plaques injectées de PP/EPR chargé CaCO_3 .

I représente la direction d'injection qui est prise comme référence pour Pe1.

La référence pour Pe2 est une direction, I' à 45 °C par rapport à I.

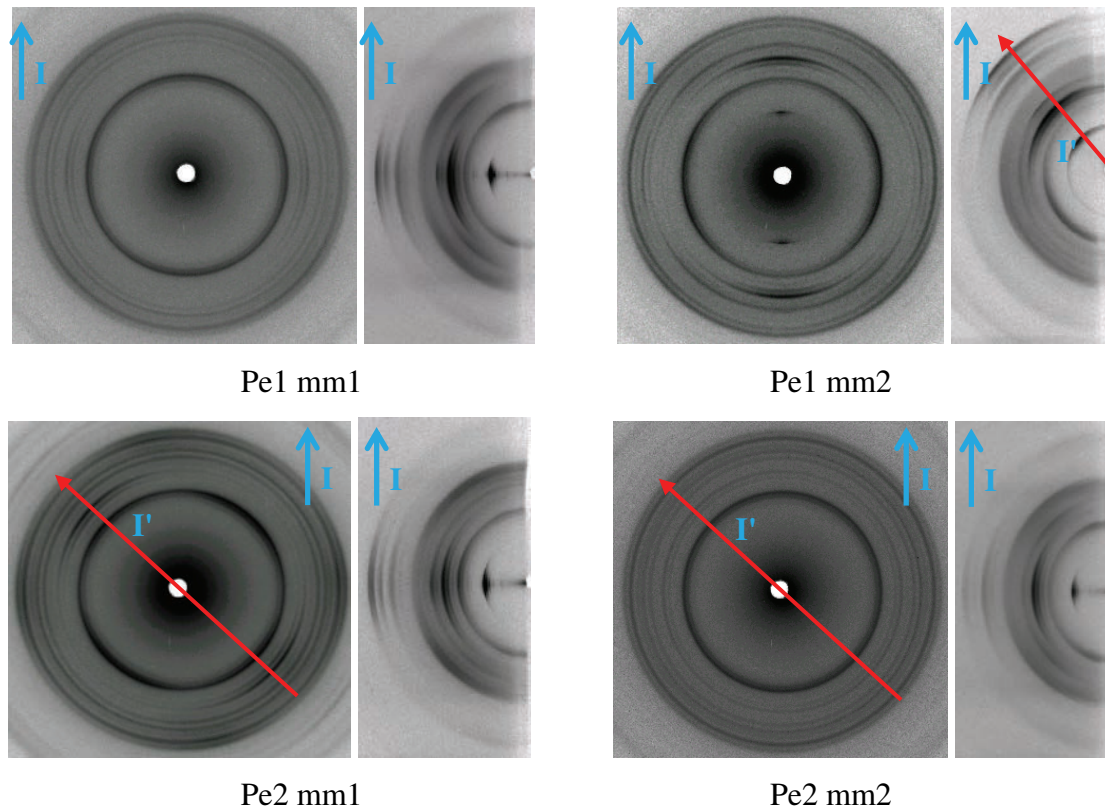


Figure C.6 : Clichés WAXS en transmission (WAXS-TR) et en incidence rasante (WAXS-IR) des plaques injectées de PP/EPR chargé μ -talc. I représente la direction d'injection qui est prise comme référence pour Pe1. La direction I' est placée à 45 °C par rapport à I.

- Tableaux récapitulatifs des facteurs d'Hermans :

PP/EPR + 33 %wt CaCO ₃	F _{A/I ou I'}	F _{b/I ou I'}	F _{c/I ou I'}
Pe1 mm1 (TR)	-0,03	-0,13	0,16
Pe1 mm1 (IR)	-0,02	-0,21	0,23
Pe1 mm2 (TR)	-0,05	-0,02	0,07
Pe1 mm2 (IR)	-0,06	-0,02	0,08
Pe2 mm1 (TR)	-0,05	-0,15	0,20
Pe2 mm1 (IR)	-0,06	-0,13	-0,19
Pe2 mm2 (TR)	-0,03	-0,03	0,06
Pe2 mm2 (IR)	-0,04	-0,06	0,1

Tableau C.5 : Facteurs d'orientation de Hermans des millimètres de cœur (mm2) et de peau (mm1) au niveau des deux zones d'analyses Pe1 et Pe2 du PP/EPR injecté et chargé par des particules de CaCO₃.

PP/EPR + 7 %wt μ -talc	$F_{A/l \text{ ou } l'}$	$F_{b/l \text{ ou } l'}$	$F_{c/l \text{ ou } l'}$
Pe1 mm1 (TR)	-0,06	-0,13	0,19
Pe1 mm1 (IR)	-0,03	-0,19	0,22
Pe1 mm2 (TR)	-0,14	0,06	0,08
Pe1 mm2 (IR)	-0,09	0,05	0,04
Pe2 mm1 (TR)	-0,03	-0,18	0,21
Pe2 mm1 (IR)	-0,08	-0,15	0,23
Pe2 mm2 (TR)	-0,04	-0,06	0,1
Pe2 mm2 (IR)	-0,01	-0,12	0,13

Tableau C.6 : Facteurs d'orientation de Hermans des millimètres de cœur (mm2) et de peau (mm1) au niveau des deux zones d'analyses Pe1 et Pe2 du PP/EPR injecté chargé par des particules de μ -talc.

- **Résultats SAXS – Calcul de la longue période:**

- *Tableaux récapitulatifs des longues périodes :*

PP/EPR + 33 %wt CaCO_3	L_p (nm)	L_c (nm)
Pe1 mm1	16,711	8,690
Pe1 mm2	17,952	9,335
Pe2 mm1	17,600	9,152
Pe2 mm2	18,055	9,389

Tableau C.7 : Valeurs des longues périodes et des épaisseurs des lamelles cristallines des millimètres de cœur (mm2) et de peau (mm1) au niveau des deux zones d'analyses Pe1 et Pe2 du PP/EPR injecté chargé par des particules de CaCO_3 .

PP/EPR + 7 %wt μ -talc	L_p (nm)	L_c (nm)
Pe1 mm1	16,982	8,830
Pe1 mm2	17,453	9,076
Pe2 mm1	17,357	9,026
Pe2 mm2	17,649	9,178

Tableau C.8 : Valeurs des longues périodes et des épaisseurs des lamelles cristallines des millimètres de cœur (mm2) et de peau (mm1) au niveau des deux zones d'analyses Pe1 et Pe2 du PP/EPR injecté chargé par des particules de μ -talc.

- Résultats DMA – Transition microstructurale et évolution du module d'Young avec la température

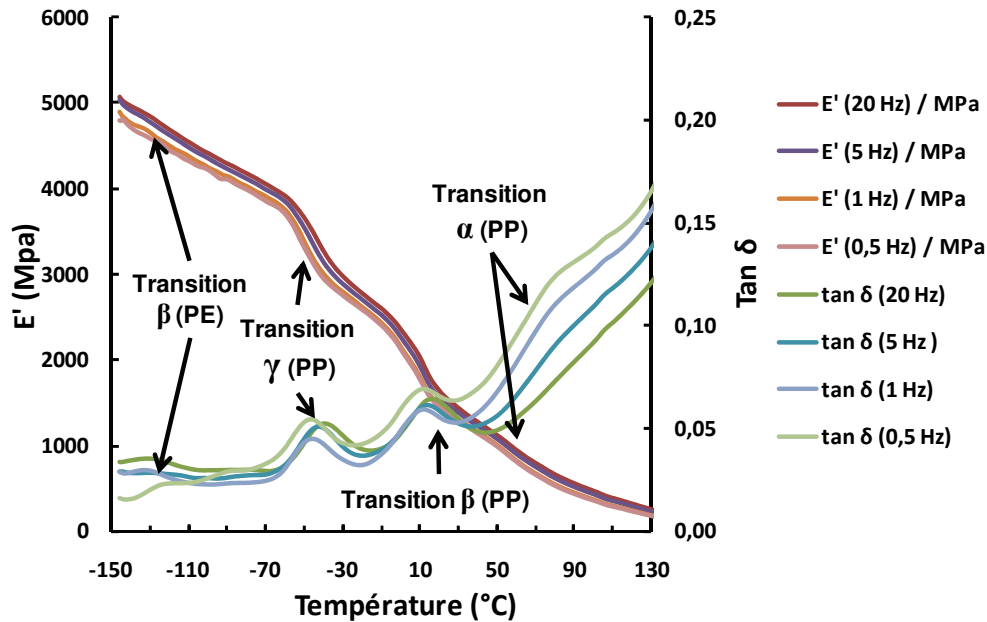


Figure C.7 : Evolutions du module d'Young et du facteur de perte en fonction de la température et de la fréquence d'oscillation d'une plaque injectée de PP/EPR chargé CaCO₃.

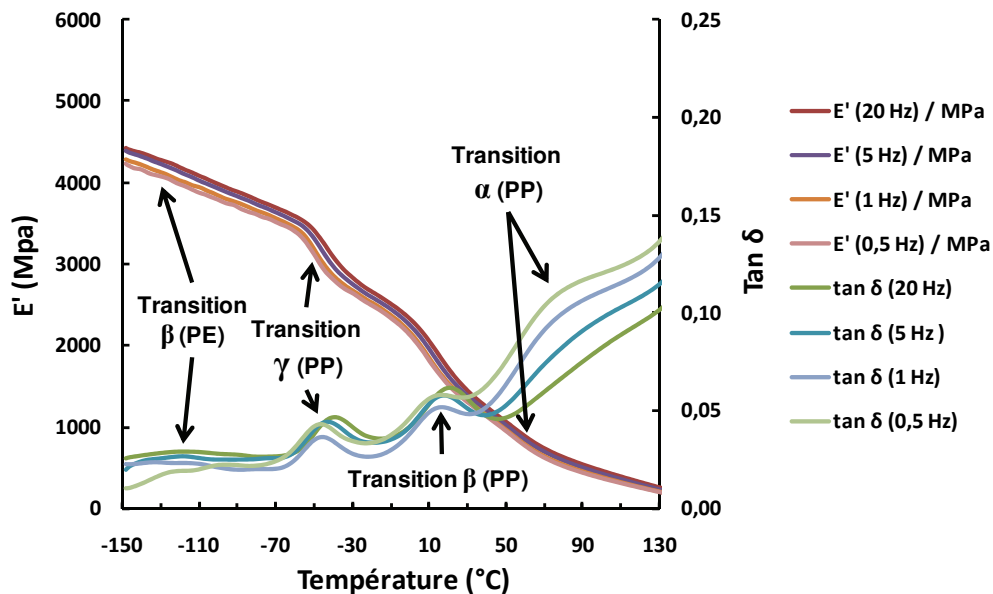


Figure C.8 : Evolutions du module d'Young et du facteur de perte en fonction de la température et de la fréquence d'oscillation d'une plaque injectée de PP/EPR chargé μ -talc.

Annexe D

Programmations sous Matlab 7 :

1. Calcul des facteurs d'orientation de Hermans d'un plan par rapport à une direction donnée prise comme référence (Azimute 0°)

```

%*****Détermination de <cos²(040)>*****%
%*****Détermination de <cos²(110)>*****%

chemin = 'C:\---;
BinfBsup = 'A2:B185';
Nbangles = 184;

Datas = xlsread(chemin, 1, BinfBsup);

Datas(:,3) = angledim(Datas(:,1), 'degrees', 'radians');

Pas = Datas(2,3);

%-----Numérateur-----%

num(1) = Datas(1,2)*cos(Datas(1,3))*cos(Datas(1,3))*sin(Datas(1,3))*Pas;

for i = 2:Nbangles
    num(i) = Datas(i,2)*cos(Datas(i,3))*cos(Datas(i,3))*sin(Datas(i,3))*Pas
    + num(i-1);
end

%-----Dénominateur-----%

denom(1) = Datas(1,2)*sin(Datas(1,3))*Pas;

for i = 2:Nbangles
    denom(i) = Datas(i,2)*sin(Datas(i,3))*Pas+denom(i-1);
end

%-----Facteur-----%

MoyCos040 = num(Nbangles)/denom(Nbangles);

%*****Détermination de <cos²(110)>*****%

chemin1 = 'C:\Documents and Settings\Marc\Bureau\Profils\110tr38';
BinfBsup1 = 'A2:B152';
Nbangles1 = 151;

Datas1 = xlsread(chemin1, 1, BinfBsup1);
Datas1(:,3) = angledim(Datas1(:,1), 'degrees', 'radians');

Pas1 = Datas1(2,3);

```



```

%-----Numérateur-----%

num1(1) =
Datas1(1,2)*cos(Datas1(1,3))*cos(Datas1(1,3))*sin(Datas1(1,3))*Pas1;

for i = 2:Nbangles1
    num1(i) = Datas1(i,2)*cos(Datas1(i,3))*cos(Datas1(i,3))*
    sin(Datas1(i,3))* Pas1 + num1(i-1);
end

%-----Dénominateur-----%

denom1(1) = Datas1(1,2)*sin(Datas1(1,3))*Pas1;

for i = 2:Nbangles1
    denom1(i) = Datas1(i,2)*sin(Datas1(i,3))*Pas1 + denom1(i-1);
end

%-----<cos²> + Facteur-----%

MoyCos110 = num1(Nbangles1)/denom1(Nbangles1);

%*****%
%*****Détermination de FA/b/c*****%
%*****%

%Les paramètres de maille de phase alpha monoclinique du PP sont:

a = 6.666; %en nm
b = 20.78;
c = 6.495;
alpha = 1.570796327; %en radians
beta = 1.738347935;
gamma = 1.570796327;

MoyCosA = ((a*a*sin(beta)*sin(beta) + (b*b))/(b*b))* MoyCos110 -
((a*a*sin(beta)*sin(beta))/(b*b))*MoyCos040;
MoyCosb = MoyCos040;
MoyCosc = 1-MoyCosb-MoyCosA;

FA = (3*(MoyCosA)-1)/2
Fb = F040
Fc = (3*(MoyCosc)-1)/2

```

2. Calcul de la déformation vraie lors des essais mécaniques *In Situ* avec la mini-machine de traction : Post-traitement d'images

```

image=('C:\---.tif');
I=imread(image);

% Conversion en image binaire
level = graythresh(I);
bw = im2bw(I,level);

```

```
% Calcul du nombre d'objets
[L,nbreBlanc] = bwlabel(bw);
figure, imshow(L);

% Détermination des matrices des centres et des aires de chaque objet blanc
Blanccdata = regionprops(L, 'basic');

    for k=1:nbreBlanc
        f = getfield(Blanccdata, {k:nbreBlanc}, 'Centroid');
        g = getfield(Blanccdata, {k:nbreBlanc}, 'Area');
        D(:, k)=[g f];
    End

xlswrite('RésCentreArea', D);
```

3. Modélisation du retrait à partir des mesures vidéo-métriques :

```
%=====Initialisation des variables définissant le fichier
%et ses bornes=====

chemin = 'C:\Users\Marc\Desktop\PREDEF1modif.xls';
BinfBsup = 'D67:DO167';
Nblignes = 101; % Nbre de données
Nbcolonnes = 58; %Nbre de points
Binf2Bsup2 = 'B67:C167';
NumPtRef = 30;
l=499;%Largeur initiale de l'éprouvette X
dimx=30;
L=451; %longueur initiale de l'éprouvette Y
dimy=23.5;

%%=====%%

Coord0 = xlsread(chemin, 1, BinfBsup);
% xlswrite('vieillesCoordonnéesColonnes', Coord0);

for j = 0:Nbcolonnes - 1
    n = 2*j + 1;
    Coord(:,n) = Coord0(:,n)*dimx/l - Coord0(:,NumPtRef*2-1)*dimx/l;
    Coord(:,n+1) = Coord0(:,n+1)*dimy/L - Coord0(:,NumPtRef*2)*dimy/L;
end
% xlswrite('NellesCoordonnéesColonnes', Coord);

for j = 1:Nblignes
    m = 2*j - 1;
    for i = 0:Nbcolonnes - 1
        n = 2*i + 1;
        I(i+1,m:m+1) = [Coord(j,n), Coord(j,n+1)];
    end
end
I;
% xlswrite('NellesCoordonnéesLignes', I);

Temp = xlsread(chemin, 1, Binf2Bsup2);
% xlswrite('TempératuresVStemps', Temp);
```

```

%%=====Création d'une matrice des déplacements en X et en
Y=====

for i = 2:Nblignes
    for j = 1:Nbcolonnes * 2
        Dplts(1,j) = 0;
        Dplts(i,j) = Coord(i,j) - Coord(i-1,j);
    end
end

for j = 0:Nbcolonnes - 1
    n = 2*j + 1;
    SumDpltsLignex(j+1,:) = cumsum(Dplts(:,n));
    SumDpltsLigney(j+1,:) = cumsum(Dplts(:,n+1));
    SumDpltsColx(:,j+1) = cumsum(Dplts(:,n));
    SumDpltsColy(:,j+1) = cumsum(Dplts(:,n+1));
end

for j = 0:Nbcolonnes-1
    n = 2*j + 1;
    Coordx(:,j+1) = Coord(:,n);
    Coordy(:,j+1) = Coord(:,n+1);
    Dpltsx(:,j+1) = Dplts(:,n);
    Dpltsy(:,j+1) = Dplts(:,n+1);
    DpltstotalX(j+1,:) = Coord(Nblignes,n) - Coord(1,n);
    DpltstotalY(j+1,:) = Coord(Nblignes,n+1) - Coord(1,n+1);
end

[X,Y] = meshgrid (0:0.05:15 , 0:0.05:11.75);

Coordz = zeros(Nblignes,Nbcolonnes) + max(max(abs(DpltstotalX)));

for i = 1:Nblignes
    pdepx(i,:) = polyfit(Coordx(i,:), Dpltsx(i,:),6);
    pdepy(i,:) = polyfit(Coordy(i,:), Dpltsy(i,:),6);
    psumdepx(i,:) = polyfit(Coordx(i,:), SumDpltsColx(i,:),6);
    psumdepy(i,:) = polyfit(Coordy(i,:), SumDpltsColy(i,:),6);
end

for i = Nblignes:-1:1
    tempx = psumdepx(i,:);
    tempy = psumdepy(i,:);
    tempsumdefx(i,:) = polyder(tempx);
    tempsumdefy(i,:) = polyder(tempy);
end

psumdefx = flipud(tempsumdefx);
psumdefy = flipud(tempsumdefy);

pdeptotx = polyfit(Coordx(Nblignes,:), DpltstotalX',6);
pdeptoty = polyfit(Coordy(Nblignes,:), DpltstotalY',6);
pdeftotx = polyder(pdeptotx);
pdeftoty = polyder(pdeptoty);

O = polyval(pdeptotx,X);
P = polyval(pdeptoty,Y);

```

```
Q = sqrt(O.^2 + P.^2);

R = polyval(pdefxtot,X);
S = polyval(pdeftytot,Y);

T = sqrt(R.^2 + S.^2);

figure(1), surfc(X,Y,O);
hold on;
title('Total Displacements X', 'FontSize', 16, 'FontWeight', 'Bold');
shading('interp');
colormap ('jet(500)');
grid off;
colorbar;
hold off;

aviobj = avifile('mymovie.avi', 'fps', 2, 'quality', 1);

for i = 54:Nblignes-7
    B = -sqrt(polyval(psumdepX(i,:),X).^2 + polyval(psumdepy(i,:),Y).^2);
    figure(7), h = pcolor(X,Y,B);
    hold on
    plot3(Coordx(Nblignes,:),Coordy(Nblignes,:),Coordz(Nblignes,:),
'o','MarkerEdgeColor','k','MarkerFaceColor','k','MarkerSize',5);
    title('Total Déplacements XY', 'FontSize', 16, 'FontWeight', 'Bold');
    xlabel('Position X ', 'FontSize', 16, 'FontWeight', 'Bold');
    ylabel('Position Y ', 'FontSize', 16, 'FontWeight', 'Bold');
    shading('interp');
    colormap ('jet(200)');
    caxis([min(min(Q)) max(max(Q))]);
    grid off;
    colorbar;

    Arrondir les températures à m chiffres après la virgule
    x = Temp(i,2);
    m = 1;
    x = round(10^m*x) / 10^m;

    Annotation de la température
    str1 = num2str(x);
    str2 = 'T = ';
    str3 = '°C';
    text(-315, 128, str2, 'BackgroundColor', 'w', 'Color', 'r',
'FontWeight', 'Bold', 'FontSize', 14);
    text(-275, 128, str1, 'BackgroundColor', 'w', 'Color', 'r',
'FontWeight', 'Bold', 'FontSize', 14);
    text(-220, 128, str3, 'BackgroundColor', 'w', 'Color', 'r',
'FontWeight', 'Bold', 'FontSize', 14);
    plot(coupeX, coupeY, '-', 'LineWidth', 2, 'color', 'k');
    plot(coupe2X, coupe2Y, '-', 'LineWidth', 2, 'color', 'k');

    % Enregistrements des graphiques en avi
    set(h, 'EraseMode', 'none');
    frame = getframe(gcf);
    aviobj = addframe(aviobj, frame);
    F(i) = getframe;
end
aviobj = close(aviobj);
```

Annexe E

Équivalence des chemins de déformation

Dans le cas de la traction uniaxiale, on obtient facilement une loi de comportement liant la seule contrainte principale à la déformation correspondante. Dans le cas d'une sollicitation complexe, il serait intéressant d'avoir une relation semblable liant une seule contrainte et une seule déformation. Il serait encore plus intéressant de l'obtenir sans faire l'essai mais en la déduisant de l'essai de traction. Ainsi, il nous serait possible de vérifier l'exactitude de nos résultats et bien sûr de pouvoir comparer les différents modes de chargement pour un matériau donné. C'est dans ce but que l'on introduit les expressions des contraintes et déformations équivalentes. Cette contrainte est obtenue à partir du critère de plasticité de Von Mises et cette déformation à partir de l'expression de la déformation généralisée.

Critère de plasticité de Von Mises :

Ce critère permet d'exprimer les contraintes équivalentes entre différents chemins de déformation. Pour un chemin de déformation quelconque, il existe un état à partir duquel une déformation plastique apparaît. Dans un système d'axes donné, nous pouvons tracer une courbe \mathcal{L} limite d'apparition de la plasticité qui ne dépend pas du chemin suivi (réversibilité à l'intérieur de \mathcal{L}). Elle est caractéristique du matériau et est appelé frontière d'écoulement ou surface de charge. De manière générale, cette courbe est définie à partir du tenseur des contraintes et constitue le critère de plasticité :

$$f(\sigma_{ij}) = 0 \quad (\text{E.1})$$

Cependant, cette expression peut être simplifiée par les restrictions suivantes :

- On suppose que le matériau est parfaitement isotrope. Ainsi le critère de plasticité est indépendant du choix des axes de coordonnées et ne doit donc dépendre que des invariants du tenseur des contraintes :

$$f(I_1, I_2, I_3) = 0 \quad (\text{E.2})$$

- Les essais montrent que la pression hydrostatique n'a pas d'effet sur la limite d'écoulement. La surface de charge ne doit donc dépendre que des invariants du tenseur déviateur des contraintes. De plus, comme $J_1 = s_{kk} = 0$, le critère de plasticité prend la forme :

$$f(J_2, J_3) = 0 \quad (E.3)$$

- Si on néglige l'effet Baushinger, la limite d'écoulement est identique en traction et en compression. La fonction de charge ne doit donc pas dépendre du signe des contraintes. J_2 est strictement positif et $J_3 = s_I s_{II} s_{III}$. La fonction de charge doit donc être une fonction paire de J_3 . On prendra plus simplement une fonction indépendante de J_3 , on obtient alors la forme simplifiée suivante :

$$f(J_2) = 0 \quad (E.4)$$

Cette équation E.4 signifie que J_2 atteint une valeur critique au niveau de la surface de charge. Ce qui peut s'exprimer par :

$$J_2 - k^2 = 0 \quad (E.5)$$

Et en développant, on obtient :

$$J_2 = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\sigma_{ij} - \frac{\delta_{ij}}{3} \sum_k \sigma_{kk} \right)^2 \quad (E.6)$$

Puis :

$$J_2 = \sigma_{12}^2 + \sigma_{23}^2 + \sigma_{13}^2 + \frac{1}{6} \left[(\sigma_{11} - \sigma_{22})^2 + (\sigma_{22} - \sigma_{33})^2 + (\sigma_{33} - \sigma_{11})^2 \right] \quad (E.7)$$

Et finalement, le critère de plasticité devient avec l'équation 12 :

$$(\sigma_{11} - \sigma_{22})^2 + (\sigma_{22} - \sigma_{33})^2 + (\sigma_{33} - \sigma_{11})^2 + 6(\sigma_{12}^2 + \sigma_{23}^2 + \sigma_{13}^2) + 6k^2 = 0 \quad (E.8)$$

Ce critère doit être valable dans le cas simple de la traction uniaxiale. On doit pouvoir retrouver l'égalité $\sigma_{33} = \sigma_0$ lorsque toutes les autres composantes sont nulles.

