

## LES FORMULATIONS DE L'ETUDE

Depuis sa commercialisation au milieu du vingtième siècle, une grande variété d'homopolymères, de copolymères et de mélanges à base de polypropylène a été produite pour correspondre à différentes applications. A l'instar de tout polymère, les propriétés d'emploi d'un polypropylène dépendent fortement de la nature chimique de sa formulation et des conditions de sa mise en forme.

### I.1.A.      STRUCTURE MOLECULAIRE DU POLYPROPYLENE

Le polypropylène (PP) est une polyoléfine linéaire obtenue par catalyse stéréospécifique du propène. Ce type de catalyse autorise la synthèse de polypropylène isotactique (plus récemment syndiotactique) qui, seul, présente les propriétés requises à un usage structural.

Lors de la synthèse, l'encombrement stérique du groupe méthyle favorise l'enchaînement tête-queue, ce qui donne une grande régularité chimique à la chaîne de polypropylène. Ainsi le polypropylène isotactique peut adopter quatre conformations hélicoïdales stables d'égale énergie (Fig. I-1) dites de type  $3_1$  ou encore  $2 \times 3/1$  (trois motifs monomères de deux atomes de carbone par pas d'hélice). La position des groupes méthyle par rapport à l'axe de la macromolécule permet de distinguer des hélices isoclines ou anticlines suivant le sens "montant" ou "descendant" des hélices.

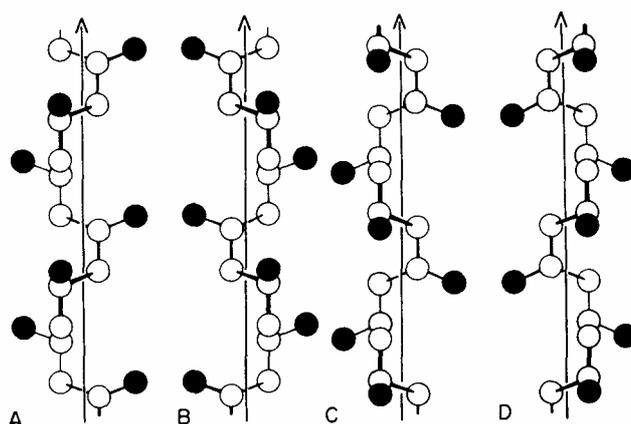


Fig. I-1 Les conformations régulières de la macromolécule de polypropylène isotactique [1].  
A : Hélice droite isocline. B : Hélice gauche isocline. C : Hélice gauche anticline. D : Hélice droite anticline.

### I.1.B.      STRUCTURES CRISTALLINES DU POLYPROPYLENE

La régularité de la chaîne du polypropylène permet à ce matériau d'être semi cristallin à l'état solide. Il présente toutefois un polymorphisme cristallin. Aujourd'hui, quatre structures cristallines sont identifiées [2] :  $\alpha$  monoclinique,  $\beta$  hexagonale,  $\gamma$  triclinique et smectique. Une cinquième phase cristalline  $\delta$  existe dans le polypropylène à grande proportion de phase amorphe et serait liée à la phase non isotactique du PP [3]. Ces formes étudiées par diffraction des rayons X présentent des diffractogrammes très différents et peuvent être discernées (Fig. I-2).

Le polymorphisme du polypropylène isotactique est étroitement lié aux conditions de température et de pression au cours de la cristallisation mais est également affecté par les défauts introduits le long de la chaîne. Les formes  $\alpha$ , et dans une moindre mesure  $\beta$ , sont largement prédominantes dans les polymères industriels. Varga [4] a montré que l'apparition de la structure  $\beta$  est inhibée par des conditions de cristallisation isotherme et de vitesse de refroidissement importante. Par contre, des vitesses de refroidissement très lentes et la présence de contraintes internes [5] favorisent la formation de structures  $\beta$ .

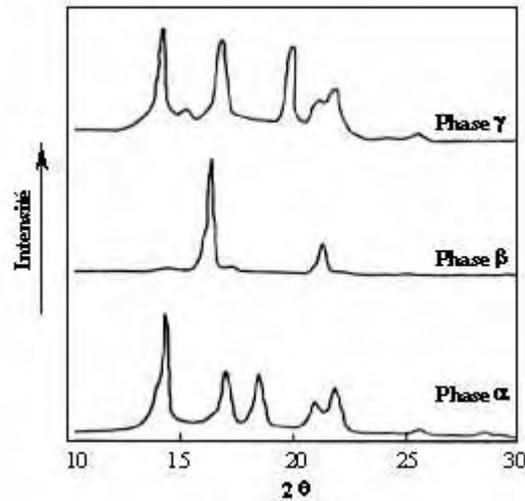


Fig. I-2 Diagrammes de diffraction des rayons X aux grands angles des différentes formes cristallines du polypropylène isotactique [3].

La structure  $\alpha$  monoclinique est la plus courante (Fig. I-3). Les paramètres de maille sont donnés d'après Turner-Jones et al. dans Cheng et al.[3]:

$$a = 6,66 \text{ \AA} ; b = 20,78 \text{ \AA} ; c = 6,495 \text{ \AA} ; \beta = 99,62^\circ \text{ et } \alpha = \gamma = 90^\circ$$

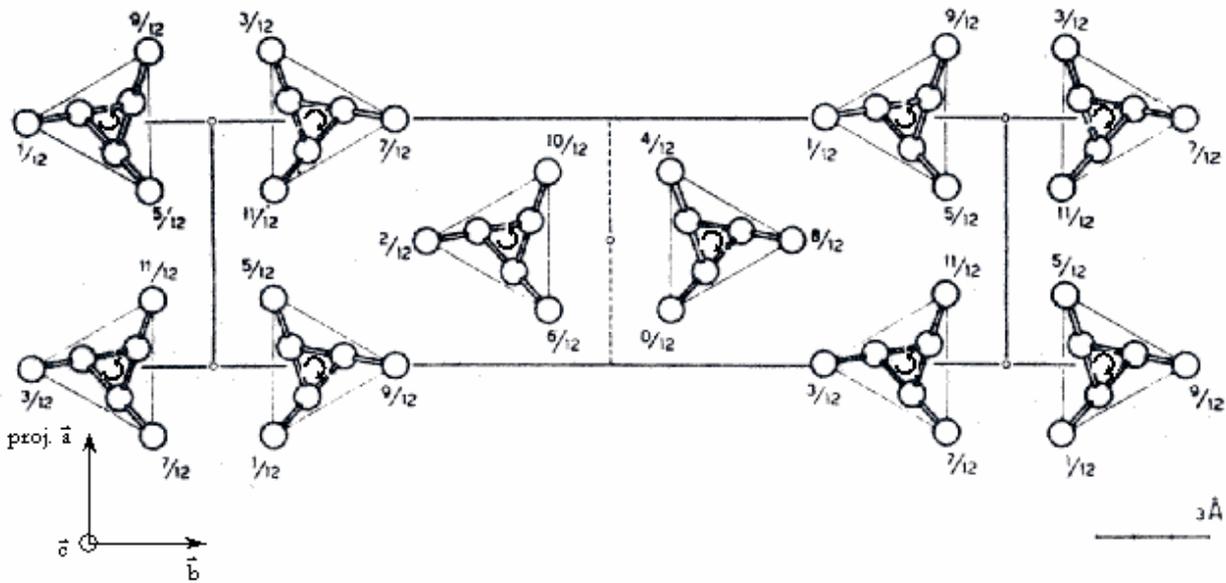


Fig. I-3 Projection de la structure  $\alpha$  monoclinique du polypropylène sur le plan  $\{0 0 1\}$  [3].

La masse volumique du cristal  $\alpha$  est de  $0,946 \text{ g/cm}^3$ . Chaque chaîne est en contact avec trois hélices énantiomorphes et deux hélices isomorphes (Fig. I-3). L'ordre cristallographique peut être altéré par l'introduction d'hélices isoclines et anticlines réparties aléatoirement. Par diffraction des rayons X et par calorimétrie différentielle, plusieurs auteurs [3] ont montré que la phase  $\alpha$  pouvait être recristallisée en une forme  $\alpha_1$  moins ordonnée, constituée d'hélices isoclines et anticlines distribuées aléatoirement, et une forme  $\alpha_2$  plus ordonnée où les hélices isoclines et anticlines sont disposées de façon régulière. La différence d'énergie de cohésion du cristal entre ces deux formes  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  est de quelques dixièmes de  $k[\text{joules}/\text{mole}]$ .

Dans les conditions standard de cristallisation, la phase  $\beta$  est moins stable que la phase  $\alpha$ . Des auteurs [6] rapportent la préparation de polypropylène isotactique très riche en phase  $\beta$  par des techniques de trempe, solidification par zonage, cristallisation dans un gradient de température ou par l'utilisation d'agents de germination spécifiques. Dans les pièces injectées, la phase  $\beta$  peut apparaître dans les zones de cisaillement.

Sa structure est un sujet de controverse. Les premiers travaux étaient basés sur des analyses par diffraction des rayons X aux grands angles. Deux pics de diffraction principaux apparaissent alors, correspondant à des familles de plans réticulaires de distance égale à  $5,53 \text{ \AA}$  et  $4,17 \text{ \AA}$  (Fig. I-2). Keith et al. [7] ont attribué ces deux réflexions aux plans  $\{2\ 0\ 0\}$  et  $\{2\ 0\ 1\}$  d'une maille hexagonale dont les paramètres sont :

$a = 12,74 \text{ \AA}$  ;  $c = 6,35 \text{ \AA}$  ;  $\gamma = 120^\circ$  et  $\alpha = \beta = 90^\circ$ . D'autres travaux [3] attribuent ces pics à des familles de plans correspondant à des paramètres de maille légèrement différents. L'agencement des chaînes dans la phase  $\beta$  se ferait par groupe de chaînes parallèles et isomorphes. Ceci a été confirmé par Gomez et al. [8] par des mesures de RMN du  $^{13}\text{C}$ .

Depuis quelques années, un jeu de paramètres de la maille de la phase  $\beta$  semble être admis ( $a = 11 \text{ \AA}$  ;  $c = 6,5 \text{ \AA}$  ;  $\gamma = 120^\circ$  et  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ). La maille aurait également des plans de symétrie formés par des hélices isochirales. La divergence d'opinions qui subsiste concerne les modèles de désordre liés à la rotation des chaînes et aux jonctions [9,10,11].

Ces approches, en admettant un grand degré de désordre dans la phase cristalline, justifient certains faits expérimentaux :

- La vitesse de croissance élevée incompatible avec l'existence de cristaux contenant uniquement des hélices isomorphes ;
- La possibilité de transformer la phase  $\beta$  en phase  $\alpha$  par un processus de fusion - recristallisation [6] implique que la structure des deux phases soit très différente ;
- La différence de température de fusion entre les deux polymorphes ( $T_f \in [170-200^\circ\text{C}]$  pour la phase  $\beta$  contre  $[185-208^\circ\text{C}]^*$  pour la phase  $\alpha$ ) malgré des densités du cristal proches.

Labour et al. [12] ont montré que la mobilité moléculaire est plus importante dans les cristaux de la phase  $\beta$  par rapport à la phase  $\alpha$ . Cette mobilité accrue est susceptible d'être la conséquence d'une densité du cristal plus petite et d'interactions limitées des chaînes. Trodjeman et al. [13] montrent que le travail essentiel à la rupture et l'allongement à rupture augmentent avec le pourcentage de phase  $\beta$  dans un polypropylène alors que le module d'Young et la contrainte au seuil de plasticité diminuent.

Les observations précédentes sont quelquefois mises en avant pour expliquer la plus grande ductilité du polypropylène en présence de phase  $\beta$ . Cette ductilité serait également favorisée par la maille cristalline hexagonale qui offre trois plans de symétrie équivalents. Ainsi, si l'on admet que la plasticité des polymères semi cristallins est liée aux dislocations et glissements au sein du cristal [14,15], la probabilité que la maille de la phase  $\beta$  soit bien orientée pour le glissement est plus importante. En outre, un plus grand degré de désordre dans la phase  $\beta$  induirait une distribution de la contrainte plus uniforme.

Nous ne parlerons pas ici des phases tricliniques et smectique plus rarement observées bien qu'elles soient largement décrites dans la littérature [3,5,8,16,17].

Retenons ici qu'un polypropylène peut voir sa phase cristalline exister sous plusieurs formes en fonction des conditions de transformation et que ces phases ne sont pas équivalentes d'un point de vue mécanique.

