



**HAL**  
open science

# Modélisation micromécanique de composites thermoplastiques élastomères à matrice polypropylène

Thomas Parenteau

► **To cite this version:**

Thomas Parenteau. Modélisation micromécanique de composites thermoplastiques élastomères à matrice polypropylène. Mécanique [physics.med-ph]. Université de Bretagne Sud, 2009. Français. NNT : . tel-00404452

**HAL Id: tel-00404452**

**<https://theses.hal.science/tel-00404452>**

Submitted on 16 Jul 2009

**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.



**THÈSE / UNIVERSITÉ DE BRETAGNE-SUD**

*sous le sceau de l'Université européenne de Bretagne*

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BRETAGNE-SUD**

*Mention : Sciences pour l'Ingénieur*

*Spécialité : Mécanique des Matériaux*

**École doctorale SICMA**

présentée par

**Thomas Parenteau**

Préparée au LIMATB (EA 4250)

Laboratoire d'Ingénierie  
des Matériaux de Bretagne

**Modélisation  
micromécanique de  
composites  
thermoplastiques  
élastomères à matrice  
polypropylène**

**Thèse soutenue le 12 mai 2009**  
devant le jury composé de :

**Noëlle Billon**

Pr., Mines-ParisTech, CEMEF / *présidente*

**Sylvie Castagnet**

CR – HDR, ENSMA, LMPM / *rapporteur*

**Lucien Lailarinandrasana**

DR, Mines-ParisTech, CdM / *rapporteur*

**Yann Marco**

MCF, ENSIETA, LBMS / *examineur*

**François Moussy**

Ingénieur Renault / *examineur*

**Gilles Ausias**

MCF – HDR, UBS, LIMATB / *codirecteur de thèse*

**Yves Grohens**

Pr., UBS, LIMATB / *codirecteur de thèse*

**Philippe Pilvin**

Pr., UBS, LIMATB / *directeur de thèse*



# Remerciements

Je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont aidé durant cette **Expérience**, qui m'ont soutenu ou qui ont tout simplement pris le temps d'échanger leurs points de vue avec moi. Je commencerais par mon directeur de thèse, Philippe Pilvin, qui m'a fait confiance en me prenant sous son aile. Il a été disponible et patient avec toujours l'envie de me transmettre son savoir. J'ai également découvert par son intermédiaire le métier d'enseignant, ainsi que par Stéphane Bochart, mon tuteur pédagogique. Merci à Gilles Ausias, mon codirecteur, pour sa disponibilité et son enthousiasme, pour son soutien lors des campagnes d'essais et des discussions qui pouvaient en ressortir. Je remercie également Yves Grohens, mon second codirecteur, qui m'a introduit dans le monde « merveilleux » des polymères. Il m'a fait confiance dans la mise en place d'essais, qui m'étaient généralement inconnus (j'ai réellement eu l'impression de faire de la Science lorsque je me suis retrouvé dans une pièce sans fenêtre, principalement occupée par un dispositif de caractérisation qui a besoin d'une source radioactive pour fonctionner). Durant mes travaux de thèse, j'ai eu le sentiment d'être guidé par mes encadrants tout en ayant « libre champ », je leur en suis vraiment reconnaissant. Merci à eux pour leur générosité, à l'hospitalité et aux bons plans du marché de Philippe et aux crêpes de Gilles, dont lui seul a le secret.

Je souhaite témoigner toute ma gratitude à Noëlle Billon pour m'avoir fait l'honneur de présider mon Jury, à Sylvie Castagnet et Lucien Laiarinandrasana qui ont bien voulu prendre du temps pour rapporter avec minutie sur mon manuscrit, et à Yann Marco et François Moussy pour avoir examiné mes travaux. Merci à tous d'avoir accepté de me mettre sur le « grill ». J'espère que nous aurons l'occasion de travailler ensemble.

Que ce soit pour m'aider à utiliser des moyens de caractérisation physico-chimique ou pour modifier des dispositifs, je remercie vivement Isabelle Pillin, Cristelle Mériadec, Alain Bourmaud, Hervé Bellegou et Hervé Guézénoc. Ils ont été à l'écoute de mes attentes et ont toujours répondu présents même dans l'urgence.

Une pensée également aux membres de l'IMK, Radek et Thomas pour ne citer qu'eux, avec qui j'ai passé « d'agréables séjours de travail » à Chemnitz.

Mon amitié va à toute l'équipe de l'ex-LG2M pour son accueil chaleureux, avec une mention spéciale aux bureaux 23 & 24. Merci à Ben le brestois, qui m'a consacré beaucoup de son temps durant ma première année de thèse. Merci à Mamout pour les fous rires, à la Trouf pour les sessions de surf, à Claquette pour son fromage, à Gros bras pour son humour décapant et aux nouveaux, Anne-Gaëlle et Mathieu qui semblent prendre la relève comme il se doit. Merci également à Elia et Javier, qui ont su garder le sourire même après des heures de polissage. Merci à Yann, le plus théoricien des informaticiens, toujours motivé, que ce soit pour développer quelques lignes de code ou pour organiser un barbecue. D'une manière générale, je remercie tous les membres du Laboratoire avec qui il est plaisant d'échanger et de confronter ses idées, le tout dans une bonne ambiance.

Enfin, je souhaite remercier Audrey, qui nous a supporté, moi, ma thèse et mes fautes d'orthographe.



# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>3</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>9</b>
<b>Nomenclature</b>	<b>13</b>
<b>I Bibliographie</b>	<b>17</b>
I.1 Les thermoplastiques élastomères . . . . .	17
I.1.1 Généralités . . . . .	17
I.1.2 Les TPEs de l'étude et leur mise en œuvre . . . . .	17
I.1.3 Intérêt de l'approche micromécanique . . . . .	18
I.2 Le Polypropylène . . . . .	22
I.2.1 Nature du matériau . . . . .	22
I.2.1.1 Généralités . . . . .	22
I.2.1.2 Les polymères semi-cristallins - structures et phases . . . . .	23
I.2.2 Comportement mécanique du PP . . . . .	26
I.2.2.1 Les mécanismes de déformation - Les différentes échelles . . . . .	26
I.2.2.2 Modélisation du comportement mécanique . . . . .	30
I.3 Introduction aux approches micromécaniques et à l'homogénéisation . . . . .	33
I.3.1 Processus d'homogénéisation d'un milieu continu . . . . .	33
I.3.2 Modèles micromécaniques pour composites biphasés . . . . .	35
I.3.2.1 Approches par encadrement . . . . .	35
I.3.2.2 Estimation par modèles autocohérents . . . . .	37
I.3.3 Synthèse sur l'homogénéisation . . . . .	38
I.4 Conclusions . . . . .	39
<b>II Caractérisation des matériaux étudiés</b>	<b>41</b>
II.1 Préparation des éprouvettes . . . . .	42
II.2 Caractérisations physico-chimiques . . . . .	43
II.2.1 Morphologie des TPEs et du PP . . . . .	43
II.2.2 Températures de transition et propriétés de la phase cristalline . . . . .	46
II.2.3 Structure cristallographique du PP avec ou sans EPDM . . . . .	51
II.3 Comportement mécanique . . . . .	59
II.3.1 Propriétés élastiques des particules d'élastomère . . . . .	59
II.3.2 Comportement du PP et des TPEs en traction monotone . . . . .	60
II.3.2.1 Propriétés élastiques . . . . .	62
II.3.2.2 Comportement limite et domaine de validité des modélisations . . . . .	65

II.3.3	Comportement élastoviscoplastique du PP . . . . .	74
II.3.3.1	Caractère visqueux et taille du domaine viscoélastique . . . . .	74
II.3.3.2	Mise en évidence d'une contrainte interne . . . . .	77
II.3.3.3	Activation thermique de la déformation . . . . .	78
II.3.3.4	Dépendance du comportement du PP à la pression hydrostatique . . . . .	80
II.3.4	Comportement élastoviscoplastique des TPEs . . . . .	82
II.3.5	Essais de validation . . . . .	85
II.4	Conclusions . . . . .	87
<b>III</b>	<b>Modélisation du comportement mécanique du polypropylène</b>	<b>89</b>
III.1	Introduction . . . . .	89
III.2	Formulation en grandes transformations . . . . .	90
III.3	Loi de comportement macroscopique . . . . .	91
III.4	Modèle micromécanique . . . . .	94
III.4.1	Motif représentatif de la microstructure . . . . .	94
III.4.2	Extension non linéaire du modèle autocohérent généralisé . . . . .	101
III.4.3	Description du comportement mécanique des phases . . . . .	104
III.4.3.1	Phase amorphe : modèle VE . . . . .	104
III.4.3.2	Phase cristalline : modèle EVP . . . . .	106
III.5	Identification et validation des modèles . . . . .	108
III.5.1	Procédure d'identification . . . . .	108
III.5.2	Réponses des modèles en traction uniaxiale . . . . .	111
III.5.3	Apport de l'indentation pour l'identification . . . . .	116
III.5.4	Analyse des conditions d'autocohérence . . . . .	122
III.5.5	Validation du modèle micromécanique en flexion . . . . .	125
III.6	Conclusions . . . . .	129
<b>IV</b>	<b>Modélisation micromécanique des TPEs</b>	<b>131</b>
IV.1	Introduction . . . . .	131
IV.2	Motif représentatif de la microstructure : analyse en élasticité linéaire . . . . .	132
IV.3	Extension du modèle micromécanique dans le domaine non linéaire . . . . .	134
IV.3.1	Règle de changement d'échelle heuristique (modèle en $\beta$ ) . . . . .	134
IV.3.2	Description du comportement mécanique des constituants . . . . .	134
IV.3.2.1	Particules d'élastomère : modèle VE . . . . .	134
IV.3.2.2	Matrice en polypropylène : modèle VE + VP . . . . .	135
IV.4	Identification et validation du modèle . . . . .	136
IV.4.1	Procédure d'identification . . . . .	136
IV.4.2	Simulations du modèle sans ré-identification du PP . . . . .	138
IV.4.3	Simulations du modèle avec ré-identification du PP . . . . .	140
IV.4.4	Validation du modèle micromécanique en flexion . . . . .	145
IV.5	Conclusions . . . . .	147
	<b>Conclusions générales et perspectives</b>	<b>149</b>
	<b>Références Bibliographiques</b>	<b>155</b>
	<b>ANNEXES</b>	<b>165</b>

<b>A</b>	<b>Structures cristallines du PP</b>	<b>165</b>
<b>B</b>	<b>Procédure de calcul du tenseur <math>C^{AC}</math></b>	<b>167</b>
<b>C</b>	<b>Estimation de <math>K</math> et <math>\mu</math> du PP et des TPEs</b>	<b>169</b>
	C.1 Modèle ACG-AinC du PP . . . . .	169
	C.2 Modèle ACG-EinP des TPEs . . . . .	170



# Introduction générale

De part leur grande consommation et leur nature, les pièces en élastomère vulcanisé sont une source importante de déchets (pneumatiques, joints, blocs amortissants...). Une des voies de revalorisation de ces matériaux est leur réutilisation sous forme de charges dans les composites afin de diminuer la rigidité et d'augmenter la résistance aux chocs de certains polymères. Des études réalisées sur ces composites thermoplastiques élastomères (TPEs) ont montré qu'ils pouvaient avoir des propriétés similaires à des TPEs industriels [Ismail et Suryadiansyah, 2002] [Michael et al., 1999]. Ils possèdent les qualités des thermoplastiques (facilité de mise en œuvre, faible masse volumique) et certaines qualités des élastomères (grande élasticité, bonne tenue au choc). L'Institut für Allgemeinen Maschinenbau und Kunststofftechnik (IMK) de la Technische Universität Chemnitz (TUC) développe ce concept de matériaux. En collaboration avec cet institut, des membres du LIMatB mènent une étude sur la caractérisation mécanique et sur la recherche de modèles mécaniques permettant de décrire le comportement de ces composites à l'état solide. Ces matériaux étant en développement, la démarche de modélisation envisagée se fonde sur une approche micromécanique [Bertevas, 2005] [Ausias et al., 2007] afin d'optimiser les propriétés d'usage. Le comportement macroscopique des TPEs est défini à partir du comportement des différents constituants et d'une méthode d'homogénéisation. Dans le but de développer un modèle représentant au mieux le comportement réel, l'équipe « Polymères et Composites » du LIMatB est associée à ce projet, grâce à son expertise et à ses moyens de caractérisation des matériaux polymères.