Ainsi, on a $k = \frac{\sigma_0}{\sqrt{3}}$.

Le critère de plasticité de Von mises s'énonce alors ainsi :

$$(\sigma_{11} - \sigma_{22})^2 + (\sigma_{22} - \sigma_{33})^2 + (\sigma_{33} - \sigma_{11})^2 + 6(\sigma_{12}^2 + \sigma_{23}^2 + \sigma_{13}^2) - 2\sigma_0^2 = 0 \quad (E.9)$$

La contrainte équivalente vaut $\sigma_{equ} = \sigma_0$.

Expression de la déformation généralisée :

L'incrément de la déformation généralisé $d\varepsilon_g$ est défini par :

$$d\varepsilon_g^2 = \frac{4}{9} \left\{ \frac{1}{2} \left[(d\varepsilon_{11} - d\varepsilon_{22})^2 + (d\varepsilon_{22} - d\varepsilon_{33})^2 + (d\varepsilon_{33} - d\varepsilon_{11})^2 \right] + 3(d\varepsilon_{12}^2 + d\varepsilon_{23}^2 + d\varepsilon_{31}^2) \right\} \quad (E.10)$$

Cette relation est principalement utilisée dans le domaine plastique en négligeant la déformation élastique. On la note ε_{equ} .

La déformation plastique totale généralisée vaut :

$$\varepsilon_{equ} = \int d\varepsilon_g \quad (E.11)$$

Equivalence traction uniaxiale et cisaillement simple :

Dans le repère géométrique présenté par la figure 2.2..3 a) où la direction 3 est l'axe de sollicitation mécanique en cisaillement simple, nous pouvons formuler les hypothèses suivantes : $\tau_{11} = \tau_{22} = \tau_{33} = \tau_{12} = \tau_{23} = 0$ et $\gamma_{11} = \gamma_{22} = \gamma_{33} = \gamma_{12} = \gamma_{23} = 0$ avec $\gamma_{13} = 2\varepsilon_{13}$ (loi d'écoulement plastique).

Ainsi, à partir des équations E.9 et E.10, la contrainte et la déformation équivalentes sont données par :

$$\sigma_{equ} = \sqrt{3} \cdot \tau_{31} \quad (E.12) \quad \text{et} \quad \varepsilon_{equ} = \frac{\gamma_{13}}{\sqrt{3}} \quad (E.13)$$

Dans l'objectif de comparer les comportements mécaniques en cisaillement simple et en traction uniaxiale, nous réalisons nos essais mécaniques de cisaillement à des vitesses de déformations constantes déterminées à partir de celles choisies en traction avec l'expression suivante :

$$\dot{\gamma} = \dot{\varepsilon} \cdot \sqrt{3} \quad (E.14)$$

Equivalence traction uniaxiale et traction plane :

Compte tenu des hypothèses imposées par le mode de déformation en traction plane :

$\sigma_{22} = \sigma_{12} = \sigma_{23} = \sigma_{31} = 0$ avec $\sigma_{11} = \frac{\sigma_{33}}{2}$ (loi d'écoulement plastique) et $\varepsilon_{11} = 0$ avec $\varepsilon_{33} = -\varepsilon_{22}$, nous déterminons ses contraintes et déformations équivalentes avec la traction uniaxiale de la même manière que précédemment en simplifiant les équations E.9 et E.10. On obtient alors :

$$\sigma_{equ} = \frac{\sqrt{3}}{2} \sigma_{33} \quad (E.15) \quad \text{et} \quad \varepsilon_{equ} = \frac{2}{\sqrt{3}} \varepsilon_{33} \quad (E.16)$$

La vitesse de déformation équivalente vaut alors :

$$\dot{\varepsilon}_{equ} = \frac{2}{\sqrt{3}} \dot{\varepsilon} \quad (E.17)$$

Annexe F :

LA MICRO-SPECTROSCOPIE RAMAN

1) Principe :

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive, basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique. La différence de fréquence entre photon exciteur et photon diffusé renseigne sur la nature chimique de la molécule à l'origine de la diffusion. Un faisceau de lumière monochromatique produit par un laser continu est focalisé sur l'échantillon à analyser. L'énergie E_0 de la radiation incidente est définie par la relation suivante :

$$E_0 = h\nu_0 = \frac{c}{\lambda_0} \quad (\text{F.1})$$

avec h , la constante de Planck ($6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$), ν_0 , la fréquence de la radiation incidente, c , la vitesse de la lumière dans le vide ($3 \cdot 10^8 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$) et λ_0 , la longueur d'onde de la radiation incidente.

Les photons incidents sont en grande partie transmis, réfléchis ou absorbés et une fraction bien plus faible est diffusée :

- une partie de la lumière est diffusée à la même fréquence ν_0 que la radiation incidente, c'est la diffusion Rayleigh (diffusion élastique),
- une partie infime des photons incidents est diffusée avec changement de fréquence : c'est la diffusion Raman (diffusion inélastique) : elle représente environ 1 photon Raman pour 10^8 photons incidents.

La diffusion Raman correspond à l'interaction de la polarisabilité de la molécule avec la radiation incidente, entraînant un moment dipolaire induit dans la molécule et l'émission d'un photon Raman.

La figure F.1 illustre les deux mécanismes de diffusion Raman pour deux niveaux d'énergie séparés par une énergie $h\nu_{\text{vib}}$.

Si la fréquence $\nu_0 - \nu_{\text{vib}}$ du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident (ν_0), il y a gain d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et perte d'énergie pour le photon).

On parle de raie Stokes. Et si au contraire le photon incident est diffusé à une fréquence $\nu_0 + \nu_{\text{vib}}$ il y a perte d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et gain d'énergie pour le photon). On parle de raie anti-Stokes.

L'intensité de la diffusion anti-Stokes décroît rapidement lorsque ν_{vib} augmente car la population du niveau excité diminue conformément à la loi de Boltzmann. C'est pourquoi en diffusion Raman on ne considérera que les raies Stokes, les plus intenses.

Diffusion Rayleigh (élastique) Diffusion Raman Stokes Diffusion Raman Anti-Stokes

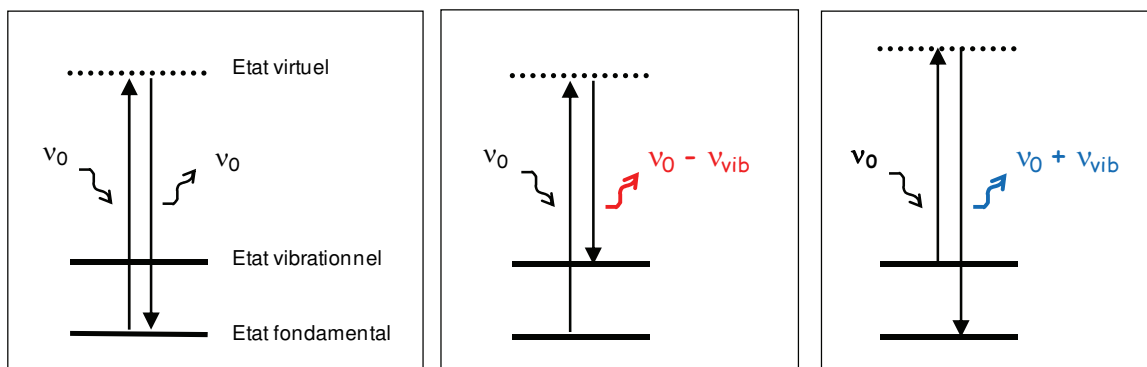


Figure F.1 : Mécanismes de diffusion Rayleigh et Raman

Un spectre Raman présente l'intensité Raman diffusée en fonction de la différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé : si l'on considère les raies Stokes, cette différence est positive, et nulle dans le cas de la diffusion Rayleigh. En pratique, il est d'usage de convertir cette différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé en nombre d'onde. Le nombre d'onde $\bar{\nu}$ est défini par la relation suivante :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu_{\text{vib}}}{c} \quad (\text{F.2})$$

Les informations tirées d'un spectre Raman sont multiples (figure F.2) :

- la position des raies renseigne sur les espèces chimiques en présence dans l'échantillon,
- la largeur des pics à mi hauteur fournit des informations sur la structure de l'échantillon,
- l'intensité d'un pic peut être reliée à la concentration de l'espèce,
- le déplacement des pics est fonction de l'état de contrainte et/ou de la température.

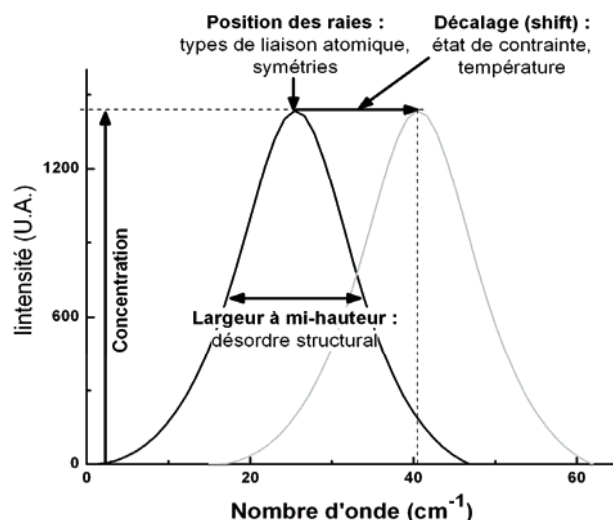


Figure F.2 : Informations qualitatives et quantitatives fournies par une raie Raman (Colomban, 1992).

2) Les signatures Raman des matériaux étudiés :

Chalmers et al., 1991, proposent les assignations suivantes des bandes spectrales caractéristiques du polypropylène et du polyéthylène (figure F.3 a) et b) respectivement).

Frequency (cm ⁻¹)		
Observed	Calculated	Assignment (PED %)*
1456 s	1456	$\delta_b(\text{CH}_2)$ (65) + $\delta_a(\text{CH}_2)$ (22)
1450 s	1457	$\delta_a(\text{CH}_2)$ (64) - $\delta_b(\text{CH}_2)$ (22)
1434 m	1438	$\delta(\text{CH}_2)$ (91)
1376 s	1353	$\delta_a(\text{CH}_2)$ (77)
1357 w	1398	$\delta(\text{CH})$ (50) - $w(\text{CH}_2)$ (18)
1326 vw	1344	$w(\text{CH})$ (60) - $\nu_b(\text{CC})$ (21)
1305 w	1294	$w(\text{CH}_2)$ (57) + $\delta(\text{CH})$ (29)
1255 w	1269	$t(\text{CH}_2)$ (80)
1166 m	1125	$\nu_b(\text{CC})$ (26) - $\nu_a(\text{CH}_2)$ (18) + $w(\text{CH})$ (18)
1043 vw	1059	$\nu_a(\text{CC})$ (53)
998 m	1021	$\nu_b(\text{CH}_2)$ (41)
974 m	936	$\nu_a(\text{CH}_2)$ (55) + $\nu_b(\text{CC})$ (26)
900 vw	874	$\nu_a(\text{CC})$ (38) + $\nu_b(\text{CH}_2)$ (22)
841 m	827	$r(\text{CH}_2)$ (82)
452 w	451	$w(\text{C-CH}_2)$ (54) - $\delta(\text{C-CH}_2)$ (19)
396 vw	375	$\delta_b(\text{CC})$ (44) + $\delta(\text{C-CH}_2)$ (26)
248 vw	249	$\delta_b(\text{CC})$ (30) - $w(\text{C-CH}_2)$ (23) - $\delta(\text{C-CH}_2)$ (21)
...	109	$\delta_a(\text{CC})$ (56) + $\delta(\text{C-CH}_2)$ (19)
1456 s	1467	$\delta_b(\text{CH}_2)$ (90)
1450 s	1456	$\delta_a(\text{CH}_2)$ (87)
1434 m	1441	$\delta(\text{CH}_2)$ (92)
1376 s	1352	$\delta_a(\text{CH}_2)$ (79)
1357 m	1406	$\delta(\text{CH})$ (61), $\nu_a(\text{CC})$ (10)
1326 vw	1334	$w(\text{CH})$ (38), $w(\text{CH}_2)$ (26), $\nu_b(\text{CC})$ (13)
1296 vw	1290	$w(\text{CH}_2)$ (52), $w(\text{CH})$ (26)
1218 vw	1233	$t(\text{CH}_2)$ (75), $w(\text{CH})$ (12)
1153 w	1140	$\nu_a(\text{CC})$ (17), $\nu_b(\text{CC})$ (13), $\delta(\text{CH})$ (8)
1101 vw	1092	$\nu_b(\text{CC})$ (25), $\nu_a(\text{CH}_2)$ (16), $\nu_b(\text{CH}_2)$ (11)
1024 vvw	1032	$\nu_a(\text{CC})$ (35), $\nu_b(\text{CH}_2)$ (21), $\nu_a(\text{CH}_2)$ (10)
940 vw	922	$\nu_a(\text{CH}_2)$ (27), $\nu_b(\text{CH}_2)$ (27), $\nu_b(\text{CC})$ (19)
900 w	912	$\nu_a(\text{CH}_2)$ (24), $\nu_b(\text{CH}_2)$ (27), $\nu_b(\text{CC})$ (19), $\nu_a(\text{CC})$ (15), $\nu_a(\text{CC})$ (13)
809 w	799	$\nu_a(\text{CC})$ (49), $r(\text{CH}_2)$ (40)
528 vw	486	$\delta_a(\text{CC})$ (25), $w(\text{C-CH}_2)$ (21), $\delta(\text{C-CH}_2)$ (16)
456 vw	441	$\delta_b(\text{CC})$ (63), $\delta(\text{C-CH}_2)$ (13)
318 vvw	287	$w(\text{C-CH}_2)$ (54), $\delta(\text{C-CH}_2)$ (13)
168 vvw	130	$\delta_a(\text{CC})$ (45), $\delta(\text{C-CH}_2)$ (41)

a)

Raman shift $\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	Mode	Phase
1064	ν_+ (C-C)	Crystalline + amorphous trans
1131	ν_+ (C-C)	Crystalline + amorphous trans
1170	ρ (CH ₂)	Crystalline + amorphous
1295	τ (CH ₂)	Crystalline
1305	τ (CH ₂)	Amorphous
1370	ω (CH ₂)	Crystalline + amorphous
1416	δ (CH ₂)	Crystalline
1440	δ (CH ₂)	Amorphous trans (interphase)
1460	δ (CH ₂)	Amorphous

b)

ν_+ , skeletal; τ , twisting; ρ , rocking; ω , wagging and δ , bending.

Figure F.3 : Assignation des bandes spectrales dans le cas du polypropylène isotactique (Chalmers et al., 1991) ; a) iPP et b) PE.

Böhning et al., 2005, ont menée des études sur la comptabilisation des charges minérales au sein d'une matrice PP en utilisant un copolymère de type PP-g-MAH dont la teneur en greffons d'anhydride maléique est de 0.6 %wt. Par spectroscopie Raman, il a établi les comparaisons présentées par la figure F.4 entre les signaux Raman d'un PP standard et un copolymère PP-g-MAH.

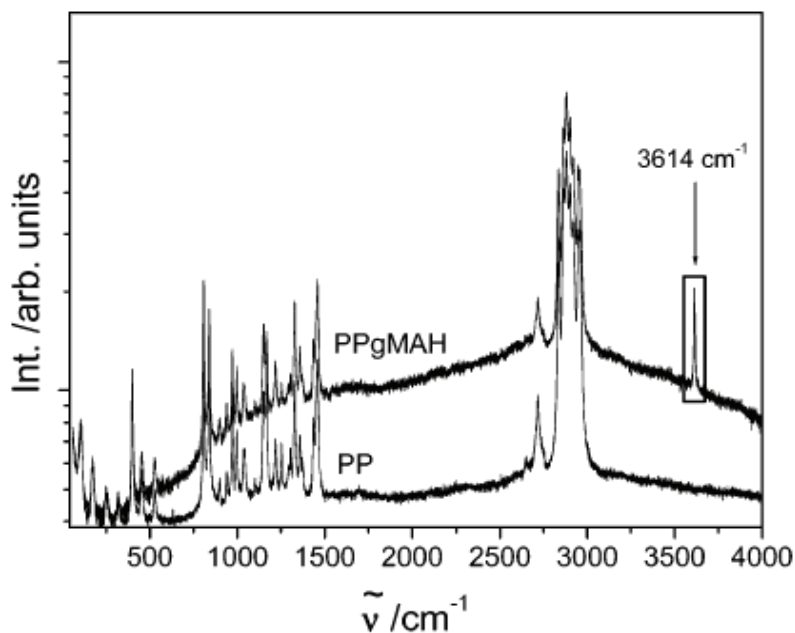


Figure F.4 : Comparaison des spectres Raman obtenus pour un PP pur et un PP-g-MAH (Böhning et al., 2005).

Une bande exclusivement correspondante à l'anhydride maléique ne peut être mise en évidence du fait de sa faible concentration dans la matrice polymère. Une des principales différences est l'importante intensité sous la courbe observée dans le cas du PP-g-MAH entre 1000 et 4000 cm^{-1} . Aussi, un pic étroit apparaît à 3614 cm^{-1} qui correspond à la vibration d'une liaison de type OH. Ce pic est assigné aux molécules d'eau liées à l'anhydride maléique et le décalage de la ligne de base à l'eau présente librement dans la matrice polymère.

Gabrielli et al., 2000, et Dandeu et al., 2006, proposent les assignations suivantes des bandes spectrales Raman caractéristiques du carbonate de calcium (figure F.5).

	Lattice mode $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	ν_1 symmetric stretching $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	ν_2 out-of-plane bending $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	ν_3 asymmetric stretching $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	ν_4 in-plane bending $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Overtone ($\nu_2 \times 2$) $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$
Wavenumber in Raman spectrum of calcite from Fig. 2	284	1086		1434	712	1747
Wavenumber in Raman spectrum of aragonite from Fig. 5	151, 206, 275	1085	853, 910	1460, 1570	701, 704	
Wavenumber in Raman spectrum of vaterite from Fig. 1	267, 300, 325	1074, 1090	874	1445, 1485 1550, 1595	668, 682 740, 750	1749

Figure F.5 : Assignment des bandes spectrales dans le cas des 3 types de cristaux de carbonate de calcium (Gabrielli et al., 2000).

Fumagalli et al., 2001, proposent les assignations suivantes des bandes spectrales Raman caractéristiques du talc (figure F.6).

Talc	Assignments
113	MgOH
196	MgOH
231	
295	
335	
366	
382	
434	Si-O-Si bending
456	OH transition
470	MgOH
510	OH liberation
519	
678	Si-O-Si bending
786	
793	
1018	Si-O-Si symmetric stretching
1055	Si-O-Si symmetric stretching
	Si-O stretch
	water bending mode (ν_2)
	first overtone ($2\nu_2$) of the fundamental water bending vibration
	OH of interlayer water
	OH stretching of structural hydroxyls
3677	OH of interlayer water

Figure F.6 : Assignment des bandes spectrales dans le cas du talc (Fumagalli et al., 2001).

Annexe G :

Texture des peaux d'injection et des films

La texture de nos matériaux est déterminée par diffraction des rayons X aux grands angles selon deux modes de diffraction : la transmission et l'incidence rasante. Ces deux techniques permettent d'évaluer la distribution des chaînes macromoléculaires par rapport à une direction de référence, généralement choisie comme étant la direction du flux de matière (injection et extrusion) ou la direction de sollicitation mécaniques. Les clichés WAXS obtenus sont interprétés par le calcul des facteurs d'orientation de Hermans définis dans la partie 2.2.3.2.4. Les principaux cas que nous pouvons rencontrer sont rassemblés sur la figure suivante :

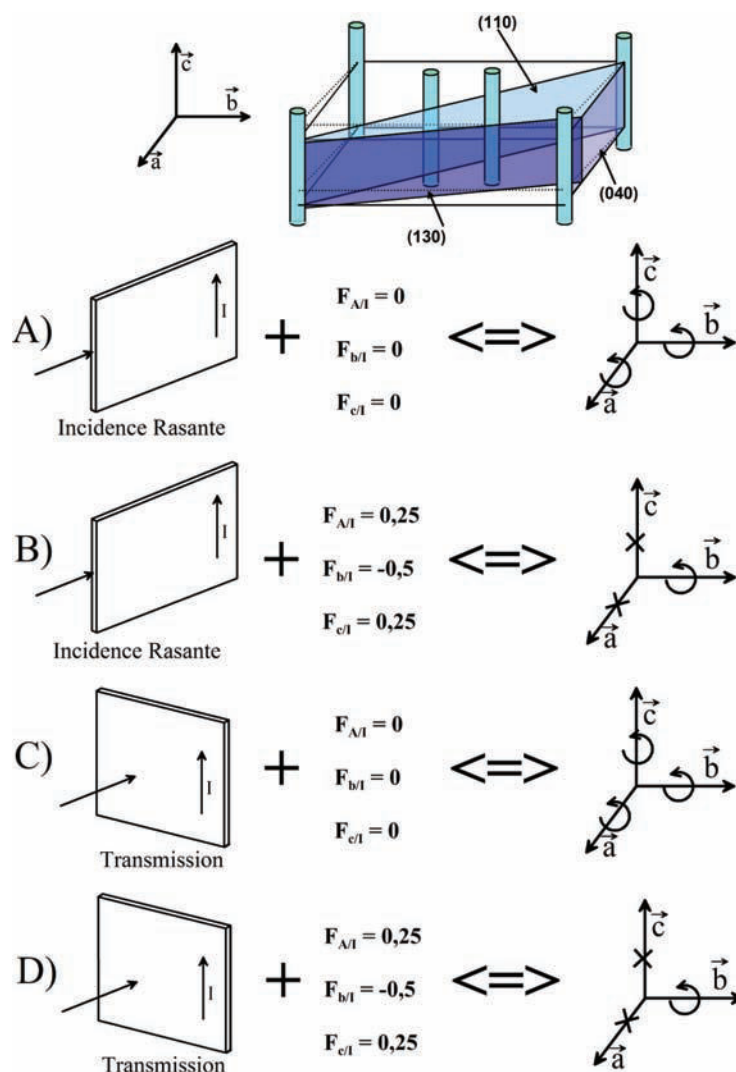


Figure G.1 : Interprétation des facteurs d'orientation de Hermans en transmission et en incidence rasante permettant la détermination de la texture de l'échantillon.

Chacun des échantillons étudiés est analysé selon les deux modes de diffraction. Ainsi, les combinaisons possibles de résultats sont : A + C, A + D, B + C et B + D. Chacune de ces combinaisons renseigne sur une distribution particulière des chaînes macromoléculaires de nos matériaux. Leur interprétation est résumée par :

A + C → Distribution isotrope des chaînes macromoléculaires dans l'échantillon

A + D → Distribution des chaînes macromoléculaires dans le plan perpendiculaire de l'échantillon

B + C → Distribution des chaînes macromoléculaires dans le plan de l'échantillon

B + D → Distribution des chaînes macromoléculaires dans le plan de l'échantillon et orientées selon la direction I.

Annexe H :

Vérfications des hypothèses de traction plane par simulation numérique

A l'aide du logiciel de conception assistée par ordinateur 3D SolidWorks et de son module complémentaire de simulation numérique par éléments finis, nous avons modélisé nos essais de traction plane afin d'en vérifier de manière théorique ses principaux fondements. La géométrie des éprouvettes utilisée est illustrée sur la figure H.1. Elle est identique à celle découpée pour la réalisation des essais expérimentaux. Il convient de rappeler les hypothèses mécaniques de ce mode de déformation en traction plane. En considérant l'axe 3 de la figure H.1 comme étant l'axe de chargement, elles sont définies par :

$$\varepsilon_{22} = -\varepsilon_{33} \qquad \varepsilon_{11} = 0 \qquad \sigma_{33} = 2 \cdot \sigma_{11} \qquad \sigma_{22} = 0$$

Nos mesures expérimentales sont réalisées au centre des éprouvettes où nous disposons sept marqueurs. La détermination de leurs déplacements à tout instant permet de calculer les déformations vraies dans un tout petit volume situé tout à fait au centre de l'échantillon. Cet élément volumique représentatif est repéré sur la figure H.1 par un rectangle rouge. Cet emplacement correspond au volume représenté par la surface elle-même délimitée par les trois marqueurs horizontaux.

