Comportement viscoélastique en petites déformations

L'analyse dynamique mécanique permet d'illustrer les évolutions du comportement viscoélastique en fonction de la température et de la vitesse de sollicitation. Ces essais sont reproduits en différents lieux des plaques injectées pour leur simplicité de mise en œuvre. Ils constituent ainsi une première étude de l'hétérogénéité de nos matériaux. Ces résultats nous autoriseront un choix raisonné des zones de prélèvement de nos éprouvettes pour les essais mécaniques en grandes déformations.

II.1. INTRODUCTION

L'analyse des propriétés viscoélastiques permet de caractériser les phénomènes de relaxation et donc les transitions qui leur sont associées en fonction des températures et des vitesses de déformation.

Une analyse en fréquence donne une première illustration de la sensibilité du comportement à la vitesse de sollicitation des deux polypropylènes auxquels nous nous intéressons. Par ailleurs, le prélèvement des éprouvettes à diverses zones des plaques injectées nous permet d'apprécier l'influence potentielle de la mise en œuvre sur le comportement des polymères.

II.2. ELEMENT'S SUR LES RELAXATIONS DU POLYPROPYLENE

Trois processus de relaxation ont été rapportés dans le cas du polypropylène : γ , g (ou α) associée à la transition vitreuse et α ', par ordre croissant des températures [1,2,3]. La première relaxation γ située entre -80 et -100°C est rarement commentée dans la littérature [4,5]. Elle est très souvent attribuée aux mouvements locaux plus ou moins confinés dans l'amorphe libre [6], précurseurs de la transition principale T_{α} (variant entre -20 et 10°C en fonction du taux de copolymérisation). $T_{\alpha'}$ (comprise entre 50 et 110°C) serait quant à elle tributaire de mouvements de l'amorphe lié (i.e. contraint par le cristal proche) et/ou de relaxations dans le cristal lui-même, voire à des processus de pré-fusion [7].

Li et al. [7] observent que la relaxation principale peut être déplacée à $17^{\circ}C$ (soit $290^{\circ}K$) si le polymère est chargé (Fig. II-1). Ils suggèrent que les particules de charges jouent le rôle β -nucléant et favorisent ainsi la formation de nombreuses cristallites β , ce qui tendrait à déplacer la transition vitreuse vers les températures hautes.

Par ailleurs, Joseph et al. [8] rapportent des résultats de Howard et al. et Droste et al. qui semblent indiquer que la mobilité des chaînes macromoléculaires est réduite au voisinage des charges ce qui induirait aussi une augmentation de la température de relaxation principale. L'incorporation d'une phase PEHD/EPR dans un polypropylène [9] pourrait aussi induire le même phénomène.

Ces conclusions ne font pas l'unanimité dans la communauté scientifique. Díez-Gutiérrez et al. [10], suite à une analyse mécanique dynamique en flexion, concluent, quant à eux, à une diminution de la température de relaxation principale T_{α} avec le taux de talc dans un polypropylène. Ils postulent que l'effet nucléant du talc, accélère la cinétique de cristallisation emprisonnant ainsi une phase amorphe plus mobile (T_{α} plus faible).

Par ailleurs, López-Manchado et al. [2] observent que l'incorporation de fibres courtes (20m%), contribue à faire baisser la température de transition vitreuse et à augmenter la valeur du module de perte G["] d'un polypropylène. Les auteurs voient en ces observations la manifestation de mécanismes dissipatifs aux interfaces fibres/matrice favorisés par les traitements de surface des charges visant à améliorer l'adhésion.

Cette brève revue bibliographique souligne que l'adjonction de charges peut modifier les phénomènes de relaxation des polypropylènes. Par contre, les effets résulteraient de la compétition entre plusieurs processus :

- Une diminution de la mobilité des chaînes à proximité des charges dont la conséquence serait une augmentation de la valeur de température de transition vitreuse;
- Une formation de cristaux β ou autre autour des charges induirait également l'accroissement de la valeur de température de transition vitreuse;
- Une cristallisation plus rapide, i.e. à plus haute température, conduirait à une phase amorphe plus mobile et donc à la diminution de la température de transition vitreuse.
- Des effets interfaciaux dissipatifs concourraient à faire baisser la température de transition vitreuse.