L'objectif de cette étude est donc la caractérisation expérimentale et la modélisation du comportement mécanique de TPEs ainsi que de ses constituants avant striction et à température ambiante. Les TPEs de cette étude sont composés d'une matrice en homopolymère polypropylène isotactique (iPP) et de particules d'élastomère recyclées à base d'éthylène propylène diène monomère (EPDM). Il a été mis en évidence que le taux de cristallinité du PP évoluait avec le pourcentage d'EPDM dans le TPE [Parenteau et al., 2007]. Le comportement mécanique du PP est par conséquent différent pour chaque TPE. Pour cette raison ainsi que par la nature complexe du PP, un modèle micromécanique a également été proposé pour ce polymère semi-cristallin en plus d'un modèle macroscopique, en distinguant la phase amorphe de la phase cristalline. Dans le cas des TPEs, un modèle micromécanique a également été retenu en élasticité linéaire, en intégrant l'évolution du comportement du PP avec le taux d'EPDM. Dans le domaine non linéaire, la loi de comportement des TPEs est construite à partir du comportement mécanique de l'EPDM et uniquement à l'aide de la loi macroscopique déterminée pour le PP et d'une démarche d'homogénéisation.

Ce mémoire de thèse s'organise autour de quatre chapitres principaux. Dans un premier temps, seront présentées toutes les notions utiles en faisant un état des connaissances actuelles

sur les matériaux de l'étude ainsi que sur les méthodes d'homogénéisation dans le domaine des petites perturbations. Dans la mesure où la matrice régit principalement le comportement mécanique des TPEs de l'étude, le polypropylène sera analysé avec une grande attention, en précisant sa nature physico-chimique ainsi que les mécanismes de déformation des polymères semi-cristallins. Inversement, le comportement spécifique des produits élastomériques ne sera pas abordé dans ce chapitre bibliographique. Le comportement des particules d'élastomères sera décrit par une loi phénoménologique simple dans le modèle micromécanique des TPEs. Les lecteurs pourront se reporter à des ouvrages tels que [Rault, 2002] ou [Combette et Ernault, 2006] pour avoir des informations plus précises sur les élastomères.

La caractérisation expérimentale des matériaux est exposée dans la deuxième partie de ce manuscrit. Les propriétés physico-chimiques et la microstructure des matériaux sont étudiées à l'aide d'analyse enthalpique différentielle (DSC), par analyse dynamique en température (DMA), par microscopie électronique à balayage (MEB) et par diffraction des rayons X (RX). Afin de connaître toutes modifications de la structure cristalline sous sollicitations mécaniques, les mesures RX sont également couplées à des essais de traction. Les propriétés mécaniques sont étudiées par l'intermédiaire d'essais de traction uniaxiale, de flexion quatre points et d'essais d'indentation instrumentés. L'un des objectifs de cette thèse est de parvenir à décrire le comportement mécanique du PP et des TPEs avant striction. Les phénomènes d'endommagement n'étant ainsi pas pris en compte dans les modèles développés, il est nécessaire de les caractériser afin de limiter le domaine d'utilisation des modèles. Ces phénomènes, tel que la cavitation, seront alors étudiés par l'intermédiaire d'essais de traction uniaxiale avec suivi optique des champs de déformation et de mesures in situ réalisées au MEB.

A la suite des essais de caractérisation, on s'intéressera à la modélisation du comportement mécanique du polypropylène. Deux approches sont exposées dans cette troisième partie, en comparant un modèle macroscopique à un modèle micromécanique. Dans ce dernier cas, le PP est représenté par un matériau hétérogène biphasé, constitué d'une phase amorphe et d'une phase cristalline. Après avoir défini le motif permettant de représenter au mieux la morphologie particulière du PP dans le domaine de l'élasticité linéaire, le modèle micromécanique est étendu au comportement non linéaire. L'extension du modèle choisi et les lois de comportement associées aux phases sont ainsi présentées. A la suite de la procédure d'identification, les modèles de comportement macroscopique et micromécanique sont comparés sur les essais de traction et les essais d'indentations instrumentés. L'approche retenue est validée par l'intermédiaire d'un essai de flexion quatre points qui ne fait pas partie de la base de donnée servant à l'identification des lois de comportement.

Enfin, on présentera dans la quatrième partie un modèle micromécanique pour décrire le comportement des TPEs. De la même manière que pour le PP, plusieurs motifs morphologiques sont comparés dans le domaine de l'élasticité linéaire. Une fois déterminé, le motif est étendu au comportement non linéaire où seul le modèle de comportement macroscopique présenté dans la troisième partie de ce manuscrit sera utilisé afin de décrire le comportement du PP. Le modèle développé est ensuite analysé par l'intermédiaire d'essais de traction uniaxiale pour différentes fractions d'élastomère puis sur les essais de flexion quatre points.





# Nomenclature

## Notations mathématiques

$X$	scalaire
$\underline{X} = X_i e_i$	vecteur
$\underline{\underline{X}} = X_{ij} e_i \otimes e_j$	tenseur d'ordre 2
$\underline{\underline{\underline{i}}}$	tenseur identité d'ordre 2
$\underline{\underline{\underline{\mathbf{X}}}} = X_{ijkl} e_i \otimes e_j \otimes e_k \otimes e_l$	tenseur d'ordre 4
$\underline{\underline{\underline{\mathbf{J}}}}$	tenseur identité d'ordre 4
$\text{tra}(\underline{\underline{X}})$	trace du tenseur $\underline{\underline{X}}$
$\det(\underline{\underline{X}})$	déterminant de $\underline{\underline{X}}$

## Grandeurs mécaniques

$\underline{\underline{\sigma}}$	tenseur des contraintes de Cauchy
$\underline{\underline{\sigma}} = \underline{\underline{\sigma}}^d + \sigma^h \underline{\underline{i}}$	décomposition de $\underline{\underline{\sigma}}$ en une partie déviatorique et une partie hydrostatique
$J_2(\underline{\underline{\sigma}})$	second invariant de $\underline{\underline{\sigma}}^d$ (contrainte équivalente de von Mises)
$R$	variable scalaire de l'écouissage isotrope
$\underline{\underline{X}}$	variable tensorielle de l'écouissage cinématique
$\underline{\underline{\varepsilon}}$	tenseur des déformations (mesure logarithmique)
$\underline{\underline{\varepsilon}}^e$	partie élastique de la déformation
$\underline{\underline{\varepsilon}}^{in}$	partie inélastique de la déformation
$\underline{\underline{\varepsilon}}^{ve}$	partie viscoélastique de la déformation
$\underline{\underline{\varepsilon}}^{vp}$	partie viscoplastique de la déformation
$\underline{\underline{F}}$	gradient de déformation
$E$	module d'Young
$E'$	module de stockage (obtenu par DMA)
$E''$	module de perte (obtenu par DMA)
$\sigma_y$	limite d'élasticité
$\nu$	coefficient de Poisson
$K$	module de compressibilité ( $3K = E/(1 - 2\nu)$ )
$\mu$	module de cisaillement ( $2\mu = E/(1 + \nu)$ )
$\underline{\underline{\mathcal{C}}}, c$	tenseurs de rigidité élastique
$\underline{\underline{\mathcal{S}}}, s$	tenseurs de souplesse élastique

## Approche micromécanique et homogénéisation

MHE	milieu homogène équivalent
VER	volume élémentaire représentatif
$\underline{\underline{\sigma}}_r$	tenseur des contraintes de la phase $r$
$\underline{\underline{\varepsilon}}_r$	tenseur des déformations de la phase $r$
$\underline{\underline{\Sigma}}$	tenseur des contraintes macroscopiques
$\underline{\underline{E}}$	tenseur des déformations macroscopiques
$\mathcal{A}$	tenseur de localisation élastique
$\mathcal{B}$	tenseur de concentration élastique
$\langle * \rangle_V$	moyenne volumique sur $V$ de la grandeur $*$

## Matériaux, phases et indices

iPP	polypropylène isotactique
aPP	polypropylène atactique
sPP	polypropylène syndiotactique
$\alpha$ PP	phase cristalline $\alpha$ du iPP
$\beta$ PP	phase cristalline $\beta$ du iPP
$\gamma$ PP	phase cristalline $\gamma$ du iPP
a	phase amorphe du iPP
c	phase cristalline du iPP
EPDM	éthylène propylène diène monomère
$X_r$	indice identifiant la phase à considérer
TPE	thermoplastique élastomère
PP90	polypropylène de l'étude recuit à $90^\circ C$ pendant 5h
PP150	polypropylène de l'étude recuit à $150^\circ C$ pendant 1h
PP160	polypropylène de l'étude recuit à $160^\circ C$ pendant 1h

## Propriétés matériaux

$T_m$	température de fusion
$T_g$	température de transition vitreuse
$T_c$	température de cristallisation
$\Delta H_m$	enthalpie de fusion
$\Delta H_m^0$	enthalpie de fusion théorique d'un cristal parfait
$k_B$	constante de Boltzmann ( $1.38062 \cdot 10^{23} J.K^{-1}$ )
$V_a$	volume d'activation
$V_a^d$	volume d'activation associé à des mécanismes de déformation déviatorique
$V_a^h$	volume d'activation associé à des mécanismes de déformation hydrostatique
$\chi_c$	taux de cristallinité
$\%_w$	pourcentage massique
$\%_v$	pourcentage volumique
$f_r$	fraction volumique de la phase $r$

Dispositifs de caractérisation

MEB	microscopie électronique à balayage (ou SEM)
RX	rayons X
WAXD	diffraction des rayons X aux grands angles
SAXS	diffraction des rayons X aux petits angles
DMA	analyse dynamique en température
DSC	analyse enthalpique différentielle
AFM	microscopie à force atomique



# Chapitre I

## Bibliographie

### I.1 Les thermoplastiques élastomères

#### I.1.1 Généralités

Les thermoplastiques élastomères sont une famille de matériaux dans laquelle on associe un thermoplastique, ayant en général le rôle de matrice, à des particules d'élastomère. Le composite ainsi formé bénéficie des caractéristiques propres à ces constituants, et ce proportionnellement à leur fraction volumique. Les thermoplastiques sont simples à mettre en forme (injection, extrusion, etc.), ont une faible masse volumique pour une bonne rigidité mais se déforment peu sans s'endommager. Les élastomères sont en revanche difficiles à mettre en œuvre (vulcanisation « in situ »), mais ils sont souples avec une très bonne adaptation aux grandes déformations ainsi qu'une bonne tenue aux chocs. Les TPEs sont ainsi aisés à mettre en œuvre et, en fonction de la fraction volumique d'élastomère, leurs propriétés élastiques pourront être optimisées en fonction de leur application. Les premiers TPEs arrivés sur le marché étaient à base de polyuréthane (TPU), dans les années 1960. Il existe actuellement de nombreux types de TPE, allant des composites formés par mélange physique tels que les TPVs vulcanisés dynamiquement, aux TPEs formés par blocs tels que les TPS à base de styrène. Les TPEs sont principalement utilisés dans l'industrie automobile, on les trouve également dans le milieu médical et dans certains matériaux de construction en génie civil.

#### I.1.2 Les TPEs de l'étude et leur mise en œuvre

Les TPEs étudiés sont élaborés par mélange physique d'homopolymère polypropylène isotactique et de particules d'élastomère recyclées. Ces dernières sont issues de rebuts industriels et proviennent de l'Institut Umwelt-Sicherheits Energietechnik, en Allemagne. La matière première de ces particules se compose de propylène diène monomère vulcanisé à partir de soufre, renforcée par du noir de carbone (2,5%w) et par des oxydes minéraux (48%w). Après broyage, le diamètre des particules d'EPDM est compris entre  $20\mu m$  et  $140\mu m$  ( $67\mu m$  en moyenne). La réalisation des éprouvettes utilisées dans cette étude s'effectue en deux étapes. On mélange d'abord les deux constituants au dessus de la température de fusion du PP par l'intermédiaire d'une extrudeuse bi-vis sans adjuvant, puis on met en forme les éprouvettes à l'aide d'une presse à injecter. La composition chimique des matériaux en présence laisse envisager une bonne adhésion, évitant ainsi l'utilisation d'adjuvants. L'observation au microscope électronique à balayage révèle que les TPEs sont constitués de particules d'élastomère dispersées dans la matrice en

PP (figure I.1). Le développement de ces matériaux à base d'élastomère recyclé s'inscrit dans une démarche de revalorisation de déchets industriels. Les pièces produites sont principalement destinées au marché de l'automobile, dans des applications telles que les pare-chocs, les durites et les joints présents dans le compartiment moteur. Les sollicitations mécaniques liées à ces utilisations peuvent être complexes avec l'association de plusieurs types de chargement. Pour garantir la tenue en service de joints tels que celui présenté à la figure I.1, il est nécessaire de connaître le comportement des TPEs en compression et en relaxation. Il en est de même pour les durites au niveau des zones de maintien avec les autres constituants du véhicule, alors que pour le corps de la durite en lui-même, c'est le comportement en flexion qui prévaut. En ce qui concerne les pare-chocs, il peut être intéressant de garantir l'intégrité de la structure même après avoir été sollicitée à la suite d'un choc à faible vitesse. Dans ce cas, il est nécessaire de connaître le comportement limite du matériau et la forme finale du pare-choc après décharge. Avant l'apparition d'endommagement au sein des TPEs, il est ainsi nécessaire de pouvoir prédire quel sera le comportement mécanique de ces matériaux pour divers types de sollicitation en chargement puis lors de décharges.