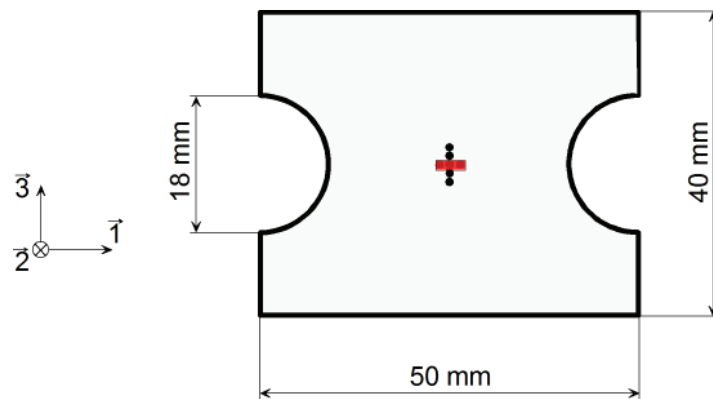


Figure H.1 : Géométrie des éprouvettes d'essais mécaniques en traction plane. L'épaisseur usuelle retenue est 300 μm .

Expérimentalement, nous avons vérifié les hypothèses de ce mode de déformation au sein du VER de nos échantillons à la fin de chacun de nos essais avant de retirer l'éprouvette des mors de traction. Ainsi, c'est essentiellement dans cette zone que nous porterons notre attention lors de la simulation de ces essais. Les propriétés intrinsèques du matériau utilisées sont celles d'un copolymère polypropylène présent dans la base de données de SolidWorks

auquel nous avons modifié le module d'Young et la limite élastique par ceux mesurés expérimentalement sur le film P0239 étiré à 30 °C et 5.10^{-3} s^{-1} .

Les conditions limites apportées à l'éprouvette sont quasiment celles de l'essai et sont illustrées par la figure H.2. L'unique différence se situe au niveau des têtes. Bien que l'ensemble de leurs bords présentent des déplacements imposés fixes (dans les trois directions sur la tête inférieure et selon les axes 1 et 2 pour la tête supérieure), nous notons que de la déformation apparaît en leur centre. Expérimentalement cette partie ne peut se déformer puisqu'elle est maintenue dans les mors. Localement au niveau du VER, cela ne présente pas d'influence pour notre étude qui consiste à vérifier la validité du mode de déformation en traction plane. Seules les valeurs des déformations sont différentes mais le mode de déformation de l'éprouvette reste inchangé. La loi utilisée pour cette simulation est de type élastique et suppose le matériau homogène et une déformation isochore. Au-delà de la limite d'élasticité du matériau, les déformations calculées ne sont plus valables du fait de l'apparition de la déformation plastique.

La figure H.3 présente le profil des déplacements au sein d'une éprouvette déformée par l'application d'un déplacement imposé d'un millimètre. Au niveau du VER, cela revient à un déplacement de 0,5 mm.

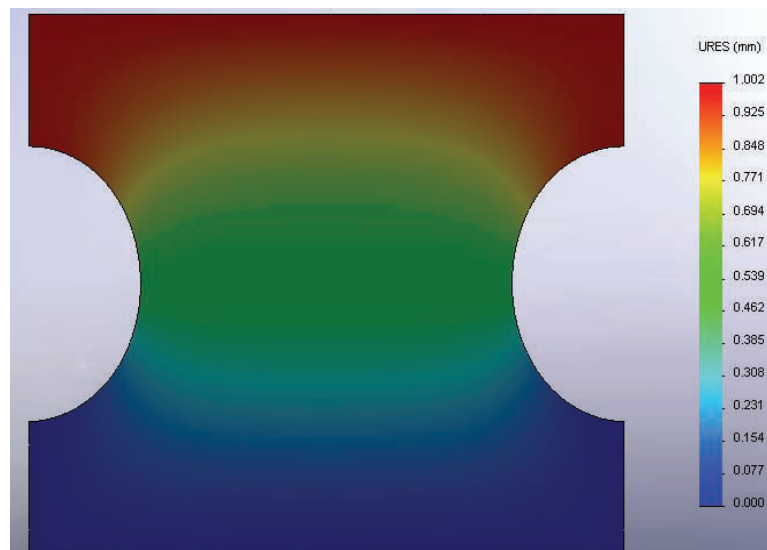


Figure H.3 : Profil des déplacements au sein d'une éprouvette soumise à un déplacement imposée de 1 mm.

Les contraintes généralisées de Von Mises à la fin du chargement sont représentées sur la figure H.4. On note une contrainte moyenne d'environ 21 MPa au niveau du VER. Les extrémités du défaut sont les plus contraintes avec une valeur de 51 MPa mais ces contraintes

se dissipent rapidement dans la largeur de l'éprouvette. Le logiciel nous donne la valeur de la limite élastique de notre matériau qui vaut 25 MPa.

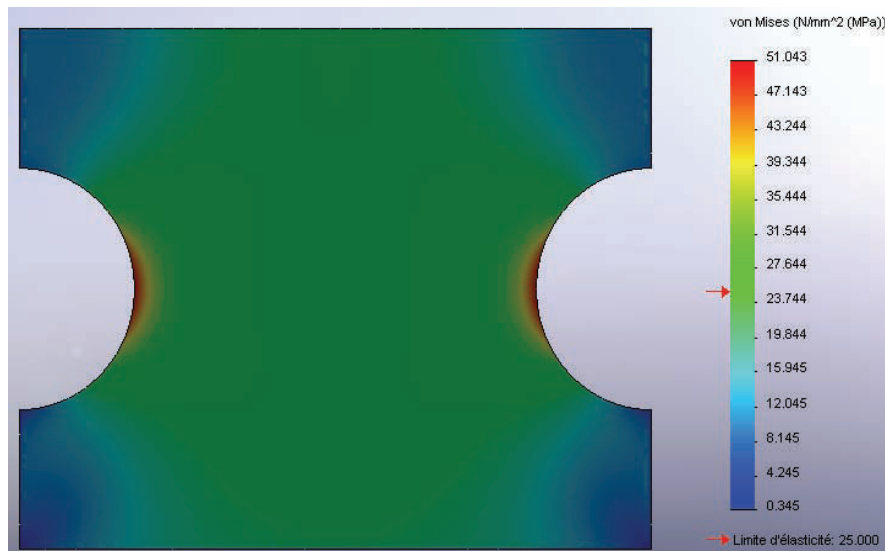


Figure H.4 : Représentation des contraintes généralisées de Von Mises au sein d'une éprouvette sollicitée en traction uniaxiale.

La figure H.5 donne les contraintes selon l'axe 1 du matériau. Au niveau du VER, elle vaut environ 9 MPa.

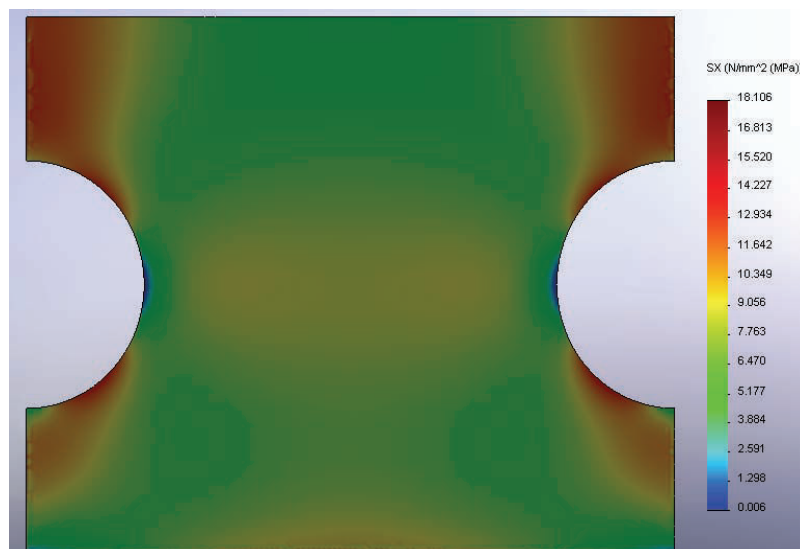


Figure H.5 : Représentation des contraintes selon l'axe 1 au sein d'une éprouvette sollicitée en traction uniaxiale.

La figure H.6 donne les contraintes selon l'axe 3 (direction de chargement) du matériau. Au niveau du VER, elle vaut environ 21 MPa.

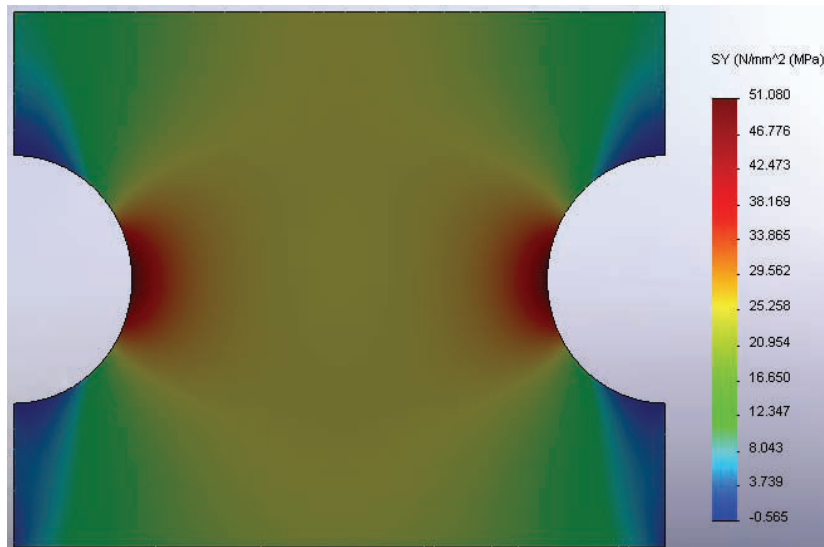


Figure H.6 : Représentation des contraintes selon l'axe 3 au sein d'une éprouvette sollicitée en traction uniaxiale.

La figure H.7 donne les contraintes selon l'axe 2 (épaisseur du film) du matériau. Au niveau du VER, elle vaut environ -2 MPa.



Figure H.7 : Représentation des contraintes selon l'axe 2 au sein d'une éprouvette sollicitée en traction uniaxiale.

La figure H.8 illustre la distribution des déformations équivalentes de Von Mises au sein d'une éprouvette déformée de 1 mm (déplacement fictif de la traverse). Au niveau du VER, elle vaut environ 0,023.

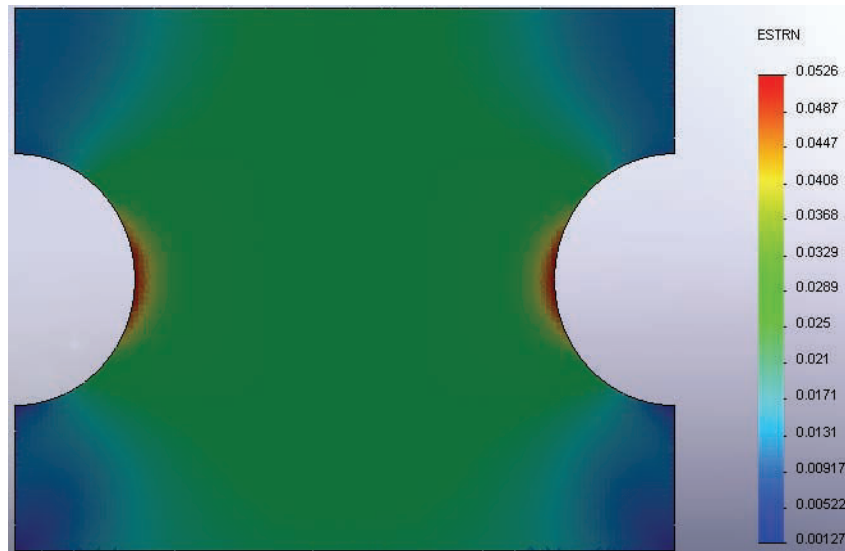


Figure H.8 : Représentation des déformations équivalentes de Von Mises au sein d'une éprouvette sollicitée en traction uniaxiale.

La figure H.9 donne les déformations selon l'axe 2 du matériau. Au niveau du VER, elle vaut environ 0.

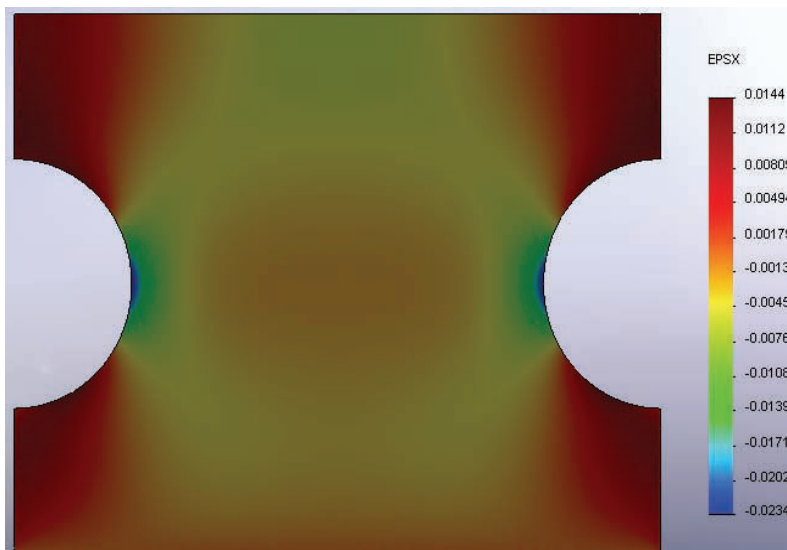


Figure H.9 : Représentation des déformations selon l'axe 2 au sein d'une éprouvette sollicitée en traction uniaxiale.

La figure H.10 donne les déformations selon l'axe 3 du matériau. Au niveau du VER, elle vaut environ 0,2.

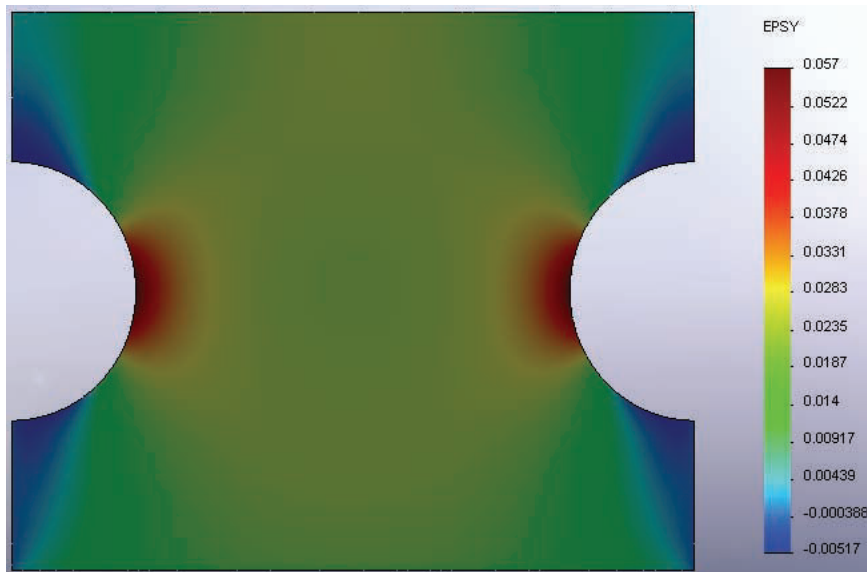


Figure H.10 : Représentation des déformations selon l'axe 3 au sein d'une éprouvette sollicitée en traction uniaxiale.

La figure H.11 donne les déformations selon l'axe 2 du matériau. Au niveau du VER, elle vaut environ -0,17.

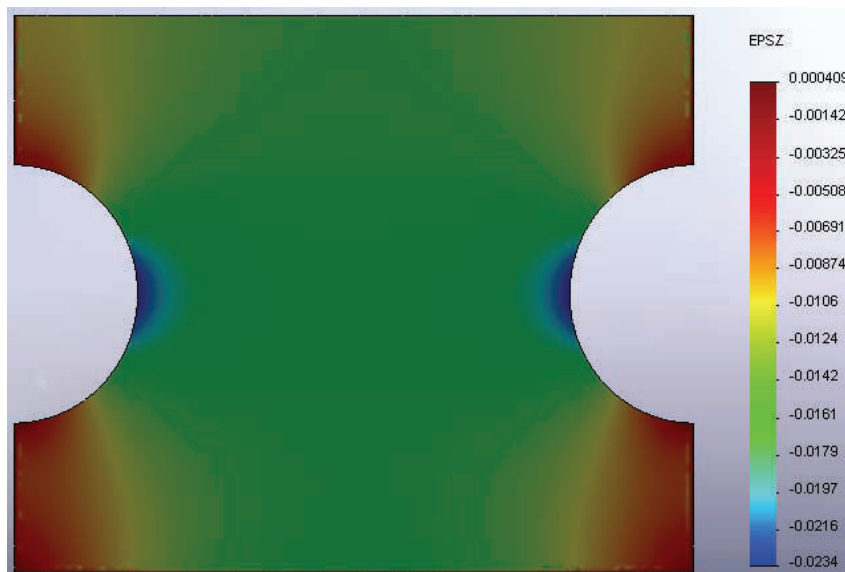


Figure H.11 : Représentation des déformations de Von Mises selon l'axe 2 au sein d'une éprouvette sollicitée en traction uniaxiale.

Pour conclure, nous confirmons le mode de déformation en traction plane de nos essais mécaniques sur films avec la géométrie d'éprouvette présentée à la figure H.1. En effet, nous observons bien i) une contrainte nulle selon l'épaisseur de l'éprouvette (figure H.7), ii) une déformation selon l'axe 1 (largeur de l'éprouvette) nulle (figure H.9), iii) une contrainte selon l'axe 1 égale à la moitié de la contrainte selon l'axe 3 (figures H.5 et H.6) et iv) une déformation égale selon l'axe 1 et selon l'axe 3 (figures H.10 et H.11).

Annexe I :

Mise en évidence de l'hétérogénéité de texture induite au niveau des extrémités des films par extrusion-calendrage.

Cas du film P0254

Le film P0254 est un film bicouche obtenu par extrusion/calendrage au Critt Polymère Picardie selon le process 3a du projet Maeva d'octobre 2008 (tableau I.1).

Nomenclature films libres extrudés	Ouverture filière (mm)	T (°C) d'extrusion / T (°C) filière	T (°C) calendrage (R ₁ /R ₂ /R ₃)	Distance filière/calendrage (cm)	Vitesse ligne (m/min)	Vitesse vis (t/min)
P0254	0,65	220 / 230	65 / 60 / 25	9,5	1	18

Tableau I.1 : Paramètres d'extrusion/calendrage utilisés au CRITT Picardie du process de type 3a.

Ce film P0254 est composé d'une première épaisseur de PP-co-PE-g-MAH contenant des antioxydants et d'une seconde de PP/EPR chargé avec 10 %wt. de particules de μ -talc. Les dimensions sont indiquées sur la figure I.1. On note la présence des plaquettes de μ -talc orientées parallèlement à la direction d'extrusion au sein de la couche principale de PP/EPR.

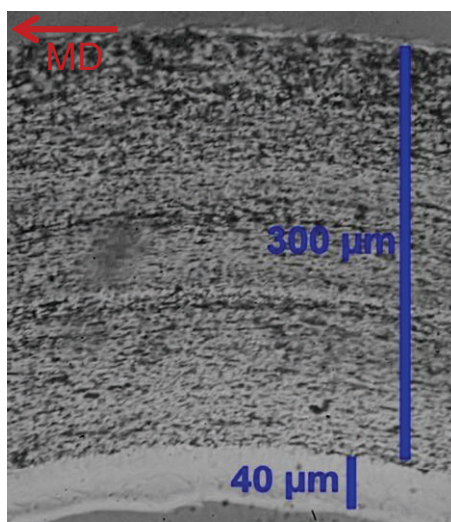


Figure I.1 : Coupe selon l'épaisseur du film P0254 observée au microscope optique sous lumière polarisée.

Une analyse de la distribution des chaînes macromoléculaires sur chacune des couches du film a été réalisée par spectroscopie Raman selon la méthode développée dans la partie

2.2.3.7.1 de ce manuscrit. Les mesures ont été faites au centre et sur les bords du film. Les évolutions du rapport d'orientation $I(973 \text{ cm}^{-1}) / I(998 \text{ cm}^{-1})$ sont présentées sur la figure I.2.

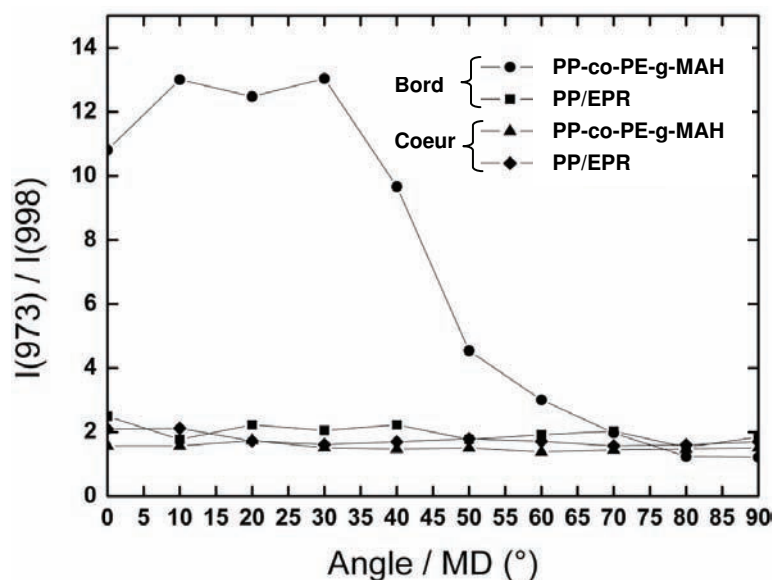


Figure I.2 : Evolutions du rapport d'orientation $I(973 \text{ cm}^{-1}) / I(998 \text{ cm}^{-1})$ par rapport à la direction d'extrusion mesurées par spectroscopie Raman. Analyses de chacune des couches au centre et au bord du film P0254.

La figure I.2 montre que lors du calandrage, des effets de bord apparaissent sur le film P0254 : les extrémités présentent une orientation des chaînes macromoléculaires dans la direction de la mise en forme alors que le centre non. De plus, cette texture ne s'observe que dans la couche de PP-co-PE-g-MAH. En effet, ce matériau possède une viscosité et des températures de transition vitreuse et de fusion faibles par rapport à la couche de PP/EPR. Par conséquent, elle est plus sensible à l'écoulement et au calandrage.

La valeur supérieure à 1 du rapport d'orientation lorsque le matériau ne présente pas d'orientation particulière des chaînes dans la direction d'étude est due à une distribution de ces chaînes dans le plan du film.

Annexe J :

Equivalence des comportements vrais selon le critère de plasticité de Von Mises.

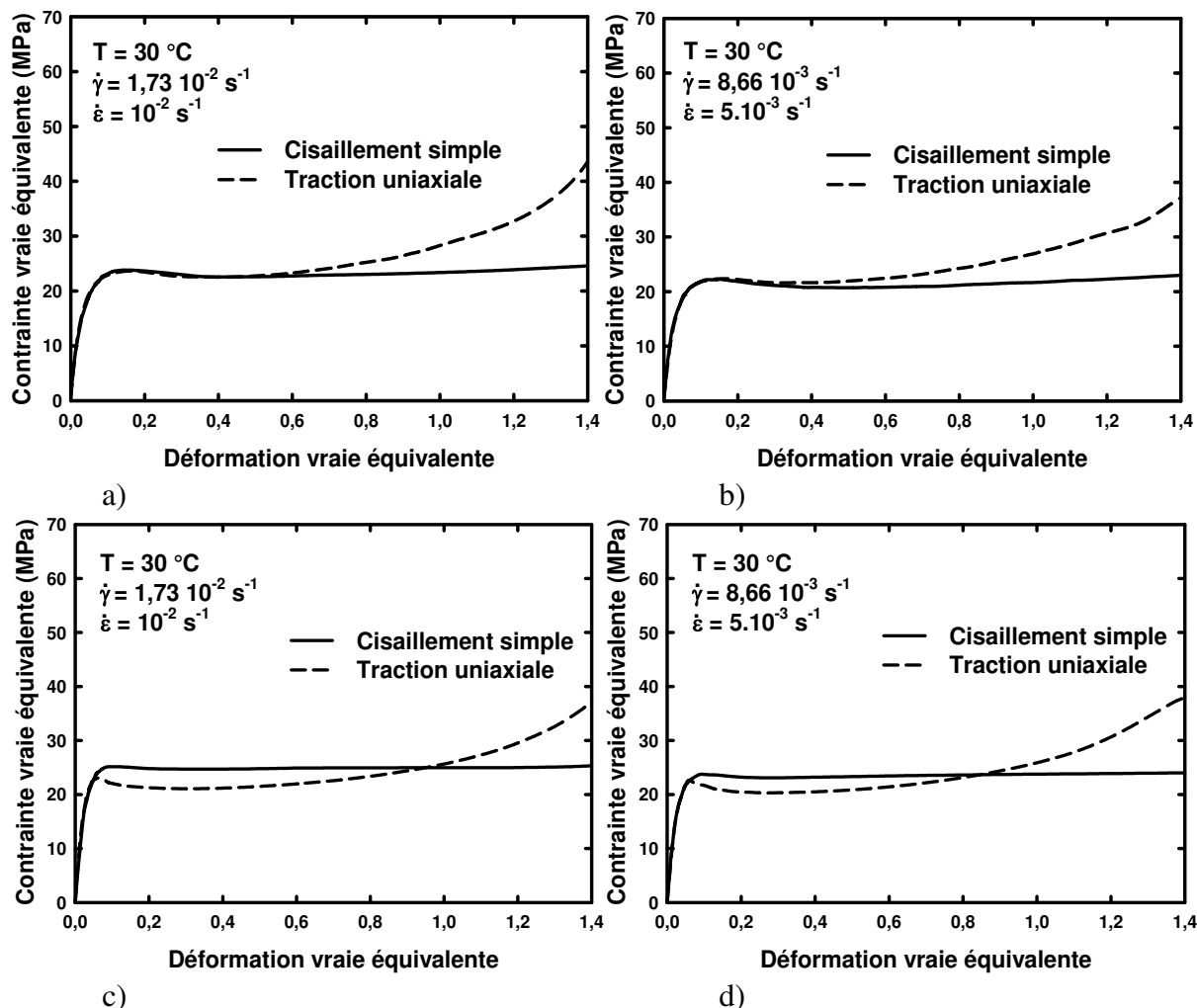


Figure J.1 : Comparaison à 30 °C des comportements vrais en traction uniaxiale et en cisaillement simple selon le critère de plasticité de Von Mises : a) et c) à 1.10^{-2} s^{-1} et b) et d) à 5.10^{-3} s^{-1} pour le PP-co-PE-g-MAH et le PP/EPR respectivement.