Devant la multiplicité des phénomènes, il parait nécessaire d'analyser spécifiquement nos matériaux pour juger de l'effet des charges.



Fig. II-1 Réponse d'un polypropylène chargé de carbonate de calcium à raison de : 4 m%(nmCa-4), 7 m% (nmCa-7) et 15 m% (nmCa-15), à une torsion dynamique à 2 rd/s selon Li et al. [7]. Evolutions du module élastique (échelle normalisée) et du frottement interne Q⁻¹ (relié à la tangente de l'angle de perte).

II.3. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

II.3.A. TECHNIQUE UTILISEE

Nous caractérisons les relaxations propres à nos polymères par analyse dynamique mécanique en torsion (DMA). Nous utilisons pour cela un rhéomètre Rheometrics RMS 800. L'échantillon subit une torsion de faible amplitude (0,04% dans notre cas) pour rester dans le domaine des déformations viscoélastiques linéaires. L'enregistrement des composantes du couple en phase et en quadrature avec la déformation donne accès aux modules élastique en cisaillement G' et visqueux G'', respectivement. L'essai est mené à plusieurs températures pour différentes pulsations ω .

L'angle de perte δ exprime le déphasage entre la réponse de l'échantillon et la sollicitation imposée. Il est défini comme étant le rapport des modules visqueux et élastique (équation [II-1]).

$$tan(\boldsymbol{\delta}) = \frac{G''(\boldsymbol{\omega})}{G'(\boldsymbol{\omega})}$$
[II-1]

Nous nous intéressons aux propriétés au choc des polymères à température ambiante. Nous allons donc étudier leur comportement sur une large gamme de vitesses. Notre dispositif DMA nous autorise une fenêtre de [1 - 100 rd/s]. Pour élargir la gamme de vitesse virtuellement, nous réaliserons des essais à froid (jusqu'à -40 °C), et donc équivalents à des hautes vitesses, profitant de l'équivalence temps- températures dans nos polymères.

Nous envisageons d'étudier le comportement en grandes déformations de nos polymères dans la suite du travail. Or, la déformation plastique combinée à la faible conductivité thermique des polymères peut conduire à grande vitesse de déformation à des autoéchauffements importants [11], qui peuvent induire à leur tour une évolution du comportement mécanique du matériau [12]. Nous élargirons donc notre gamme de mesures DMA au-delà de 20 °C.

La plage de température choisie est finalement $[-40,120^{\circ}C]$, pour une vitesse de chauffage de $1^{\circ}C/min$ (suffisamment faible pour autoriser une relaxation progressive du matériau pendant le balayage en température). Ainsi, l'influence de la vitesse de sollicitation et la dépendance à la température peuvent être soulignées. Toutefois, un important phénomène de flambement survient lors des essais sur le matériau non chargé BA238G9, rendant incertaine l'exploitation des résultats pour des températures supérieures à $80^{\circ}C$. Les essais sont conduits sur des éprouvettes parallélépipédiques de longueur 60 mm et de largueur 12,7 mm dans les plaques présentées au chapitre I.

Pour définir les zones et les protocoles de prélèvements, les effets d'hétérogénéité et d'anisotropie des plaques injectées sont étudiés sur le BMT222. A priori, et compte tenu de la littérature, il s'agit là du matériau le plus susceptible de voir se développer une hétérogénéité microstructurale car chargé.

Trois zones arbitraires sont définies pour appréhender l'hétérogénéité des pièces -I, II et III- respectivement proche du seuil d'injection au milieu et en fin de plaque (Fig. II-2). L'anisotropie du comportement viscoélastique est estimée en prélevant les éprouvettes dans la zone II parallèlement ou perpendiculairement au sens d'injection.



Fig. II-2 Définition du protocole expérimental de DMA.

II.3.B. CHOIX D'UNE ZONE DE PRELEVEMENT

Les effets d'orientation existent mais restent faibles dans la gamme de mesure. L'écart entre les modules longitudinaux et transverses (Fig. II-3) est de l'ordre de 20% à basse température et devient négligeable au dessus de 20°C. La position des transitions ne semble pas dépendre du sens de prélèvement compte tenu de la précision de la mesure (Fig. II-4).