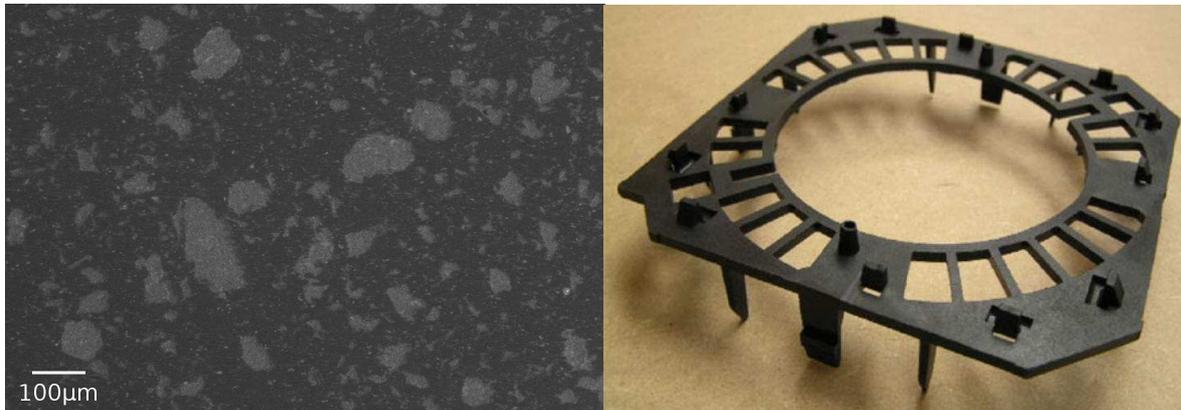


FIG. I.1 – Micrographies MEB avec 50%w d'EPDM - Pièce réalisée par l'IMK en TPE

### I.1.3 Intérêt de l'approche micromécanique

Il existe dans la littérature un certain nombre d'approches permettant de décrire le comportement mécanique des TPEs. [Bensason et al., 1997] ont été parmi les premiers à développer un modèle. Cette étude décrit le comportement d'un copolymère bloc éthylène-octène en traction uniaxiale jusqu'à rupture, dont la déformation macroscopique est considérée comme purement élastique. Le concept utilisé décrit un réarrangement moléculaire en donnant la possibilité aux segments de chaînes du réseau de se détacher et de se rattacher à d'autres segments. Il semble toutefois que ce processus soit plutôt lié à un comportement viscoélastique qu'élastique. [Drozdov et Christiansen, 2006] traitent ainsi le caractère viscoélastique d'un copolymère TPE avec cette démarche. Le réarrangement du réseau, thermiquement activé, est régi par l'équation d'Eyring [Eyring, 1936]. Les auteurs prennent également en compte la déformation viscoplastique par glissement du réseau dont le taux est proportionnel à la déformation macroscopique. Le modèle est comparé à des essais expérimentaux en traction uniaxiale et en compression plane, sans analyser la décharge. Un des deux auteurs adopte une autre méthode dans [Drozdov, 2006]. Il représente les copolymères blocs toujours par un réseau constitué d'un ensemble de chaînes. En revanche, il utilise d'autres outils issus

de la physique statistique à l'échelle moléculaire. Il prend ainsi en compte la flexibilité des segments de chaînes ainsi que leur impossibilité à se superposer dans l'espace. Il en déduit un comportement macroscopique de type hyperélastique en supposant le réseau incompressible. Le modèle développé est analysé par l'intermédiaire d'essais de traction uniaxiale monotone, sans décharge. La réponse du modèle donne de bons résultats pour cette sollicitation et les matériaux étudiés. Dans [Drozdov, 2007], l'auteur modifie cette approche en ne prenant en compte que la flexibilité des chaînes, qui sont par contre contraintes à leurs extrémités. La déformation plastique est également prise en compte en proposant une démarche issue de la mécanique de l'endommagement. Le modèle défini ne prend pas en compte de viscosité mais décrit correctement des essais de traction uniaxiale avec décharge.

Des modèles phénoménologiques sont également développés [Lambert-Diani et Rey, 1999] [Diani et al., 2004]. Ils considèrent les TPEs et les élastomères avec un comportement hyperélastique incompressible. Les modèles sont analysés par l'intermédiaire d'essais de traction et compression uniaxiaux, en cisaillement simple ainsi qu'en traction bi-axiale. La réponse de ces modèles donne de bons résultats. Cependant, seul le chargement est étudié, la décharge n'étant pas prise en compte. Une approche phénoménologique est également utilisée par [Boyce et al., 2001a] pour déterminer le comportement de TPVs à matrice PP avec des particules en EPDM. Le comportement mécanique des TPVs est considéré comme élastoviscoplastique. Le modèle de comportement est défini à l'aide de trois éléments rhéologiques agencés soit en série soit en parallèle. Un ressort linéaire décrit le comportement élastique initial. Un patin visqueux représente le caractère viscoplastique lié à une résistance à la rotation des segments de chaîne. Enfin, un ressort non-linéaire de type hyperélastique est utilisé pour rendre compte de l'anisotropie liée à l'orientation moléculaire qui se développe avec la plasticité. La réponse du modèle est confrontée à des essais expérimentaux en compression uniaxiale et en compression plane. La modélisation du comportement en chargement donne des résultats satisfaisants, alors que la décharge reste problématique.

L'inconvénient de ces démarches est la nécessité d'identifier les coefficients du modèle pour chaque formulation des composites. Une autre possibilité consiste à établir le modèle à partir des lois de comportement des différents constituants et de définir le comportement macroscopique du matériau en utilisant une méthode d'homogénéisation. Cette démarche très utilisée dans le domaine des matériaux métalliques [Zaoui et Masson, 2001] [Feugas et al., 1997] peut également être employée pour les matériaux polymères [Ausias et al., 2007] [Omnès et al., 2008].

Sur le même type de TPVs utilisés par [Boyce et al., 2001a], [Boyce et al., 2001b] font cette fois-ci appel à une approche micromécanique. Le comportement macroscopique est décrit par l'intermédiaire d'un motif périodique représentatif de la structure où chaque phase est modélisée. La loi de comportement associée au PP reprend le modèle développé pour les TPVs [Boyce et al., 2001a]. Les particules d'élastomère sont modélisées par une formulation hyperélastique d'Arruda-Boyce [Arruda et Boyce, 1993]. L'interface entre les particules et la matrice est supposée parfaite. Différentes morphologies sont étudiées pour tenir compte de la distance entre les particules d'élastomère. Le comportement du motif est analysé sur des essais de traction et semble avoir des difficultés à représenter correctement la décharge. [van Dommelen et al., 2003d] partent du principe que la présence d'une particule au sein d'une matrice semi-cristalline engendre une couche anisotrope transcristalline autour de celle-ci (croissance préférentielle des entités cristallines perpendiculairement à la surface de

la particule). Les auteurs modélisent ainsi le comportement de composites TPE à l'aide d'un modèle micromécanique en réalisant un motif périodique par éléments finis. Le comportement de la matrice est décrit par un modèle élastoviscoplastique. L'élasticité est isotrope alors que la plasticité est formulée à l'aide du critère orthotrope de Hill [Hill, 1950]. Les particules d'élastomère sont modélisées par un modèle hyperélastique néo-Hookéen. L'objectif des auteurs est d'étudier la ténacité du composite en modifiant les propriétés de l'interface tout en analysant l'influence de l'anisotropie de la matrice. Cette démarche reste purement théorique sans comparaison avec des données expérimentales. Avec une approche similaire, [van Dommelen et al., 2003a] modélisent cette fois-ci les particules d'élastomère par des cavités et la matrice par un modèle micromécanique en dissociant la phase amorphe de la phase cristalline. Après avoir associé une loi de comportement à ces phases, le modèle de comportement macroscopique de la matrice est construit par une procédure d'homogénéisation. Cette méthode permet une meilleure modélisation du comportement des polymères. La formulation utilisée donne en plus une information sur l'évolution de la texture cristalline avec la déformation. Cette étude sur la ténacité de TPE est également qualitative sans confrontation avec des données expérimentales.

En 2002, des chercheurs du LG2M se sont intéressés à la modélisation du comportement mécanique des TPEs, en développant une nouvelle collaboration avec le centre de recherche Institut für Allgemeinen Maschinenbau und Kunststofftechnik (IMK) de l'université technique de Chemnitz (TUC) en Allemagne. Dans le but d'optimiser la formulation de TPEs constitués d'une matrice en copolymère polypropylène polyéthylène et de particules d'élastomère issues de bandes de roulement de camion, un modèle micromécanique fut proposé [Ausias et al., 2007]. Le passage des grandeurs microscopiques à l'échelle macroscopique a été abordé par une démarche autocohérente, les non linéarités étant traitées par une formulation issue des matériaux métalliques [Feaugas et al., 1997]. La matrice a été modélisée par une loi phénoménologique de type élastoviscoplastique et les particules d'élastomère par une loi élastique linéaire. Le modèle micromécanique obtenu par l'homogénéisation du comportement de ces constituants pour différentes fractions d'élastomère a été confronté à des essais expérimentaux de traction uniaxiale avec des sauts de vitesse et des phases de relaxation. L'apport de l'approche micromécanique sur une approche classique est clairement mis en évidence dans cette étude, même si certains points restent à améliorer ou à modifier. Le rôle de la matrice est prépondérant dans le comportement de ces TPEs à particules souples déjà vulcanisées. Or, la loi de comportement développée pour cette dernière est mise en défaut lors de la décharge, ce qui devient problématique pour décrire le comportement des TPEs. Pour améliorer l'interface entre la matrice et les particules, du peroxyde a été ajouté aux composites lors de l'injection des échantillons. Cela augmente l'adhésion des constituants, mais modifie également la structure cristalline de la matrice. Son comportement mécanique ainsi que celui des composites en sont alors affectés et il devient difficile d'identifier la loi de comportement de la matrice en amont. De plus, les différents matériaux n'ont été étudiés que pour des sollicitations mécaniques en traction uniaxiale. L'utilisation des TPEs au sein de pièces structurales telles que les pare-chocs de véhicules nécessite la prédiction de leur comportement mécanique pour d'autres types de chargement.

Les différentes études présentes dans la littérature mettent en évidence la difficulté à prédire le comportement mécanique des TPEs. Le travail de cette thèse de doctorat fait suite aux travaux réalisés par le laboratoire LG2M [Ausias et al., 2007]. Afin de simplifier les matériaux de l'étude, les TPEs sont désormais constitués d'une matrice en homopolymère et les

particules d'élastomères utilisées permettent de ne pas employer de peroxyde car ces dernières ont une bonne miscibilité avec la matrice en PP. On se rapproche ainsi d'un « matériau modèle » tout en respectant les contraintes industrielles et en conservant la particularité d'utiliser des particules d'élastomère reconditionnées. Pour améliorer la formulation et la description du comportement mécanique de ces matériaux, un modèle micromécanique est retenu. Le comportement mécanique de la matrice étant prépondérant dans la réponse mécanique des TPEs sous sollicitation complexe [Ausias et al., 2007], une attention particulière sera portée sur la description de cette phase en développant un modèle plus robuste. Afin de mieux appréhender les mécanismes mis en jeu lors de la déformation de la matrice et des TPEs, des moyens de caractérisations physico-chimiques et mécaniques seront mis en place.

## I.2 Le Polypropylène

### I.2.1 Nature du matériau

#### I.2.1.1 Généralités

Les polymères sont constitués de macromolécules formées par la répétition d'un même motif. Celui-ci est composé d'une ou de plusieurs unités de base, les monomères. S'ils sont de même nature au sein de la macromolécule on parle d'homopolymère, sinon de copolymère. Le matériau utilisé dans cette étude est un homopolymère polypropylène isotactique issu de chez Basell Polyolefins sous la référence Moplen HP501H.

Le polypropylène est un polymère de grande consommation. Ses propriétés physico-chimiques et mécaniques sont intéressantes pour un faible coût. Il appartient à la classe des thermoplastiques, qui à l'inverse des thermodurcissables et des élastomères, peuvent être remis en forme sous l'action de la chaleur. Ce processus a toutefois tendance à les dégrader. Le polypropylène est un polymère vinylique, c'est-à-dire formé de molécules contenant des doubles liaisons carbone-carbone. A la différence du polyéthylène, un groupe méthyle  $\text{CH}_3$  est rattaché à un atome de carbone (figure I.2). Le PP peut être fabriqué à partir du monomère propylène par polymérisation Ziegler-Natta et par polymérisation par catalyse métallocène.