Pour le PP-co-PE-g-MAH, les figures J.1 a) et b) montre également la superposition des domaines viscoélastiques et d'adoucissement structural des comportements vrais équivalents en traction uniaxiale et en cisaillement simple à 30 °C pour deux vitesses de déformations équivalentes 1.10^{-2} s^{-1} et 5.10^{-3} s^{-1} . Aussi, la majeure partie du plateau de plasticité est commune entre les deux modes de déformation. Dans le cas du PP/EPR, à 30 °C et pour des vitesses de déformation supérieures (figures J.1 c) et d)), on observe que la courbe du comportement vrai équivalent en traction uniaxiale passe en dessous de celle du cisaillement simple dès la limite élastique. Ce n'est qu'après l'initiation de son durcissement structural que cette courbe passe au dessus.

Annexe K :

Clichés WAXS des évolutions des facteurs d'orientation de Hermans au cours d'une déformation en traction.

Note : I est la direction de traction.

- Clichés WAXS *Post Mortem* des VER des éprouvettes de PP/EPR déformé en traction uniaxiale à 30 et 80 °C selon trois vitesses de déformation :

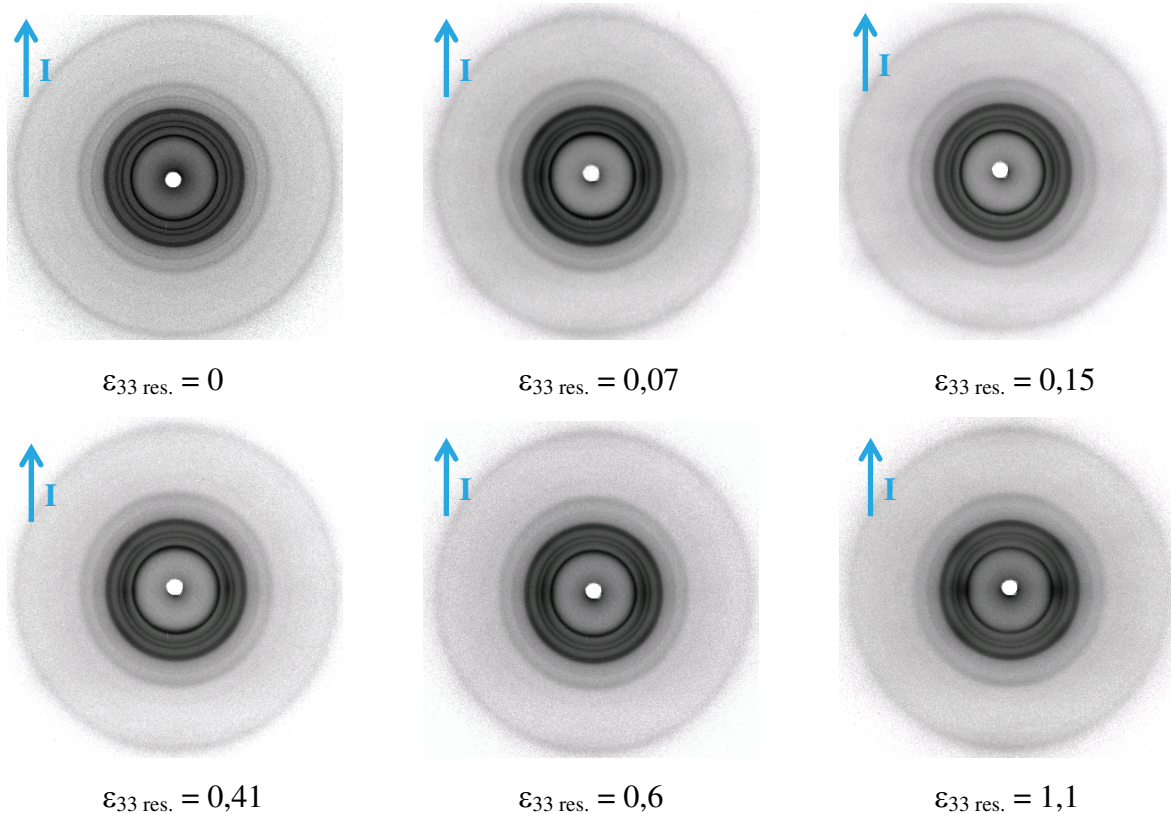


Figure K.1 : Clichés WAXS d'EVR d'éprouvettes de PP/EPR déformé en traction uniaxiale à 30 °C et 5.10^{-2} s^{-1} à différentes valeurs de déformations vraies résiduelles.

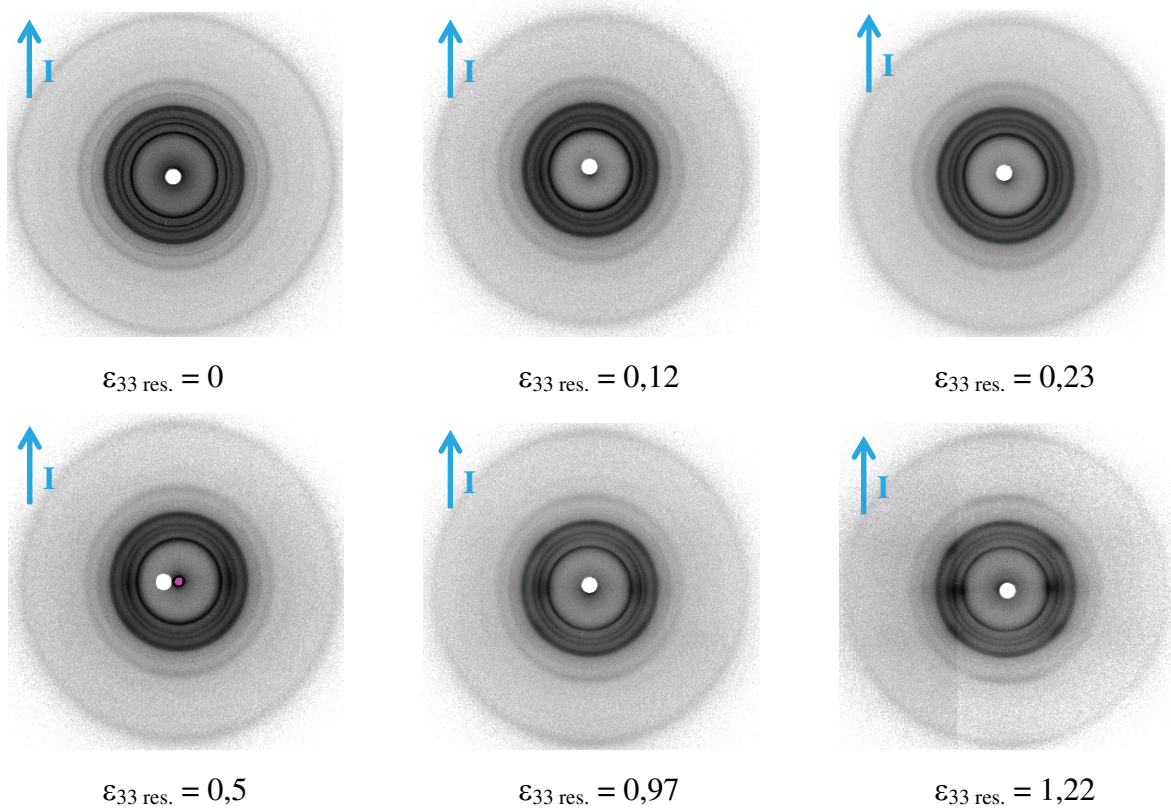


Figure K.2 : Clichés WAXS d'EVR d'éprouvettes de PP/EPR déformé en traction uniaxiale à 30 °C et $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ à différentes valeurs de déformations vraies résiduelles.

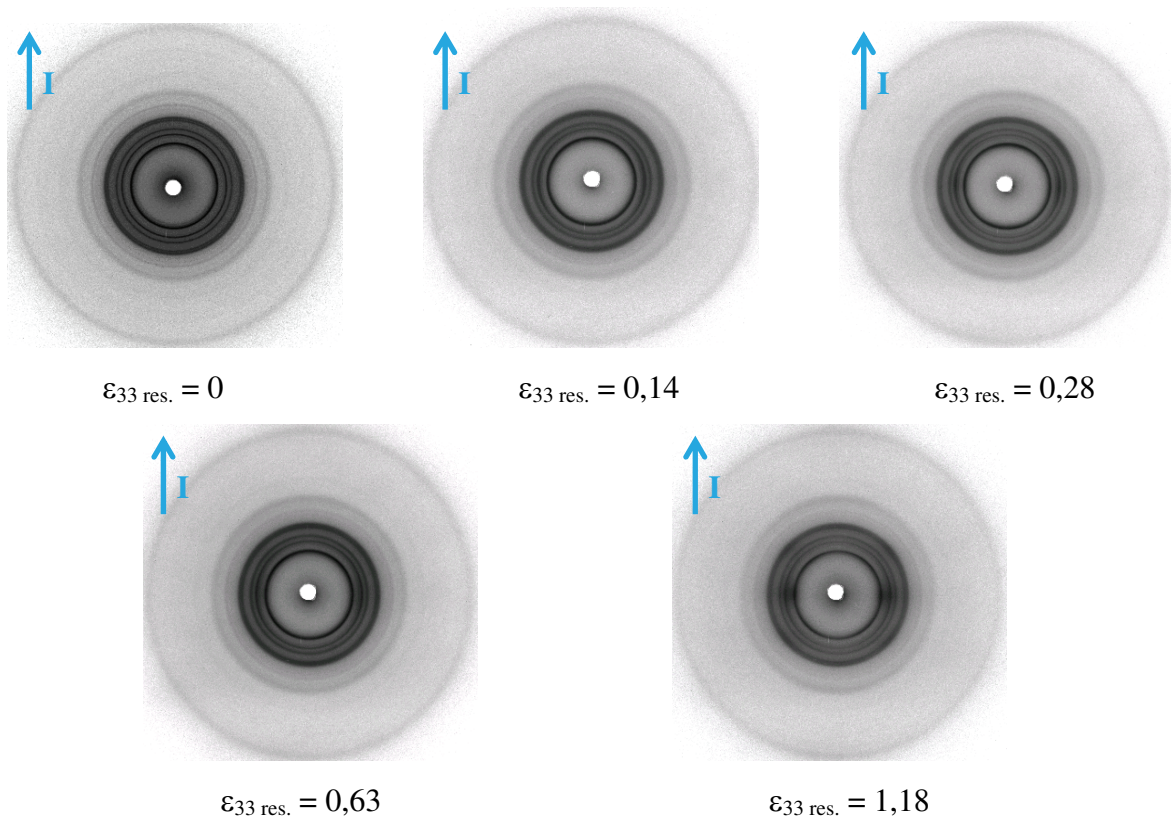


Figure K.3 : Clichés WAXS d'EVR d'éprouvettes de PP/EPR déformé en traction uniaxiale à 30 °C et $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ à différentes valeurs de déformations vraies résiduelles.

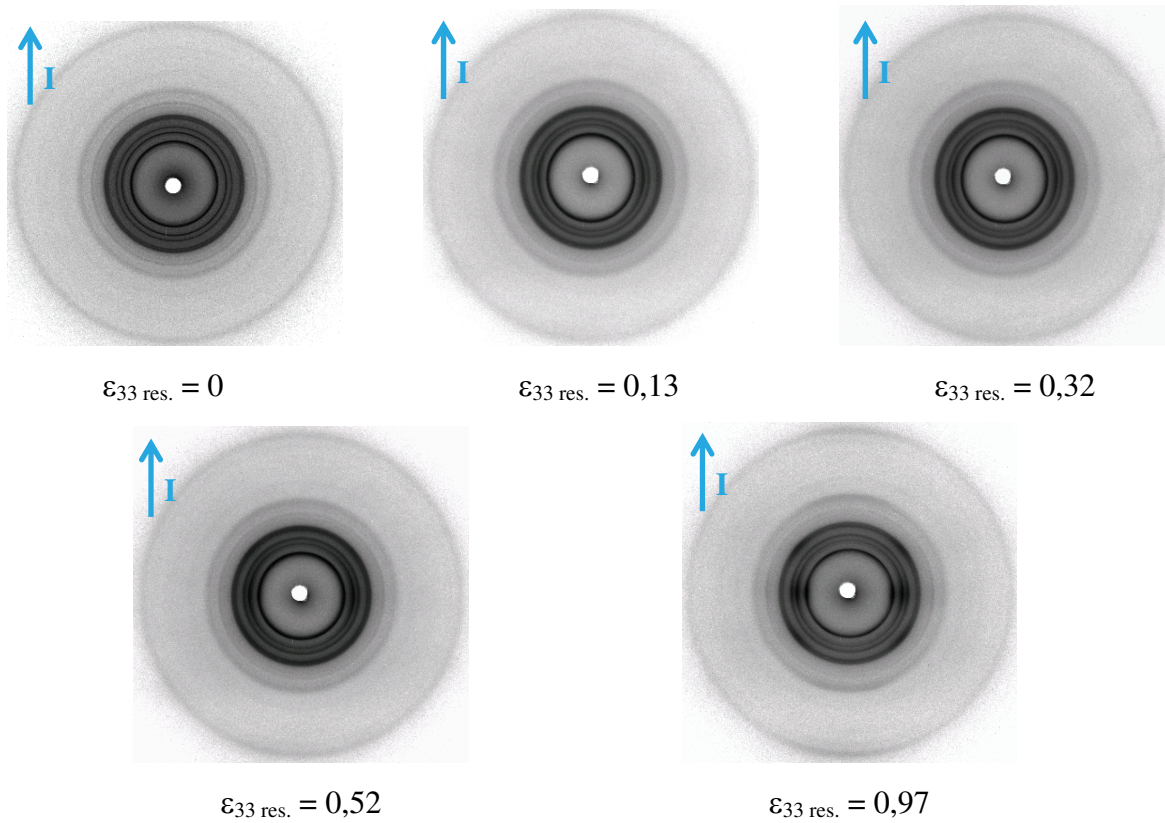


Figure K.4 : Clichés WAXS d'EVR d'éprouvettes de PP/EPR déformé en traction uniaxiale à 80 °C et 5.10^{-2} s^{-1} à différentes valeurs de déformations vraies résiduelles.

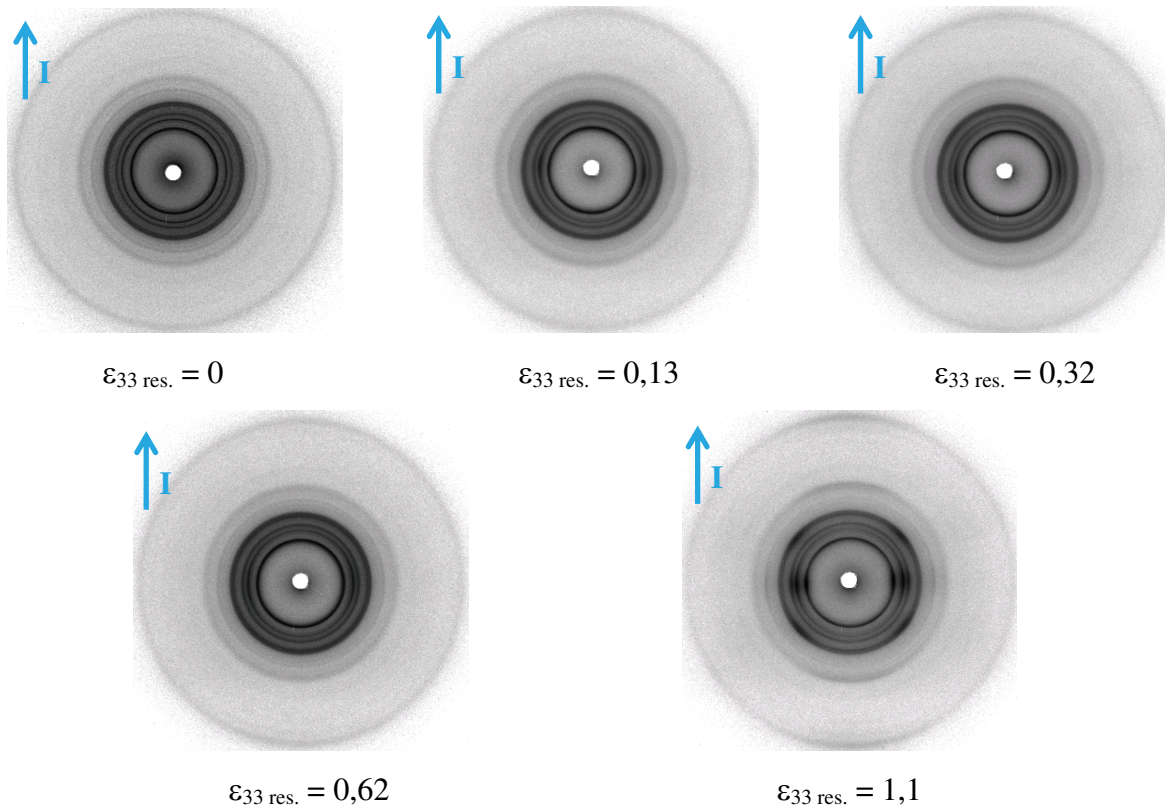


Figure K.5 : Clichés WAXS d'EVR d'éprouvettes de PP/EPR déformé en traction uniaxiale à 80 °C et 5.10^{-3} s^{-1} à différentes valeurs de déformations vraies résiduelles.

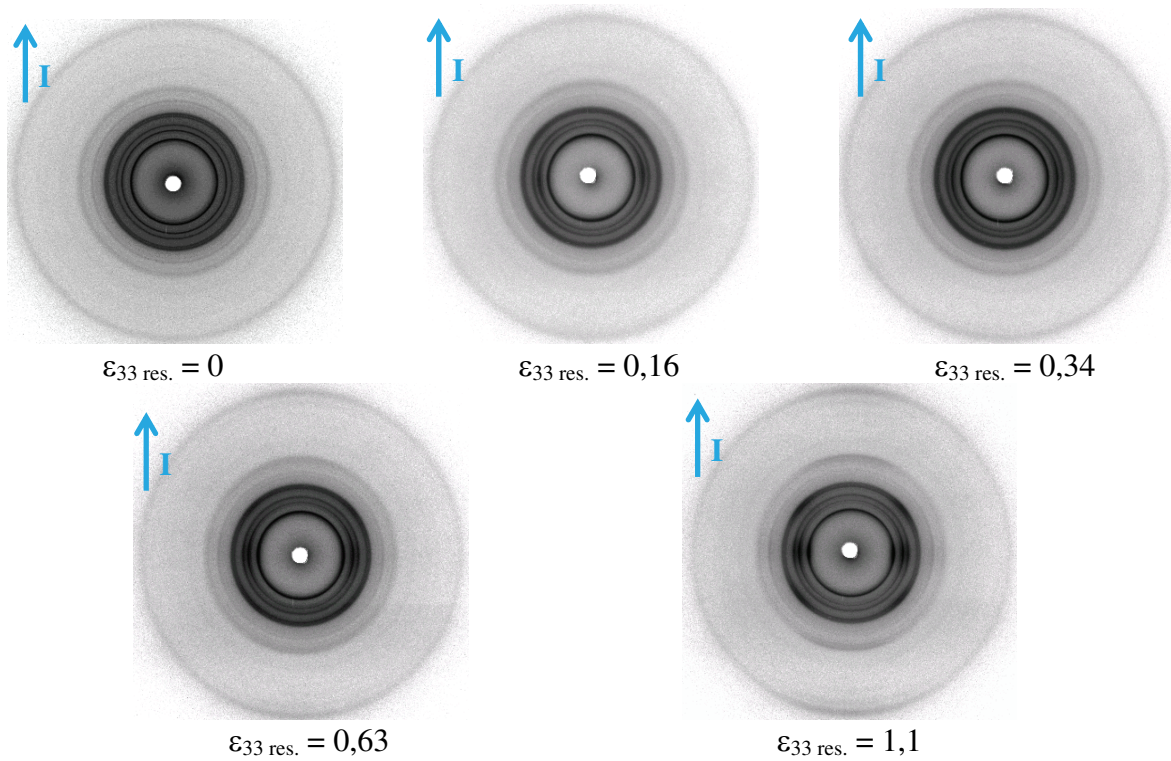


Figure K.6 : Clichés WAXS d'EVr d'éprouvettes de PP/EPR déformé en traction uniaxiale à 80 °C et $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ à différentes valeurs de déformations vraies résiduelles.

- Clichés WAXS *In Situ* des VER des films déformés en traction plane à 30 °C et $10 \mu\text{m/s}$:

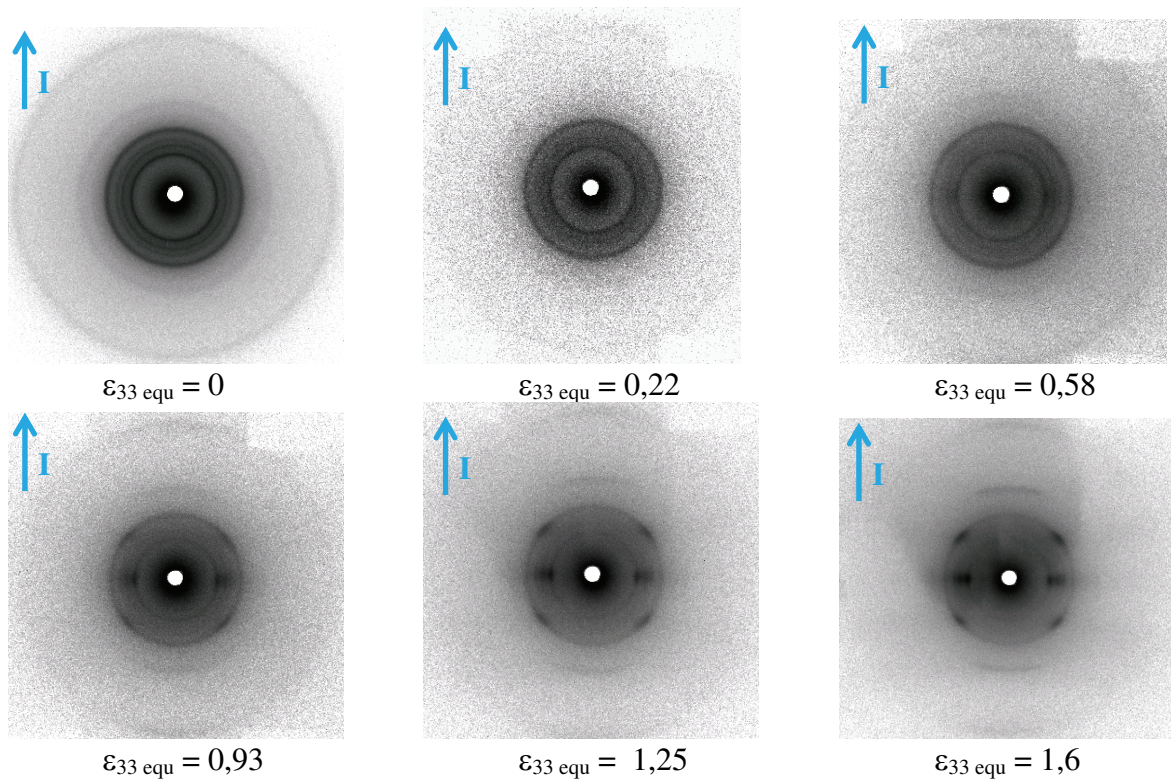


Figure K.7 : Clichés WAXS du VER du film P0161 déformé en traction plane à différentes valeurs de déformations vraies équivalentes.