---

\* Si l'étendue de la gamme de température de fusion pour le polymorphe  $\beta$  s'explique par son instabilité thermodynamique, l'existence d'une variation aussi importante pour la phase  $\alpha$  a été expliquée pour les fibres de polypropylène isotactique. Il a été reporté que plusieurs pics de températures de fusion peuvent advenir et que ces pics correspondent au cas où une orientation des chaînes non cristallisées existerait [6].

### I.1.C. MORPHOLOGIE SEMI CRISTALLINE DU POLYPROPYLENE - STRUCTURE DES PIECES INJECTEES

Un polypropylène semi cristallin possède localement un arrangement périodique dont l'unité de base est une lamelle cristalline d'épaisseur environ  $100 \text{ \AA}$  [5,6,18,19,20,21]. La phase amorphe est constituée de parties mobiles des extrémités de chaînes, de boucles de repliement et de molécules indépendantes.

Au cours de la cristallisation, les lamelles cristallines s'organisent selon un arrangement radial pour former des sphérolites dont la taille varie de quelques microns à quelques centaines de microns de diamètre [5,6,18,19,20,21].

Les sphérolites de la phase  $\alpha$  et  $\beta$  ne sont pas topologiquement identiques. Les premiers contiennent des quadrilles qui sont un entrecroisement quasi orthogonal de lamelles radiales et tangentielles. Le taux de lamelles tangentielles diminue avec la température de cristallisation.

Nos matériaux sont mis en œuvre par le procédé d'injection qui est susceptible de perturber ces arrangements [18,22,23,24], et donc de modifier les comportements locaux des pièces injectées. De façon schématique, il est possible de distinguer trois catégories de sollicitations pouvant profondément modifier la morphologie cristalline du polypropylène :

#### → Les conditions mécaniques

Lors d'un écoulement, les chaînes macromoléculaires s'orientent entraînant la formation de morphologies particulières [25,26]. Le premier effet de l'orientation moléculaire sera d'augmenter le nombre de germes, voire de les aligner. Il résulte de l'augmentation de leur nombre, une diminution de la taille moyenne de sphérolites.

Dans la phase de croissance et selon la nature et l'intensité de l'écoulement, la cristallisation du polymère fait apparaître une morphologie de sphérolites (en particulier à cœur), sphérolites aplatis en ellipsoïdes, disques en gerbe ou cylindrites (Fig. I-4). Une morphologie fibrillaire et lamellaire est également observée et est connue sous l'appellation "shish-kebab" (Fig. I-5).

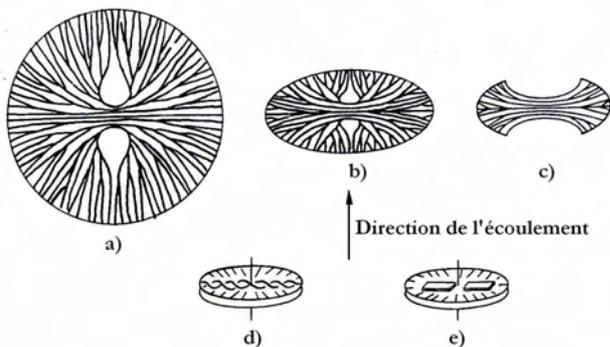


Fig. I-4 Morphologies se développant dans un écoulement [18] : a) Sphérolite, b) Sphérolite aplati en ellipsoïde, c) Disque en forme de gerbe, d) et e) Cylindrite.



Fig. I-5 Morphologie en "shish-kebab" [26].

#### → Les conditions thermiques

Les conditions de refroidissement (plus ou moins rapides) contrôlent en partie le nombre de germes et le taux de cristallinité. De plus, un fort gradient thermique peut modifier la géométrie de croissance du fait des variations de vitesse. Les sphérolites dégénèrent vers une forme parabolique ou "comètes" [27]. Proche de la surface, les effets conjugués de la température et de la germination, due à la paroi du moule, contribuent quelquefois à l'apparition de zones transcristallines (croissance préférentielle des entités cristallines perpendiculairement à la paroi des outillages de mise en forme) [28].

De part la nature même du procédé d'injection, la morphologie des pièces mises en forme peut faire intervenir tout ou une partie de ces microstructures dans une organisation globalement multicouche. Les strates sont parallèles à la direction de l'écoulement. Si le refroidissement est symétrique, les strates sont symétriques par rapport au plan médian de la pièce. Le nombre de ces couches entre la surface et le centre varie dans la littérature entre trois [29] et cinq [22,30]. Dans tous les cas, on distingue :

#### → Une zone de peau

La peau est constituée du polymère qui aurait cristallisé au cours de l'écoulement. Dans cette zone, le polymère est fortement orienté dans le sens de l'écoulement (ayant subi l'effet "fontaine") et est également sollicité en cisaillement en amont du front de remplissage [22,24,31]. La densité et donc la cristallinité en peau serait plus faible qu'à cœur et diminuerait en s'éloignant de la buse d'injection. Du point de vue morphologique, la zone de surface d'un polypropylène injecté peut être divisée en sous-zones : une zone de trempe sans morphologie apparente et une zone de cisaillement et de gradient thermique de "comètes" de faibles dimensions alignées en rangs parallèles à la direction de l'écoulement [22].

#### → Une zone de cœur

Le cœur est isolé du refroidissement brutal subi par la couche solidifiée au contact du moule. Le polymère cristallise donc dans des conditions de plus faibles écoulement et vitesse de refroidissement, mais de plus forte pression (compactage) que le reste de la pièce. La cristallisation a donc lieu sans orientation moléculaire privilégiée. Elle conduit à la formation de sphérolites plus grossiers que dans les autres strates de la pièce injectée.

#### → Une zone intermédiaire

Les zones de surface et de cœur peuvent être éventuellement séparées par une zone médiane. La morphologie des entités cristallines dans cette zone est très sensible à la nature du polymère et aux conditions d'injection. Le polymère aurait cristallisé subissant un écoulement de cisaillement, ce qui induit la formation de strates alignées formées de sphérolites dont la taille augmenterait en s'approchant du cœur [29]. L'influence du gradient thermique est perceptible et induirait la formation de morphologies en "comètes".

Il est bien souvent difficile de délimiter ces trois zones étant donné l'évolution des morphologies à l'intérieur de chacune d'entre elles. La nature du polymère, la géométrie de la pièce ainsi que les conditions d'injection peuvent profondément perturber la morphologie cristalline des pièces. Ainsi certaines de ces zones peuvent ne pas se former et les morphologies peuvent ne pas être discernables par microscopie optique.

La structure multicouche des pièces injectées est un facteur incontournable pour la compréhension du comportement sous sollicitation du polypropylène. Viana et al. [32,33] soulèvent la compétition entre deux phénomènes antagonistes au cours de la déformation d'un copolymère polypropylène/éthylène selon les conditions de sa mise en forme par injection : l'amplification de la ductilité avec la taille des sphérolites à cœur (favorisée par un taux de refroidissement faible) et son atténuation si l'orientation de la peau est notable (favorisée par un taux de refroidissement important). Ainsi dans la première configuration, le comportement du cœur prédomine et au contraire le comportement des peaux devient décisif si celles-ci sont fortement orientées. Plusieurs auteurs dont Aurkoetxea et al. [34] relèvent également la différence du comportement à la rupture de la peau et du cœur des pièces injectées. En effet, la peau peut se comporter d'une manière plus ductile ou plus fragile que le cœur selon les conditions de mise en forme et la géométrie du moule.

### I.1.D.      LES POLYPROPYLENES INDUSTRIELS

De nombreux additifs entrent dans la composition finale des matières polymères pour faciliter leur mise en forme, améliorer ou adapter leurs propriétés mécaniques, électriques ou thermiques, améliorer l'aspect de surface ou bien diminuer le prix de revient du polymère transformé [35,36,37,38].

Dans le cas des polypropylènes, nous ajouterons (peut être de manière impropre) à la famille des additifs les co-monomères et/ou mélange de polymères. En effet, le polypropylène homopolymère est généralement trop fragile pour être utilisé tel quel. Généralement, il sera légèrement copolymérisé avec une autre  $\alpha$ -oléfine (éthylène par exemple) pour former une matrice copolymère statistique à faible taux de co-monomère. A cette phase

majoritaire, on rajoutera, soit par mélange après synthèse soit par contrôle de la synthèse, une phase caoutchoutique (souvent copolymère aléatoire). Dans certains cas, une deuxième polyoléfine (PE) peut exister. Les polymères étant généralement immiscibles, cela se traduit par une morphologie de phases dispersées dans une matrice. Les autres adjuvants les plus fréquemment employés sont :

- Les plastifiants et lubrifiants sont utilisés pour abaisser la rigidité (ou la viscosité) des matières plastiques. Ils peuvent être ajoutés pour faciliter la mise en œuvre. Leur persistance à l'état solide peut modifier le comportement du polymère.
- Les stabilisants empêchent la dégradation des polymères lors de leur transformation en les stabilisant contre les effets de la température, de l'oxygène et du rayonnement UV.
- Les colorants et pigments.
- Les retardateurs de flamme ou ignifugeants.
- Les agents antistatiques.
- Les charges minérales (verre, carbone, talc, ...) ou organiques (farine de bois, fibres végétales, ...).

Tous les éléments de formulation peuvent modifier les propriétés du matériau soit directement soit par leur influence sur la microstructure.

L'organisation spatiale des charges et additifs peut être contrôlée par la mise en œuvre. Ainsi des charges plaquettaires telles du talc ou du graphite sont orientées parallèlement aux parois du moule d'injection en surface de pièces injectées [37,38]. Cette orientation devient perpendiculaire à l'écoulement voire aléatoire au cœur de pièces [39]. Zipper et al. [38] conjointement à Choi et al. [40] ont établi que l'orientation des charges entraîne une orientation des cristallites du polypropylène. Ces résultats sont concordants avec les observations de Naiki et al. [41] et Díez-Gutiérrez et al. [42] concernant un polypropylène chargé de talc (20m%) avec ou sans traitement de surface des plaquettes. Díez-Gutiérrez et al. soulignent également que l'adjonction du talc s'accompagne de la diminution de la température de transition vitreuse  $T_g$ . Ce dernier résultat est la conséquence du rôle nucléant que joue le talc conduisant à une cristallisation plus rapide du polypropylène (par rapport au polymère non chargé) et donc à une phase amorphe plus mobile ( $T_g$  plus faible). Mucha et al. [43] ont également signalé le rôle nucléant du noir de carbone incorporé au polypropylène, ce qui conduit à une augmentation de la température de cristallisation du polymère et à la transformation partielle de la structure  $\alpha$  en  $\beta$ .

La multiplicité des charges induit une grande variété d'effets. Il est donc difficile d'en faire une description exhaustive. Nous pouvons toutefois donner quelques exemples pour souligner la forte dépendance du comportement du polymère à sa formulation et démontrer que différents processus contradictoires ou complémentaires peuvent coexister rendant difficile l'établissement de règles générales.

On distingue généralement les effets des charges sur la « rigidité » (modification des modules) et/ou sur le seuil de plasticité du polymère et leur effet sur la capacité d'absorption d'énergie ou renforcement au choc.

Le renforcement au choc des polymères repose souvent sur le principe de multiplication des foyers de dissipation d'énergie en redistribuant localement les contraintes. Galeski [44] et Argon et al. [45] soulignent l'intérêt des mécanismes de cavitation induits au cours de la déformation par la présence de charges. La cavitation favorise en effet d'autres processus de déformation tels que le craquelage et l'apparition des bandes de cisaillement à des niveaux de contraintes plus faibles. Ainsi, les processus dissipatifs sont amorcés plus rapidement. Ces effets viennent s'ajouter à la contribution propre de la cavitation à la déformation plastique du polymère.