Fig. II-3 Sensibilité du comportement viscoélastique du BMT222 à l'effet d'orientation pour une pulsation de 1 rd/s et une vitesse de chauffage de $1^{\circ}C/min$.

Pour faible que soit l'effet d'orientation, il convient de rester prudent pour deux raisons :

- Les mécanismes conduisant à la déformation viscoélastique linéaire peuvent être différents en nature ou en intensité de ceux impliqués dans la déformation plastique et la rupture. Ces derniers pourraient être plus sensibles à l'orientation;
- L'équivalence temps/température n'exclut pas qu'à haute vitesse la différence observée ici à froid puisse exister à 20°C.

Nos résultats ne justifient donc pas une étude exhaustive de l'anisotropie, mais nous prendrons soin de réaliser des essais supplémentaires en grandes déformations pour juger de l'importance des hypothèses isotropes sur le comportement global de nos polymères.



Fig. II-4 Sensibilité des températures de transition de relaxation principale et secondaire du BMT222 à l'effet d'orientation pour une pulsation de 1 rd/s et une vitesse de chauffage de 1°C/min.

L'effet de la zone de prélèvement est quant à lui plus marqué (Fig. II-5). Toutefois seule la zone I, proche du seuil d'injection, est particulière. La différence entre les propriétés mécaniques des zones II et III n'étant pas perceptible. Il est possible que la zone I puisse correspondre à la zone d'établissement de l'écoulement [13].



Fig. II-5 Sensibilité du module élastique du BMT222 à la zone de prélèvement pour une pulsation de 1 rd/s et une vitesse de chauffage de $1^{\circ}C/min$. Eprouvettes usinées dans le sens longitudinal.

Dans la suite de ce travail, nous nous limiterons à la caractérisation mécanique à partir d'éprouvettes prélevées dans les zones II et III, zones où le comportement mécanique semble homogène. Une étude plus exhaustive des effets de transformation n'est pas envisageable dans le cadre de ce travail.

Enfin, pour juger de l'homogénéité en épaisseur, quatre types d'éprouvettes (Fig. II-6) ont été utilisés :

- Des éprouvettes ayant l'épaisseur de la plaque (3 mm);
- Des éprouvettes représentatives majoritairement du cœur (épaisseur 1 mm usinées sur les deux faces pour éliminer les peaux);
- Des éprouvettes usinées sur une seule face sur une profondeur de 1 mm qui seront représentatives du cœur et d'une des peaux alternativement (épaisseur 2 mm).



Fig. II-6 Fractionnement de l'épaisseur de la plaque.

Ces épaisseurs ont été choisies de manière arbitraire. Une approche rigoureuse aurait nécessité des observations microstructurales qui, compte tenu des formulations de nos polymères, restent difficiles. Nos résultats serviront donc à juger qualitativement de l'intérêt d'une prise en compte spécifique de cette microstructure stratifiée au vu de la précision des mesures.

L'évolution du module élastique (Fig. II-7) démontre qu'un gradient des propriétés viscoélastiques existe dans l'épaisseur : le module de la plaque semble essentiellement contrôlé par le module du matériau de cœur et les deux zones de peau ne sont pas identiques mais toujours moins rigides que le coeur.

Ces conclusions rappellent les travaux de Rémond et Védrines [14] portant sur une structure injectée en polyamide 66 (PA66) non chargé ou chargé de fibres de verre courtes. Ils suggèrent, à l'issue d'analyse inverse d'essais de vibration, que le module élastique est inférieur dans les couches surfaciques de la pièce pour toutes les conditions de mise en forme testées.



Fig. II-7 Sensibilité du module élastique du BMT222 à la zone de prélèvement dans l'épaisseur de la plaque pour une pulsation de 1 rd/s et une vitesse de chauffage de $1^{\circ}C/min$. Eprouvettes usinées dans le sens longitudinal.

Si la différence cœur/peau provenait d'une orientation de la peau, on pourrait s'attendre à un module de peau supérieur au module de cœur. Cette baisse du module élastique des peaux pourrait dès lors être imputable à une cristallinité plus faible. La différence entre les deux peaux pourrait, quant à elle, provenir d'un déséquilibre thermique entre les deux parties du moule.