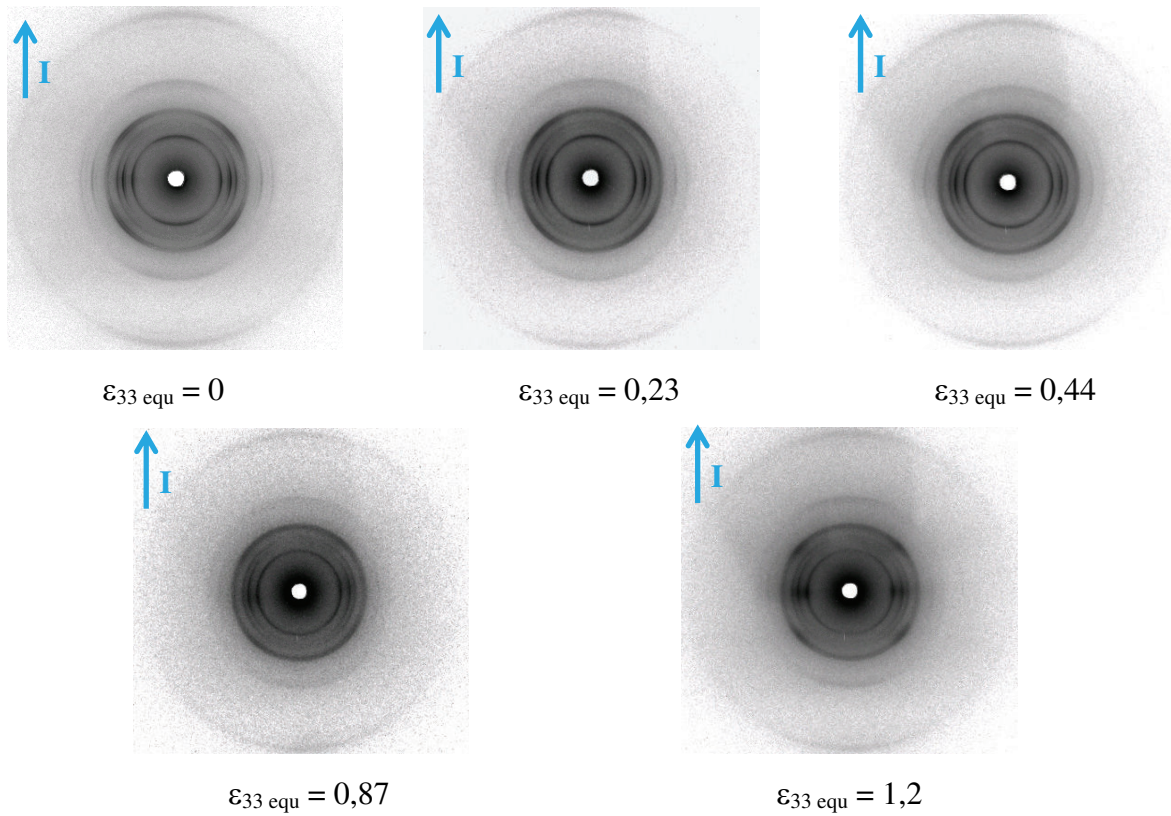


Figure K.8 : Clichés WAXS du VER du film P0270-1 déformé en traction plane à différentes valeurs de déformations vraies équivalentes.

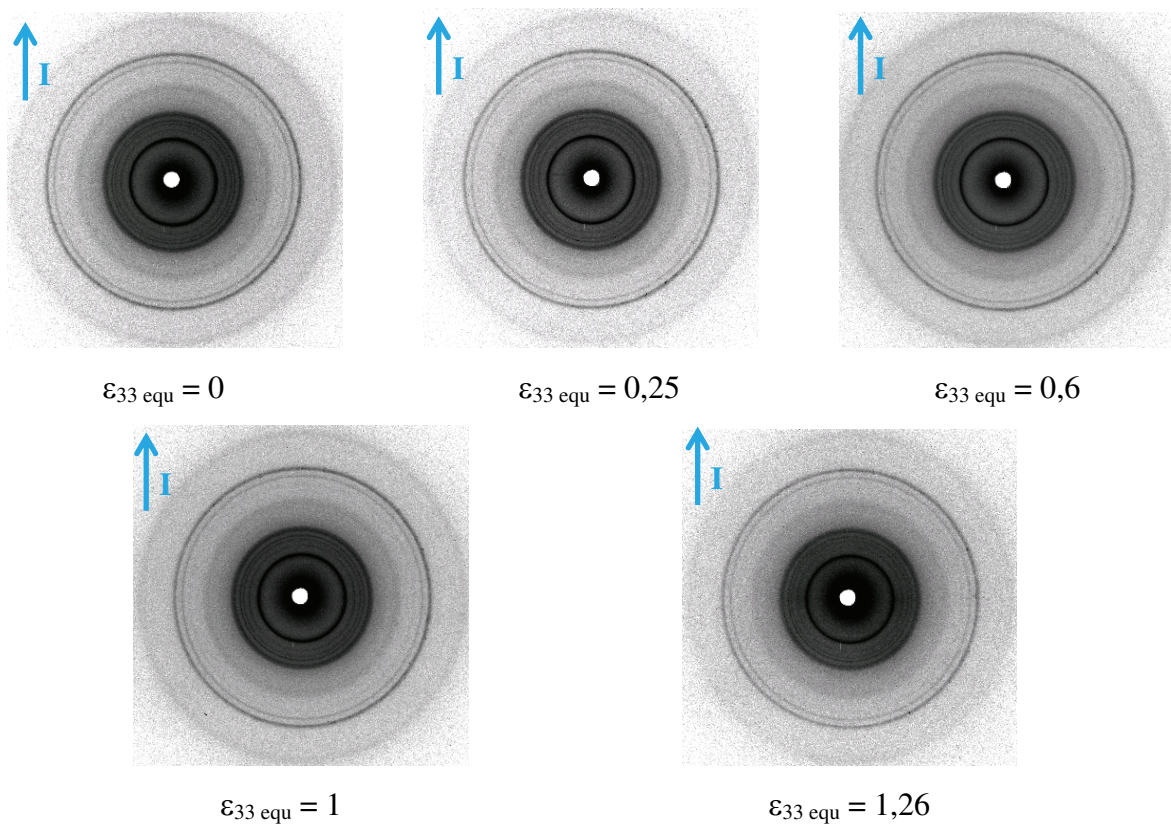


Figure K.9 : Clichés WAXS du VER du film P0239 déformé en traction plane à différentes valeurs de déformations vraies équivalentes.

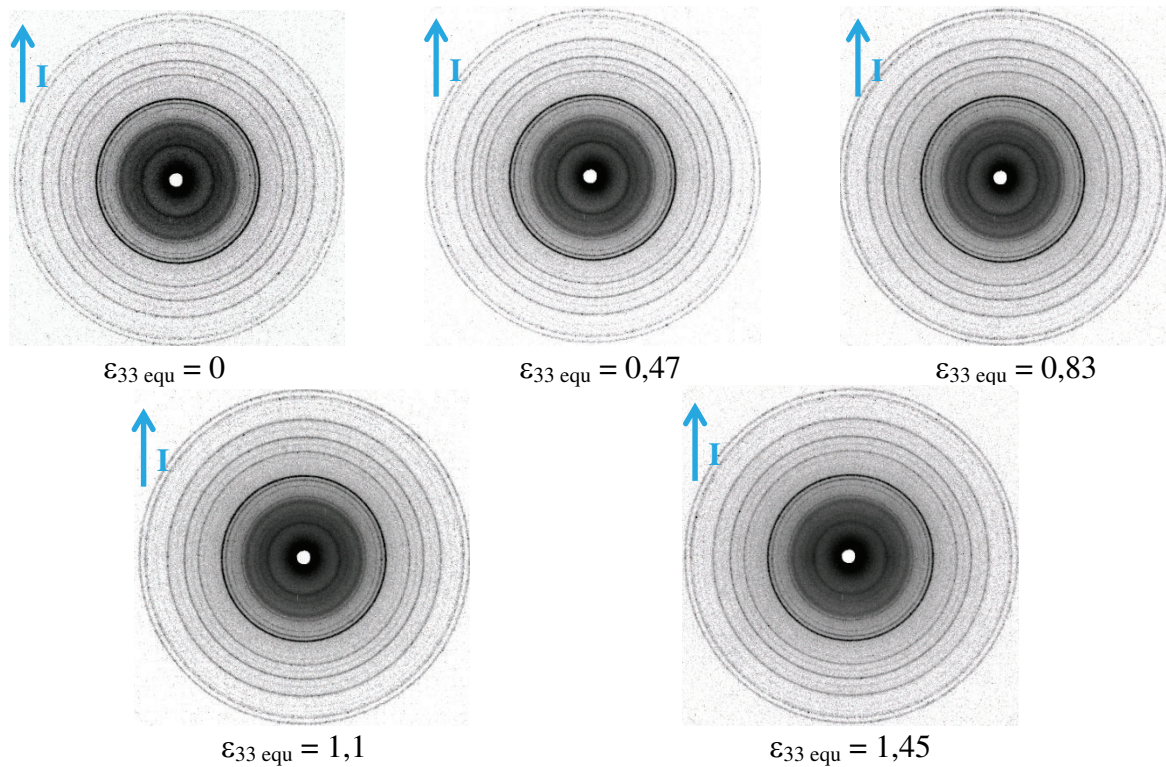


Figure K.10 : Clichés WAXS du VER du film P0238 déformé en traction plane à différentes valeurs de déformations vraies équivalentes.

- Clichés WAXS *In Situ* du VER d'un échantillon d'épaisseur de 1 mm de PP/EPR chargé avec 7 %wt. de μ -talc déformé en traction plane à 30 °C et 10 $\mu\text{m/s}$:

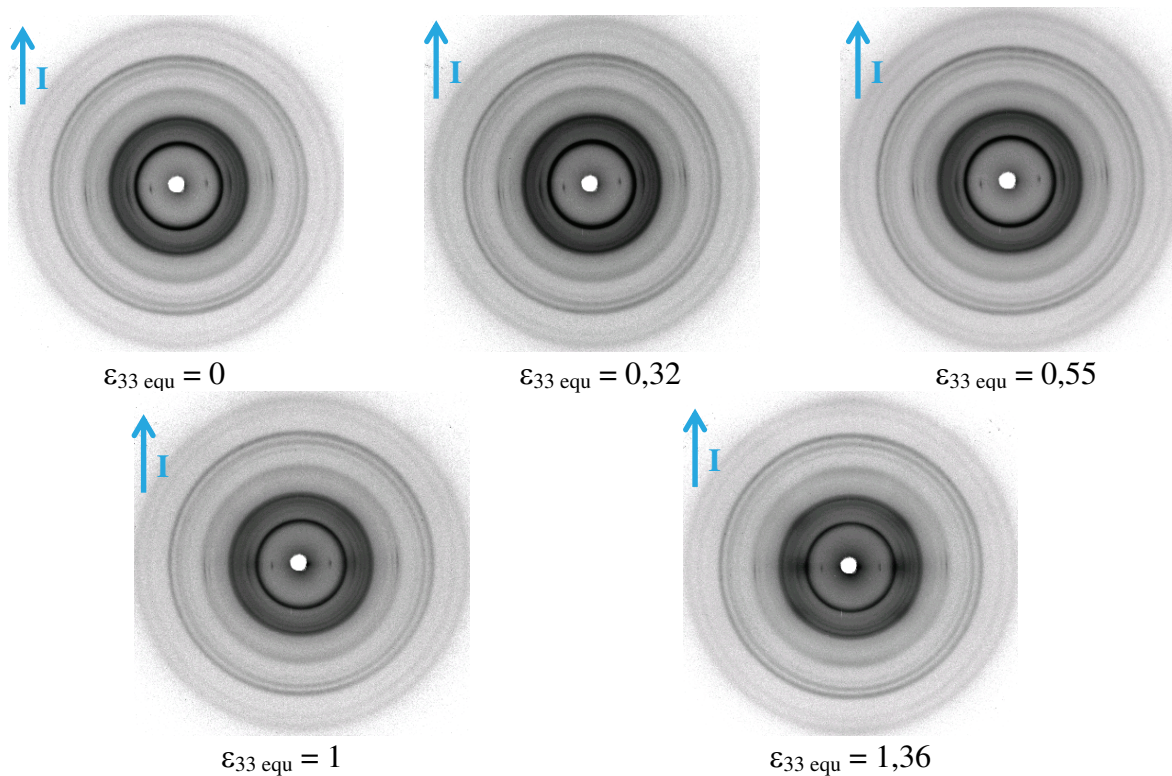


Figure K.11 : Clichés WAXS du VER d'un échantillon de PP/EPR chargé avec 7 %wt. de μ -talc déformé en traction plane à différentes valeurs de déformations vraies équivalentes.

Annexe L :
Clichés SAXS des évolutions de la longue période au cours d'une déformation en traction plane.

Note : I est la direction de traction.

- Clichés SAXS *In Situ* des VER des films déformés en traction plane à 30 °C et 10 $\mu\text{m/s}$:

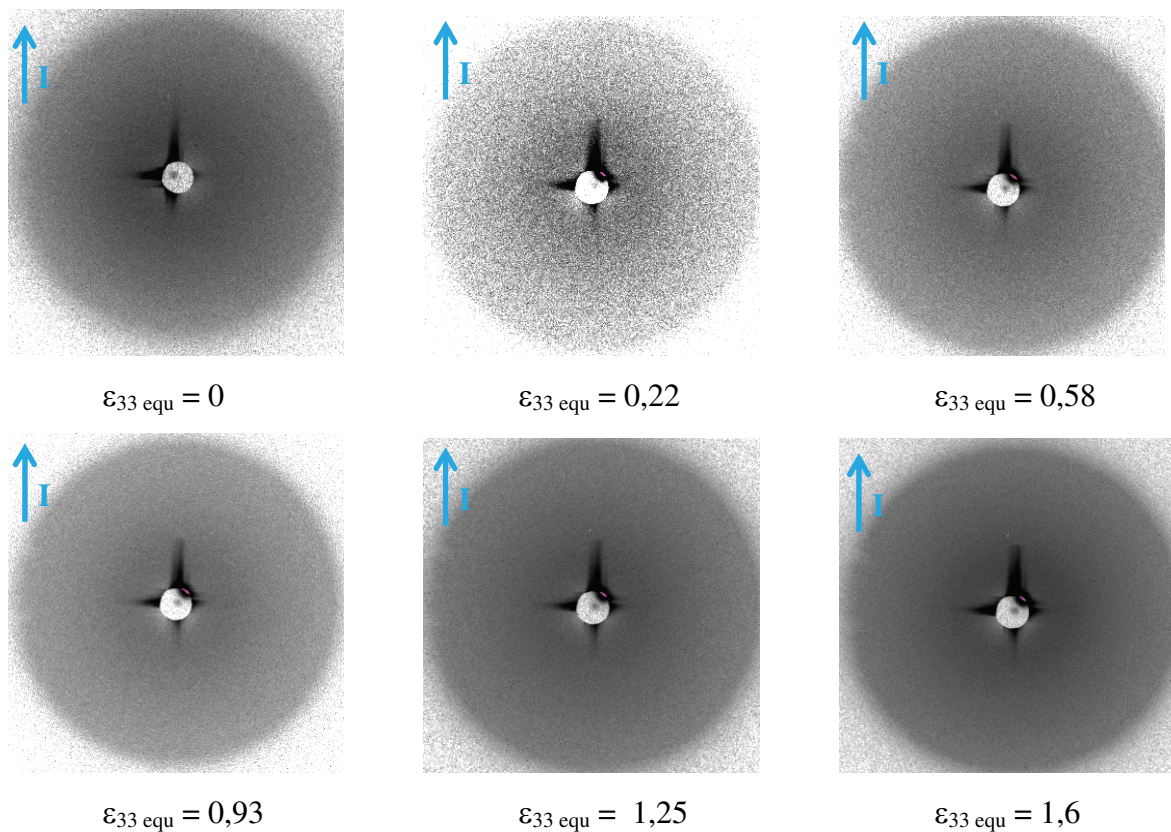


Figure L.1 : Clichés SAXS du VER du film P0161 déformé en traction plane à différentes valeurs de déformations vraies équivalentes.

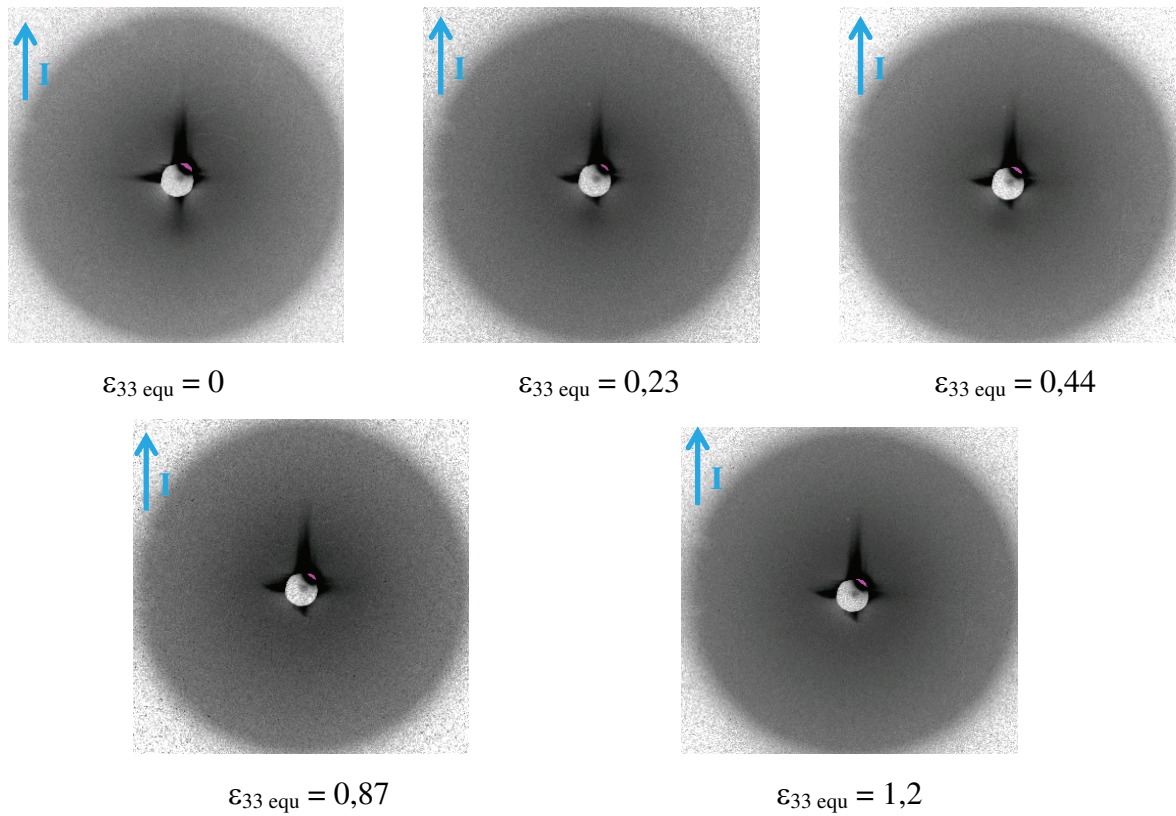


Figure L.2 : Clichés SAXS du VER du film P0270-1 déformé en traction plane à différentes valeurs de déformations vraies équivalentes.

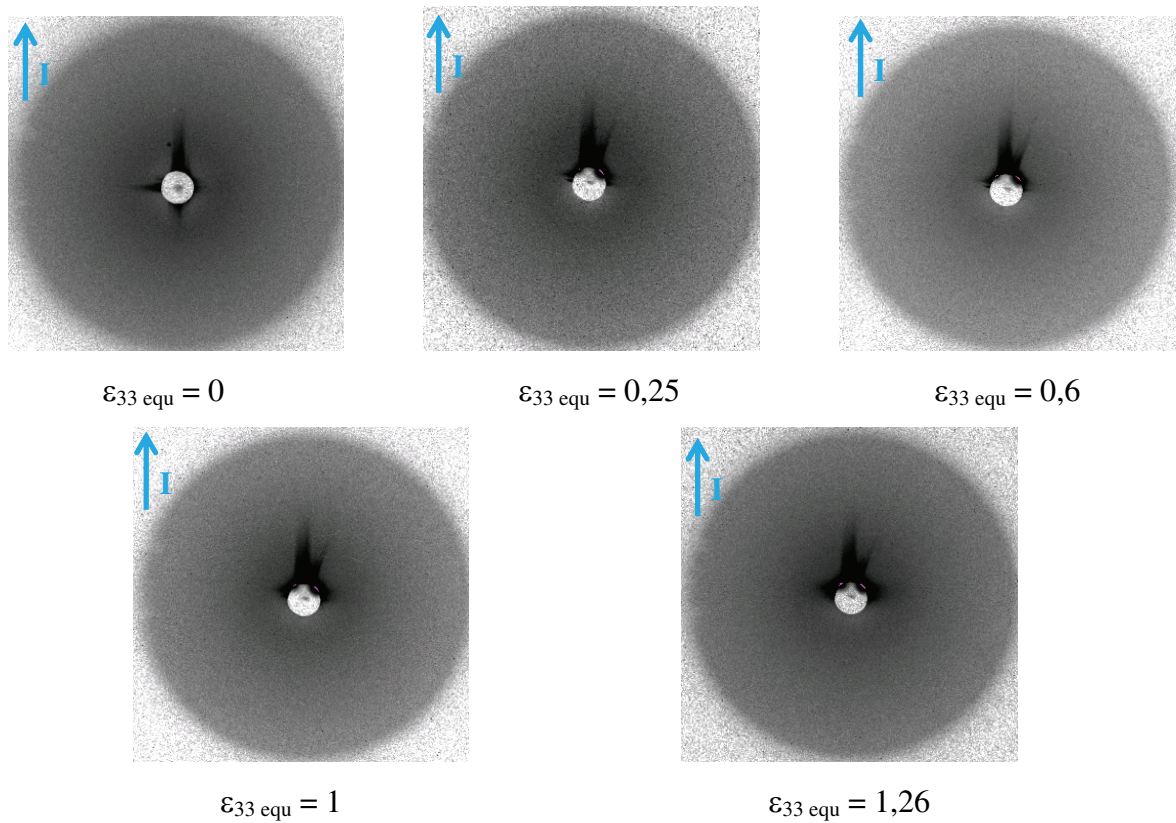


Figure L.3 : Clichés SAXS du VER du film P0239 déformé en traction plane à différentes valeurs de déformations vraies équivalentes.