L'incorporation de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) dans un polypropylène isotactique permet d'augmenter le module d'élasticité en traction du matériau et de diminuer la contrainte au seuil de plasticité [46]. Thio et al. ont montré grâce à ces mêmes travaux qu'il existe une taille limite des particules de charge en deçà de laquelle le carbonate de calcium ne permet pas d'augmenter l'absorption d'énergie au cours d'un essai d'impact de type Izod. Fekete et al. [47] relie ce phénomène à l'augmentation des interactions entre particules de charge à mesure que leurs tailles diminuent, pouvant entraîner la formation d'agrégats. L'exploitation d'essais d'impact et de traction et la fractographie des échantillons montrent que le mécanisme de rupture mis en jeu à faible interaction entre les particules de carbonate de calcium (taille suffisamment grande) est la décohérence charge/matrice – entraînant la formation de cavités- et la déformation plastique de la matrice. En présence

d'agrégats, la rupture est amorcée à leurs voisinages immédiats sans qu'une déformation plastique ait eu lieu, limitant ainsi les processus dissipatifs d'énergie. Par ailleurs, Li et al. [48] établissent qu'il existe un taux de charge critique des particules de carbonates de calcium pour lequel les valeurs des contraintes à rupture (en traction et en flexion) sont maximales. Les auteurs relient leurs observations expérimentales à la formation de la phase  $\beta$ , plus ductile [12,13,14,15], favorisée par les particules de charge. A plus fort taux de charge, les germes se multiplient et la taille des cristaux  $\beta$  diminue pouvant entraîner une chute de la résistance du polymère. L'existence d'un taux de charge optimal découlerait des effets conjugués de ces deux phénomènes.

Les mécanismes de déformation au sein d'un polypropylène chargé de fibres de verre impliquent aussi des mécanismes non-cohésifs. Zebarjad et al. [49] soulignent qu'à basse vitesse de sollicitation en traction, l'incorporation de fibres longues de verre ( $\sim 6 \text{ mm}$ ) à un polypropylène induit l'amorçage de craquelures perpendiculairement aux fibres et provoquant la rupture de celles-ci. Ces craquelures n'étant pas observées dans le polymère soumis à la même procédure expérimentale.

La diversité des formulations combinée aux conditions de mise en œuvre font que la famille des polypropylènes soit vaste et comporte des matériaux différents de part leurs comportements mécaniques. Il convient donc de présenter au mieux nos produits et d'en fixer les conditions de mise en forme.

### I.1.E. LES MATERIAUX DE L'ETUDE

Nous utilisons deux polymères connus pour être "équivalents" du point de vue de l'application industrielle mais de formulations différentes. Nos essais prouveront qu'une même propriété technologique peut être obtenue pour nos deux matériaux en mettant en jeu des processus différents.

Le PP EXXTRAL®BMT222 (commercialisé par EXXON Mobil Chemical), que nous appellerons BMT222, est un polypropylène copolymère pigmenté et chargé de particules minérales (dont talc) à 20 % de sa masse et renforcé de nodules élastomères. Les particules de charge se présentent sous la forme de plaquettes de longueur moyenne  $20 \mu\text{m}$ . Ce polymère est destiné aux applications intérieures dans l'industrie automobile et a été modifié par l'incorporation d'agents plastifiants, stabilisants et d'agents anti-statiques.

Le PP HIFAX®BA238G9 (commercialisé par BASELL), que nous appellerons BA238G9, est un polypropylène copolymère non pigmenté et non chargé.

Ces matériaux sont des formulations commerciales complexes pour lesquelles nous ne disposons que de très peu d'informations. Cela rendra difficile toute interprétation physique fine de nos observations. L'utilisation de polymères modèles aurait rendu les interprétations physiques plus sûres mais risquait de nous interdire l'extrapolation de nos résultats vers l'application souhaitée. En effet, le rôle de chaque élément d'addition n'est pas clair et nous aurions pris le risque de modifier les processus élémentaires responsables du comportement du polymère en modifiant sa formulation. Nous avons donc pris le parti de favoriser l'extrapolation vers l'application en contrôlant, à défaut de comprendre, au mieux tous les éléments. Ceci se traduira notamment par le choix des conditions d'injection.

### I.1.F. MISE EN FORME PAR INJECTION DES EPROUVETTES

Avant l'injection, le polypropylène chargé est étuvé 2 h à  $80^\circ\text{C}$ , le second matériau est utilisé sans conditionnement préalable. Par contre, les éprouvettes ne sont pas re-conditionnées avant les essais.

L'essentiel de notre étude mécanique est faite sur des éprouvettes prélevées par usinage dans des plaques de dimensions :  $240 \times 180 \times 3 \text{ mm}^3$ . Les deux polypropylènes sont injectés à l'aide d'une presse CODIM DK 300, d'une force de fermeture de 300 tonnes au TECHNOCENTRE RENAULT Guyancourt. Le moule est à empreinte parallélépipédique avec une alimentation en nappe. Les conditions de transformation sont choisies suivant les règles de l'art et maintenues constantes. Elles sont récapitulées Tableau I-1.

	Température matière (°C)	Température moule fixe et mobile (°C)	Vitesse d'injection (mm/s)	Pression d'injection (bar)	Temps de maintien (s)	Pression de maintien (bar)
PP chargé BMT222	245	40	50	490	12	310
PP non chargé BA238G9	225	30	50	480	12	270

Tableau I-1 Paramètres d'injection des plaques de BMT222 et de BA238G9.

La géométrie plaque présente l'avantage d'être proche de celle utilisée dans l'industrie (corps mince). Par contre les essais de compression sont difficiles à réaliser. C'est pourquoi, des joncs axisymétriques sont injectés au CRITT Polymères Picardie à l'aide d'une presse FERROMATIK MILACRON 100S d'une force de fermeture de 100 tonnes. Le moule présente une empreinte cylindrique à embouts hémisphériques de diamètre 12 mm et de longueur utile 60 mm, qui autorise un compactage suffisant du polymère. Les conditions d'injection sont récapitulées Tableau I- 2. Il est clair que les microstructures de ces joncs risquent d'être différentes de celles des plaques. Il faudra donc considérer nos résultats de compression avec beaucoup de précaution.

	Température buse (°C)	Température moule fixe et mobile (°C)	Vitesse d'injection (mm/s)	Pression d'injection (bar)	Temps de maintien (s)	Pression de maintien (bar)
PP chargé BMT222	175	80	5	1100	30	1050
PP non chargé BA238G9	175	80	5	1100	30	1050

Tableau I- 2 Paramètres d'injection des joncs de BMT222 et de BA238G9.

Une autre partie de notre travail consiste en l'étude du comportement de pièces jugées représentatives de la géométrie ou des caractéristiques physiques des planches de bord. Une géométrie de gouttière (Fig. I-6) est retenue [50] et injectée au TECHNOCENTRE RENAULT Guyancourt.

Fig. I-6 Photo d'une gouttière. Dimensions :  $525 \times 185 \times 3 \text{ mm}^3$ , hauteur 70 mm .

## I.2. CARACTERISATION INITIALE

La pigmentation et/ou la complexité des formulations rendent les observations microstructurales impossibles. Il est toutefois possible de réaliser des analyses enthalpiques différentielles et de diffraction de rayons X pour comparer nos deux matériaux.

L'analyse par diffraction des rayons X aux grands angles est réalisée sur des échantillons prélevés à cœur des plaques injectées (Fig. I-7). Les diffractogrammes des deux échantillons présentent les pics caractéristiques de la phase  $\alpha$  du polypropylène. Le manque d'informations précises sur la composition des additifs et charges dans nos matériaux interdit l'indexation précise de tous les pics de diffraction. Nous ne pouvons donc pas exclure totalement l'existence d'une phase  $\beta$ . Toutefois, si elle est présente, ce serait en très faible proportion.

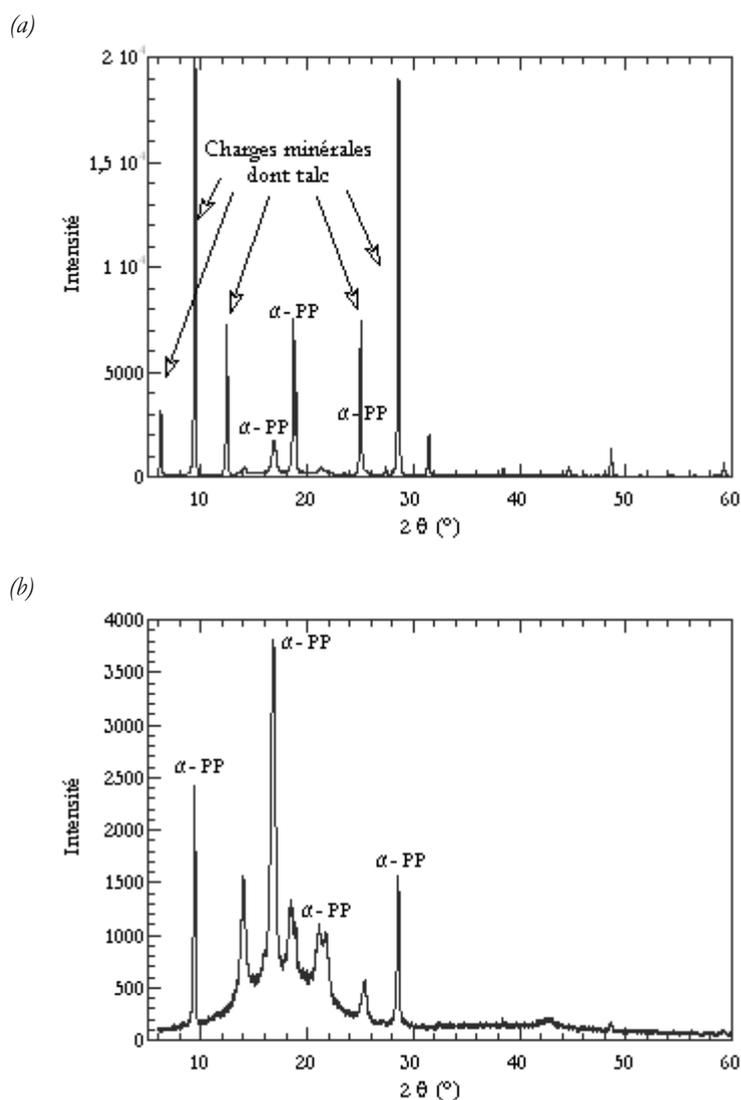


Fig. I-7 Diffractogrammes de rayon X du BMT222 (a) et du BA238G9 (b) en incidence rasante obtenus à cœur des plaques injectées.

La mesure des taux de cristallinité de nos matériaux mis en forme est conduite par analyse enthalpique différentielle à compensation de puissance (acronyme DSC). L'appareillage employé est le calorimètre Perkin Elmer DSC7. Les mesures sont réalisées sous balayage permanent d'azote à 1,4 bars. L'étalonnage en température et en puissance est assuré à l'aide d'échantillons d'Indium et d'Etain pour des phases de chauffage de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Les échantillons de masse approchant  $16 \text{ mg}$  sont prélevés dans toute l'épaisseur des plaques injectées. Un thermogramme représentatif de chacun des polymères est présenté (Fig. I-8). L'allure des thermogrammes est typique d'un polypropylène copolymère [51].

L'évolution du flux de chaleur pour le matériau chargé laisse apparaître deux pics de fusion : un pic de fusion de la matrice polypropylène à  $T_f = 165,7^\circ\text{C}$ , un deuxième pic à  $125,4^\circ\text{C}$  pour le BMT222 et à  $115^\circ\text{C}$  pour le BA238G9. Ce dernier pourrait être le signe de l'existence d'une certaine quantité de polyéthylène (PE).

Les taux de cristallinité calculés à partir de l'enthalpie de fusion  $\Delta H_f$  en posant l'enthalpie de fusion d'un cristal parfait à  $148 \text{ J/g}$  [19,24,31] sont faibles :  $37,5\%$  pour le matériau chargé et  $47\%$  pour le matériau non chargé. Ces valeurs sont données à titre indicatif, s'agissant de valeurs approchées, minorées par la non prise en compte de l'existence de copolymère, des charges et des nodules d'élastomères dont les taux nous sont inconnus.