Nous poursuivrons donc nos essais sur des prélèvements dans les zones II et III, majoritairement dans le sens longitudinal (avec quelques vérifications transverses) en englobant la totalité de l'épaisseur. Nos analyses devront toutefois être menées en gardant à l'esprit que les polymères de l'étude ne sont pas homogènes.

II.4. **REPONSE DES POLYPROPYLENES**

II.4.A. SENSIBILITE A LA TEMPERATURE

Un résultat représentatif du comportement de chacun des deux matériaux à une fréquence de 1 rd/s est présenté Fig. II-8. Dans la gamme considérée, le matériau présente deux transitions g (ou α) et α '.

La température de relaxation principale T_g varie entre -1 et +3,5 °C pour le polypropylène chargé selon la zone de prélèvement de l'échantillon et prend la valeur 1,8°C pour un échantillon prélevé à la zone II. Dans ces mêmes conditions, la température de transition est de 0°C dans le cas du polypropylène non chargé.

La température de transition secondaire, $T_{\alpha'}$, varie quant à elle entre 58 et 60°C pour le polypropylène renforcé BMT222 et est d'environ 60°C pour BA238G9.

Les deux polymères sont donc peu différents en terme de températures de transitions. Par contre, le polymère chargé présente un module élastique supérieur au polymère non chargé ce qui est cohérent avec d'autres résultats de la littérature [7-15] et la présence de charges.

Plus important dans le cadre de notre étude est la chute du module élastique de chacun des matériaux de prés de 50 % de sa valeur entre 20 et $50^{\circ}C$ (Fig. II-9 et Fig. II-10). La température s'avère donc un paramètre déterminant quant au comportement mécanique du matériau.



Fig. II-8 Réponses viscoélastiques en torsion du BMT222 (a) et du BA238G9 (b) pour une pulsation de 1 rd/s et une vitesse de chauffage de 1°C/min. Evolution du module élastique G', de perte G'' et de tan(δ).

Enfin, le module visqueux du BA238G9 semble plus faible que celui du BMT222, particulièrement en dessous de $0^{\circ}C$, laissant supposer que le caractère viscoélastique est un peu moins marqué pour celui-ci à moins que l'on retrouve ici pour BMT222 les effets dissipatifs autour des charges cités plus haut [2]. Ces faits pourront se répercuter sur le comportement des matériaux en grandes déformations.

II.4.B. SENSIBILITE A LA FREQUENCE

Pour décrire la dépendance du comportement de nos matériaux à la vitesse de sollicitation, les analyses dynamiques mécaniques ont été menées sur une plage de pulsations allant de 1 à 100 rd/s. Les mesures de modules élastiques conduites dans cette plage sont portées Fig. II-9 et Fig. II-10.



Fig. II-9 Sensibilité du module élastique du BMT222 (a) et du BA238G9 (b) à la pulsation de la sollicitation pour une vitesse de chauffage de $1^{\circ}C/min$. Eprouvettes usinées dans le sens longitudinal.

Le module élastique en torsion du polypropylène non chargé est peu sensible à la vitesse de sollicitation aux basses températures (en dessous de $0^{\circ}C$). Pour des températures plus élevées, il augmente avec la fréquence de sollicitation. L'incorporation des charges dans le BMT222 masque ou inhibe la sensibilité à la fréquence, qui ne devient notable qu'au delà de $20^{\circ}C$. Cette dépendance se traduit également par un déplacement de la température de relaxation principale vers les températures hautes (Fig. II-11).



Fig. II-10 Sensibilité du module élastique à la température du BMT222 (a) et du BA238G9 (b) pour une plage de pulsation de 1 et 100 rd/s et une vitesse de chauffage de $1^{\circ}C/min$. Eprouvettes usinées dans le sens longitudinal.



Fig. II-11 Variation de la transition principale du BMT222 (a) et du BA238G9 (b) en fonction de la pulsation. \circ : Points expérimentaux. — : Interpolation linéaire.

La dépendance de la réponse viscoélastique de nos matériaux à la fréquence et leur dépendance à la température sont en réalité indissociables. Ainsi une sollicitation à hautes fréquences est équivalente à une sollicitation à basses températures selon le principe d'équivalence temps-température. Elles conduisent à une augmentation du module élastique.