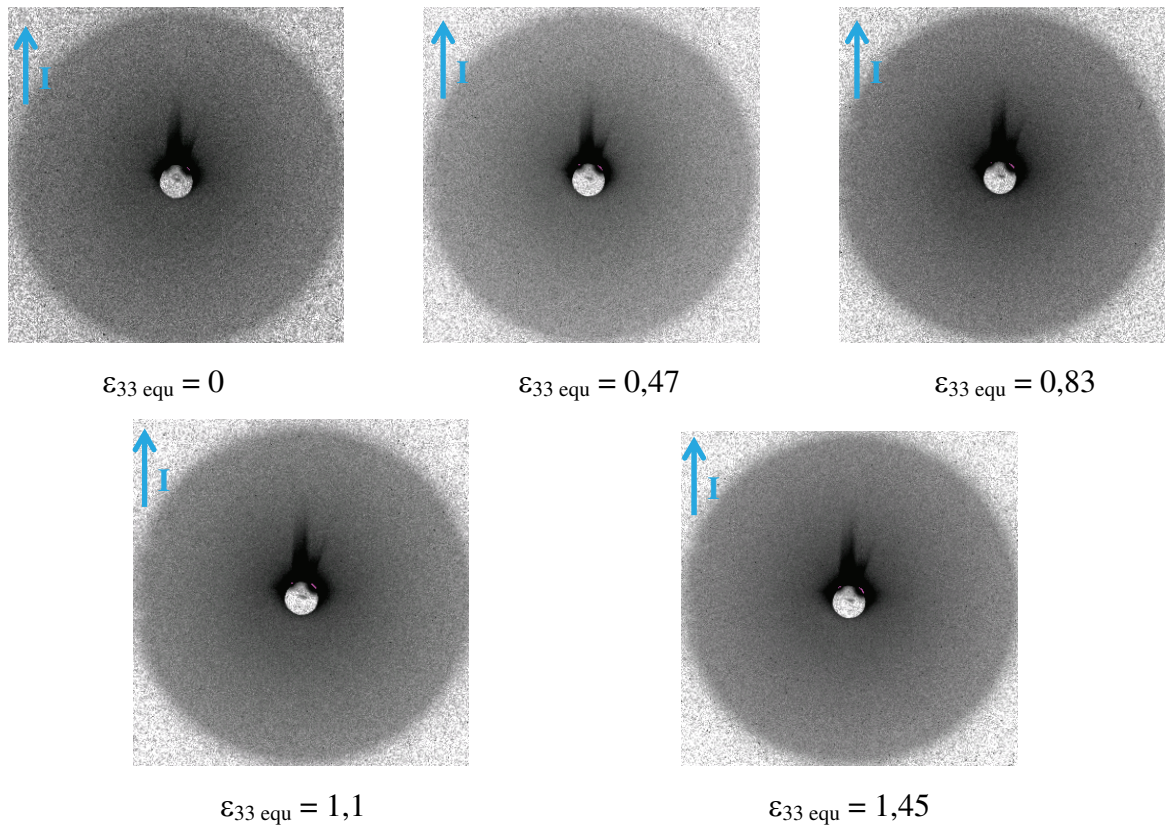


Figure L.4 : Clichés SAXS du VER du film P0238 déformé en traction plane à différentes valeurs de déformations vraies équivalentes.

Annexe M :

Comportement thermomécanique du PP 3050 MN1

Les courbes $E'(T)$ et $\tan\delta(T)$ obtenues par analyse mécanique dynamique (DMA) du PP 3050 MN1 en flexion trois points (§ 2.2.5) mettent en évidence trois transitions microstructurales que l'on peut attribuer à la relaxation γ , la transition vitreuse et la relaxation α de la matrice de polypropylène isotactique.

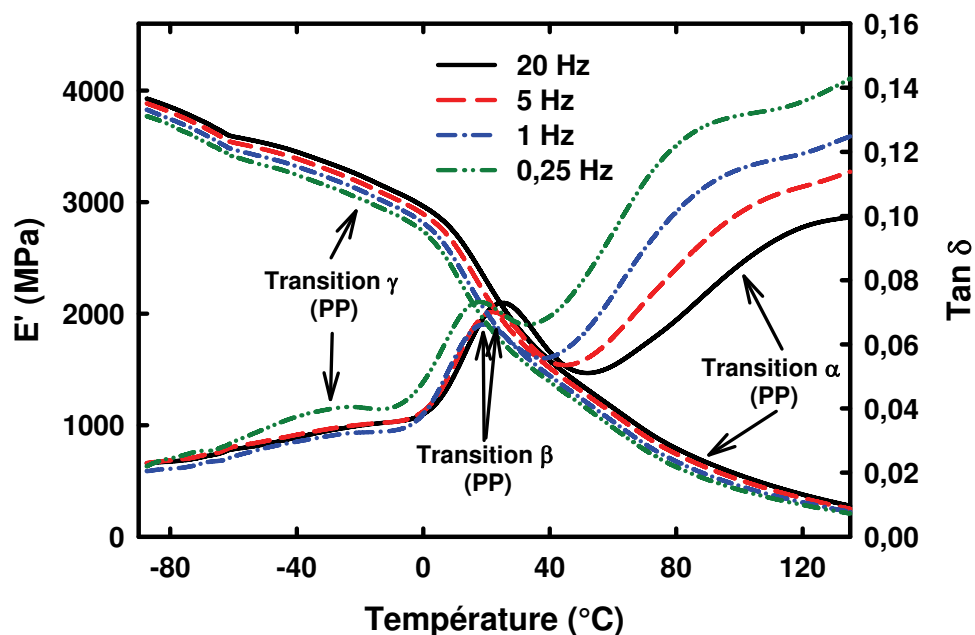


Figure M.1 : Evolutions du module d'Young et du facteur de perte en fonction de la température et de la fréquence d'oscillation d'une plaque injectée de PP 3050 MN1.

Les valeurs des températures et des énergies d'activation correspondant à ces trois transitions microstructurales du PP 3050 MN1 sont rassemblées dans le tableau M.1.

PP 3050 MN1	T (°C)	E_a (kJ/mol.)
relaxation γ_{PP}	-30	89
relaxation β_{PP}	16	458
relaxation α_{PP}	88	243

Tableau M.1 : Résultats numériques des essais d'analyse mécanique dynamique des plaques injectées de PP 3050 MN1.

Annexe N : Equivalence des comportements vrais intrinsèques selon le critère de plasticité de Von Mises.

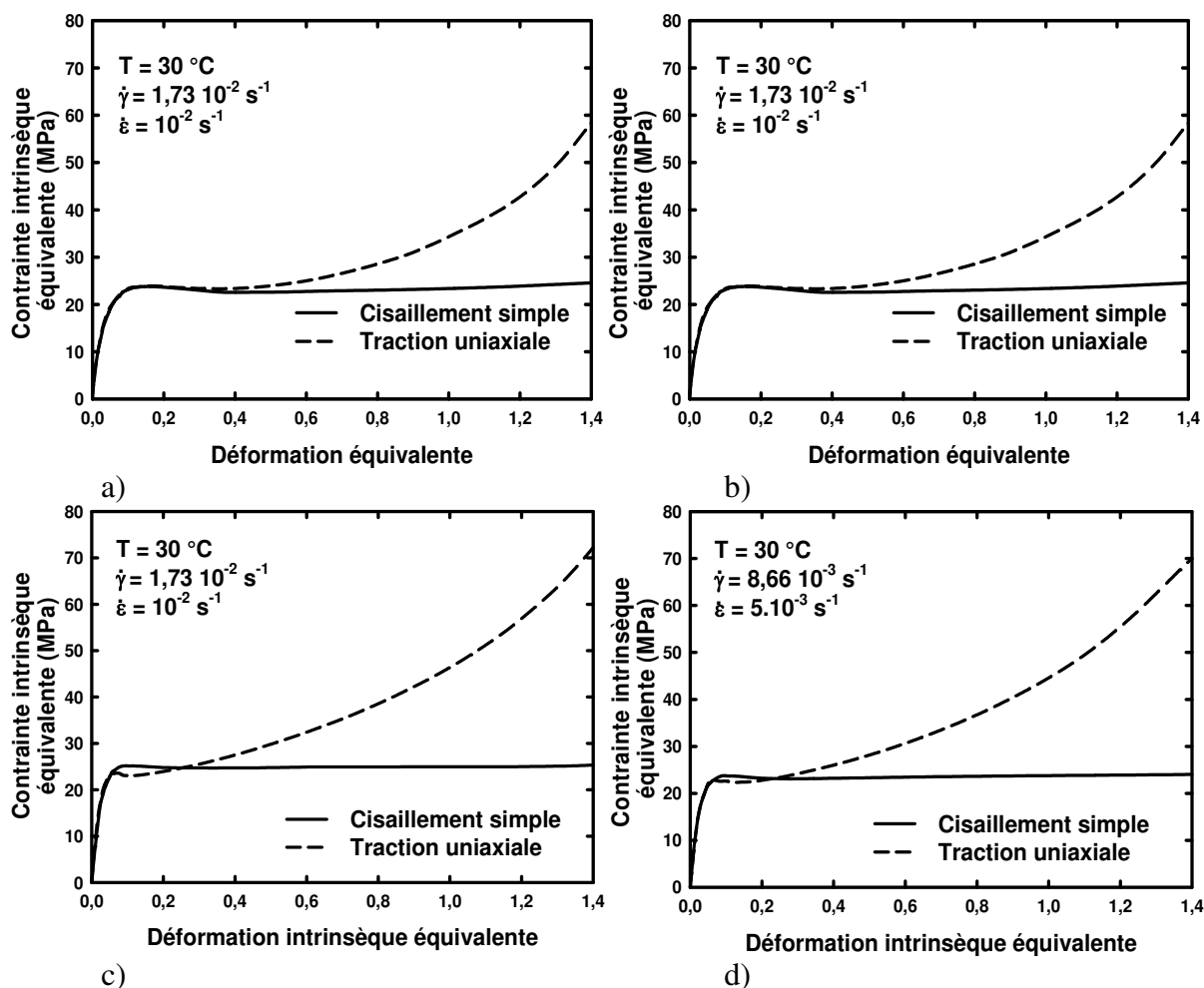


Figure J.1 : Comparaison à 30 °C des comportements vrais en traction uniaxiale et en cisaillement simple selon le critère de plasticité de Von Mises : a) et c) à $1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ et b) et d) à $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ pour le PP-co-PE-g-MAH et le PP/EPR respectivement.

Pour le PP-co-PE-g-MAH, les figures J.1 a) et b) montre également la superposition des domaines viscoélastiques et d'adoucissement structural des comportements vrais équivalents en traction uniaxiale et en cisaillement simple à 30 °C pour deux vitesses de déformations équivalentes $1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ et $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Le passage en intrinsèque fait diverger les courbes dès la fin du stade d'adoucissement structural montrant l'apparition de la cavitation. Pour les mêmes conditions d'essai, dans le cas du PP/EPR (figures J.1 c) et d)), on observe que la courbe du comportement vrai intrinsèque équivalent en traction uniaxiale ne passe plus que très légèrement en dessous de celle du cisaillement simple à la limite élastique. Le fait de tenir compte de la déformation volumique dans les comportements mécaniques permet donc de vérifier le critère de plasticité de Von Mises aux petites déformations.

Annexe O :

Simulations des comportements vrais des matériaux par la loi G'sell et Jonas, (1981).

- Simulation des comportements vrais intrinsèques en traction uniaxiale :

PP-co-PE-g-MAH	30 °C			80 °C		
$\dot{\epsilon}$ (s ⁻¹)	0,01	0,005	0,0005	0,01	0,005	0,0005
m	0,06	0,06	0,06	0,019	0,019	0,019
W	35	36	35	16	16	17
L	0,11	0,12	0,12	0,22	0,2	0,2
V	5	5	5	10	10	15
h	0,43	0,44	0,45	0,54	0,53	0,61
K	29,5	28,5	29	7,4	7,4	6,9
p	2,2	2,2	2,4	2	2	1,7

Tableau O.1 : Paramètres des lois de comportement vrai intrinsèque de le PP-co-PE-g-MAH injecté selon le modèle de G'sell et Jonas.

PP/EPR	- 30 °C			30 °C			80 °C		
$\dot{\epsilon}$ (s ⁻¹)	0,05	0,005	0,0005	0,01	0,005	0,0005	0,01	0,005	0,0005
m	0,055	0,055	0,055	0,08	0,08	0,08	0,075	0,075	0,075
W	65	60	60	45	40	45	30	30	30
L	1,05	1,3	1,3	0,39	0,41	0,4	0,3	0,3	0,3
V	40	48	53	15	15	15	10	10	12
h	0,97	0,97	1,07	0,76	0,76	0,72	0,47	0,475	0,52
K	55	56	58	31,4	32	33	14,7	14,9	14,7
p	1,1	1,04	1,15	1,37	1,4	1,55	2,25	2,25	2

Tableau O.2 : Paramètres des lois de comportement vrai intrinsèque du PP/EPR injecté selon le modèle de G'sell et Jonas.

PP/EPR + μ -talc	30 °C			80 °C		
$\dot{\epsilon}$ (s ⁻¹)	0,05	0,005	0,0005	0,05	0,005	0,0005
m	0,101	0,101	0,101	0,143	0,143	0,143
W	90	75	65	35	42	40
L	0,3	0,48	0,7	0,67	0,73	0,75
V	25	27	20	8	7	10
h	0,72	0,82	0,78	0,74	0,74	0,66
K	34,4	37,8	39	19	20	25
p	1,25	1,15	1,3	1,15	1,32	1,36

Tableau O.3 : Paramètres des lois de comportement vrai intrinsèque du PP/EPR chargé avec 7 %wt. de μ -talc selon le modèle de G'sell et Jonas.

PP/EPR + CaCO ₃	30 °C			80 °C		
	$\dot{\epsilon}$ (s ⁻¹)	0,05	0,005	0,0005	0,05	0,005
m	0,0803	0,0803	0,0803	0,147	0,147	0,147
W	88	85	85	50	40	45
L	0,4	0,45	0,55	0,6	1,35	1,1
V	11	13	12	16	20	10
h	1,01	1,02	1,06	0,7	0,73	0,76
K	17	19	19	14,5	16,2	17
p	0,9	0,96	1,04	1,42	1,41	1,4

Tableau O.4 : Paramètres des lois de comportement vrai intrinsèque du PP/EPR chargé avec 33 %wt. de CaCO₃ selon le modèle de G'sell et Jonas.

- Simulation des comportements vrais intrinsèques en cisaillement simple

PP-co- PE-g- MAH	30 °C		
	$\dot{\epsilon}$ (s ⁻¹)	0,0173	0,00866
m	0,09635	0,09635	0,09635
W	20	20	18
L	0,23	0,23	0,25
V	2,5	2,5	3
h	0,035	0,03	0,03
K	17,5	18	18
p	1,9	1,8	1,8

Tableau O.5 : Paramètres des lois de comportement vrai intrinsèque de le PP-co-PE-g-MAH injecté selon le modèle de G'sell et Jonas.

PP/EPR 3650	30 °C			80 °C		
	$\dot{\epsilon}$ (s ⁻¹)	0,0866	0,00866	0,000866	0,0866	0,00866
m	0,0859	0,0859	0,0859	0,0764	0,0764	0,0764
W	22	23	24	16	17	17
L	0,2	0,23	0,26	0,34	0,345	0,34
V	3	3,2	3,2	7,2	7,3	8
h	0,06	0,07	0,075	0,033	0,033	0,09
K	18,78	18,55	18,5	8,2	7,6	7,7
p	1,25	1,25	1,2	1	1,3	1,2

Tableau O.6 : Paramètres des lois de comportement vrai intrinsèque du PP/EPR injecté selon le modèle de G'sell et Jonas.

30 °C	PP/EPR + μ -talc			PP/EPR + CaCO ₃		
$\dot{\epsilon}$ (s ⁻¹)	0,0866	0,00866	0,000866	0,0866	0,00866	0,000866
m	0,07065	0,07065	0,07065	0,07365	0,07365	0,07365
W	33	33	33	35	35	30
L	0,04	0,065	0,095	0,03	0,12	0,12
V	4	4	3,8	3	2	4
h	0,03	0,03	0,03	0,005	0,018	0,008
K	22	22,2	22	18	17,15	17,8
p	1,7	1,7	1,4	4	3,5	4

Tableau O.7 : Paramètres des lois de comportement vrai intrinsèque du PP/EPR chargé avec 7 %wt. de μ -talc et du PP/EPR chargé 33 %wt. CaCO₃ selon le modèle de G'sell et Jonas.

• **Simulation des comportements vrais non intrinsèques en traction plane**

-30 °C	P0161			P0238			P0239		
$\dot{\epsilon}$ (s ⁻¹)	0,05	0,005	0,0005	0,05	0,005	0,0005	0,05	0,005	0,0005
m	0,012	0,012	0,012	0,015	0,015	0,015	0,022	0,022	0,022
W	70	70	70	300	300	300	100	100	100
L	1,7	1,7	1,7	0,4	0,4	0,4	1,5	1,5	1,55
V	45	57	69	45	45	60	70	70	80
h	1,15	1,15	1,15	1,05	1,05	1,07	1,1	1,1	1,1
K	44	44	44,2	35	35	34,5	48	48	48
p	1,2	1,2	1,2	1	1	1	0,95	0,95	0,95

Tableau O.8 : Paramètres des lois de comportements vrais des films déterminées à - 30 °C selon le modèle de G'sell et Jonas.

30 °C	P0161			P0238			P0239		
$\dot{\epsilon}$ (s ⁻¹)	0,01	0,005	0,0005	0,01	0,005	0,0005	0,01	0,005	0,0005
m	0,0725	0,0725	0,0725	0,083	0,083	0,083	0,088	0,088	0,088
W	50	50	50	100	100	100	100	100	90
L	0,65	0,6	0,5	0,35	0,35	0,35	0,37	0,37	0,7
V	13	12	12	18	18	22	16	16	22
h	0,74	0,74	0,7	0,8	0,8	0,79	0,79	0,79	0,79
K	20,5	20,5	22	19,8	19,8	19,8	31,1	32,1	32
p	1,55	1,6	1,55	1,5	1,5	1,5	1,3	1,3	1,4

Tableau O.9 : Paramètres des lois de comportements vrais des films déterminées à 30 °C selon le modèle de G'sell et Jonas.

80 °C	P0161			P0238			P0239		
$\dot{\epsilon}$ (s ⁻¹)	0,05	0,005	0,0005	0,05	0,005	0,0005	0,05	0,005	0,0005
m	0,177	0,177	0,177	0,06	0,06	0,06	0,101	0,101	0,101
W	17	20	27	32	32	32	40	40	40
L	0,7	0,7	0,7	0,8	0,5	0,2	0,55	0,55	0,55
V	3,7	3,7	3,7	15	8	5	15	15	15
h	0,78	0,78	0,76	0,6	0,55	0,6	0,57	0,62	0,57
K	12	14	12,5	8	8	8	16	16	16
p	1,45	1,45	1,45	2,2	1,9	1,7	1,65	1,6	1,55

Tableau O.10 : Paramètres des lois de comportements vrais des films déterminées à 80 °C selon le modèle de G'sell et Jonas.

Références bibliographiques : (250 références)

A

Aboulfaraj M., G'sell C., Ulrich B. et Dahoun A., "*In situ observation of the plastic deformation of PP spherulites under uniaxial tension and simple shear in the scanning electron microscope*", Polymer, 36 (4), 731-742, (1995).

Addiego F., Dahoun A., G'sell C. et Hiver J.M., "*Characterization of volume strain at large deformation under uniaxial tension in high-density polyethylene*", Polymer, 47, 4387-4399, (2006).

Addink E.J. et Beintema J., "*Polymorphism of crystalline polypropylene*", Polymer, 2, 185-193, (1961).

Albano C., Papa J., Ichazo M., Gonzalez J. et Ustariz C., "*Application of different macrokinetic models to the isothermal crystallization of PP/talc blends*", Composite structures, 62 (3-4), 291-302, (2003).

Alexander E., "*X-ray diffraction methods in polymer science*", Wiley (New York), (1969).

Almeida E., Alves I., Brites C. et Fedrizzi L., "*Cataphoretic and autophoretic automotive primers. A comparative study*", Progress in Organic Coatings, 46 (1), 8-20, (2003).

Angelloz C., Fulchiron R., Douillard A. et Chabert B., "*Crystallization of isotactic polypropylene under high pressure (γ phase)*", Macromolecules, 33 (11), 4138-4145, (2000).

Argon A.S. et Hannoosh J.G., "*Initiation of crazes in polystyrene*", Philosophical Magazine, 36, 1195-1216, (1977).

Argon A.S. et Shi L.T., "*Development of visco-plastic deformation in metallic glasses*", Acta Metallurgica, Etats Unis, 31 (4), 499-507, (1983).

Arranz-Andrés J., Pena B., Benavente R., Pérez E. et Cerrada M. L., "*Influence of isotacticity and molecular weight on the properties of metallocenic isotactic polypropylene*", European Polymer Journal, 43 (6), 2357-2370, (2007).

Arruda E.M. et Boyce M.C., "*A three-dimensional constitutive model for the large stretch behaviour of rubber elastic materials*", Journal of Mechanical Physics of Solids, 41 (2), 389-412, (1993).

Arruebarrena de Báez M., Hendra P.J. et Judkins M., "*The Raman spectra of oriented isotactic polypropylene*", Spectrochimica Acta, 51 (A), 2117-2124, (1995).

Ashby M.F., Bréchet Y. et Salvo L., "*Choix des matériaux et de leur mise en œuvre*", Presses Universitaires Romandes, (2001).

Assouline E., Fulchiron R., Gérard J.F., Lustiger A., Wagner H.D. et Marom G., "*The kinetics of α and β transcrystallization in fibre-reinforced polypropylene*", Polymer, 41 (21), 7843-7854, (2000).

B

Baltá-Calleja F.J. et Peterlin A., “*Plastic deformation of polypropylene: VI : Mechanisms and properties*”, Journal of Macromolecular Science – Physics, B4-3, 519-540, (1970).

Baltá-Calleja F.J. et Vonk C.K., “*X-ray scattering of synthetic polymers*”, Jenkins H.D., Polymer Science Library 8, Elsevier (Amsterdam), (1989).

Baranov A.O., et Prut E.V., “*Ultra-high modulus isotactic polypropylene: 1. The influence of orientation drawing and initial morphology on the structure and properties of oriented samples*”, Journal of Applied Polymer Science, 44, 1557-1572, (1992).

Bartczak Z., Galeski A., Argon A.S. et Cohen R.E., “*On the plastic deformation of the amorphous component in semicrystalline polymers*”, Polymer, 37, 2113-2123, (1996).

Bartenev G.M. et Aliguliev R.M., “*Relaxation transitions in polypropylene*”, Polymer Science (U. S.S.R.) – Part A, 26 (6), 1383-1394, (1984).

Bassett D.C. et Olley R.H., “*On the lamellar morphology of isotactic polypropylene spherulites*”, Polymer, 25, 935-943, (1984).

Berger L.L., Buckley D.J., Kramer E.J., Brown H.R. et Bubeck R.A., “*Low-angle electron diffraction from high temperature polystyrene crazes*”, Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 25, 1679-1697, (1987).

Billon N., “*Thermal effects during mechanical characterisation of solid polymers*”, Mécanique & Industries, 4, 357-364, (2003).

Bistac S., Vallat M.F., Schultz J., “*Investigation of Chemical Interactions at the Steel/Polymer Interface by FT-IR Diffuse Reflectance Spectroscopy*”, Applied Spectroscopy, 51 (12), 1823-1825, (1997).

Böhning M., Goering H., Fritz A., Brzezinka K.W., Turkey G., Schönhals A., et Schartel B., “*Dielectric Study of Molecular Mobility in Poly(propylene-graft-maleic anhydride) / Clay Nanocomposites*”, Macromolecules, 38, 2764-2774, (2005).

Bolger J.C., “*Acid Base Interactions between Oxide Surfaces and Polar Organic Compounds*”, Adhesion Aspects of Polymeric Coatings, KL Mittal, Plenum Press, New York, p. 3, (1983).

Boni S., “*Conception d’une machine de cisaillement plan pour la détermination du comportement plastique des matériaux polymères. Application de l’essai au polyéthylène à haute densité*”, Thèse d’ingénieur CNAM, Nancy, (1981).

Boucard S., “*Développement de formulations de polyoléfines – silicates lamellaires : contrôle de la nanostructuration par la gestion des interfaces physico-chimiques et le procédé de mise en œuvre dans le fondu*”, Thèse de doctorat de l’Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2004).

Boyer R.F., “*An apparent double glass transition in semicrystalline polymers*”, Journal of Macromolecular Science - Part B, 8 (3-4), 503-537, (1973).

Bucknall C.B., “*Toughened plastics*”, Applied Science Publishers, London, (1977).

Bucknall C.B. et Clayton D., “*Rubber-toughening of plastics, part 1: Creep mechanisms in HIPS*”, *Journal of Materials Science*, 7, 202-210, (1972).

Burfield D.R. et Loi P.S.T., “*The use of infrared spectroscopy for determination of polypropylene stereoregularity*”, *Journal of Applied Polymer Science*, 36 (2), 279-293, (1988).

Busico V. et Cipullo R., “*Microstructure of polypropylene*”, *Progress in Polymer Science*, 26 (3), 443-533, (2001).

Busico V., Cipullo R., Monaco G., Vacatello M., Segre A.L., “*Full assignment of the ^{13}C NMR spectra of regioregular polypropylenes: methyl and methylene region*”, *Macromolecules*, 30 (20), 6251-6263, (1997).

Butler M.F., Donald A.M. et Ryan A.J., “*Time resolved simultaneous small- and wide-angle X-ray scattering during polyethylene deformation: 1. Cold drawing of ethylene- α -olefin copolymers*”, *Polymer*, 38 (22), 5521-5538, (1997).

C

(de) Candia F., Romano G. et Vittoria V., “*Shrinkage and retractive force of drawn isotactic polypropylene during heating*”, *Journal of Applied Polymer Science*, 30, 4159-4173, (1985).

Capaccio G., Ward I.M., Wilding M.A. et Longman G.W., “*Morphology of bulk-crystallized linear polyethylene - Study by small angle X-ray scattering, Raman-spectroscopy, and gel-permeation chromatography*”, *Journal of Macromolecular Science & Physics*, B15, 381-407, (1978).