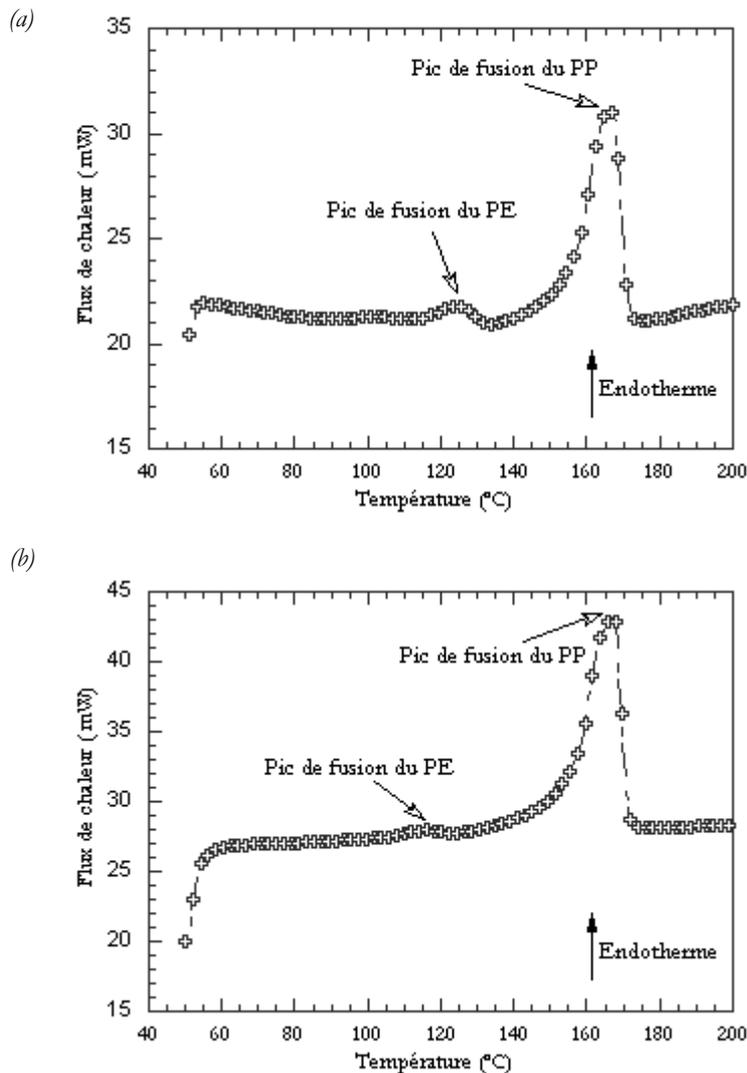


Fig. I-8 Thermogrammes de fusion du BMT222 (a) et du BA238G9 (b) à  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### I.3. ELEMENTS DE CARACTERISATION EN GRANDES DEFORMATIONS

Nous devons caractériser nos matériaux jusqu'aux déformations plastiques. Il convient donc de s'interroger sur les processus de déformation qui peuvent se développer.

#### I.3.A. ELEMENTS SUR LES MECANISMES DE DEFORMATION DES POLYMERES

Notre étude du comportement mécanique des polypropylènes se place à des températures au-dessus de l'ambiante et donc au-dessus de leurs transitions  $\alpha$  (située à  $\sim 2^\circ\text{C}$  pour le PP chargé et à  $\sim 0^\circ\text{C}$  pour le PP non chargé). Sur cette plage, la phase amorphe est caoutchoutique et 'renforcée' par les cristallites, elles-mêmes reliées par les molécules lien qui assurent les premiers stades de la déformation [52]. La déformation du matériau va donc résulter de l'allongement des chaînes amorphes et de la déformation des cristallites.

##### I.3.A.1. DEFORMATION DES POLYMERES SEMI CRISTALLINS

Considérant le modèle d'empilement de lamelles cristallines séparées par une zone amorphe, il est possible de distinguer deux processus de déformation pour les zones amorphes : le glissement ou la séparation interlamellaire [53-54]. Le premier mode conduit au cisaillement des couches interlamellaires amorphes par le glissement des lamelles parallèlement les unes aux autres. La séparation des lamelles cristallines se produit lorsqu'une contrainte de traction est appliquée à leur plus grande surface, les chaînes amorphes sont alors étirées.

On peut imaginer que les premiers stades de déformations du polymères ne concernent que sa phase amorphe [20]. Pour les polymères amorphes homogènes, on reconnaît d'ordinaire que la déformation s'opère par apparition de bandes de cisaillement et éventuellement de craquelures [55]. Bien que l'existence d'une phase cristalline ou d'éléments de mélange puisse changer singulièrement le problème, ces modes sont une illustration du comportement intrinsèque des polymères.

Les bandes de cisaillement consistent en une déformation localisée gouvernée par le cisaillement et qui s'opère sans variation du volume. Elles sont associées à la rupture ductile du fait de la dissipation importante d'énergie par la déformation plastique.

L'intersection des bandes de cisaillement conduit à la formation d'une zone à très grande concentration de déformations. Dans cette zone, les chaînes macromoléculaires subissent un effort important qui peut conduire à la formation d'une cavité et à sa propagation jusqu'à la ruine du matériau (Fig. I-9).

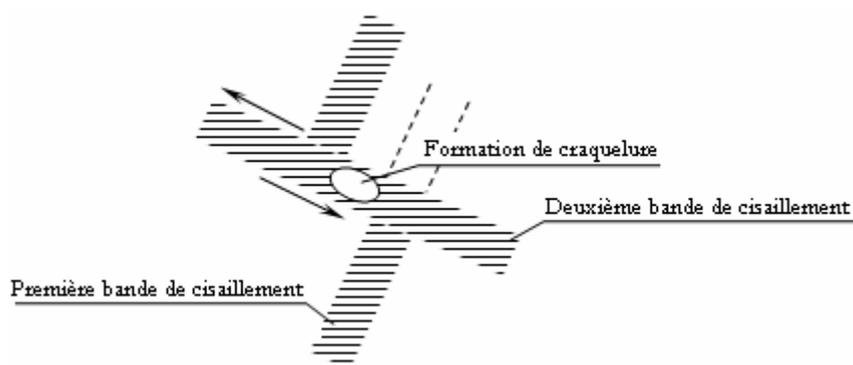


Fig. I-9 Mécanisme de cavitation par intersection de bandes de cisaillement [52].

La craquelure est le plus souvent considérée comme un processus d'endommagement, même si en fonction de la nature du polymère, la présence de craquelures dans le matériau peut se traduire par une « ductilité » apparente, c'est-à-dire un certain niveau de dissipation d'énergie. La craquelure est constituée de fibrilles entre lesquelles existent des microvides (Fig. I-10). Les craquelures se développent dans le plan perpendiculaire à

l'effort maximal de traction. La rupture, dans ce cas, est due à l'amorçage, la croissance et la rupture des craquelures donnant lieu à un front de fissure.

A la différence des bandes de cisaillement, la formation de craquelures est un processus de cavitation et implique donc une augmentation du volume du matériau. Il en découle que les sollicitations triaxiales contribuent à l'amorçage des craquelures [56]. Cet état de contraintes peut se produire à proximité d'une discontinuité dans le polymère (impureté, cristal, fluctuation de densité,..). La nature macromoléculaire du matériau et la nature du chargement sont déterminantes pour indiquer si cette concentration des contraintes donnera naissance à une bande de cisaillement ou à une craquelure.

Dijkstra et al. [57] ont décrit l'évolution des modes de déformation dans un polypropylène en fonction de la vitesse de sollicitation ( $10^{-4}$  à  $100$  s $^{-1}$ ). A basse vitesse de sollicitation, le mécanisme de déformation prépondérant semble être la bande de cisaillement. L'augmentation de la vitesse conduit à l'apparition de cavités réparties d'une manière homogène dans le matériau et prenant naissance dans les sphérolites.

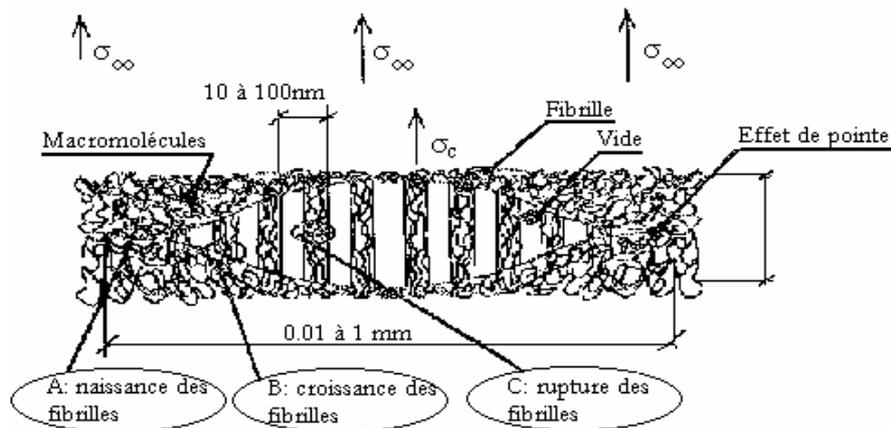


Fig. I-10 Microstructure d'une craquelure [56].

Zok et Shinozaki [58] ont souligné par ailleurs l'existence d'une variation de volume significative (de  $-0,4\%$  à  $0,5\%$  mesurée par densimétrie) dans un polypropylène soumis à une sollicitation monotone ou cyclique en traction, en compression. Les auteurs ont identifié le craquelage comme le phénomène gouvernant cette variation de volume. Les craquelures sont localisées au niveau des intersections des bandes de cisaillement en compression selon le principe schématisée Fig. I-9. Un résultat particulièrement intéressant émane de ces travaux. En effet, une augmentation abrupte de la variation de volume accompagne le passage par un maximum de la contrainte. Ce qui permet de relier le 'crochet de traction' à la manifestation d'une instabilité plastique due à l'accumulation d'une variation de volume critique ou d'un nombre de craquelures critique.

Dans la fenêtre température/vitesse de transition, des craquelures et des cavités peuvent se former simultanément. Un retour élastique important est observé après la rupture. Les auteurs le relient à un comportement de type élasticité caoutchoutique rendu possible par la défragmentation des cristaux du fait de la cavitation amorcée dans les sphérolites. Les lamelles cristallines jouent alors le rôle de liens dans la phase amorphe.

En effet, lorsque la contrainte appliquée au matériau atteint un seuil critique, le cristal polymère peut se déformer par des mécanismes cristallographiques de glissement, maclage (seulement une partie du cristal subit un cisaillement simple) ou transformation de type martensitique (changement de la phase cristalline).

Ces phénomènes contribuent au basculement des lamelles cristallines qui s'orientent selon la direction principale de sollicitation. Aux grandes déformations, leur morphologie de lamelles à chaînes repliées et leur orientation confèrent aux cristaux de polymère la possibilité de se fragmenter en blocs plus petits reliés entre eux par des macromolécules étirées (Fig. I-11). La morphologie se transforme ainsi en une morphologie microfibrillaire induisant la création de microvides dans les sphérolites, voire la destruction de ces derniers.

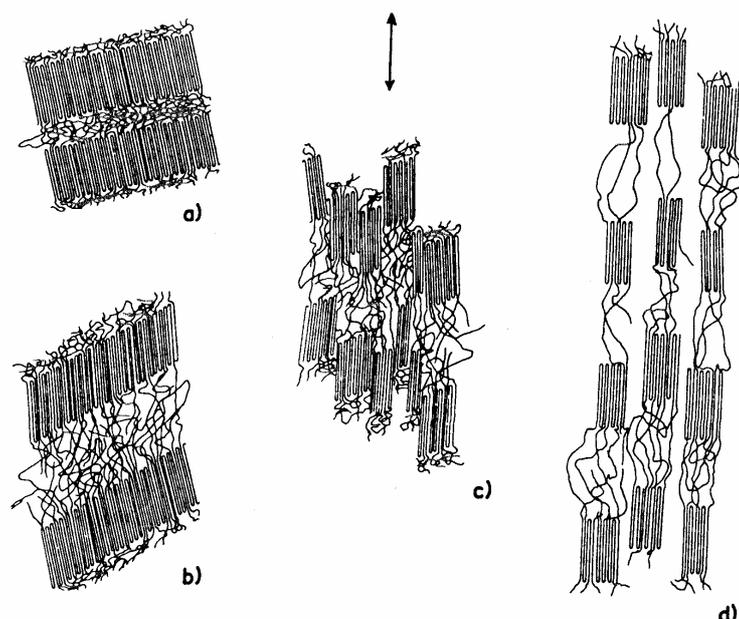


Fig. I-11 Passage d'une morphologie lamellaire à une morphologie fibrillaire [53]. a) Etat non déformé.  
 b) Extension des molécules de liaison et basculement des chaînes à l'intérieur des lamelles.  
 c) Fragmentation des lamelles en blocs plus petits. d) Alignement des blocs dans la direction d'étirage.

#### I.3.4.2. LES POLYMERES RENFORCES

Thio et al. [59] ont montré que l'incorporation de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) dans un polypropylène isotactique modifie les mécanismes de déformation et d'endommagement. A basses vitesses, les auteurs ont observé l'apparition de cavités autour des particules rigides et réparties de manière homogène dans le matériau.