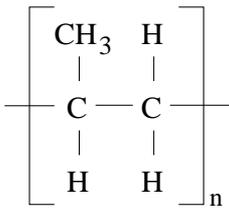


FIG. I.2 – Monomère du PP

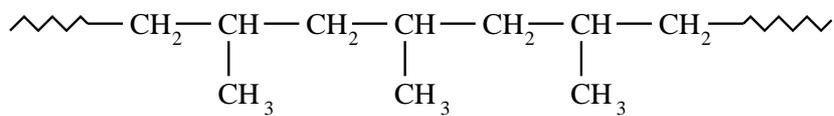


FIG. I.3 – Polypropylène isotactique (iPP)

Comme tous les polymères, le PP possède un arrangement préférentiel à l'échelle de la molécule. Sa tacticité, qui représente l'arrangement des groupes secondaires le long de la chaîne principale, est évaluée par le positionnement des groupes méthyles. C'est en jouant sur le type de polymérisation que l'on obtient la tacticité adéquate. Cette caractéristique est importante car elle modifie de manière significative les propriétés mécaniques du polymère. Dans le cas du polypropylène isotactique (iPP), les groupes méthyles sont tous du même côté (figure I.3). Cette tacticité est la plus répandue [Rault, 2002]; c'est celle du matériau étudié. Dans la tacticité de type syndiotactique (sPP), les groupes méthyles sont alternativement d'un côté et de l'autre de la chaîne. La synthèse de tels matériaux n'est devenue industrielle que depuis 1998. Ces deux tacticités rendent le polymère semi-cristallin, mais avec des propriétés différentes (cristallinité, température de fusion, etc.). En ce qui concerne le dernier arrangement possible de type atactique (aPP), les groupes méthyles sont positionnés de manière aléatoire. La cristallisation d'un tel matériau est très difficile, ce qui le rend souple à température ambiante.

Les liaisons intermoléculaires au sein d'une chaîne de polymère sont des liaisons covalentes. La distorsion des angles de valence et des distances entre atomes premiers voisins demande des énergies importantes. Cela confère un module élastique élevé et un coefficient de dilatation thermique faible. Les liaisons interchaînes sont de type Van der Waals. Même si leur énergie est

plus faible, elles sont importantes car très nombreuses. L'arrangement spatial des atomes qui composent les chaînes peut être modifié. Ce changement de conformation est lié à la capacité des liaisons covalentes simples à tourner autour de leur axe. La conformation trans est la plus stable et donc la plus fréquente, elle confère à la macromolécule une rigidité accrue. Le passage d'une conformation à une autre est thermiquement activé et peut être causé entre autre par élancement des chaînes [Etienne et David, 2002]. La conformation du PP isotactique est représentée figure I.4.

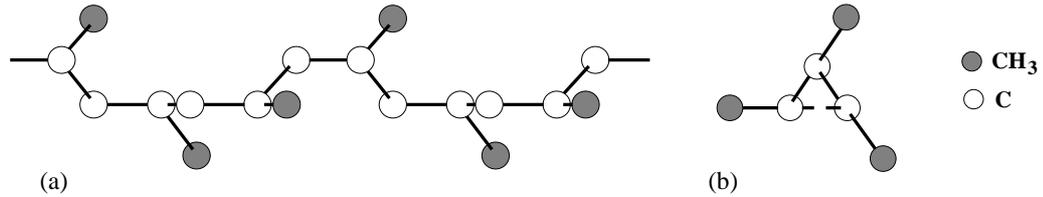


FIG. I.4 – Conformation hélicoïdale du iPP, projection parallèle (a) et perpendiculaire (b) à l'axe de la spirale [Natta, 1963]

### I.2.1.2 Les polymères semi-cristallins - structures et phases

Les thermoplastiques peuvent être amorphes ou semi-cristallins. Dans le premier cas, les macromolécules du polymère sont agencées de manière désordonnée. En ce qui concerne les semi-cristallins, ils sont constitués d'une phase amorphe et d'une phase cristalline (figure I.5). Les chaînes de cette dernière sont ordonnées. Ces distinctions confèrent aux phases des propriétés physico-chimiques et mécaniques radicalement différentes. Le polypropylène étudié a une configuration isotactique, il fait donc partie des polymères semi-cristallins.

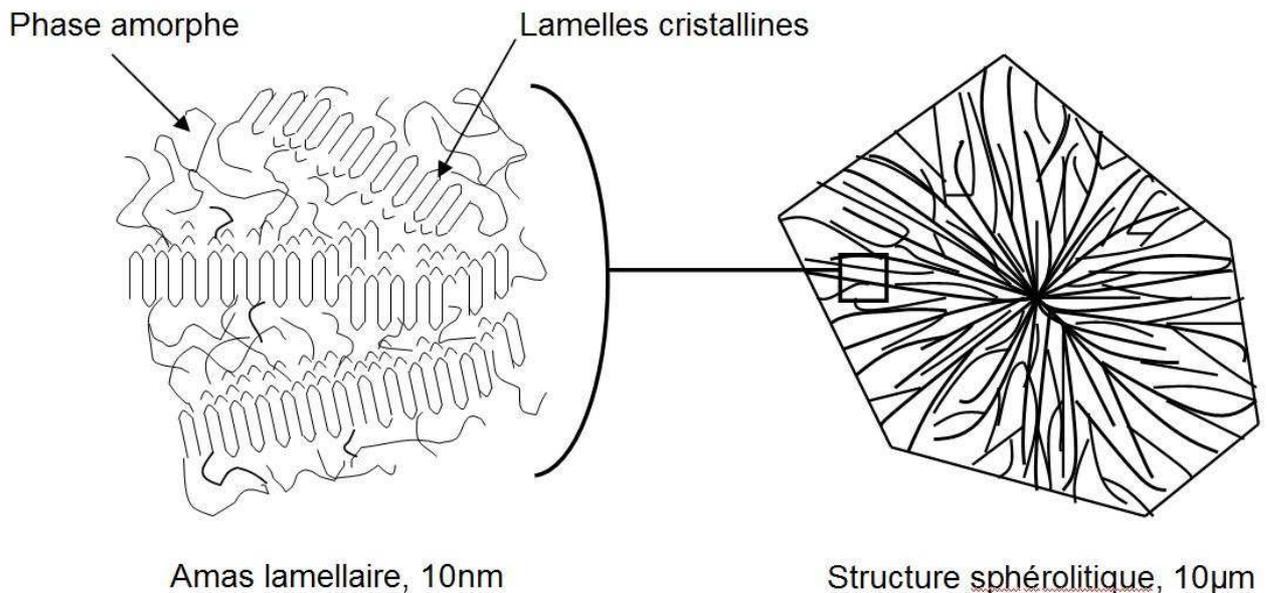


FIG. I.5 – Structure d'un polymère semi-cristallin à l'échelle des lamelles et des sphérolites

La phase cristalline formée à partir de solutions ou à partir du fondu est très différente [Rault, 2002]. Le procédé de mise en œuvre de nos éprouvettes ainsi que celui envisagé pour les pièces

industrielles étant l'injection, nous étudierons uniquement le PP obtenu à partir du fondu. En refroidissant le polymère à partir de cet état, des points de germination apparaissent aux alentours de la température de cristallisation  $T_c$ , provoqués par le contact avec le moule, à des défauts, etc. Les macromolécules s'arrangent alors et forment un réseau cristallin qui croît en lamelles cristallines et enfin en sphérolites (figure I.5). La taille des sphérolites est limitée par la croissance de leurs voisines. La cristallisation est donc un processus par germination et croissance. Les longues chaînes macromoléculaires induisent des dimensions caractéristiques depuis la dizaine de nanomètres (lamelles), jusqu'à l'ordre de quelques micromètres (sphérolites). Le taux de cristallinité est en général compris entre 40%v et 60%v, les lamelles des sphérolites étant séparées par une phase amorphe. L'interface entre les lamelles cristallines et la phase amorphe est considérée par certains auteurs comme une phase à part entière avec ses propres propriétés mécaniques. Elle peut être mise en évidence sous spectroscopie Raman qui permet d'analyser indépendamment la phase amorphe de la phase cristalline [Nielsen et D.N. Batchelder, 2002]. Le passage d'un état ordonné à un état désordonné n'étant pas immédiat, les chaînes dans cette phase mixte sont a priori dans un état intermédiaire.

La température de transition vitreuse et la température de fusion sont deux caractéristiques propres aux polymères semi-cristallins. La transition vitreuse se produit dans la phase amorphe des polymères et caractérise le passage d'un état solide désordonné à un état liquide. La fusion est le passage des chaînes de polymère d'un état cristallin ordonné à un état liquide désordonné. Lorsque la phase cristalline fond ou se solidifie, une chaleur latente est observée ainsi qu'une modification de la chaleur massique. Ce changement d'état est une transition du premier ordre. En ce qui concerne la phase amorphe jusqu'à sa température de transition vitreuse, il n'y a pas de chaleur latente mais seulement une modification de la chaleur massique. La température de transition vitreuse  $T_g$  est alors une transition du second ordre. La valeur de  $T_g$  de la phase amorphe est régie par la mobilité des chaînes. En effet, plus les chaînes seront libres de se mouvoir facilement, moins il sera nécessaire de fournir de l'énergie lors du passage de l'état vitreux rigide à l'état caoutchoutique, donc moins la valeur de  $T_g$  sera élevée. La nature exacte des mécanismes mis en jeu lors de la transition vitreuse est encore sujette à débats [Ngai, 2007].

La structure cristalline du PP se présente sous trois formes : monoclinique de type  $\alpha$  (figure I.6), hexagonale de type  $\beta$  et triclinique de type  $\gamma$ . Leur conformation hélicoïdale est identique et correspond au type  $2^*_{3/1}$  (figure I.4); la différence entre ces structures se situe au niveau des empilements ou de l'arrangement des hélices. Il est possible de les différencier en analysant la structure cristallographique du PP en diffraction des rayons X aux grands angles ou par DSC en déterminant les températures de fusion (paramètres en Annexe A). Durant la cristallisation de l'iPP, plusieurs types de sphérolites peuvent apparaître en fonction de ces formes cristallographiques : la forme  $\alpha$  donnera des sphérolites  $\alpha$ , de même pour  $\beta$ . Il n'y a pas de formation supramoléculaire de type  $\gamma$ , la forme  $\gamma$  engendrant un sphérolite de type  $\alpha$ . La structure cristallographique  $\alpha$  est la plus fréquente et la plus stable. Les sphérolites  $\alpha$  ont une texture particulière, liée à la présence de lamelles entrecroisées ("cross-hatched") : des lamelles tangentielles viennent s'embrancher sur les ramifications des lamelles radiales (figure I.7). Le nombre de ces lamelles tangentielles est en général élevé, d'où le nom de sphérolite de type "mixte". La structure cristallographique  $\beta$  apparaît plus rarement dans des échantillons de PP, dont la vitesse de croissance est plus rapide entre 100°C et 140°C [Lotz, 1998]. On constate sa présence en général lorsqu'il y a surfusion, le matériau est alors dans un état métastable car il est à

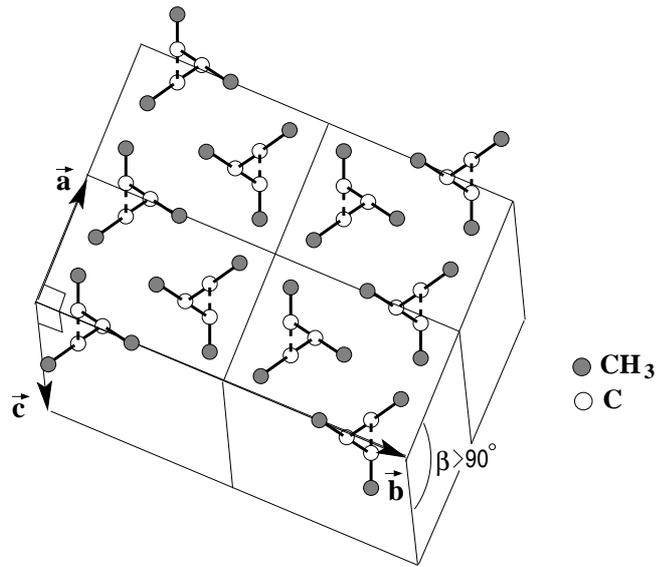


FIG. I.6 – Structure monoclinique du PP avec projection dans le plan (001) perpendiculaire à la direction des chaînes

l'état liquide en dessous de  $T_m$ . La phase  $\alpha$  apparaît alors avec la phase  $\beta$ . Des sollicitations mécaniques sur le fondu telles que cisaillement et étirement peuvent également engendrer de la phase  $\beta$  au sein de  $\alpha$  [Machado et al., 2005] [Zhang et al., 2005] [Huo et al., 2005]. Les procédés de mise en œuvre par injection et par extrusion sont souvent à l'origine de l'apparition de cette phase. La forme cristallographique  $\beta$  étant moins stable thermodynamiquement, elle peut se transformer en partie sous forme  $\alpha$  par une recristallisation sous température [Karger-Kocsis, 1995]. Ce changement peut également se produire sous étirement de la phase  $\beta$  à température ambiante. Ce phénomène de polymorphisme est identifiable en DSC. La troisième structure cristallographique  $\gamma$  est rarement observée dans le PP. En général, elle peut apparaître avec l'utilisation de matériaux ayant un poids moléculaire faible ou sous des conditions particulières de cristallisation : à température élevée et à des pressions aux alentours de 200MPa [Machado et al., 2005] [Zhang et al., 2005] [Huo et al., 2005].