Carranza S.N.L., “*Caractérisation par spectroscopie Raman de l'endommagement dans les polymères après déformation plastique*”, Mémoire de Master AMASE (INPL, Nancy), (2009).

Castagnet S., “*Comportement mécanique du PVDF : compétition entre cavitation et écoulement visqueux*”, Thèse de Doctorat de l'Université de Poitiers, Spécialité "Science des Matériaux", (1998).

Castagnet S., Gacougnolle J.L., Dang P., “*Correlation between macroscopical viscoelastic behavior and micromechanisms in strained a polyvinylidene fluoride (PVDF)*”, *Materials Science and Engineering*, A276, 152-159, (2000).

Chalmers J.M., Edwards H.G.M., Lees J.S., Long D.A., Mackenzie M.W. et Willis H.A., “*Raman spectra of polymorphs of isotactic polypropylene*”, *Journal of Raman spectroscopy*, 22, 613-618, (1991).

Chan C.M., Wu J. et Cheung Y.K., “*Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites*”, *Polymer*, 43 (10), 2981-2992, (2002).

Chen I.W. et Argon A.S., “*Diffusive growth of grain-boundary cavities*”, *Acta Metallurgica*, Etats Unis, 29, 1759-1768, (1981).

Chen I.W., Karger-Kocsis J., Wu J.S. et Varga J., “*Fracture toughness of α - and β -phase polypropylene homopolymers and random- and block-copolymers*”, *Polymer*, 43, 6505-6514, (2002).

Choi W.J. et Kim S.C., “*Effects of talc orientation and non-isothermal crystallization rate on crystal orientation of polypropylene in injection-molded polypropylene/ethylene-propylene rubber/talc blends*”, *Polymer*, 45 (7), 2393-2401, (2004).

Colomban P. et Badot J.C., “*Frequency dependent conductivity, microwave dielectric relaxation and proton dynamics, in: Proton conductors: solids, membranes and gels - materials and devices*”, Cambridge University Press, 389-408, (1992).

Comien P., “*Mécanisme d'Adhésion de Polyoléfines Greffées*”, Thèse de Doctorat en Chimie- Physique de l'Université de Haute Alsace, France, (1987).

Crist, B., “*Plastic deformation of polymers*”, *Materials Science and Technology, A comprehensive Treatment, Volume 12 : Structure and Properties of Polymers*, Edited by Cahn, R.W., Haasen, P. and Kramer, E.J., Editor Edwin L. Thomas, VCH Publishers Inc. (New York), Chapter 10, 427-469, (1993).

Cser F., “*About the Lorentz correction used in the interpretation of small angle X-ray scattering data of semi-crystalline polymers*”, *Journal of Applied Polymer Science*, 80, 2300-2308, (2001).

Cullity D. et Stock S.R., “*Elements of X-ray diffraction, Third ed.*”, Prentice-Hall, Englewood Cliffs (New Jersey), (2001).

D

Dagli G., Argon A.S. et Chen R.E., “*Particle size effect in craze plasticity of high-impact polystyrene*”, *Polymer*, 36 (11), 2173-2180, (1995).

Dahoun A., “*Comportement plastique et textures de déformation des polymères semi-cristallins en traction uniaxiale et en cisaillement simple*”, Thèse de doctorat de l'Ecole des Mines de Nancy - INPL, Spécialité «Sciences et Génie des Matériaux», (1992).

Dahoun A., “*Etude des mécanismes de déformation et d'endommagement plastique des polymères solides*”, Habilitation à Diriger des Recherches, INPL (Nancy), Spécialité «Sciences et Génie des Matériaux», (2004).

Dahoun A., G'ssell C., Hiver J.M. et Aboulfaraj M., “*Etude structurale et mécanique de la soudure du polypropylène isotactique*”, Actes du Congrès National "Matériaux 2002", Tours, France, 21-25 octobre 2002.

Dahoun A., G'ssell C., Hiver J.M. et Addiego F., “*Lois de comportement composantes dans la déformation plastique des polymères solides*”, Actes du Congrès National "Matériaux 2006", Dijon, France, 13-17 novembre 2006.

Dandeu A., Humbert B., Carteret C., Muhr H., Plasari H., Bossoutrot J.M., “*Raman Spectroscopy – A Powerful Tool for the Quantitative Determination of the Composition of Polymorph Mixtures: Application to CaCO₃ Polymorph Mixtures*”, *Chemical Engineering Technology*, 29 (2), 221-225, (2006).

Darque-Ceretti A., Felder E., “*Adhésion et Adhérence*”, Collection Sciences et Techniques de l'Ingénieur, Ed. CNRS, (2003).

Debontride H. et Verchère D., “*Etude de couches de chromatation sur acier revêtu par spectroscopies FTIR et Raman ; application aux propriétés d’adhérence*”, La Revue de Métallurgie, CIT/Science et Génie des Matériaux, 645-659, (1995).

Descartes R., “*A Discourse on Method*”, Read Books, (1637).

Deschamps A., “*Précipitation durcissante dans les matériaux de structure*”, Habilitation à diriger des recherches de l’Institut National Polytechnique de Grenoble, (2009).

Devisme S., “*Contribution à l’étude de l’extrusion couchage du polypropylène sur l’aluminium*”, Thèse de doctorat de l’Ecole des Mines de Paris, Spécialité «Sciences et Génie des Matériaux», (2006).

Dlugosz J., Fraser G.V., Grubb D., Keller A., Odell J.A. et Goggin L., “*Study of crystallization and isothermal thickening in polyethylene using SAXD, low frequency Raman spectroscopy and electron microscopy*”, Polymer, 17 (6), 451-552, (1976).

Döll W., “*Optical interference measurement and fracture mechanics analysis of crack tip craze zones*”, Advances in polymer Science, Crazing in polymers, 52/53, Edited by Kausch, H.H., Springer-Verlag, (Berlin-Heidelberg, Germany), 105-168, (1983).

Donald A.M., Kramer E.J. et Kambour R.P., “*Interaction of crazes with pre-existing shear bands in glassy polymers*”, Journal of Materials Science, 17, 1739-1744, (1982).

E

Edwards H.G.M., Johnson A.F. et Lewis I.R., “*Applications of Raman spectroscopy to the study of polymers and polymerization processes*”, Journal of Raman Spectroscopy, 24, 475-483, (1993).

Everall N.J., “*Confocal Raman microscopy: why the depth resolution and spatial accuracy can be much worse than you think*”, Applied Spectroscopy, 54 (10), (2000), 1515-1520.

Everall N.J., “*Modelling and measuring the effects of refraction on the depth resolution of confocal Raman spectroscopy*”, Applied Spectroscopy, 54 (6), (2000), 773-782.

F

Fang Q.Z., Wang T.J. et Li H.M., “*Large tensile deformation behavior of PC/ABS alloy*”, Polymer, 47 (14), 5174-5181, (2006).

Ferrigno T.H., “*Principles of filler selection and use*”, Handbook of fillers for plastics, Edité par Harry S. Katz et Jhon V. Milewsky, Van Nostrand Reinhold, New York, (1978).

Fitchmun D.R., Mencik Z., “*Morphology of injection-molded polypropylene*”, Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 11, 951-971, (1973).

Fitchmun D.R., Newman S., “*Surface crystallization of polypropylene*”, Journal of Polymer Science: Part A-2, 8, 1545-1564, (1970).

Fond C. et G’Sell C., “*Localisation des déformations et mécanismes d’endommagements dans les polymères multiphasés*”, Mécanique et Industries, 3, 431-438, (2002).

Fond C., Lobbrecht A. et Schirrer R., “*Polymers toughened with rubber microspheres: an analytical solution for stresses and strains in the rubber particles at the equilibrium and rupture*”, *International Journal of Fracture*, 77, 141-159, (1996).

Foster J.C. et Wernett P.C., “*Filler Basics for Vinyl Plastisols*”, Specialty Minerals Inc, Vinyl Formulators Division, (2005).

Fraser G.V., Hendra P.J., Watson D.S., Gall M.J., Willis H.A. et Cudby M.E.A., “*The vibrational spectrum of polypropylene*”, *Spectrochimica Acta*, 29 (A), 1525-1533, (1973).

Friedrich K., “*Crazes and Shear bands in semi-crystalline thermoplastics*”, *Advances in Polymer Science*, *Crazing in polymers*, 52/53, Edited by Kausch, H.H., Springer-Verlag, (Berlin-Heidelberg, Germany), 225-274, (1983).

Fujiyama M., Wakino T., Kawasaki Y., “*Structure of skin layer in injection-molded polypropylene*”, *Journal of Applied Polymer Science*, 35, 29-49, (1988).

Fumagalli P., Stixrude L., Poli S. et Snyder D., “*The 10Å phase: a high-pressure expandable sheet silicate stable during subduction of hydrated lithosphere*”, *Earth and Planetary Science Letters*, 186, 125-141, (2001).

G

Gabrielli C., Jaouhari R., Joiret S. et Maurin G., “*In situ Raman spectroscopy applied to electrochemical scaling. Determination of the structure of vaterite*”, *Journal of Raman Spectroscopy*, 31, 497–501, (2000).

Gahleitner M., Wolfschwenger J., Bachner C., Bernreitner K. et Neißl W., “*Crystallinity and mechanical properties of PP homopolymers as influenced by molecular structure and nucleation*”, *Journal of Applied Polymer Science*, 61 (4), 649–657, (1996).

Galeski A., Argon A.S. et Cohen R.E., “*Deconvolution of X-ray diffraction data to elucidate plastic deformation mechanisms in the uniaxiale extension of bulk nylon 6*”, *Macromolecules*, 24, 3945-3952, (1991).

Gaillard F., “*Applications métallurgique de la spectroscopie infrarouge*”, *La Revue de Métallurgie, CIT*, 285-295, (1991).

Gallardo A., Navarro R. et Reinecke H., “*Correction of diffraction effects in confocal Raman microspectroscopy*”, *Optics Express*, 14 (19), 8706-8715, (2006).

Gaucher-Miri V. et Séguéla R., “*Tensile yield of polyethylene and related copolymers: mechanical and structural evidences of two thermally activated process*”, *Macromolecules*, 30 (4), 1158-1167, (1997).

Gent A.N. et Madan S., “*Plastic yielding of partially crystalline polymers*”, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physic*, 27 (7), 1529-1542, (1989).

Gerrard D.L. et Maddams W.F., “*Polymer characterization by Raman spectroscopy*”, *Applied Spectroscopy Reviews*, 22 (2), 251-334, (1986).

Glatter O. et Kratky O., “*Small angle X-ray scattering*”, Academic Press Inc. (London) Ltd., (1982).

Gray A.P., “*Polymer crystallinity determination by DSC*”, *Thermochimica Acta*, 1, 563-579, (1970).

G’sell C. et Dahoun A., “*Evolution of microstructure in semi-crystalline polymers under large plastic deformation*”, *Materials Science and Engineering*, A175, 183-199, (1994).

G’sell C., Dahoun A., Royer F.X. et Philippe M.J., “*The influence of the amorphous matrix on the plastic hardening at large strain of semicrystalline polymers*”, *Modeling Simulation Materials Science Engineering*, 7, 817-828, (1999).

G’sell C. et Hiver J.M., “*Dispositif de caractérisation optique du comportement mécanique local d’une structure pouvant présenter des déformations finies non homogènes*”, Brevet français déposé à l’INPI (France) le 23 avril 2001 sous le numéro 010542100.

G’sell C., Hiver J.M., Dahoun A., et Souahi A., “*Video-controlled tensile testing of polymers and metals beyond the necking point*”, *Journal of Materials Science*, 27, 5031-5039, (1992).

G’sell C., Hiver J.M. et Dahoun A., “*Experimental characterization of deformation damage in solid polymers under tension and its interrelation with necking*”, *International Journal of Solids and Structures*, 39, 3857-3872, (2002).

G’sell C. et Jonas J.J., “*Determination of the plastic behaviour of solid polymers at constant true strain rate*”, *Journal of Materials Science*, 14 (3), 583-591, (1979).

Guinier C., “*La Diffraction des rayons X aux très faibles angles: applications à l’étude des phénomènes ultra-microscopiques*”, *Annales de la Physique (Paris)*, 12, 161-236, (1939).

H

Hansen D., Kracke W.F. et Falender J.R., “*Retraction of cold-drawn polyethylene and polypropylene*”, *Polymer Preprints*, 10, 1044-1049, (1969).

Haudin J.M., “*Plastic deformation of semi-crystalline polymers*”, *Plastic deformation of amorphous and semi-crystalline materials*, Edited by Escaig B. and G’Sell C., Les Editions de Physique, (Les Ulis, France), 291-311, (1982).

Haudin J.M., G’Sell C., “*Mécanismes microscopiques de déformation des polymères semi-cristallins*”, *Introduction à la mécanique des polymères*, Edité par G’Sell C. et Haudin J.M., Institut National polytechnique de Lorraine, (Nancy, France), 251-273, (1995).

Harper D.P., Laborie M.P.G. et Wolcott M.P., “*The impact of polypropylene-graft-maleic anhydride on the crystallisation and dynamic mechanical properties of isotactic polypropylene*”, *Journal of Applied Polymer Science*, 111, 753-758, (2009).

Hendra P.J., Cutler D.J. et Sang R., “*Structure of polymers rapidly crystallized from their melts*”, *Faraday Discussions of the Chemical Society*, 68, (1979), 320-327.

Hermans J. J., Hermans P. H., Vermaas D. et Weidinger A., “*Quantitative evaluation of orientation in cellulose fibres from the X-Ray fibre diagram*”, *Recueil des Travaux Chimiques*, Amsterdam (Pays-Bas), 65, 427-447, (1946).

Hermans P.H. et Weidinger A., “*Quantitative X-ray investigations on the crystallinity of cellulose fibers. A background analysis*”, *Journal of Applied Physics*, 19 (5), 491-506, (1948).

Herrera Ramirez J.M., “*Les mécanismes de fatigue dans les fibres thermoplastiques*”, Thèse de doctorat de l’Ecole des Mines de Paris, Spécialité « Science et Ingénierie des Matériaux », (2004).

Hervé E. et Zaoui A., “*N-layered inclusion-based micromechanical modelling*”, International Journal of Engineering Science, 31 (1), 1-10, (1993).

Hoff M. et Pelzbauer Z., “*Relationship between thermal shrinkage and morphology of zone-drawn polyethylene*”, Polymer, 32 (18), 3317-3321, (1991).

Hollas J.M., “*Modern spectroscopy*”, 3rd Ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 121-174, (1996).

I

INRS – Services Techniques et Médicaux, “*Anhydride Maléique*”, Fiche Toxicologique n° 205, 1-4, 2004.

J

Jacobs J.A. et Kilduff T.F., “*Engineering materials technology*”, Pertinence-Hall, 632-637, (2001).

Jang B.Z., “*Rubber toughening in polypropylene*”, Journal of Applied Polymer Science, 30 (6), 2485-2504, (1985).

Jang B.Z., Uhlmann D.R. et Vander Sande J.B., “*The rubber particle size dependence of crazing in polypropylene*”, Polymer Engineering and Science, 25 (10), 643-651, (1985).

Jiang X., Huang H., Zhang Y., et Zhang Y., “*Dynamically cured polypropylene/epoxy blends*”, Journal of Applied Polymer Science, 92 (3), 1437-1448, (2004).

Jonas A.M., Russell T.P. et Yoon D.Y., “*Synchrotron X-ray scattering studies of crystallization of poly(ether-ether-ketone) from the glass and changes during subsequent heating-cooling processes*”, Macromolecules, 28 (25), 8491–8503, (1995).

Jourdan C., Cavaillez J.Y. et Perez J., “*Mechanical relaxations in polypropylene: a new experimental and theoretical approach*”, Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 27 (11), 2361-2384, (1989).

K

Kakudo M. et Kasai N., “*X-ray diffraction by polymers*”, Kodansha Scientific Books (Tokyo, Japan) et Elsevier Publishing Company (Amsterdam, The Netherlands; New York, USA), (1972).

Kambour R.P., “*A review of crazing and fracture in thermoplastics*”, Journal of Polymer Science, Macromolecular Reviews, 7, 1-154, (1973).

Kantz M.R., Newman H.D. et Stigale F.H., “*The skin-core morphology and structure-property relationships in injection-molded polypropylene*”, Journal of Applied Polymer Science, 16, 1249-1260, (1972).

Karger-Kocsis J. et Csikai I., “*Skin-Core morphology and failure of injection-molded specimens of impact-modified polypropylene blends*”, *Polymer Engineering & Science*, 27 (4), 241-253, (1987).

Karger-Kocsis J. et Varga J., “*Effects of β - α transformation on the static and dynamic tensile behavior of isotactic polypropylene*”, *Journal of Applied Polymer Science*, 62 (2), 291-300, (1996).

Kausch H.H., “*Polymer fracture*”, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (Germany), (1978).

Kausch H.H., Gensler R., Grein C., Plummer C.J. Jr. et Scaramuzzino P., “*Crazing in semi-crystalline thermoplastics*”, *European conference on macromolecular physics : morphology and micromechanics of polymer*, Meresburg (Germany), 71-74, (1998).

Keith H.D., Padden F.J. Jr., Walter N.M. et Wickoff H.W., “*Evidence for a Second Crystal Form of Polypropylene*”, *Journal of Applied Physics*, 30 (10), 1485-1488, (1959).

Keller A. et Machin M.J., “*Oriented crystallization in polymers*”, *Journal of Macromolecular Science - Part B*, 1 (1), 41-91, (1967).

Keller A. et Pope D.P., “*Identification of structural processes in deformation of oriented polyethylene*”, *Journal of Materials Science*, 6, 453-478, (1971).

Ken V., “*Cataphorèse*”, *Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux Métalliques*, M1503, 1-6, (2000).

Khare A., Mitra A. et Radhakrishnan S., “*Effect of CaCO_3 on the crystallization behaviour of polypropylene*”, *Journal of Materials Science*, 31 (21), 5691-5695, (1996).

Kim M., Michler G.H., Gahleitner M. et Mülhaupt R., “*Influence of morphology on the toughening mechanisms of polypropylene modified with core-shell particles derived from thermoplastic elastomers*”, *Polymers for Advanced Technologies*, 9, 709-715, (1998).

Kim M., Noh J. et Chung H., “*Comparison of near-infrared and Raman spectroscopy for the determination of the density of polyethylene pellets*”, *Analytica Chimica Acta*, 632, 122-127, (2009).

Koenig J.L., “*Raman scattering of synthetic polymers - A. Review*”, *Applied Spectroscopy Reviews*, 4 (2), 233-305, (1971).

Kramer E.J., “*Microscopic and molecular fundamentals of crazing*”, *Advances in Polymer Science*, *Crazing in polymers*, 52/53, Edited by Kausch H.H., Springer-Verlag, (Berlin-Heidelberg, Germany), 1-56, (1983).

Kramer E.J., Berger L.L., “*Craze growth and fracture*”, *Advances in Polymer Science*, *Crazing in polymers*, 91/92, Edited by Kausch H.H., Springer-Verlag, (Berlin-Heidelberg, Germany), 1-68, (1990).

Kratky O., “*Possibilities of X-ray small angle analysis in the investigation of dissolved and solid high polymer substances*”, *Pure Applied Chemistry*, 12 (1-4), 483-524, (1966).

L

Labour A., Gauthier C., Séguela R., Vigier G., Bomal Y. et Orange G., “*Influence of the β crystalline phase on the mechanical properties of CaCO₃-filled polypropylene: I. Structural and mechanical characterization*”, *Polymer*, 42, 7127-7135, (2001).

Lazzeri A. et Bucknall C.B., “*Dilatational bands in rubber-toughened polymers*”, *Journal of Materials Science*, 28 (24), 1573-4803, (1993).

Leong Y.W., Abu Bakar M.B., Mohd. Ishak Z.A., Ariffin A. et Pukanszky B., “*Comparison of the mechanical properties and interfacial interactions between talc, kaolin, and calcium carbonate filled polypropylene composites*”, *Journal of Applied Polymer Science*, 91 (5), 3315-3326, (2004).

Leong Y.W., Mohd. Ishak Z.A. et Ariffin A., “*Mechanical and thermal properties of talc and calcium carbonate filled polypropylene hybrid composites*”, *Journal of Applied Polymer Science*, 91 (5), 3327-3336, (2004).

Leong Y.W., Abu Bakar M.B., Mohd. Ishak Z.A. et Ariffin A., “*Effects of filler treatments on the mechanical, flow, thermal, and morphological properties of talc and calcium carbonate filled polypropylene hybrid composites*”, *Journal of Applied Polymer Science*, 98 (1), 413-426, (2005).

Leroux J.C., “*Cataphorèse*”, *Techniques de l'Ingénieur, traité Métallurgie*, M1503, 1-7, (1989).

Li J.X. et Cheung W.L., “*On the deformation mechanisms of β -PP: I: Effect of necking on β -PP crystals*”, *Polymer*, 39 (26), 6935-6940, (1998).

Liang J.Z., Tang C.Y. Tang et Man H.C., “*Flow and mechanical properties of polypropylene / low density polyethylene blends*”, *Journal of materials processing technology*, 66 (1-3), 158-164, (1997).

Lin L. et Argon A.S., “*Structure and plastic deformation of polyethylene*”, *Journal of Materials Science*, 29, 294-323, (1994).

Liu T. et Harrison I.R., “*Effect of the draw rate on the stress-strain behavior of polymers*”, *Polymer*, 29, 233-240, (1988).

Lohse D., “*The melt compatibility of blends of polypropylene and ethylene-propylene copolymers*”, *Polymer Engineering & Science*, 26 (21), 1500-1509, (1986).

Lotz B., Kopp S. et Dorset D., “*Sur une structure cristalline originale de polymères en conformation hélicoïdale 3_1 ou 3_2 = An original crystal structure of polymers with ternary helices*”, *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série II, Mécanique, physique, chimie, astronomie*, 319 (2), 187-192, (1994).

Lotz B. et Wittmann J. C., “*Epitaxy of helical polyolefins : polymer blends and polymer nucleating agent systems*”, *Die Makromolekulare Chemie*, 185 (9), 2043-2052, (1984).

Lotz B. et Wittmann J. C., “*The molecular origin of lamellar branching in the α (monoclinic) form of isotactic polypropylene*”, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 24 (7), 1541-1556, (1986).

Lotz B., Wittmann J. C. et Lovinger A. J., “*Structure and morphology of poly(propylenes) : a molecular analysis*”, *Polymer*, 37 (22), 4979-4992, (1996).

M

Mae H., Omiya M. et Kishimoto K., “*Microstructural observation and simulation of micro damage evolution of ternary polypropylene blend with ethylene-propylene-rubber (EPR) and talc*”, *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering*, 2 (8), 1018-1036, (2008).

Martin J., “*Etude par spectroscopie Raman du polypropylène isotactique au cours de sa déformation uniaxiale*”, Thèse de doctorat de l'Université Paul Verlaine de Metz, Spécialité « Science des Matériaux, Physique », (2009).

Martuscelli E., Silvestre C. et Bianchi L., “*Properties of thin films of isotactic polypropylene blended with polyisobutylene and ethylene-propylene-diene terpolymer rubbers*”, *Polymer*, 24 (11), 1458-1468, (1983).

Maruhashi Y., “*Structure and physical properties of biaxially stretched PET sheets under different heat-Set and stretch conditions*”, *Polymer Engineering & Science*, 41, 2194-2199, (2001).

Mavridis H., Hrymak A. N. et Vlachopoulos J., “*The effect of fountain flow on molecular orientation in injection molding*”, *Journal of rheology*, 32 (6), 639-663, (1988).

McCrum N.G., Read B.E. et Williams G., “*Anelastic and dielectric effects in polymer solids*”, Dover (New York), (1991).

Meille S.V., Ferro D.R., Bruckner S., Lovinger A.J. et Padden F., “*Structure of β isotactic polypropylene: a long-standing structural puzzle*”, *Macromolecules*, 27 (9), 2615-2622, (1994).

Merlin C., “*Approches analytique et électrochimique de la dégradation des tôles d'acier revêtues cataphorésées en atmosphères corrosives contenant des ions sulfates*”, Thèse de Doctorat de l'Université Henri Poincaré (Nancy 1), Spécialité : Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux, (1999).

Mezghani K. et Phillips P. J., “*The γ phase of high molecular weight isotactic polypropylene. II: The morphology of the γ form crystallized at 200 MPa*”, *Polymer*, 38 (23), 5725-5733, (1997).

Mezghani K. et Phillips P.J., “ *γ phase in propylene copolymers at atmospheric pressure*”, *Polymer*, 36 (12), 2407-2411, (1995).