Zebarjad et al. [60] soulignent le rôle que jouent les nodules d'EPR (copolymère aléatoire d'éthylène et de propylène élastomère) dans la déformation d'un matériau polypropylène/EPR. Les nodules de caoutchouc sont le siège d'un processus de cavitation conduisant à la formation de vacuoles. Des cavités apparaissent également à l'interface élastomère/matrice conduisant à l'apparition de zones ayant une structure proche de celle d'une craquelure.

Glaeski [61], Argon et Cohen [62] soulignent que la formation de cavités dans un polymère chargé induit celle de bandes de cisaillement et de craquelures aux confins des cavités. Cette constatation est d'un intérêt particulier, ces processus de déformation étant dissipatifs et favorisant l'augmentation de la résistance du matériau.

#### I.3.4.3. CONCLUSION

Dans un polymère à morphologie complexe, la déformation peut s'accompagner de la formation de multiples bandes de cisaillement, craquelures et vacuoles. La caractérisation microscopique des processus d'endommagement et de déformation dépasserait le cadre de cette étude. Il est donc plus adéquat d'adopter une approche globale dans l'étude de la déformation et de l'endommagement de ces polymères. Il s'agirait d'examiner les propriétés macroscopiques mécaniques des polymères, qui sont fonction de la nature des mécanismes en jeu mais sans entrer dans leur description détaillée.

Toutefois, l'existence de processus cavitationnels doit orienter l'expérimentateur vers l'utilisation de techniques riches permettant d'éviter le recours à l'hypothèse d'incompressibilité qui pourrait induire une erreur importante sur les résultats.

### I.3.B. IMPACT MULTIAXIAL SUR PIECE-TYPE

Nous l'avons vu précédemment, les processus de déformation des polymères sont nombreux. Ils peuvent être sensibles aux termes de cisaillement ou de dilatation. Ils peuvent également être amorcés de façon différente en fonction de la vitesse de sollicitation. La caractérisation du comportement des polymères au vu d'un usage particulier ne peut donc se faire sans une connaissance de l'application, à savoir le mode de sollicitation visé et la vitesse de celui-ci. Cette connaissance permettra de définir une campagne d'essais de laboratoire aussi représentative que possible, c'est-à-dire amorçant les mêmes processus.

L'étude du comportement de pièces jugées représentatives de la géométrie ou des caractéristiques physiques des planches de bord nous permettra donc de définir les modes et vitesses de sollicitation à reproduire dans notre travail pour rester au plus proche de l'application industrielle.

#### I.3.B.1. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

La procédure expérimentale d'essais dynamiques sur pièce-type adoptée dans ce travail a été développée par la société Visteon et ses partenaires [63] : une pièce de type gouttière est soumise à un impact dynamique moyennant un poinçon lubrifié. Ceci permet de reproduire les conditions de chargements rencontrés lors d'un choc automobile.

Les essais ont été conduits avec des poinçons, de 20 ou de 40 mm de diamètre, lubrifiés avec une graisse silicone. Les vitesses explorées sont de 0,1, 1 et 3 m/s (Fig. I-12). Les essais ont eu lieu à l'ONERA DMSE (département de la mécanique du solide et de l'endommagement - centre de Lille) à l'aide d'un vérin hydraulique rapide SCHENK à température ambiante. Le poinçon perce la gouttière à 100 mm du seuil d'injection situé au centre de la pièce. L'effort est mesuré par une cellule piézo-électrique placée en bout du poinçon et le déplacement est déduit de la vitesse du vérin et du temps. A ce dispositif est associé un système vidéo métrique constitué de deux caméras rapides permettant l'acquisition simultanée des images de déformation sous le poinçon et de celle de la structure globale des gouttières (Fig. I-13).

Un quadrillage, initialement de  $10 \times 10 \text{ mm}^2$ , est apposé sur la gouttière sous la zone d'impact. Son analyse donnera une estimation des déformations locales.

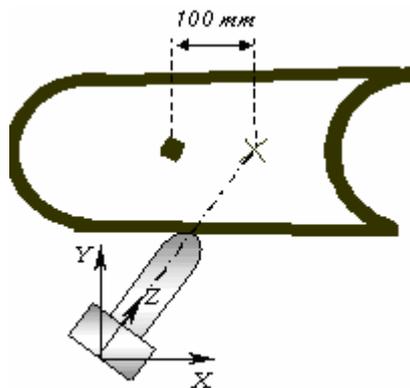
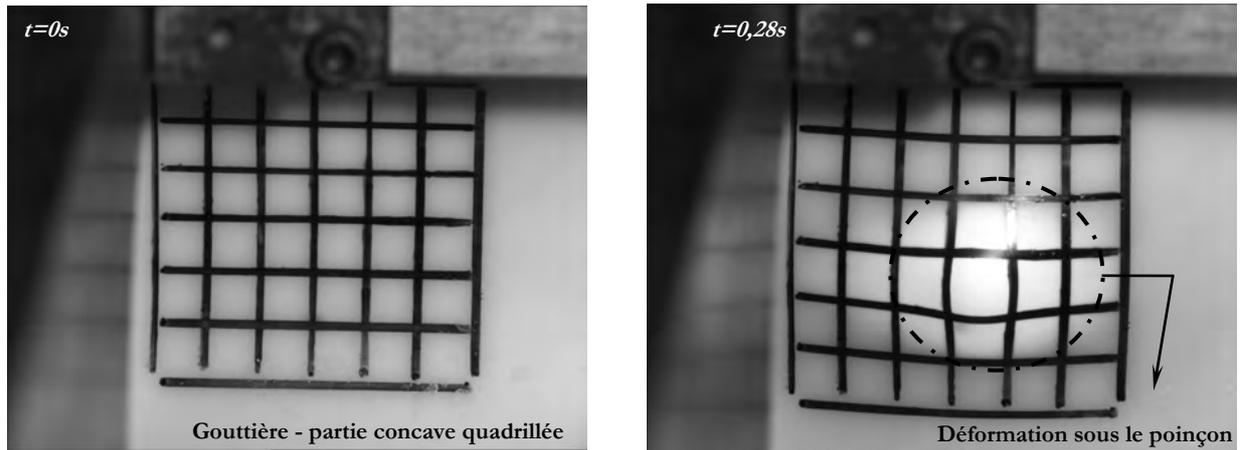
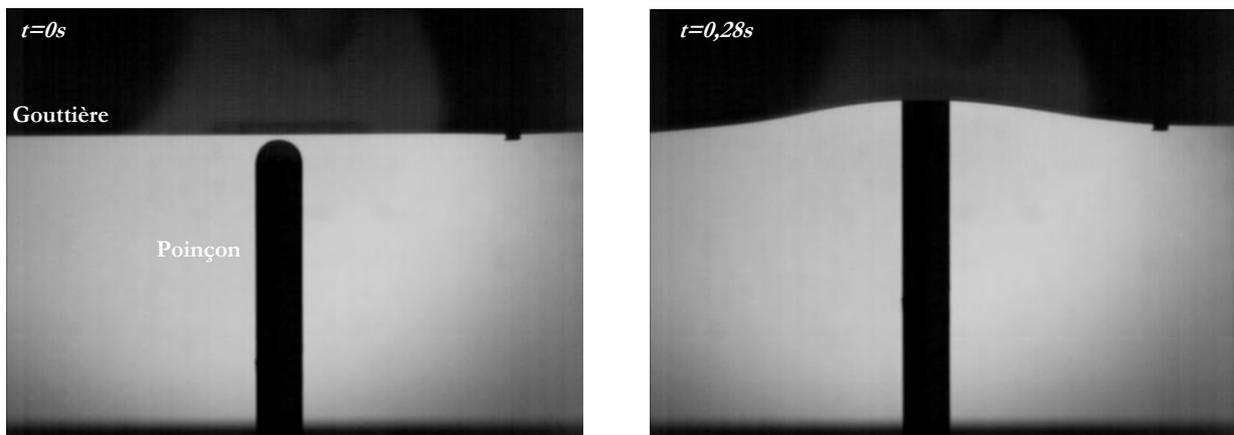


Fig. I-12 Schéma des essais d'impact sur gouttières et système des coordonnées associé.



(a) Vue de face - déformation du quadrillage



(b) Vue de profil - déformation de la structure

Fig. I-13 Images issues de l'acquisition vidéo à l'instant initial et au cours de la déformation d'une gouttière en BA238G9 soumise à un impact à  $0,1 \text{ m/s}$  avec le poinçon lubrifié de diamètre  $20 \text{ mm}$ .

### I.3.B.2. REPONSE DES POLYPROPYLENES

L'allure des courbes force - déplacement est sensiblement similaire pour les essais sur le BMT222 et le BA238G9 (Fig. I-14). Le rôle renforçant des charges minérales cité précédemment pourrait laisser attendre une dissipation d'énergie plus importante du matériau BMT222 et donc un écart significatif entre les réponses des deux matériaux. La similarité des courbes atteste l'importance de l'effet de structure sur ce test, limitant l'expression du comportement des polymères.

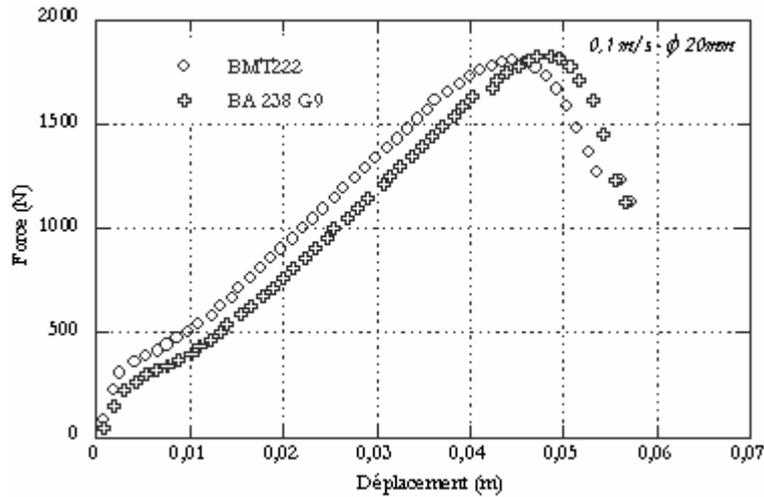


Fig. I-14 Courbes force - déplacement de l'impact des deux polypropylènes à  $0,1 \text{ m/s}$  avec le poinçon de  $20 \text{ mm}$ .

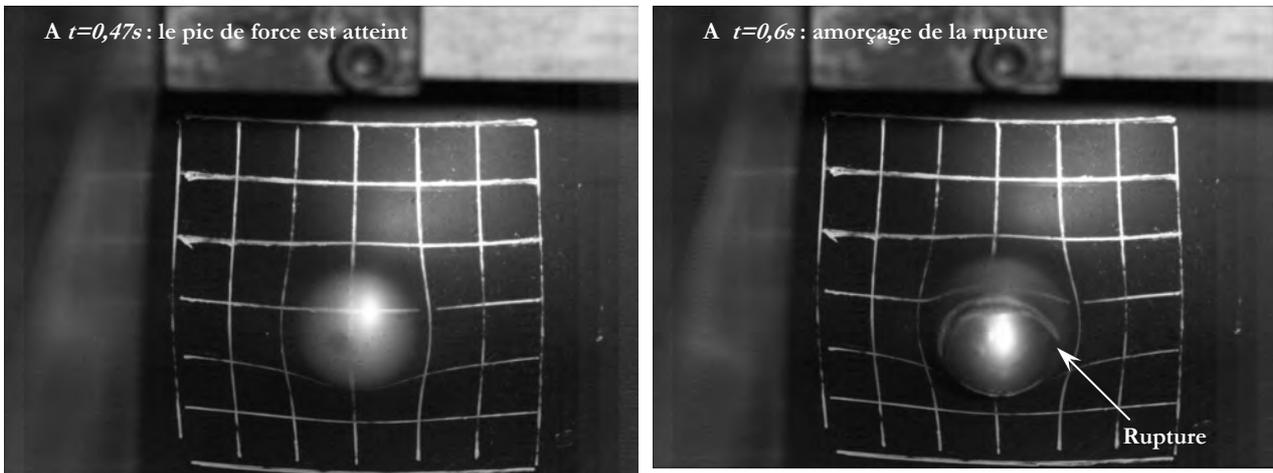


Fig. I-15 Images issues de l'acquisition vidéo à l'instant où la force passe par un pic et à l'instant de la rupture du BMT222 soumis à un impact à  $0,1 \text{ m/s}$  avec le poinçon lubrifié de diamètre  $20 \text{ mm}$ .