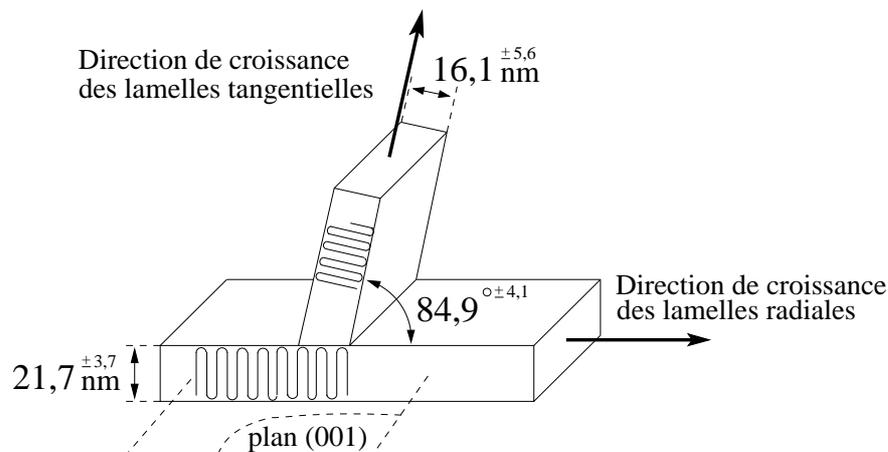


FIG. I.7 – Schéma représentatif de l'embranchement des lamelles tangentielles sur les lamelles radiales d'un sphérolite  $\alpha$ PP, avec les dimensions caractéristiques [Castelein et al., 1995]

En plus du phénomène de polymorphisme, il est possible que sous un chargement mécanique, le taux de cristallinité du matériau soit modifié. Dans le cas de certains polymères semi-cristallins pouvant être obtenus dans un état amorphe, tels que le polyéthylène téréphthalate (PET), une sollicitation mécanique a pour effet d'étirer les chaînes, qui s'organisent en formant des réseaux cristallins [Gorlier et al., 2001] et [Marco, 2003]. Ainsi, le taux de cristallinité croît avec la déformation. A l'inverse du PET, la structure cristalline du PP est déjà présente dans les échantillons injectés. Dans ce cas, la déformation des sphérolites dans une direction tend à rompre cette structure pour l'orienter dans la direction de sollicitation. Il en résulte ainsi une diminution du taux de cristallinité [Pang et al., 2008], [Jia et al., 2008], [Zuo et al., 2007] et [Machado et al., 2005]. Ces derniers ont constaté une chute du taux de cristallinité du PP en compression, de l'ordre de 7% entre 0 et 0.13 de déformation. En plus d'une anisotropie de comportement mécanique engendrée par une déformation macroscopique, il est donc important de suivre l'évolution du taux de cristallinité, car celui-ci a un impact majeur sur le comportement macroscopique du matériau.

## I.2.2 Comportement mécanique du PP

### I.2.2.1 Les mécanismes de déformation - Les différentes échelles

L'étude du comportement mécanique des polymères semi-cristallins est complexe, surtout lorsque l'une des phases est dans un état caoutchoutique. L'hétérogénéité de leur comportement thermodynamique est alors élevée. Si l'on se restreint uniquement au domaine de l'élasticité, on peut supposer que les propriétés mécaniques de la phase cristalline sont de type enthalpique, alors que la déformation entropique est prédominante pour la phase amorphe [François et al., 1995]. De plus, leur agencement spatial étant différent suivant l'échelle où l'on se situe, la complexité du problème est augmentée. Solliciter mécaniquement un polymère semi-cristallin revient à déformer a priori la structure du matériau à toutes les échelles, de l'éprouvette jusqu'aux chaînes moléculaires (figure I.8). Ainsi, le comportement mécanique du matériau à l'échelle macroscopique sera fonction des différents mécanismes de déformation rencontrés à chaque niveau.

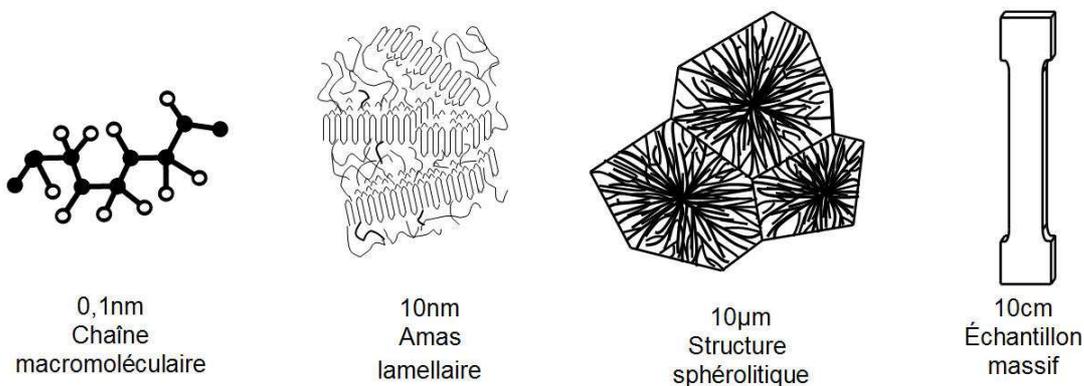


FIG. I.8 – Les échelles à prendre en considération dans un polymère semi-cristallin, du niveau moléculaire au niveau macroscopique

La littérature qui tente de déterminer le comportement mécanique des polymères semi-cristallins est riche, l'enjeu étant important pour parvenir à la définition d'un modèle fiable.

L'une des grandes difficultés est l'échelle d'observation permettant d'appréhender les mécanismes de déformation propres à chaque phase. En effet, les dimensions des phases sont de l'ordre d'une dizaine de micromètres. Un certain nombre de mécanismes de base ressort des différentes études [G'Sell et Haudin, 1995].

### Déformation des chaînes moléculaires

En présence de chaînes très orientées suivant la direction du chargement mécanique ainsi que sur des monocristaux de polymère, la déformation du système considéré est principalement liée à la déformation des liaisons covalentes. Les liaisons faibles de Van der Waals seront sollicitées dans les parties amorphes du polymère. Sous déformation, il est également possible que la conformation de certaines chaînes soit modifiée [G'Sell et Haudin, 1995]. En effet, celles n'étant pas dans une configuration de type trans, thermodynamiquement la plus stable, risquent de basculer et de prendre cette forme. La conformation trans ayant une raideur plus grande que la conformation gauche, la raideur des chaînes macromoléculaires sera également augmentée. Il semble que tout changement du taux de cristallinité sous sollicitation mécanique passe dans un premier temps par un réarrangement de la conformation des chaînes.

### Déformation des lamelles cristallines

De même que pour les matériaux métalliques, le réseau cristallin des polymères peut se déformer plastiquement par des mécanismes cristallographiques tels que le glissement et le maclage (figures I.9 et I.10).

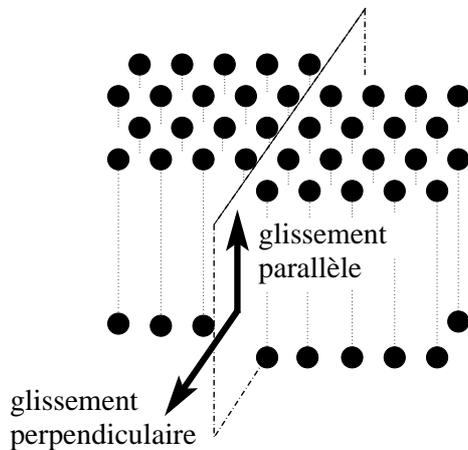


FIG. I.9 – Glissements cristallographiques parallèles et perpendiculaires à l'axe des chaînes

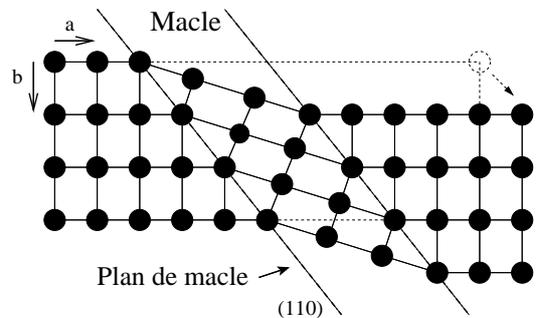


FIG. I.10 – Déformation plastique par maclage suivant le plan (110)

Le glissement est le mode de déformation plastique le plus fréquent, en particulier dans le cas du glissement parallèle aux chaînes [G'Sell et Haudin, 1995]. La déformation plastique se produit selon les directions cristallographiques les plus denses de ces plans. Sous l'action d'une sollicitation mécanique, l'énergie de cohésion des liaisons covalentes le long des chaînes empêche la formation de décrochements coopératifs sur les chaînes. Il est donc admis que seuls les systèmes de glissement dont le plan contenant l'axe des chaînes sont potentiellement actifs. Deux directions de glissement sont ainsi privilégiées, parallèlement et perpendiculairement aux chaînes. En prenant l'axe  $\vec{c}$  comme la direction des chaînes, les systèmes de glissement parallèle sont du type  $\{hk0\} \langle 001 \rangle$ . Dans la structure monoclinique  $\alpha$ , il semble que le système le plus facile à activer soit  $(010)[001]$ . Les systèmes de glissement perpendiculaires

aux chaînes sont du type  $\{hk0\} \langle uv0 \rangle$ , avec une facilité d'activation dans  $(100)[010]$ . Les déplacements liés au glissement des plans denses ne rompent pas l'ordre cristallin, à la différence de la déformation plastique provoquée par maclage. Ce dernier génère une réorientation symétrique d'une partie du cristal. Ce mode de déformation est toutefois peu fréquent [Dahoun, 2004]. De nombreuses études sont réalisées pour déterminer l'évolution de la texture cristalline des polymères semi-cristallins, engendrée par une sollicitation mécanique macroscopique [Kryszewski et al., 1978], [Dahoun, 1992], [Dupend-Brusselle, 2000] et [Marco, 2003]. Les auteurs utilisent en général des mesures par diffraction des rayons X aux grands angles (WAXD).

L'épaisseur des lamelles cristallines joue un rôle dans le comportement mécanique macroscopique. En effet, à l'inverse des cristaux de grandes dimensions (tels que pour des matériaux métalliques), le champ de contrainte induit par les dislocations vis est en partie relaxé à la surface des lamelles. L'interaction à longue distance entre les dislocations glissant dans des plans parallèles est également plus faible [Dahoun, 2004]. Les propriétés d'élasticité sont également modifiées. Plus les lamelles cristallines sont épaisses, plus la limite d'élasticité et le module d'Young macroscopiques augmentent [Kazmierczak et Galeski, 2003] et [Régner et al., 2008]. Ces études sont toutefois complexes à analyser, car le mode d'obtention des lamelles de différentes dimensions a tendance également à changer le taux de cristallinité et la taille des sphérolites. On retrouve d'ailleurs ce type de changement morphologique en fonction de la position dans l'épaisseur des éprouvettes injectées [Régner et al., 2008] et [Mendoza et al., 2003].

### Déformation de la phase amorphe

En considérant la géométrie des empilements lamellaires comme un modèle à deux phases, deux modes de déformation peuvent apparaître : le glissement interlamellaire et la séparation interlamellaire [G'Sell et Haudin, 1995]. A cette échelle, la déformation est prédominante dans la phase amorphe. En effet, dans le cas de notre matériau à température ambiante, celle-ci est dans un état caoutchoutique ( $T > T_g$ ) et par conséquent moins rigide que la phase cristalline. En raison de la longueur des lamelles et de la faible épaisseur de la phase amorphe, le mode de déformation prédominant est le glissement interlamellaire qui cisaille la phase amorphe. Cependant, la déformation de cette dernière peut être minimisée par l'architecture lamellaire environnante. Dans le cas d'une structure sphérolitique de type  $\alpha$ , des lamelles tangentielles viennent modifier la déformation des empilements lamellaires, en minimisant le rôle de la phase amorphe [Coulon et al., 1998]. Le "confinement" de la phase amorphe et la déformation des empilements lamellaires sont présentés à la figure I.11.