Michielsen S., “*Aberrations in confocal spectroscopy of polymeric materials: erroneous thickness and intensities, and loss of resolution*”, *Journal of Applied Polymer Science*, 81, 1662-1669, (2001).

Minoura Y., Ueda M. et Mizunuma S., “*The Reaction of Polypropylene with Maleic Anhydride*”, *Journal of Applied Science*, 13 (8), 1625-1640, (1969).

Monasse B. et Haudin J.M., “*Growth transition and morphology change in polypropylene*”, *Colloid & Polymer Science*, 263 (10), 822-831, (1985).

Morbitzer L., Internal Bayer Reports, (2004),
<http://plastics.bayer.de/AG/AE/products/properties/index.jsp?pid=3#A2>

Mullins L. et Tobin N.R., “*Theoretical model for the elastic behaviour of filler-reinforced vulcanized rubbers*”, Rubber Chemical Technology, 30, 551-571, (1957).

Multibase, “*Structural Plastics: Multipro[®] and Multibatch[®] reinforced with μ -Talc*”, Présentation technico-commerciale chez ArcelorMittal Montataire, (2006).

N

Na B. et Lv R., “*Effect of cavitation on the plastic deformation and failure of isotactic polypropylene*”, Journal of Applied Polymer Science, 105 (6), 3274-3279, (2007).

Naiki M., Fukui Y, Matsumura T. Nomura T. et Matsuda M., “*The effect of talc on the crystallization of isotactic polypropylene*”, Journal of Applied Polymer Science, 79 (9), 1693-1703, (2001).

Naqui S.I. et Robinson I.M., “*Review tensile dilatometric studies of deformation in polymeric materials and their composites*”, Journal of Materials Science, 28, 1421-1429, (1993).

Narisawa I. et Ishikawa M., “*Crazing in semi-crystalline thermoplastics*”, Advances in Polymer Science, 91/92, 353-391, (1990).

Natta G. et Corradini P., “*Structure and properties of isotactic polypropylene*”, Il Nuovo Cimento, 15 (1), 40-51, (1960).

Nitta K.H., Takayanagi M., “*Role of tie molecules in the yielding deformation of isotactic polypropylene*”, Journal of Polymer Science, Part B : Polymer Physics, 37, 357-368, (1999).

Nitta K.H., Takayanagi M., “*Tensile yield of isotactic polypropylene in terms of a lamellar-cluster model*”, Journal of Polymer Science, Part B : Polymer Physics, 38, 1037-1044, (2000).

Nitta K.H. et Yamaguchi M., “*Morphology and mechanical properties in blends of polypropylene and polyolefin-based copolymers*”, Polyolefin Blends, édité par Domasius Nwabunma et Thein Kyu, Wiley (Etats Unis), 224-268, (2008).

Nielsen A.S., Batchelder D.N. et Pyrz R., “*Estimation of crystallinity of isotactic polypropylene using Raman spectroscopy*”, Polymer, 43, 2671-2676, (2002).

Nomura T., Nishio T., Nakagawa M., Sumitomo T. et Suzuki S., “*Impact strength and morphology of blends of polypropylene with ethylene-propylene rubber*”, Kobunshi ronbunshu, 51 (9), 577-585, (1975).

Norton D. R., et Keller A., “*The spherulitic and lamellar morphology of melt-crystallized isotactic polypropylene*”, Polymer, 26 (5), 704-716, (1985).

O

Obata Y., Sumitomo T. et Ijitsu T., “*The effect of talc on the crystal orientation in polypropylene/ethylene-propylene rubber/talc polymer blends in injection molding*”, Polymer Engineering & Science, 41 (3), 408-416, (2001).

Olley R. H., et Bassett D. C., “*On development of polypropylene spherulites*”, *Polymer*, 30 (3), 399-409, (1989).

Olley R.H. et Basset D.C., “*An improved permanganic etchant for polyolefines*”, *Polymer*, 23, 1707-1710, (1982).

Olley R.H., Hodge A.M. et Basset D.C., “*A permanganic etchant for polyolefines*”, *Journal of Polymer Science*, 17, 627-643, (1979).

P

Pennings A.J., Van der Mark J.M.S.S. et Booji H.C., “*Hydrodynamically induced crystallization of polymers from solution*”, *Kolloid Zeitschrift & Zeitschrift Polymere*, 236, 99, (1970).

Peterlin A., “*Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene*”, *Journal of Materials Science*, 6, 490-508, (1971).

Peterlin A., et Meinel G., “*Small-angle X-ray diffraction studies of plastically deformed polyethylene*”, *Die Macromoleculare Chemie*, 142, 227-240, (1971).

Peterlin A., “*Drawing and extrusion of semi-crystalline polymers*”, *Colloid & Polymer Science*, 265, 357-382, (1987).

Petermann J., Karbach A. et Feit K., “*Ultradrawing of spring polypropylene films*”, *Polymer Bulletin*, 18, 355-360, (1987).

Petermann J., et Schultz J.M., “*Lamellar separation during the deformation of HDPE*”, *Journal of Materials Science*, 13, 50-54, (1978).

Peticolas W.L., Hibler G.W., Lippert J.L., Peterlin A. et Olf H., “*Raman scattering from longitudinal acoustical vibrations of single crystals of polyethylene*”, *Applied Physics Letters*, 18 (3), 87-89, (1971).

Petrović Z.S., Budinski-Simendić J., Divjaković V. et Škrbić Z., “*Effect of addition of polyethylene on properties of polypropylene/ethylene-propylene rubber blends*” *Journal of Applied Polymer Science*, 59 (2), 301-310, (1996).

Phillips N., “*Corrosion sous peinture de tôles d'acier électrozinguées : identification des produits de corrosion du zinc par spectroscopie Raman et caractérisation du comportement électrochimique par la méthode d'impédance*”, Thèse de Doctorat de l'Université Paris 6, Spécialité : Métallurgie, (1993).

Philips J.C., “*Kohlrausch relaxation and glass transitions in experiment and in molecular dynamics simulations*”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 182 (1-2), 155-161, (1995).

Plummer C.J. Jr. et Kausch H.H., “*Deformation and entanglement in semi-crystalline polymers*” *Journal of Macromolecular Science - Physics*, B35 (3, 4), 637-657, (1996).

Ponçot M., “*Caracterización térmica y mecánica del EVOH puro procesado por extrusión*”, Centre Català del Plàstic, Universitat Politècnica de Catalunya (Espagne), (2006).

Ponçot M., Dahoun A., Hiver J.-M., Godard O., Verchère D., Doux M., Lucchini L., “*Comportements thermomécaniques du polypropylène isotactique en traction uniaxiale et*

traction plane”, DÉformation des POLymères Solides, Congrès National, Nice, 18-20 mars 2009.

Ponçot M., Dahoun A., Hiver J.-M., Godard O., Verchère D., Doux M., Lucchini L., “*Thermomechanical behaviour of metal/polymer composites along different deformation paths: Determination of intrinsic mechanical behaviour laws on thin polymer film geometry*”, Deformation Yield and Fracture of Polymers, Congrès International, Kerkrade (Pays-Bas), 5-9 avril 2009.

Porod G., “*X-ray low angle scattering of dense colloid systems. Part I.*”, Kolloid-Zeitschrift, 124, 83–114, (1951).

Prevorsek D. et Tobolsky A.V., “*Determination of non-flow shrinkage ratio in oriented fibers*”, Textile Research Journal, 33, 795-802, (1963).

Pukanszky B., Van Es M., Mauer F.H.J. et Voros G., “*Micromechanical deformations in particulate filled thermoplastics: volume strain measurements*”, Journal of Materials Science, 29 (9), 2350-2358, (1994).

Q

Qi H.J. et Boyce M.C., “*Constitutive model for stretch-induced softening of the stress–stretch behaviour of elastomeric materials*”, Journal of Mechanical Physics of Solids, 52 (10), 2187-2205, (2004).

Quan H., Li Z.M., Yang M.B. et Huang R. “*Review: On transcrystallinity in semi-crystalline polymer composites*”, Composites Science and Technology, 65 (7-8), 999-1021, (2005).

R

Rault J., “*Les polymers solides*”, Edition CEPADUES, (Toulouse, France), (2002).

Read B.E., “*Mechanical relaxation in isotactic polypropylene*”, Polymer, 30 (8), 1439-1445, (1989).

Revilla-Díaz R., Sánchez-Valdés S., López-Campos F., Medellín-Rodríguez F. J., López-Quintanilla M. L., “*Comparative characterization of PP nano- and micro-composites by in-mold shrinkage measurements and structural characteristics*”, Macromolecular Materials and Engineering, 292 (6), 762-768, (2007).

Riande E., Diaz-Calleja R., Prolongo M., Masegosa R. ET Salom C., “*Polymer viscoelasticity: stress and strain in practice*”, Marcel Dekker Inc. (New York), 29-83, 1999.

Ribeiro I., Peças P., Silva A. et Enriques E., “*Life cycle engineering methodology applied to material selection, a fender case study*”, Journal of Cleaner Production, 16 (17), 1887-1899, (2008).

Robert L., Vergnes B. et Demay Y., “*Étude expérimentale du défaut oscillant d'un polyéthylène haute densité par vélocimétrie laser et biréfringence d'écoulement*”, XVème Congrès Français de Mécanique, Nancy, 625, (2001).

Runt J. et Harrison I.R., “*Thermal analysis of polymers*”, Methods of experimental Physics, 16 (B), Polymer Crystal Structure and Morphology, Fava R.A., Academic Press (New York), (1980).

Russel T.P. et Koberstein J.T., “*Simultaneous differential scanning calorimetry and small-angle X-ray scattering*”, Journal of polymer science - Polymer physics edition, 23 (6), 1109-1115, (1985).

Rybnikar F., “*Orientalional memory in filled isotactic polypropylene*”, European Polymer Journal, 27 (6), 549-551, (1991).

S

Samuels R.J., “*Structured polymer properties: the identification, interpretation and application of crystalline polymer structure*”, John Wiley and Sons, New York, (1974)

Santana O.O., Ponçot M., Gordillo A., Gámez-Pérez J., MasPOCH M.Ll., “*Efecto de la historia termomecánica sobre el comportamiento a fractura de un copolímero EVOH*”, Anales de Mecánica de la Fractura, 23 (II), 491-496, (2006).

Séguéla R., Staniek E., Escaig B., et Fillon B., “*Plastic deformation of polypropylene in relation to crystalline structure*”, Journal of Applied Polymer Science, 71 (8), 1873-1885, (1999).

Séguéla R., “*On the natural draw ratio of semi-crystalline polymers: review of the mechanical, physical and molecular aspects*”, Macromolecular Material Engineering, 292, 235-244, (2007).

Scodellaro L., “*Endommagement par cavitation du polypropylène renforcé choc par des particules d'élastomère*”, Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, (2001).

Schirrer R., “*Les craquelures dans les polymères*”, Introduction à la mécanique des polymères, Edité par G'Sell C. et Haudin J.M., Institut National polytechnique de Lorraine, (Nancy, France), 395-411, (1995).

Schirrer R. et Fond C., “*Quelques aspects de la rupture des polymères : craquelures, microcisaillement et renforcements aux chocs*”, La revue de Métallurgie – CIT/Science et génie des matériaux, 1027-1042, (1995).

Schmidt-Rohr K. et Spiess H.W., “*Chain diffusion between crystalline and amorphous regions in polyethylene detected by 2D exchange ¹³C NMR*”, Macromolecules, 24 (19), 5288-5293, (1991).

Schneider B., Hennemann O.D. et Possart W., “*The adhesion of maleic anhydride on native aluminium oxide: an approach by infrared spectroscopy and quantum mechanical modeling*”, The Journal of Adhesion, 78, 779-797, (2002).

Schultz J.M., “*Polymer materials science*”, Printice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, (1974).

Schultz J.M., Lin J.S. et Hendricks R.W., “*A dynamic study of the crystallization of polyethylene from the melt*”, Journal of Applied Crystallography, 11, 551-557, (1978).

Seo Y., Kim J., Kim K. U., Kim Y. C., “*Study of the crystallization behaviors of polypropylene and maleic anhydride grafted polypropylene*”, Polymer, 41, 2639-2646, (2000).

Smole M. et Zipper P., “*The influence of different treatment media on the structure of PET fibers*”, *Materials Research Innovations*, 6 (2), 55-64, (2002).

Shelesh-Nezhad K. et Taghizadeh A., “*Shrinkage behavior and mechanical performances of injection molded polypropylene/talc composites*”, *Polymer Engineering & Science*, (47), 2124-2128 (2007).

Speri W.M. et Patrick G.R., “*Fiber reinforced rubber modified polypropylene*”, *Polymer Engineering & Science*, 15 (9), 668-672, (1975).

Stehling F.C., Huff T., Speed C.S. et Wissler G., “*Structure and properties of rubber-modified polypropylene impact blends*”, *Journal of Applied Polymer Science*, 26 (8), 2693-2711, (1981).

Stehling F.C. et Knox J.R., “*Stereochemical configuration of polypropylene by hydrogen Nuclear Magnetic Resonance*”, *Macromolecules*, 8 (5), 595-603, (1975).

Stein R.S., “*The X-ray diffraction, birefringence and infrared dichroism of stretched polyethylene. II Generalised uniaxial crystal orientation*”, *Journal of Polymer Science*, 31, 327-334, (1958).

Stralin A., Hjertberg T., “*Adhesion between LDPE and hydrated aluminium in extrusion-coated laminates*”, *Journal of Adhesion Science Technology*, 7 (11), 1211-1229, (1993).

Suh C.H., White J.L., “*Talc-thermoplastic compounds: particle orientation in flow and rheological properties*”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanisms*, 62 (2-3), 175-206, (1996).

Sumita M., Tsukumo Y., Miyasaka K., Ishikawa K., “*Tensile yield stress of polypropylene composites filled with ultrafine particles*”, *Journal of Materials Science*, 18 (6), 1758-1764, (1983).

Szumilo C., “*Etude par spectroscopie vibrationnelle de l'interaction de molécules organiques (époxydes, anhydrides, acides) avec des substrats de zinc polycristallins*”, Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), Spécialité : Spectrochimie, Analyses Biologiques et Organiques, (1994).

T

Tadokoro H., Kobayashi M., Ukita M., Yasufuku K. et Murahashi S., “*Normal vibrations of the polymer molecules of helical conformation. V. Isotactic polypropylene and its deuteroderivatives*”, *Journal of Chemical Physics*, 42, 1432-1449, (1965).

Tanaka M. et Young R.J., “*Molecular orientation distributions in the crystalline and amorphous regions of uniaxially oriented isotactic polypropylene films determined by polarized Raman spectroscopy*”, *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 44, 967-991, (2005).

Tang H.I., Hiltner A. et Baer E., “*Biaxial orientation of polypropylene by hydrostatic solid state extrusion. Part III: Mechanical properties and deformation mechanisms*”, *Polymer Engineering and Science*, 27, 876-886, (1987).

Thery S., Jacquet D., Mantel M., “*Chemical interactions at the stainless steel/polymer interface by IR spectroscopy. Part I. Interaction mechanisms between succinic anhydride and 304 stainless steel*”, *Journal of Adhesion*, 56 (1-4), 1-14, (1996).

Tijssen M.G.A., Van der Giessen E., Sluysa L.J., “*Simulation of mode I crack growth in polymers by crazing*”, *International Journal of Solids and Structures*, 37, 7307-7327, (2000).

Toki S., Sics I., Burger C., Fang D., Liu L., Hsiao B.S., Datta S. et Tsou A.H., “*Structure evolution during cyclic deformation of an elastic propylene-based ethylene–propylene copolymer*”, *Macromolecules*, 39 (10), 3588–3597, (2006).

Tunnicliffe J., Blundell D.J. et Windle A.H., “*Retraction of polypropylene tape*”, *Polymer*, 21, 1259-1268, (1980)

Turner-Jones A. et Cobbold A. J., “*The β crystalline form of isotactic polypropylene*”, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Letters*, 6 (8), 539-546, (1968).

V

Van den Brand J., “*On the Adhesion between Aluminium and Polymers*”, Thesis of Delft University of Technology, Netherland, (2004).

Van der Wal A. et Gaymans R.J., “*Polypropylene-rubber blends: 5. Deformation mechanism during fracture*”, *Polymer*, 40, 6067-6075, (1999).

(de) Vries A.J., “*The Structure and properties of uni- and biaxially oriented polypropylene films: part 2 – mechanical and other end-use properties*”, *Pure & Applied Chemistry*, 54, 647-670, (1982)

W

Wada Y. et Hotta Y., “*Glass transition and relaxation in the amorphous phase of isotactic polypropylene*”, *Journal of Polymer Science - Part C*, 23 (2), 583-595, (1968).

Wah C.A., Choong L.Y. et Neon G.S., “*Effects of titanate coupling agent on rheological behavior, dispersion characteristics and mechanical properties of talc filled polypropylene*”, *European Polymer Journal*, 36 (4), 789-801, (2000).

Wu S., “*Phase structure and adhesion in polymer blends: a criterion for rubber toughening*”, *Polymer*, 26, 1855-1863, (1985).

Wunderlich B., “*Macromolecular Physics, Volume 1: Crystal structure, morphology, defects*”, Academic Press, New York, (1973).

Wunderlich B., “*Macromolecular Physics, Volume 2: Crystal nucleation, growth, annealing*”, Academic Press, New York, (1976).

Wunderlich B., “*Macromolecular Physics, Volume 3: Crystal melting*”, Academic Press, New York, (1980).

X

Xu W., Martin D.C. et Arruda E.M., “*Finite strain response, microstructural evolution and $\beta \rightarrow \alpha$ phase transformation of crystalline isotactic polypropylene*”, *Polymer*, 46, 455-470, (2005).

Y

Yadav Y.S. et Jain P.C., “*Melting behaviour of oriented isotactic polypropylene*”, *Thermochimica Acta*, 117, 97-103, (1987).

Yamaguchi M., Miyata M. et Nitta K., “*Structure and properties for binary blends of isotactic - polypropylene with ethylene - α olefin copolymer. 1. Crystallization and morphology*”, *Journal of Polymer Science – Part B: Polymer Physics*, 35 (6), 953-961, (1997).

Yang, Henry et Wu-Hsiang, “*Impact polypropylene composition having high impact resistance and stiffness*”, World Intellectual Property Organization, WO 98/31744, (1998).

Yang A.C.M. et Kramer E.J., “*Craze microstructure characterization by low-angle electron diffraction and Fourier transforms of craze images*”, *Journal of Materials Science*, 21, 3601-3610, (1986).

Yerina M.A., Knunyants M.I., Baranov A.O., Prut E.V. et Yenkolopyan N.S., “*Aspects of the melting of highly oriented polypropylene*”, *Polymer Science USSR*, 29 (3), 565-570, (1987).

Young R.J., Bowden P.B., Ritchie J.M. et Rider J.G., “*Deformation mechanisms in oriented high-density polyethylene*”, *Journal of Materials Science*, 8, 23-26, (1973).

Z

Zebarjad S.M., Bagheri R., Lazzeri A. et Serajzadeh S., “*Dilatational shear bands in rubber-modified isotactic polypropylene*”, *Materials and Design*, 25, 247-250, (2004).

Zhou H. et Wilkes G.L., “*Comparison of lamellar thickness and its distribution determined from DSC, SAXS, TEM and AFM for high-density polyethylene films having a stacked lamellar morphology*”, *Polymer*, 38, 5735- 5747, (1997).

Zuo F., Keum J. K., Chen X., Hsiao B. S., Chen H., Lai S-Y., Wevers R. et Li J., “*The role of interlamellar chain entanglement in deformation-induced structure changes during uniaxial stretching of isotactic polypropylene*”, *Polymer*, 48, 6867- 6880, (2007).

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Madame Noëlle BILLON, Professeur, Ecole des Mines, Paristech, Sophia Antipolis

Monsieur René FULCHIRON, Maître de Conférences, Université de Lyon, LMPB, Villeurbanne

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur PONÇOT Marc

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Comportements thermomécaniques de polymères chargés selon différents chemins de
déformation et traitement thermiques"**

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Science et ingénierie des matériaux** »

Fait à Vandoeuvre, le 14 octobre 2009

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT



Comportements thermomécaniques de polymères chargés selon différents chemins de déformation et traitement thermique

Thermo-mechanical behaviours of filled polymers along various deformation paths and thermal treatments

RESUME :

Depuis quelques années, l'industrie automobile s'intéresse au développement de composites "multimatériaux" à base d'acier et de polymère thermoplastique. Cette solution comporte plusieurs objectifs majeurs tels que l'allègement, l'acoustique, la tenue aux petits chocs... Ainsi, le groupe ArcelorMittal et son centre de recherche de Montataire, développent de nouvelles solutions acier innovantes associant métal et polymère. Dans le cas particulier des ailes de voiture, le composite retenu est un matériau multicouche composé d'une lame d'acier sur laquelle est déposé un film mince de polypropylène choc chargé avec des particules minérales par l'intermédiaire d'une fine couche de polypropylène fonctionnalisé par le greffage d'anhydride maléique.

Afin de prévoir et de connaître le comportement de la partie organique du matériau lors de sa mise en forme par emboutissage et à *posteriori* de prédire l'état de ses propriétés mécaniques lors de son utilisation en tant que partie intégrante de la carrosserie automobile, la détermination des lois de comportement mécanique vrai et intrinsèque sur le modèle de la loi G'sell et Jonas est nécessaire. Ces lois sont définies selon trois chemins de déformation : la traction uniaxiale, le cisaillement simple et la traction plane; et sont obtenues à l'aide du système VidéoTraction™.

Les micromécanismes de déformation de la microstructure semi-cristalline des différentes formulations des matériaux selon leur mode de sollicitation mécanique ont été étudiés. Les résultats obtenus *Post Mortem* et *In Situ* ont permis d'établir une description qualitative et quantitative des évolutions des principales modifications microstructurales au cours d'une déformation en traction. Ces dernières diffèrent lorsque des charges minérales sont ajoutées à la matrice polymère.

Deux nouvelles méthodes, la Tomographie X et la spectroscopie Raman permettent la détermination de la déformation volumique dans le cas de matériau de géométrie fine telle que les films de 300 µm d'épaisseur.

Le phénomène de retrait thermomécanique lors d'un cycle thermique au dessus de la température de fusion du matériau est étudié. Les influences des conditions de chauffage, de la formulation et de la microstructure des matériaux sont décrites. Une attention particulière est portée sur les influences de l'orientation des chaînes macromoléculaires et de l'endommagement volumique.

MOTS-CLES :

Composite métal / polymère, polymère semi-cristallin, polypropylène choc, élastomère éthylène-propylène, µ-talc, CaCO₃, anhydride maléique, microstructure, traction uniaxiale, traction plane, cisaillement simple, déformation plastique, déformation volumique, endommagement, orientation, retrait.

ABSTRACT:

Since few years, automotive industry tends to develop multi-materials composites based on steel and thermoplastic polymer. This issue presents several main objectives such as lightening, acoustic properties, small impacts resistance... This way, the ArcelorMittal Company and in particular its research centre of Montataire (France), elaborates innovative steel / polymer products. In the case of automotive fenders, the composite is a multilayered material. A thin impact polypropylene film is laminated on a steel blade using a very thin layer of a polypropylene functionalized by maleic anhydride grafted groups. The main polymer layer is filled by mineral particles in order to improve stiffness.

In order to predict and understand the behaviour of the composite organic layer all along its conformation process by stamping and finally to be able to characterize the state of its mechanical properties in use, the determination of the true and intrinsic mechanical behaviour laws according to the G'sell and Jonas model (1981) is necessary. These laws are obtained for three different mechanical paths: uniaxial tensile, simple shear and plane tensile. Each one these modes are available using the VidéoTraction™ system developed at the laboratory.

The deformation micromechanisms of the impact polypropylene semi-crystalline microstructure which depend on the materials formulations and on the mechanical path used are studied. *Post Mortem* and *In Situ* results give qualitative and quantitative description of the main microstructural modifications evolutions involved during tensile tests. When the polymer contains mineral fillers, the lasts present important differences.

Two new methods, X Tomography and Raman spectroscopy allow the quantification of the volume deformation which is developed during tensile tests and for special polymer formulation in shear. They are mainly available for very thin samples. X radiography and VidéoTraction™ are not suitable anymore for this kind of geometry.

Finally, the thermo-mechanical phenomenon of shrinkage which occurs during thermal treatment above the material melting point is analysed. Influences of the heating conditions, of the material formulations and of the material microstructure are described. Special overviews are done on the macromolecular chains orientation and on the volume damage influences.

KEY WORDS:

Steel / polymer composite, semi-crystalline polymer, impact polypropylene, ethylene-propylene rubber, µ-talc, CaCO₃, maleic anhydride, microstructure, uniaxial tensile, plane tensile, simple shear, plastic deformation, volume deformation, damage, orientation, shrinkage.