Les courbes présentent un pic de force survenant avant l'amorçage de la rupture comme l'attestent les images prises à l'instant où la force passe par un maximum et à l'instant de la rupture à  $0,1 \text{ m/s}$  données comme exemple Fig. I-15

Les essais d'impact multiaxial avec un poinçon de plus grand diamètre conduisent à des niveaux de déplacement et de force nettement plus importants (Fig. I-16). Le suivi vidéo métrique des essais montre qu'avec le gros poinçon, une zone plus importante de la gouttière est sollicitée (Fig. I-17), ce qui conduit à une consommation d'énergie avant rupture plus importante.

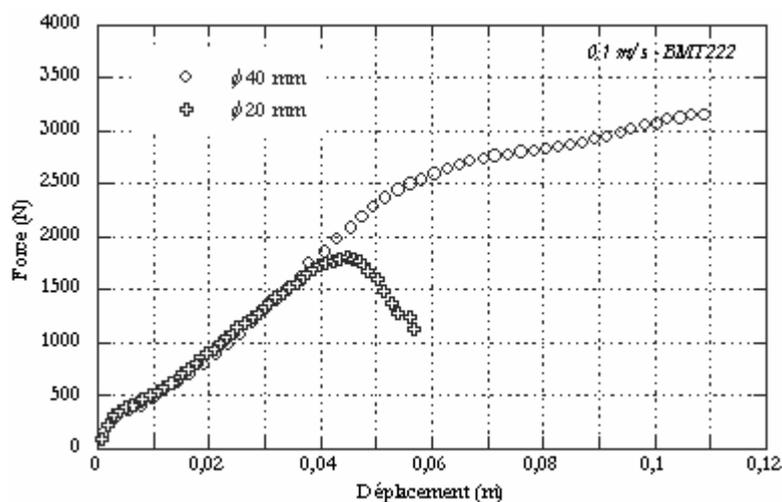


Fig. I-16 Courbes force - déplacement de l'impact du BMT222.  
Essais  $0,1$  m/s avec deux diamètres de poinçons.

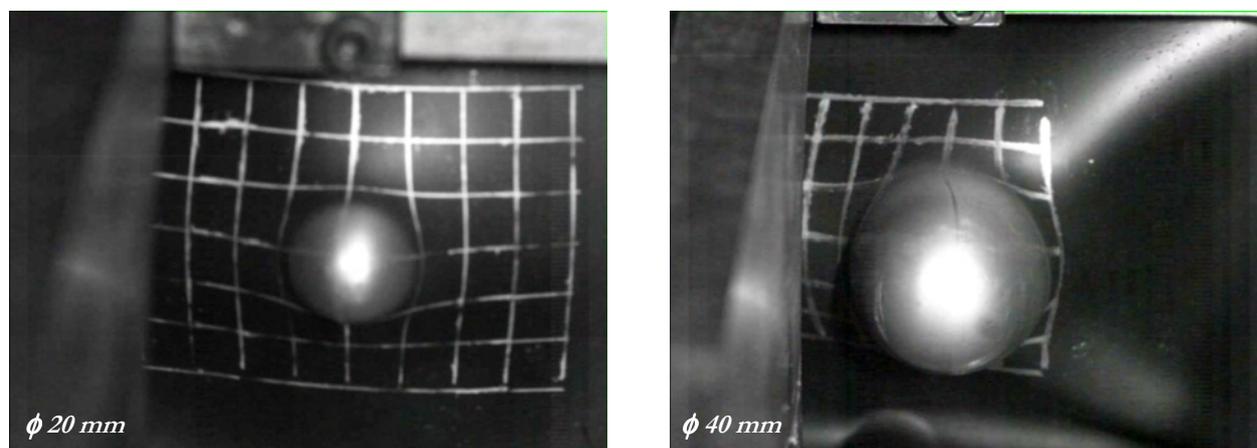


Fig. I-17 Images à l'instant précédant la rupture lors de l'impact  
des gouttières à  $1$  m/s avec les deux diamètres de poinçon.

Le suivi vidéo métrique permet de s'affranchir partiellement de l'aspect technologique de ce test en fournissant l'évolution de la déformation sous le poinçon en fonction du temps. En toute rigueur, les mesures ne sont admissibles que sous le pôle du poinçon. En première approximation, il semble que les déformations de la zone en contact avec celui-ci soient quasi identiques selon les axes X et Y (Fig. I-18), trace d'une sollicitation biaxiale équilibrée que laissait attendre la lubrification des impacteurs. On remarque également que la déformation du matériau est très localisée sous le poinçon, le reste de la structure se déformant par flexion élastique. La vitesse de déformation locale atteinte est de l'ordre de  $60$  s<sup>-1</sup> au cours de l'impact d'une gouttière à  $3$  m/s.

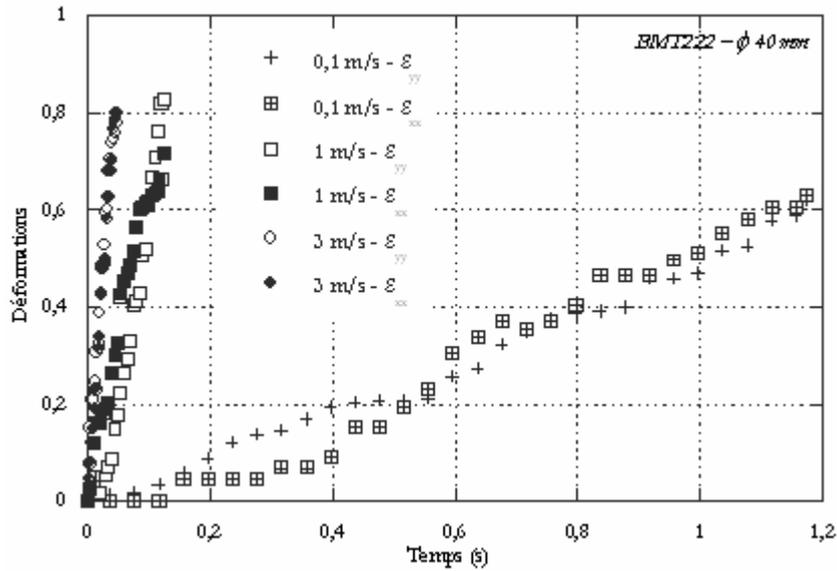


Fig. I-18 Déformations du BMT222 sous le poinçon de diamètre 40 mm. Essais à différentes vitesses.  $\epsilon_{xx}$  et  $\epsilon_{yy}$  sont respectivement les déformations parallèlement et perpendiculairement à la grande longueur de la gouttière.

Le polypropylène non chargé est le siège d'une déformation plus importante selon les deux axes considérés que le polypropylène renforcé (Fig. I-19). La déformation perpendiculairement à la longueur de la gouttière semble privilégiée pour ce matériau, l'acquisition vidéo (Fig. I-20) soulignant une forte inflexion de la structure qui pourrait restreindre la déformation selon l'axe parallèle.

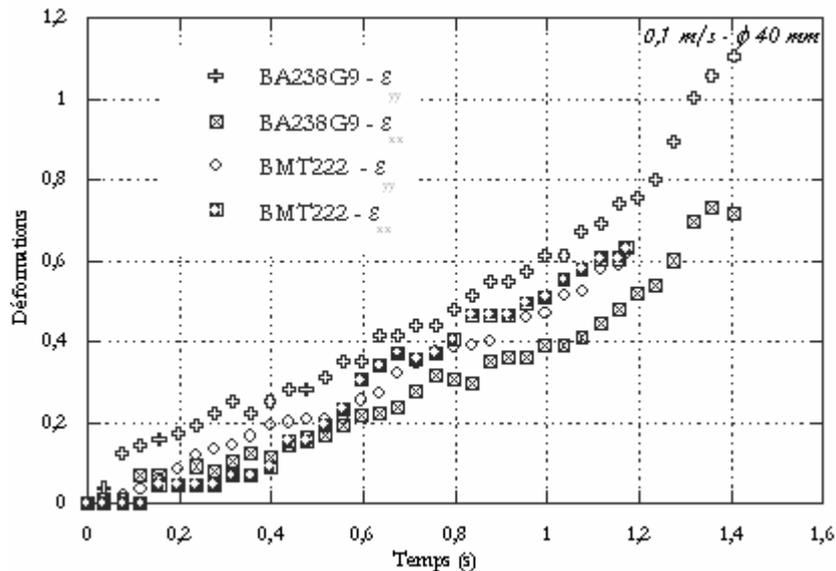


Fig. I-19 Déformations sous le poinçon de BA238G9 et du BMT222. Essai à 0,1 m/s avec le poinçon de diamètre 40 mm.  $\epsilon_{xx}$  et  $\epsilon_{yy}$  sont respectivement les déformations parallèlement et perpendiculairement à la grande longueur de la gouttière.

Si la déformation est localisée sur une zone plus étendue avec l'utilisation du poinçon de diamètre 40 mm (Fig. I-21), les niveaux de déformation atteints semblent aussi importants et les vitesses de déformation sont identiques tout au long du chemin de déformation (Fig. I-22) pour les deux poinçons.

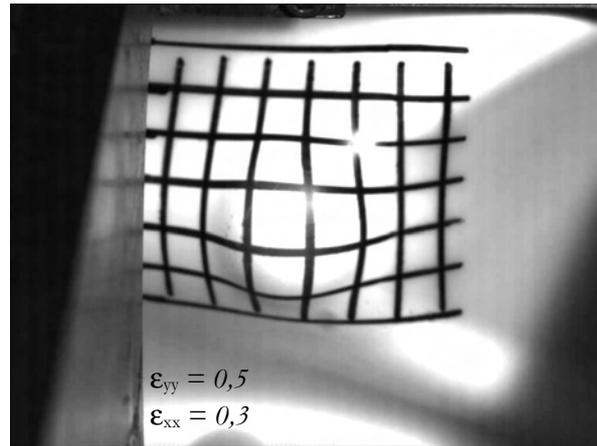


Fig. I-20 Image de la déformation sous le poinçon du BA238G9 à  $t \approx 0,5$  s. Essai à  $0,1$  m/s avec le poinçon de diamètre  $40$  mm.

Retenons ici que les essais entrepris ont permis de révéler les niveaux de déformation,  $\varepsilon_{yy}$ , avant rupture pouvant atteindre  $1$  et de vitesses de déformation,  $\dot{\varepsilon}_{yy}$ , pouvant atteindre  $60$  s<sup>-1</sup> que nous nous efforcerons de reproduire. La complexité de la sollicitation en conditions de crash nous orientera vers une exploration de tous les chargements simples pour ne négliger aucune contribution mécanique à la tenue en impact.

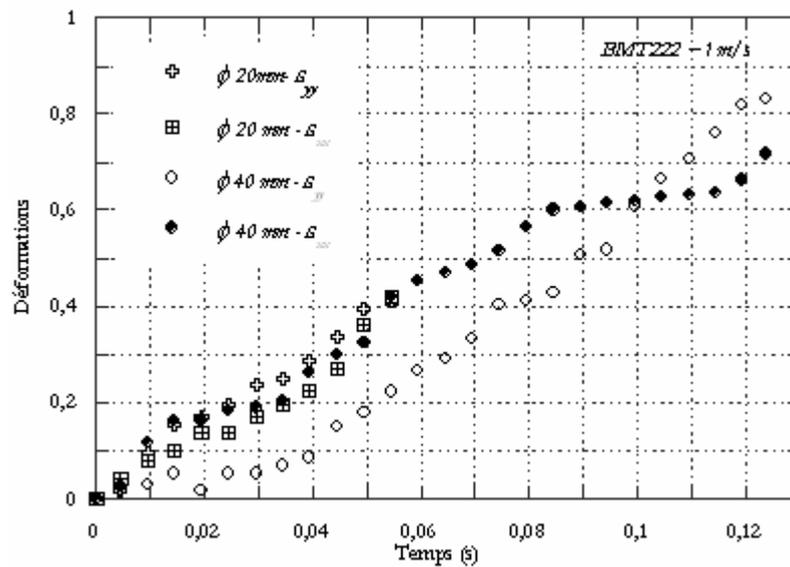


Fig. I-21 Déformations du BMT222 sous le poinçon. Essai à  $1$  m/s avec les poinçons de diamètres  $20$  et  $40$  mm.  $\varepsilon_{xx}$  et  $\varepsilon_{yy}$  sont respectivement les déformations parallèlement et perpendiculairement à la grande longueur de la gouttière.