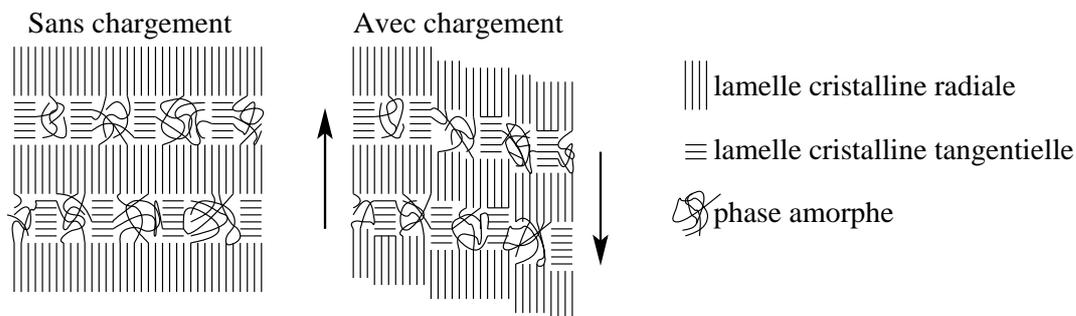


FIG. I.11 – Déformation des empilements lamellaires par glissement des plans denses pour un sphérolite  $\alpha$ , minimisant la déformation au sein de la phase amorphe [Coulon et al., 1998]

### Déformation des sphérolites, influence des lamelles tangentielles

A l'échelle du sphérolite, les différents modes de déformation précédemment décrits sont présents. En considérant le sphérolite avec uniquement des lamelles radiales, les mécanismes faisant intervenir la phase amorphe sont susceptibles d'intervenir avant les mécanismes cristallographiques tels que le glissement, le maclage et le polymorphisme. On peut différencier trois régions du sphérolite sollicité en traction uniaxiale en fonction de leurs mécanismes de déformation : les régions polaires, les régions diagonales et les régions équatoriales (figure I.12).

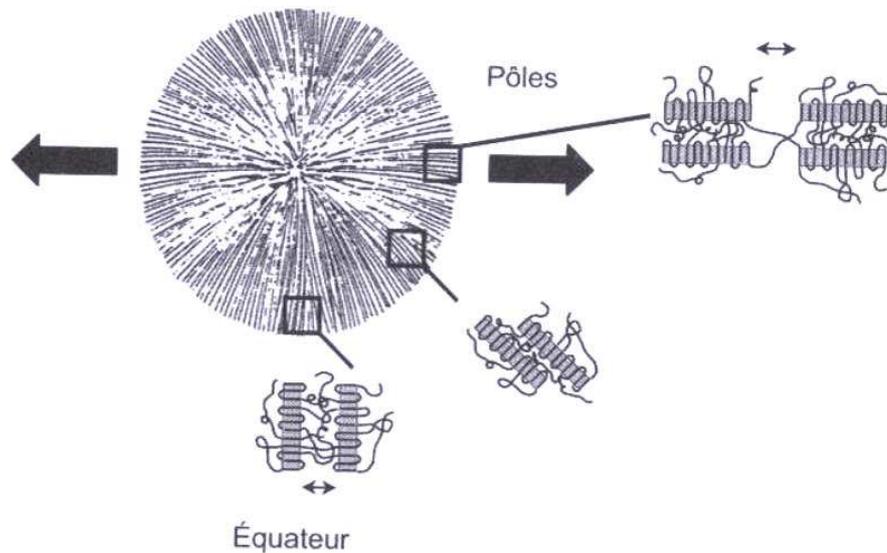


FIG. I.12 – Modes de déformation dans les sphérolites [Etienne et David, 2002]

La phase cristalline sera sollicitée en premier lieu dans les zones polaires, où les lamelles cristallines sont quasiment parallèles à la direction de traction. On constatera une fragmentation précoce des cristaux, facilitée par le basculement des chaînes résultant de la compression latérale. Dans les zones équatoriales où les lamelles sont perpendiculaires à la direction de traction, la déformation principale est accommodée par extension de la phase amorphe. Enfin, dans les régions diagonales, zones intermédiaires aux précédentes, les lamelles sont à la fois soumises à un glissement interlamellaire et à une séparation interlamellaire. Le cisaillement provoque également le glissement dans la direction des chaînes entraînant un changement de leur inclinaison qui s'établit progressivement selon l'axe de traction.

L'analyse que l'on peut proposer sur des sphérolites avec lamelles tangentielles est plus complexe qu'avec seulement des lamelles radiales (I.11). En distinguant la structure des sphérolites de forme  $\alpha$  ou  $\beta$ , donc avec ou sans lamelle tangentielle, des auteurs constatent une plus grande facilité de déformation des sphérolites  $\beta$ . Ainsi, le module d'Young macroscopique d'échantillon en iPP diminue de 30% avec une augmentation de 50% du nombre de sphérolites  $\beta$  [Tordjeman et al., 2001]. Pour ces différentes fractions de phase  $\beta$ , la mise en œuvre de ces échantillons a permis de conserver le taux de cristallinité et les dimensions des sphérolites. Si l'on considère les mécanismes d'endommagement comme une conséquence de la difficulté du matériau à trouver des modes de déformation pour accommoder les sollicitations, des études réalisées sur des sphérolites avec plus ou moins de lamelles tangentielles, montrent également le rôle

majeur de ces lamelles [Aboulfaraj et al., 1995], [Coulon et al., 1998] et [Nitta et Takayanagi, 2003]. Ces derniers ont réalisé des essais de traction sur des films minces en iPP avec deux types de sphérolite, avec peu et beaucoup de lamelles tangentielles. Deux zones se distinguent, les zones polaires et équatoriales par rapport à l’axe de sollicitation. Il ressort de cette étude que pour les sphérolites avec peu de lamelles tangentielles, l’endommagement s’initie dans la zone équatoriale puis se propage à partir du centre des sphérolites jusqu’aux zones polaires. Avec beaucoup de lamelles tangentielles, le processus d’endommagement est inversé puisque les fissures apparaissent d’abord dans les zones polaires pour ensuite se rejoindre et endommager la zone équatoriale. Dans tous les cas, les fissures sont orientées perpendiculairement à la direction de traction. Il est également montré dans cette étude que l’interface entre les sphérolites est moins sensible aux phénomènes d’endommagement, tout en se déformant peu. Il serait donc envisageable de penser que les sphérolites sont liés entre eux par des chaînes cristallines, assurant une rigidité accrue, mais disposée différemment avec la phase amorphe pour mieux accommoder la déformation et limiter ainsi l’endommagement.

### **I.2.2.2 Modélisation du comportement mécanique**

Plusieurs approches sont envisageables pour modéliser le comportement mécanique des polymères semi-cristallins. Les modèles classiques sont de type phénoménologique. Ils sont généralement constitués d’assemblage de composants mécaniques élémentaires tels que des ressorts élastiques, des patins plastiques et des amortisseurs visqueux. [Dupend-Brusselle, 2000] rappelle dans sa thèse la suspicion de certains auteurs quant à l’existence d’un comportement plastique du polypropylène dans le domaine des petites déformations. Un modèle phénoménologique a donc été développé, dans lequel est utilisée une théorie appliquée sur les métaux pour  $T < 0.5T_m$ . Elle consiste à caractériser le comportement plastique du matériau par l’étude des interactions à courte et longue distance. Deux domaines ont ainsi été déterminés : un domaine viscoélastique et un domaine viscoplastique. Ce modèle, dans une version simplifiée, a notamment été utilisé par [Ausias et al., 2007] pour modéliser le comportement du polypropylène. [Lai et al., 2005] considèrent le comportement de l’iPP comme viscoélastique, et développent donc un modèle phénoménologique sans écoulement plastique où la viscosité est traitée par un modèle non linéaire. Le comportement du matériau est bien représenté par ce modèle pour des sollicitations mécaniques à faible contrainte en traction uniaxiale. L’inconvénient de ces démarches est que cet assemblage de composants mécaniques élémentaires a parfois des difficultés à décrire des comportements complexes, et nécessite un grand nombre de variables. De plus, l’extension du modèle en trois dimensions peut être difficile à réaliser [Brusselle-Dupend et al., 2002].

Tout comme pour les TPEs, il est possible de représenter le polypropylène comme un réseau de chaînes et d’utiliser des outils mathématiques issus de la physique statistique. Ainsi, les travaux [Drozdov et Christiansen, 2003] et [Drozdov et Gupa, 2003] sont basés sur les mêmes approches moléculaires que [Drozdov et Christiansen, 2006] [Drozdov, 2006] en définissant des méso-régions liées entre elles, dont les jonctions peuvent être activées ou désactivées en fonction de critères liés à la viscoélasticité ou à la viscoplasticité. Dans le cas des travaux de [Drozdov et Christiansen, 2007], le copolymère polypropylène est correctement représenté sous chargement cyclique de type traction uniaxiale. Tout comme pour [Drozdov, 2007], le matériau est supposé incompressible, et afin d’avoir une bonne description du comportement mécanique du matériau en décharge, les paramètres matériau sont traités de manières

différentes selon le sens de sollicitation.

[Cangémi et Meimon, 2001] reconstruisent le comportement macroscopique de polymères semi-cristallins par l'intermédiaire de l'échelle mésoscopique. Les auteurs considèrent la phase amorphe comme hétérogène due à la présence des cristallites qui réduisent localement la mobilité moléculaire. Ainsi, il existerait pour un intervalle de température, une partie de la phase amorphe qui serait dans un état caoutchoutique (amorphe libre), le reste étant dans un état vitreux (amorphe lié) [Grein, 2001]. La loi de comportement est développée en prenant en compte une phase constituée de lamelles cristallines et de la phase amorphe liée, et d'une seconde phase uniquement composée d'amorphe libre. La phase rigide est supposée avoir un comportement élastoviscoplastique alors que la seconde est considérée comme un fluide purement élastique. Pour décrire les interactions entre les phases, la contrainte macroscopique est définie comme la somme d'une contrainte dans le solide et d'une pression dans le fluide. Le formalisme utilisé est issu de la mécanique des milieux poreux, la phase amorphe ayant le rôle de porosités connectées. Des essais de traction avec observation de l'évolution du volume montrent que le polymère a tendance à se contracter dans le domaine plastique sur un polyamide (PA11,  $T_g = 40^\circ C$ ) ou de se dilater sur un polyfluorure de vinylidène (PVDF,  $T_g = -30^\circ C$ ). Le modèle développé donne de bons résultats en traction uniaxiale durant le chargement, et représente bien l'évolution des variations de volume macroscopique avec la déformation sur le PVDF pour différentes vitesses de sollicitation. En revanche sur le PA11, le modèle est mis en défaut car le comportement macroscopique semble fortement tributaire de la morphologie microstructurale.

Afin de prendre en compte cette morphologie microstructurale, des approches micromécaniques peuvent être considérées. [Dahoun, 1992] décrit le comportement macroscopique du PP à  $70^\circ C$  à l'aide de la simulation du comportement plastique d'agrégats polycristallins et par l'intermédiaire d'un modèle autocohérent. Cette approche, développée à l'origine par [Molinari et al., 1987], décrit au niveau microscopique l'évolution de la texture cristalline en grandes déformations. Le modèle est formé à partir de 450 lamelles cristallines réparties de manière isotrope, alors que la phase amorphe est négligée. La déformation plastique est liée aux cisssions critiques permettant le glissement des plans cristallographiques des lamelles. Cependant, la définition des valeurs de cisssion critique est délicate et reste encore à définir [Dahoun, 2004]. L'estimation du durcissement plastique est également sous évaluée par le modèle, surtout en cisaillement. Ce comportement est peut être lié au fait que la phase amorphe n'est pas prise en compte. [Lee et al., 1993] et [G'Sell et al., 1999] reprennent ce modèle afin de modéliser le comportement du PE, mais en modélisant cette fois-ci la phase amorphe. Elle est considérée par les auteurs comme viscoélastique ou hyperélastique. Pour ce matériau, en traction et en cisaillement simple sans décharge, les modèles donnent de bons résultats.

[Nikolov et Doghri, 2000] et [Nikolov et al., 2002] modélisent le polymère semi-cristallin HDPE par un ensemble d'inclusions composites constitué de phase amorphe et de lamelles cristallines, orientées de façon aléatoire. La phase cristalline est considérée comme viscoplastique alors que la phase amorphe est modélisée par une loi viscoélastique non linéaire. Le modèle prend en compte le confinement de la phase amorphe par la présence des lamelles cristallines. [van Dommelen et al., 2003b] proposent également une approche micromécanique en considérant une inclusion comme un agrégat constitué d'une lamelle cristalline et de phase amorphe. Différentes configurations sont étudiées sur du HDPE en compression uniaxiale afin

de faire ressortir par exemple l'effet du taux de cristallinité sur la réponse du matériau. De la même manière que pour les études réalisées sur les TPEs [van Dommelen et al., 2003d] et [van Dommelen et al., 2003a], il n'y a pas de confrontation avec des essais expérimentaux.

[Bédoui et al., 2004] et [Bédoui et al., 2006] proposent deux modèles micro-mécaniques pour décrire le comportement élastique d'un polymère semi-cristallin. Le premier est un modèle d'homogénéisation basé sur un schéma différentiel [Norris, 1985] [Phan-Thien et Pham, 1997] dans lequel des cristallites de forme ellipsoïdale sont dispersées aléatoirement dans la matrice amorphe. Le second est un modèle autocohérent dans lequel le matériau est considéré comme un agrégat d'inclusions composites de deux phases (amorphe-cristalline) orientées aléatoirement. La comparaison des modèles avec les essais expérimentaux vont en la faveur du premier modèle, ceci montrant l'importance du ratio longueur-largeur des inclusions. Il est également possible de prendre en compte l'évolution du taux de cristallinité des polymères en fonction du chargement [Makradi et al., 2005]. Ils abordent la modélisation du comportement du PET par l'intermédiaire d'une approche autocohérente.

La plupart des modèles précédemment décrits sont formulés en supposant que l'écoulement plastique s'effectue sans changement de volume. En d'autres termes, la loi d'évolution de la déformation plastique est uniquement décrite par l'intermédiaire du déviateur des contraintes. Cependant, il est admis que la pression hydrostatique peut avoir un effet non négligeable sur les polymères, le niveau de contrainte augmente avec la pression imposée [Matsushige et al., 1976]. L'application d'une pression hydrostatique a pour effet de ralentir les mouvements moléculaires associés aux différentes relaxations. Un critère de type von Mises modifié s'adapte bien à la plupart des polymères solides [Matsushige et al., 1976], sous la forme :

$$f(\underline{\underline{\sigma}}) = J_2(\underline{\underline{\sigma}}) - \sqrt{3}\tau_0 - \alpha \text{tra}(\underline{\underline{\sigma}}) \quad (\text{I.1})$$

où  $\tau_0$  est la limite d'élasticité en cisaillement pur et  $\alpha$  un paramètre ajustable. Ainsi, la limite d'élasticité en traction est inférieure à la limite d'élasticité en compression. En contrainte plane, la surface de plasticité est l'ellipse de von Mises translatée selon la première diagonale de l'espace des contraintes principales (figure I.13).

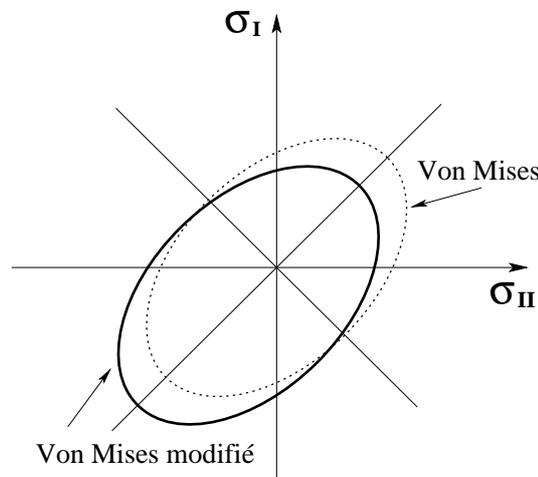


FIG. I.13 – Représentation du critère de von Mises dans le plan  $(\sigma_I, \sigma_{II})$  et du critère modifié prenant en compte la pression hydrostatique

### I.3 Introduction aux approches micromécaniques et à l'homogénéisation

Les modèles basés sur des approches micromécaniques tentent de décrire le comportement mécanique macroscopique d'un matériau hétérogène à partir du comportement mécanique de ses constituants et de leur distribution spatiale. Le processus d'homogénéisation consiste donc à remplacer le matériau hétérogène par un matériau homogène équivalent. Les mécanismes de déformation locaux, les interactions mécaniques entre les constituants sont ainsi mieux pris en compte, améliorant la réponse macroscopique du modèle.

Ce paragraphe présente les bases nécessaires pour comprendre et analyser les solutions proposées par la suite. Seul le formalisme en élasticité linéaire est exposé dans cette introduction.

#### I.3.1 Processus d'homogénéisation d'un milieu continu

Il est tout d'abord nécessaire de préciser l'échelle où seront définies les phases du milieu hétérogène. Cette étape peut être complexe s'il existe plusieurs échelles. Dans les matériaux polymères semi-cristallins par exemple, on peut se positionner à l'échelle des macromolécules, à l'échelle d'un agrégat formé par une lamelle cristalline et de la phase amorphe ou encore au niveau de la structure sphérolitique que regroupe un ensemble de lamelles. Le choix doit être motivé en fonction des propriétés que l'on souhaite analyser tout en respectant les hypothèses permettant de décrire le problème par la mécanique des milieux continus. Une fois l'échelle identifiée, un volume élémentaire représentatif (VER) du milieu hétérogène est défini (figure I.14). Celui-ci doit répondre à deux critères. Il doit être suffisamment grand par rapport à la taille des hétérogénéités considérées pour représenter correctement le composite, et suffisamment petit par rapport à la dimension caractéristique de la structure qui pourra ainsi être traitée comme un milieu continu. Le comportement global du VER est alors représenté par un milieu homogène équivalent (MHE). Le comportement du MHE, aussi appelé milieu effectif, est obtenu par une procédure d'homogénéisation.

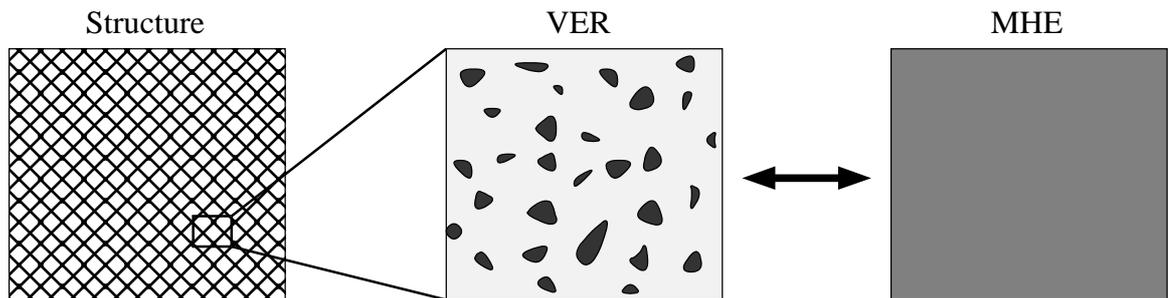


FIG. I.14 – Synoptique du processus d'homogénéisation

La définition du VER à travers l'analyse de la microstructure du composite (fractions volumiques, longueurs caractéristiques, formes, etc) est l'étape de représentation. Cette étape effectuée, il est possible de connaître les champs locaux de déformation  $\underline{\underline{\varepsilon}}(\underline{x})$  et de contrainte  $\underline{\underline{\sigma}}(\underline{x})$  par l'étape de localisation qui permet la transition d'échelle entre le MHE « macroscopique » et les phases. Il est nécessaire pour cela de préciser les conditions aux limites sur le contour du VER. Si le chargement macroscopique imposé à ce contour est un champ de contrainte  $\underline{\underline{\Sigma}}$  (tel

que  $\underline{\underline{\sigma}}(\underline{x}) \cdot \underline{n} = \underline{\underline{\Sigma}} \cdot \underline{n}$  avec  $\underline{n}$  normale extérieure au domaine), la moyenne du champ de contrainte sur le volume  $\bar{V}$  du VER vérifie :

$$\langle \underline{\underline{\sigma}}(\underline{x}) \rangle_V = \frac{1}{V} \int_V \underline{\underline{\sigma}}(\underline{x}) dV = \underline{\underline{\Sigma}} \quad (\text{I.2})$$

Ainsi, la loi de comportement du MHE qui en résulte est définie comme la relation entre la moyenne sur le volume du champ de déformation  $\underline{\underline{\varepsilon}}(\underline{x})$  et la contrainte  $\underline{\underline{\Sigma}}$  imposée :

$$\langle \underline{\underline{\varepsilon}}(\underline{x}) \rangle_V = \mathbf{S} : \underline{\underline{\Sigma}} \quad (\text{I.3})$$

où  $\mathbf{S}$  désigne le tenseur de souplesse du MHE. Dans le cas d'une déformation imposée  $\underline{\underline{E}}$  sur le contour (telle que  $\underline{U} = \underline{\underline{E}} \cdot \underline{x}$ ), la moyenne du champ de déformation vérifie :

$$\langle \underline{\underline{\varepsilon}}(\underline{x}) \rangle_V = \frac{1}{V} \int_V \underline{\underline{\varepsilon}}(\underline{x}) dV = \underline{\underline{E}} \quad (\text{I.4})$$

et la loi de comportement du MHE devient :

$$\langle \underline{\underline{\sigma}}(\underline{x}) \rangle_V = \mathbf{C} : \underline{\underline{E}} \quad (\text{I.5})$$

où  $\mathbf{C}$  désigne le tenseur de raideur du MHE. Notons que généralement, l'approche en déformation et l'approche en contrainte imposées conduisent à des comportements homogénéisés différents, de sorte que  $\mathbf{S}$  et  $\mathbf{C}$  ne sont pas les inverses l'un de l'autre<sup>1</sup>.

En élasticité linéaire, les grandeurs locales sont directement reliées aux grandeurs macroscopiques par l'intermédiaire des tenseurs de localisation  $\mathcal{A}$  et de concentration  $\mathcal{B}$ , tels que :

$$\underline{\underline{\sigma}}(\underline{x}) = \mathcal{A}(\underline{x}) : \underline{\underline{\Sigma}} \quad \text{et} \quad \underline{\underline{\varepsilon}}(\underline{x}) = \mathcal{B}(\underline{x}) : \underline{\underline{E}} \quad (\text{I.6})$$

Ces tenseurs vérifient les égalités suivantes :

$$\langle \mathcal{A}(\underline{x}) \rangle_V = \mathbf{J} \quad \text{et} \quad \langle \mathcal{B}(\underline{x}) \rangle_V = \mathbf{J} \quad (\text{I.7})$$

où  $\mathbf{J}$  désigne le tenseur identité d'ordre 4. En exprimant les équations (I.2) et (I.4) par l'intermédiaire des tenseurs de localisation et de concentration, il est possible d'exprimer le comportement du MHE par :

$$\mathbf{C} = \langle \mathbf{c}(\underline{x}) : \mathcal{A}(\underline{x}) \rangle \quad \text{et} \quad \mathbf{S} = \langle \mathbf{s}(\underline{x}) : \mathcal{B}(\underline{x}) \rangle \quad (\text{I.8})$$

où  $\mathbf{c}(\underline{x})$  et  $\mathbf{s}(\underline{x})$  désignent respectivement les tenseurs de rigidité et de souplesse des phases constitutives du matériau. Dans notre cas, les matériaux hétérogènes sont représentés par des composites biphasés. Ainsi, en exprimant les champs locaux dans les deux phases considérées, les tenseurs de rigidité et de souplesse homogénéisés se présentent sous les formes :

$$\mathbf{C} = \mathbf{c}_0 + f_1(\mathbf{c}_1 - \mathbf{c}_0) : \mathcal{A}_1 \quad \text{et} \quad \mathbf{S} = \mathbf{s}_0 + f_1(\mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_0) : \mathcal{B}_1 \quad (\text{I.9})$$

où  $\mathbf{c}_0$ ,  $\mathbf{c}_1$  et  $\mathbf{s}_0$ ,  $\mathbf{s}_1$  désignent respectivement les tenseurs de rigidité et de souplesse des phases 0 et 1,  $\mathcal{A}_1$  et  $\mathcal{B}_1$  sont les tenseurs de localisation et de concentration moyennés sur la phase 1 de fraction volumique  $f_1$ .

---

<sup>1</sup>si  $V \gg \text{VER}$ , on obtient  $\mathbf{C} = \mathbf{S}^{-1}$

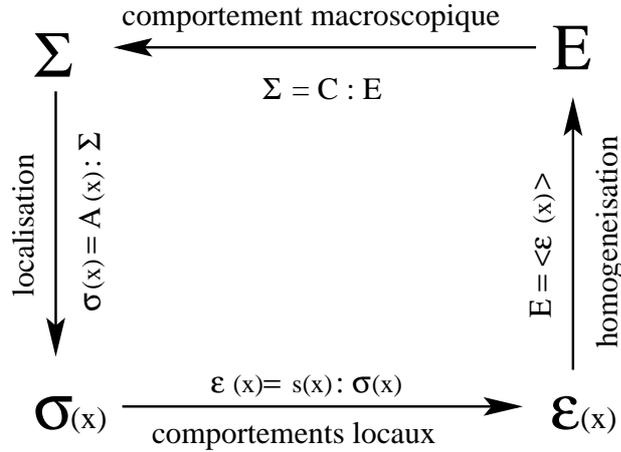


FIG. I.15 – Détermination du comportement macroscopique par le processus d’homogénéisation

Le processus d’homogénéisation en élasticité linéaire (figure I.15) nécessite donc la détermination des tenseurs de localisation de déformation ou de concentration de contrainte. Ces grandeurs dépendent directement du motif morphologique adopté. La présentation qui suit se limite aux approches qui ont été abordées durant ce travail de thèse. Le lecteur est invité à se référer à l’ouvrage [Bornert et al., 2001] pour des informations plus complètes sur le sujet.

### I.3.2 Modèles micromécaniques pour composites biphasés

Le comportement effectif d’un matériau hétérogène réel est d’une manière générale impossible à déterminer de façon stricte. Il est possible cependant de l’approximer, soit par la recherche de bornes strictes qui l’encadrent, soit en considérant une distribution spatiale particulière pour laquelle on a une résolution effective du problème d’homogénéisation. Le choix de l’approche considérée sera donc fonction des connaissances de la microstructure et du degré de perfectionnement voulu.