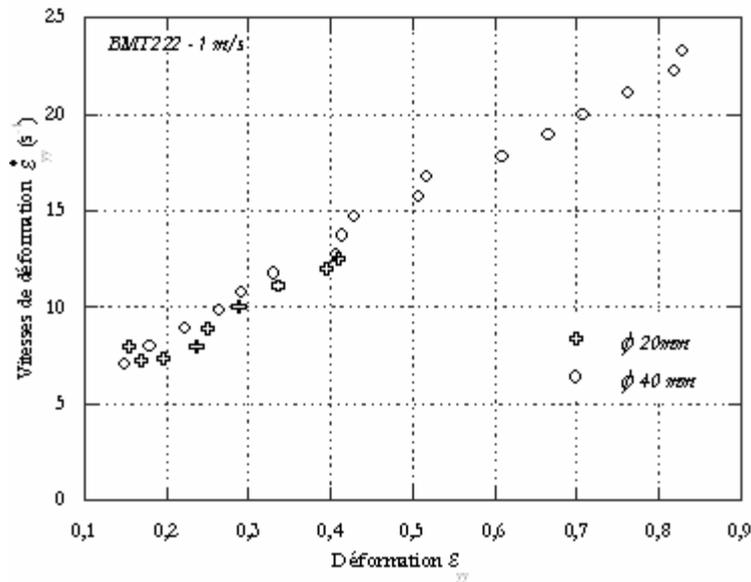


Fig. I-22 Vitesses de déformation du BMT222 sous le poinçon.  
Essai à 1 m/s avec les poinçons de diamètres 20 et 40 mm.

### I.3.C. IMPACT MULTIAXIAL SUR PLAQUES

L'essai sur pièce-type est un essai de structure car la géométrie a une contribution notable dans la réponse de la pièce. Un compromis entre la reproduction de sollicitations multiaxiales et l'étude du comportement intrinsèque des matériaux est l'essai d'impact multiaxial sur plaque auquel nous dédions ce paragraphe. Cette configuration semble en effet bien adaptée à la reproduction de déformations locales biaxiales sous le percuteur rencontrées sur pièces types.

#### I.3.C.1. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Seules les observables force et déplacement sont accessibles. L'exploitation des résultats en terme de grandeurs intrinsèques nécessiterait une modélisation numérique de l'essai. Nous nous limiterons ici à une analyse qualitative des résultats sur la base des grandeurs technologiques et des profils d'éprouvettes.

Le test d'impact consiste à percuter une plaque à l'aide d'un poinçon cylindrique à embout hémisphérique de 20 mm de diamètre (Fig. I-23). Les éprouvettes carrées de dimensions  $60 \times 60 \times 3 \text{ mm}^3$  ont été usinées dans les plaques injectées. Chaque éprouvette est encastrée sur toute sa circonférence (libérant un disque de 40 mm de diamètre) et est entraînée à la rencontre du percuteur par le vérin hydraulique. Le percuteur fixe est muni d'un capteur piézo-électrique, la force exercée sur le polymère est alors enregistrée en fonction du déplacement.

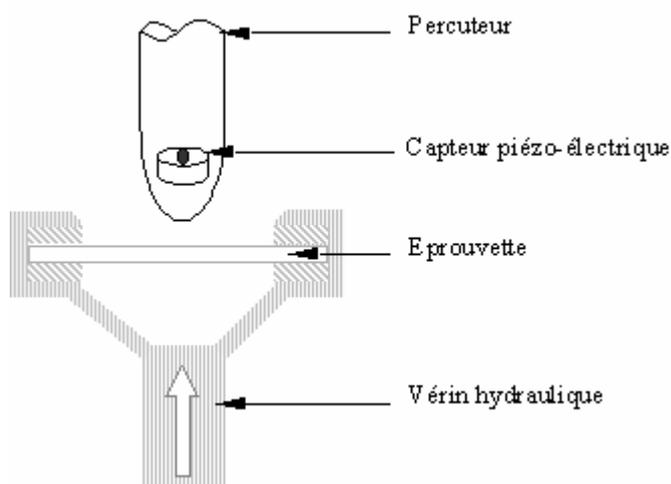


Fig. I-23 Schéma du dispositif expérimental d'impact multiaxial.

Les essais seront conduits à température ambiante et à des vitesses allant de  $1\text{ m/s}$  à  $10\text{ m/s}$ . Afin d'annuler les effets de frottement entre l'impacteur et la matière, le percuteur a été lubrifié avec une graisse silicone [64-65].

### I.3.C.2. REPOSE DES POLYPROPYLENES

Débarassés des effets de frottement grâce à la lubrification, nous pouvons comparer la réponse de nos matériaux. Ils présentent une zone de déformation plastique très localisée (Fig. I-24). La déformation sous le poinçon est toutefois plus importante pour le BA238G9 conduisant à la formation d'un film mince, signe probable d'une plus grande ductilité. Les comportements macroscopiques sont très proches même si une plus grande rigidité (pente initiale) et une plus grande fragilité (rupture plus précoce) du matériau chargé sont visibles (Fig. I-25 et Fig. I-26).

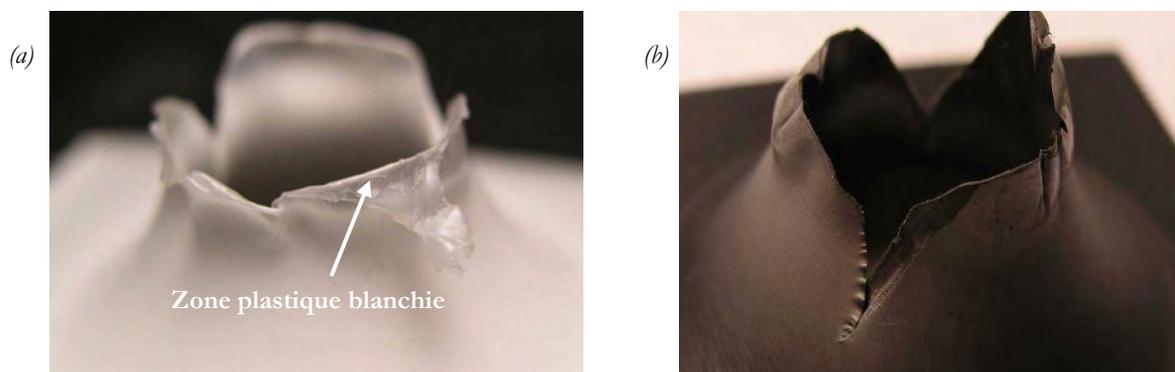


Fig. I-24 Faciès de rupture des échantillons impactés du BA238G9 (a) et du BMT222 (b) à  $3\text{ m/s}$  et à température ambiante. Essais à température ambiante. Cas d'un percuteur lubrifié.

Le niveau d'absorption d'énergie (l'aire sous la courbe force-déplacement) du matériau chargé est légèrement plus important à  $1\text{ m/s}$  mais cet écart s'estompe à plus hautes vitesses et les valeurs d'énergie absorbée deviennent comparables (Tableau I-3). On devine ici que l'apparente équivalence des deux matériaux peut cacher des processus différents :

- L'absorption d'énergie du BMT222 peut être reliée au rôle renforçant des particules de charge. En effet, la multiplicité des charges induit la multiplication des foyers de dissipation d'énergies en redistribuant localement les contraintes [66-67], entraînant également une déformation sur une zone plus étendue.
- Au sein du polypropylène non chargé, la dissipation d'énergie peut être tributaire du travail plastique.

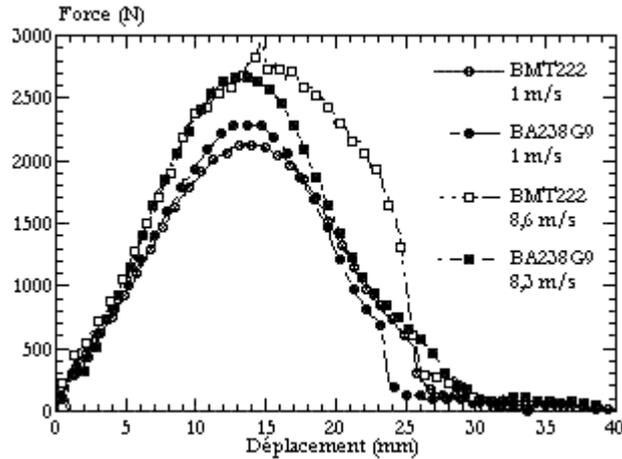
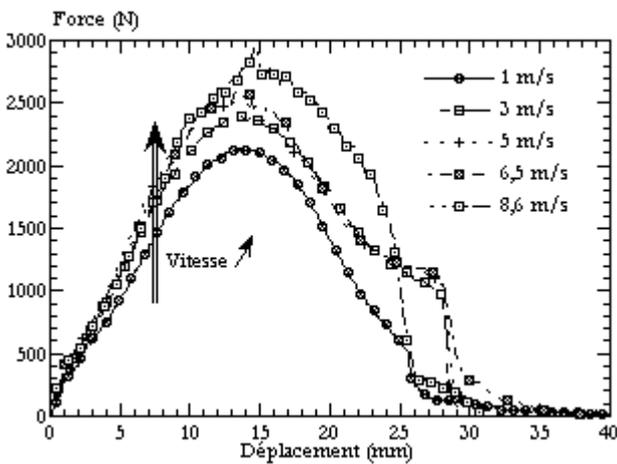


Fig. I-25 Réponses des deux polypropylènes sous sollicitation multiaxiale en impact. Essais à température ambiante. Cas d'un contact lubrifié.

	<i>BA238G9</i>	<i>BMT222</i>
1 m/s	34 kJ	38 kJ
3 m/s	44 kJ	44 kJ
~5 m/s	46 kJ	46 kJ
~6,5 m/s	46 kJ	46 kJ
~8,5 m/s	49 kJ	49 kJ

Tableau I-3 Energie absorbée au cours d'essais d'impact à différentes vitesses pour les deux matériaux de l'étude.

(a)



(b)

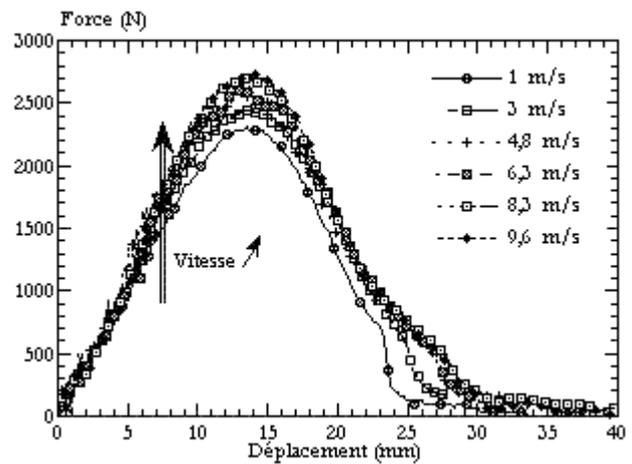


Fig. I-26 Influence de la vitesse sur le comportement du polypropylène BMT222 (a) et du BA238G9 (b). Essais à température ambiante. Cas d'un contact lubrifié.

Pour finir soulignons que ces essais peuvent constituer une base de données de validation future du formalisme et des paramètres de la loi de comportement que nous souhaitons estimer.

#### I.4. CONCLUSION - CAMPAGNES D'ESSAIS

Les deux polypropylènes de l'étude semblent avoir des matrices assez proches en terme de cristallisation. La phase cristalline est essentiellement une phase  $\alpha$ .

La synthèse bibliographique que nous venons de présenter sur des matériaux approchant par leur composition celles des formulations de l'étude invite à la prudence. En effet, la mise en forme par injection de pièces en polypropylène conduit à une microstructure stratifiée hétérogène. Cette particularité, comme plusieurs auteurs le soulignent, a une influence considérable sur le comportement mécanique et la rupture du matériau. Nous allons donc essayer de juger de l'hétérogénéité de nos plaques même si une étude exhaustive n'est pas envisageable dans le cadre du présent travail.

Cette mise en forme peut également induire des effets d'orientations des charges et/ou des cristaux. Il conviendra donc de s'assurer de l'isotropie de nos plaques.

Des déformations plastiques locales peuvent exister. Des autoéchauffements importants peuvent se produire et induire une évolution du comportement de nos matériaux. La dissipation thermique est un paramètre important à prendre en compte.

Différents modes de déformation peuvent se développer au sein d'un polymère sous sollicitation et certains sont susceptibles d'entraîner une variation de volume. Les phénomènes de cavitation peuvent ainsi se révéler importants à l'identification du comportement intrinsèque des matériaux.

L'analyse du comportement de nos matériaux au plus proche de leur application en tant qu'éléments de l'habitacle nous oriente vers l'exploration d'une large gamme de vitesses pour des chargements les plus variés possibles. Ainsi, nous ne négligerons aucune contribution mécanique à la tenue à l'impact

Le protocole expérimental va donc comporter :

- L'analyse dynamique mécanique, qui permet de souligner la nature du comportement de nos matériaux dans le domaine des petites déformations. Elle autorisera, de plus, de juger de la sensibilité du comportement à la vitesse de sollicitation et à la température ainsi que de l'hétérogénéité et de l'anisotropie des plaques.
- La traction uni axiale à basses et moyennes vitesses, qui permet d'étudier le comportement du polymère à partir des grandeurs mécaniques intrinsèques pour les faibles et moyennes vitesses de déformation.
- La traction uniaxiale à grandes vitesses, qui est imposée par la volonté de reproduire les vitesses de sollicitation représentatives de l'application industrielle tout en bénéficiant de la richesse des informations accessibles au protocole de traction.
- La traction sur éprouvettes entaillées, qui allie la triaxialité de la sollicitation en pointe d'entaille à l'instrumentation riche du dispositif de traction.
- La traction cyclée, qui autorise la mesure d'une variable macroscopique d'endommagement des matériaux. Cette variable résume à elle seule l'évolution de l'endommagement cavitationnel dans nos polymères.
- La compression simple entre tas plats.
- Le cisaillement simple, qui permet, avec la compression, de diversifier les sollicitations simples appliquées au matériau et de guider le choix du critère de plasticité.

## Références bibliographiques du chapitre I

- [1] Wunderlich B. ; *Macromolecular Physics vol.1* , Crystal structure, Academic press New York and London, 1973.
- [2] Natta, G., Corradini, P. ; *Nuovo Cimento*, suppl. **15** (1960) 40.
- [3] Cheng S.Z.D., Janimak J.J., Rodriguez J. ; "*Crystalline structures of polypropylene homo- and copolymers*", In : *Polypropylene : Structure and morphology*, 1<sup>ère</sup> édition, Chapman & Hall, 1995.
- [4] Varga J. ; *J. Mat. Sci.* **27** (1992) 2557.
- [5] Cailleau P. ; "*Effets thermiques et dommage mécanique au cours de la fatigue du polypropylène*", thèse de doctorat de l'université de Poitiers, 1996.
- [6] Karger-Kocsis J. ; *Polypropylene : Structure, blends and composites*, Vol. 1, 1<sup>er</sup> édition, Chapman & Hall, 1995.
- [7] Keith H.D., Padden Jr F.J., Walker N.M., Wyckoff H.W. ; *Appl. Phys.* **30** (1959) 1485.
- [8] Gomez M.A., Tanaka H., Tonelli A.E. ; *Polymer* **28** (1987) 2227.
- [9] Lotz B., Kopp S., Dorset D. ; *C.R. Acad. Sci. Paris* **319 II** (1994) 187.
- [10] Dorset D., Mc Court M.P., Kopp S., Schumacher M., Okihara T., Lotz B. ; *Polymer* **39** N°25 (1998) 6331-6337.
- [11] Meille S.V., Ferro D.R., Brückner S., Lovinger A.J., Padden F.J. ; *Macromolecules* **27** (1994) 2615.
- [12] Labour T., Gauthier C., Séguéla R., Vigier G., Bomal Y., Orange G. ; *Polymer* **42** (2001) 7127-7135.
- [13] Tordjeman Ph., Robert Ch., Gerard P. ; "*The mechanical properties of  $\alpha$ ,  $\beta$  polypropylene*", Matériaux 2002, Tours- France, 21-25 octobre 2002.
- [14] O'Kane W.J., Young R.J., Ryan A.J. ; *J. Macromol. Sci.-Phys.* **B-34** (1995) 427-458.
- [15] G'Sell C., Dahoun A., Favier V., Hiver J.M., Philippe M.J., Canova G.R. ; *Polym. Engng. Sci.* **37** (1997) 1702-1711.
- [16] Meille S.V., Brückner S., Porzio W. ; *Macromolecules* **23** (1990) 4114.
- [17] Foresta T., Piccarolo S., Goldbeck-Wood G. ; *Polymer* **42** (2001) 1167-1176.
- [18] Haudin J.M., Navard P. ; "*Physique des polymères*", Centre de mise en forme des matériaux - Ecole des Mines de Paris, 2001.
- [19] Monasse B. , Thèse de doctorat de l'université de Lyon, 1987.
- [20] Olley R.H., Bassett D.C. ; *Polymer* **30** (1989) 399-409.
- [21] Bassett D.C., Olley R.H. ; *Polymer* **25** (1984) 935-943.

- [22] Porcier-Denard S. ; "*Relations entre les paramètres d'injection, la structure et les propriétés mécaniques d'un polyéthylène haute densité. Influence d'un comptabilisant sur la morphologie et les propriétés mécaniques de mélanges injectés PEHD/PA6*", thèse de doctorat de l'École des Mines de Paris, 1994.
- [23] Agassant J.F., Avenas P., Sergent J.Ph, Vergnes B., Vincent M. ; "*La mise en forme des matières plastiques* ", 3<sup>ème</sup> édition, Lavoisier TEC & DOC, Paris, 1996.
- [24] Duplay C. ; "*Influence de la structure moléculaire sur la cinétique de cristallisation de polypropylènes en écoulement de cisaillement*", thèse de doctorat de l'École des Mines de Paris, 2001.
- [25] Keller A., Machin M.J. ; J. Macromol. Sci.-Phys. **B-1 1** (1967) p41.
- [26] Penning A.J., Van der Mark J.M.S.S., Booji H.C. ; Kolloid Z.u.Z. Polymere **236** (1970) p99.
- [27] Lovinger A.J., Gryte C.C. ; J. Appl. Phys. **47** (1976) p1999.
- [28] Fitchum D.R., Newman S. ; J. Polym. Sci. Part A-2, **8** (1970) p1545.
- [29] Kantz M.R., Newman H.D., Stigale F.H. ; J. Appl. Polym. Sci. **16** (1972) p1249.
- [30] Menges G., Wübken G., Horn B. ; Colloid and Polymer Sci. **254** (1976) p267.
- [31] Jay F. ; "*Etude de la cristallisation de polypropylènes en écoulement – Application à la modélisation du procédé d'extrusion de film à plat – Propriétés mécaniques résultantes*", thèse de doctorat de l'École des Mines de Paris, 1996.
- [32] Viana J.C., Cunha A.M., Billon N. ; "*Strain rate dependence of the tensile properties of injection moulded polypropylene-ethylene copolymer for different processing conditions*", 10<sup>th</sup> Int. Conf. on Deformation, Yield and Fracture of Polymers, Cambridge - UK, 1997, 320-323.
- [33] Viana J.C., Cunha A.M., Billon N. ; Polymer **43** (2002) 4185-4196.
- [34] Aurrekoetxea J., Sarrionandia M.A., Urruibascoa I., Maspoch M.Ll. ; Polymer **44** (2003) 6959-6964.
- [35] Naudin C.A. et Clozza C. ; "*Techniques de l'ingénieur*", **A 3 220**, 1-11.
- [36] Galeski A. ; Prog. Polym. Sci. **28** (2003) 1643-1699.
- [37] Velasco J.I., Morhain C., Martinez A.B., Rodriguez-Perez M.A., De Saja J.A. ; Polymer **43** (2002) 6805-6811.
- [38] Zipper P., Chernev B., Schnetzinger K., Lederer K. ; "*Comparative studies on polypropylene compounds with graphite, talc and magnesium hydroxide*", Polymer Processing Society PPS 18, Guimarães - Portugal, 16-20 juin 2002.
- [39] Choi W.J., Kim S.C. ; Polymer **45** (2004) 2393-2401.
- [40] Choi W.J., Kim S.C. ; Polymer **45** (2004) 2393-2401.
- [41] Naiki M., Fukui Y., Matsumura T., Nomura T., Matsuda M. ; J. Appl. Polym. Sci. **79** (2001) 1693-1703.
- [42] Díez-Gutiérrez S., Rodríguez-Pérez M.A., De Saja J.A., Velasco J.I. ; Polymer **40** (1999) 5345-5353.
- [43] Mucha M., Marszałek J., Fidrych A. ; Polymer **41** (2000) 4137-4142.
- [44] Galeski A. ; Prog. Polym. Sci. **28** (2003) 1643-1699.

- [45] Argon A.S., Cohen R.E. ; Polymer **44** (2003) 6013-6032.
- [46] Thio Y.S., Argon A.S., Cohen R.E., Weinberg M. ; Polymer **43** (2002) 3661-3674.
- [47] Fekete E., Molnár Sz., Kim G.-M., Michler G.H., Pukánszky B. ; J. Macromol. Sci.-Phys. **B-38 5&6** (1999) 885-889.
- [48] Li Y., Fang Q.F., Yi Z.G., Zheng K. ; Mat. Sci. Engng. **A 370** (2004) 268-272.
- [49] Zebarjad S.M., Bagheri R., Seyed Reihani S.M., Forunchi M. ; J. Appl. Polym. Sci. **87** (2003) 2171-2176.
- [50] Spingler G. ; "*Caractérisation des matériaux pour la sécurité passive secondaire*", thèse de doctorat de l'Université de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis, 2001.
- [51] Drozdov A.D., Agarwal S., Gupta R.K.; Computational Materials Science **29** (2004) 195-213.
- [52] Castagnet S. ; "*Comportement mécanique du PVDF : compétition entre cavitation et écoulement visqueux*", Thèse de doctorat de l'université de Poitiers, 1998.
- [53] Haudin J.M., G'Sell C. ; "*Mécanismes microscopiques de déformation des polymères semi cristallins*", In : *Introduction à la mécanique des polymères*, 1<sup>ère</sup> édition, G'Sell, C. et Haudin, J.M., France, 1995, p.251-273.
- [54] Coulon G.,Castelain G., G'Sell C.; Polymer **40** (1998) 95-110.
- [55] Kinloch A.J., Young R.J. ; "*Fracture behavior of polymers*", 5<sup>e</sup> ed., London : Chapman & Hall, 1995, 491 p.
- [56] Schirrer R.; "*Les craquelures dans les polymères*", In : *Introduction à la mécanique des polymères*, 1<sup>ère</sup> édition, G'Sell, C. et Haudin, J.M., France, 1995, p.395-404.
- [57] Dijkstra P.T.S., Van Dijk D.J., Huétink J. ; "*Morphological study of strained polypropylene*", Polymer Processing Society PPS 18, Guimãres - Portugal, 16-20 juin 2002.
- [58] Zok F., Shinozaki D.M. ; Journal of Materials Science **22** (1987) 3995-4001.
- [59] Thio Y.S., Argon A.S., Cohen R.E., Weinberg M. ; Polymer **43** (2002) 3661-3674.
- [60] Zebarjad S.M., Lazzeri A., Bagheri R., Seyed Reihani S.M., Forunchi M. ; Materials Letters **57** (2003) 2733-2741.
- [61] Galeski A. ; Prog. Polym. Sci. **28** (2003) 1643-1699.
- [62] Argon A.S., Cohen R.E. ; Polymer **44** (2003) 6013-6032.
- [63] Spingler G. ; "*Caractérisation des matériaux pour la sécurité passive secondaire*", thèse de doctorat de l'Université de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis, 2001.
- [64] Billon N.; "*Comportement des polymères à grande vitesse, application au choc*", In : *La mise en forme des matériaux*, 1<sup>ère</sup> édition, Ecole des Mines de Paris, France, 1996.
- [65] Billon N., Haudin J.M. ; "*Thermomechanical modelling of multiaxial impact test in polymers*" In : *Numerical methods in industrial forming processes*, Rotterdam : Chenot, Wood & Zienkiewicz, 1992.
- [66] Galeski A. ; Prog. Polym. Sci. **28** (2003) 1643-1699.