#### I.3.2.1 Approches par encadrement

##### Bornes de Voigt et Reuss

Afin d’encadrer le comportement effectif recherché sans connaissance détaillée de la microstructure, il est possible de définir les bornes de Voigt et Reuss. Ces approximations sont simples à mettre en place, seules les fractions volumiques et les tenseurs de rigidité des phases sont à connaître. L’approche de Voigt consiste à supposer que le champ de déformation est uniforme dans les phases et donc égal au champ de déformation macroscopique. Dans le cas du modèle de Reuss, ce sont les contraintes qui sont uniformes dans le VER. Dans ces approches, les tenseurs de localisation (pour Reuss) et de concentration (pour Voigt) sont le tenseur identité. Ainsi, les tenseurs de rigidité et de souplesse déterminés deviennent :

$$\mathbf{c}^V = c_0 + f_1(c_1 - c_0) \quad \text{et} \quad \mathbf{s}^R = s_0 + f_1(s_1 - s_0) \quad (\text{I.10})$$

En utilisant les théorèmes de l’énergie en élasticité linéaire, on peut montrer que les bornes de Voigt et Reuss vérifient les inégalités suivantes :

$$\begin{aligned}
\underline{\underline{\Sigma}} : (\langle \mathbf{s} \rangle - \mathbf{S}^R) : \underline{\underline{\Sigma}} &\geq 0 && \text{borne inférieure de Reuss} \\
\underline{\underline{E}} : (\langle \mathbf{c} \rangle - \mathbf{C}^V) : \underline{\underline{E}} &\geq 0 && \text{borne supérieure de Voigt}
\end{aligned} \tag{I.11}$$

Dans le cas de matériaux fortement hétérogènes, ces approches fournissent un encadrement très large du comportement effectif. En pratique, leur utilisation est donc limitée pour les matériaux possédant des contrastes importants en terme de modules d'élasticité.

### Bornes de Hashin et Shtrikman

Les modèles de Hashin et Shtrikman fournissent un encadrement plus resserré [Hashin et Shtrikman, 1963]. Les bornes définies reposent sur la prise en compte d'informations supplémentaires sur l'isotropie de distribution des phases. Pour y parvenir, il est nécessaire de résoudre le problème annexe de l'inclusion, appelé problème d'Eshelby. L'idée est de remplacer une hétérogénéité ellipsoïdale élastique par une prédéformation locale dans un milieu homogène infini. Cette prédéformation est définie de façon à obtenir des champs de contraintes et de déformations identiques dans les deux problèmes. Pour une déformation libre et homogène  $\underline{\underline{\varepsilon}}_L$  dans l'inclusion  $I$ , l'état d'équilibre est tel que la déformation finale dans l'inclusion précontrainte est uniforme d'intensité  $\underline{\underline{\varepsilon}}_I$ . Elle induit une contrainte égale à :

$$\underline{\underline{\sigma}}_I = \mathbf{c}_M : (\underline{\underline{\varepsilon}}_I - \underline{\underline{\varepsilon}}_L) \tag{I.12}$$

où  $\mathbf{c}_M$  représente le tenseur d'élasticité de la matrice. La déformation créée dans l'hétérogénéité peut s'exprimer par :

$$\underline{\underline{\varepsilon}}_I = \mathbf{S}^E \underline{\underline{\varepsilon}}_L \tag{I.13}$$

où  $\mathbf{S}^E$  est le tenseur d'Eshelby, qui est fonction des rapports entre les axes de l'ellipsoïde ainsi que du coefficient de Poisson de la matrice. Afin de connaître l'expression des tenseurs d'Eshelby pour différentes géométries d'inclusions considérées, le lecteur pourra se reporter aux travaux d'Eshelby [Eshelby, 1957]. Via ce tenseur  $\mathbf{S}^E$ , il est possible de définir le tenseur d'influence  $\mathbf{C}^*$ , introduit par Hill [Hill, 1965]. Il est symétrique, défini positif et ses composantes ont la dimension de modules d'élasticité. Il est défini par la relation :

$$\mathbf{C}^* = \mathbf{C} : [(\mathbf{S}^E)^{-1} - \mathbf{J}] \tag{I.14}$$

On montre alors que  $\underline{\underline{\sigma}}_I$  peut s'écrire sous la forme :

$$\underline{\underline{\sigma}}_I = (\mathbf{S}^* + \mathbf{s}_I)^{-1} : \underline{\underline{\varepsilon}}_L \quad \text{avec} \quad \mathbf{S}^* = (\mathbf{C}^*)^{-1} \tag{I.15}$$

Les tenseurs de rigidité  $\mathbf{C}^{HS}$  et de souplesse  $\mathbf{S}^{HS}$  de Hashin Shtrikman sont alors définis par :

$$\mathbf{C}^{HS} = \langle (\mathbf{C}^* + \mathbf{c}_r)^{-1} \rangle^{-1} - \mathbf{C}^* \tag{I.16}$$

$$\mathbf{S}^{HS} = \langle (\mathbf{S}^* + \mathbf{s}_r)^{-1} \rangle^{-1} - \mathbf{S}^* \tag{I.17}$$

Les bornes de Hashin Shtrikman donnent de bonnes approximations tant que l'hétérogénéité des phases reste modérée.

### I.3.2.2 Estimation par modèles autocohérents

Les modèles autocohérents sont également basés sur la résolution du problème d'Eshelby. En fonction du motif morphologique utilisé pour représenter le matériau hétérogène, deux possibilités sont envisageables (figures I.16 et I.17).

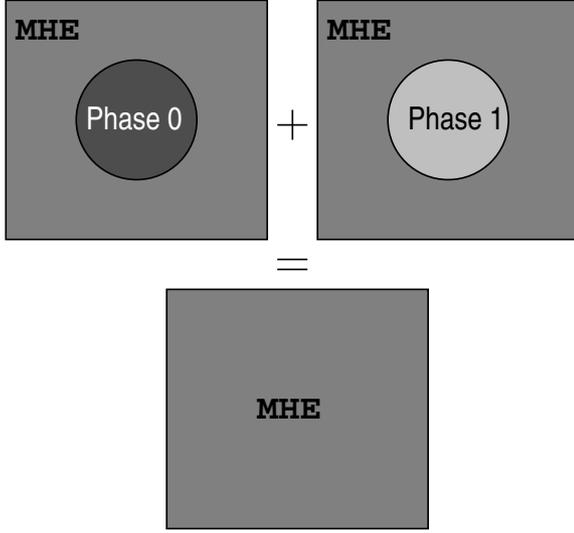


FIG. I.16 – Motif associé au modèle autocohérent classique (ACC)

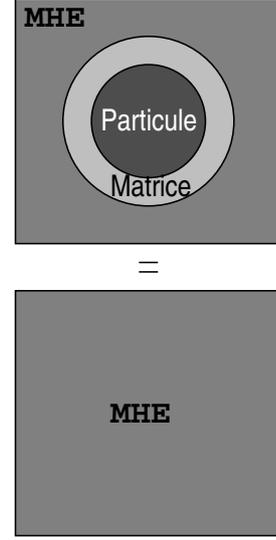


FIG. I.17 – Motif associé au modèle autocohérent généralisé (ACG)

Dans l'approche classique, on suppose que chaque phase est entourée par le milieu homogène équivalent du composite réel. Les interactions entre les phases sont ainsi mieux prises en compte. Le milieu homogène est soumis à un champ de déformation macroscopique  $\underline{\underline{E}}$ , ou à un champ de contrainte macroscopique  $\underline{\underline{\Sigma}}$ . La déformation moyenne au sein de chaque phase  $r$  s'écrit :

$$\langle \underline{\underline{\varepsilon}}(x) \rangle_r = [\mathbf{J} + \mathbf{S}^E : (\mathbf{c}^{ACC})^{-1} : (\mathbf{c}_r - \mathbf{c}^{ACC})] : \underline{\underline{E}} \quad (\text{I.18})$$

$$\text{d'où : } \mathcal{A}_r^{ACC} = [\mathbf{J} + \mathbf{S}^E : (\mathbf{c}^{ACC})^{-1} : (\mathbf{c}_r - \mathbf{c}^{ACC})] \quad (\text{I.19})$$

Ainsi, l'estimation du tenseur de rigidité par le schéma autocohérent, dans le cas où toutes les hétérogénéités sont de même forme et de même orientation, s'obtient en résolvant l'équation :

$$\mathbf{c}^{ACC} = \sum_{r=0}^1 f_r \mathbf{c}_r : [\mathbf{J} + \mathbf{S}^E : (\mathbf{c}^{ACC})^{-1} : (\mathbf{c}_r - \mathbf{c}^{ACC})] \quad (\text{I.20})$$

Dans la relation (I.20), on aboutit à une expression implicite du tenseur de rigidité du matériau hétérogène. En effet,  $\mathbf{c}^{ACC}$  intervient directement dans les deux membres de l'égalité, et aussi de façon indirecte dans l'expression du tenseur d'Eshelby  $\mathbf{S}^E$ . La résolution de cette équation se fait par une méthode itérative présentée en Annexe B.

L'approche autocohérente classique donne une bonne approximation du comportement macroscopique, mais elle ne permet pas de distinguer la matrice des particules dans le cas des matériaux présentant ce type de morphologie. Pour cela, il faut utiliser le modèle trois phases

de Christensen et Lo [Christensen et Lo, 1979], également appelé modèle autocohérent généralisé (ACG). Cette extension consiste à analyser les interactions mécaniques entre une particule enrobée d'une couche de matrice et le milieu homogène équivalent (MHE). La démarche suivie pour l'obtention du comportement équivalent est identique à celle présentée pour l'approche classique.

### **I.3.3 Synthèse sur l'homogénéisation**

Ce sous-chapitre introductif est consacré à des rappels sur le formalisme de l'homogénéisation et présente de manière non exhaustive des modèles micromécaniques. De nombreux ouvrages traitent du sujet qui est pour le moins ambitieux [Bornert et al., 2001] [Forest, 2006]. L'extension des modèles dans le domaine non linéaire n'a été abordé que récemment, et il est toujours d'actualité. Dans ce manuscrit, seule l'extension des modèles choisis pour représenter la morphologie des matériaux de l'étude sera développée.

## I.4 Conclusions

Les propriétés du PP et des TPEs sont nombreuses et complexes car elles varient en fonction des matériaux utilisés, des conditions de mise en œuvre ou encore de l'état de déformation macroscopique imposé. A la lecture de ce chapitre, qui présente de manière non exhaustive les connaissances actuelles sur ces sujets, on comprend toute la difficulté de la communauté scientifique à prédire le comportement mécanique de cette classe de matériaux hétérogènes.

Dans ce contexte, l'approche micromécanique semble appropriée pour décrire le comportement des matériaux de l'étude. En effet, les modèles classiques développés à l'échelle macroscopique sont généralement mis en défaut pour cette classe de matériaux lorsque l'on souhaite prédire leur comportement sous chargements complexes. De plus, il est plus aisé avec l'approche micromécanique d'améliorer la formulation des TPEs qui sont encore au stade de développement. Il est également possible de décrire le comportement mécanique du PP pour différents taux de cristallinité.

Afin de renseigner au mieux les modèles développés dans les chapitres III et IV, il est nécessaire de mettre en place une campagne de caractérisation physico-chimique et mécanique. Cette dernière est présentée dans le chapitre suivant (chapitre II).



# Chapitre II

## Caractérisation des matériaux étudiés

L'utilisation de modèles micromécaniques permet de prendre en compte des mécanismes de déformation à l'échelle des phases d'un matériau hétérogène, afin de représenter des comportements mécaniques complexes à l'échelle macroscopique. Une bonne connaissance du matériau à modéliser est donc primordiale pour développer ce type d'approches. C'est dans ce contexte qu'une campagne de caractérisation physico-chimique et mécanique a été entreprise pour les matériaux étudiés.

Un certain nombre de moyens de caractérisation physico-chimique sont mis en œuvre, tels que la DSC et la DMA pour déterminer les températures spécifiques des matériaux ( $T_g$ ,  $T_m$ ), ou tels que le MEB et le WAXD pour connaître la nature des phases en présence et leur morphologie. L'un des objectifs de cette thèse est de prédire le comportement mécanique des matériaux de l'étude avant l'apparition d'endommagement. Des essais mécaniques avec mesure de variation de volume sont ainsi réalisés. Ainsi, la caractérisation de signes précurseurs d'endommagement permettra de limiter le cadre de validité des modèles qui seront développés aux chapitres III et IV. Des essais mécaniques conventionnels sont également abordés tels que des essais de traction uniaxiale et de flexion quatre points. Afin de solliciter le matériau avec un chargement fortement hydrostatique, des essais d'indentation instrumentés ont également été menés. Ces derniers permettront par la suite de vérifier si le PP a un comportement différent en traction et en compression.

Il est pour l'instant difficile de connaître le comportement mécanique de la phase amorphe et de la phase cristalline dans le PP. Afin de mieux estimer leurs propriétés, le PP est étudié avec différents taux de cristallinité. En ce qui concerne le matériau élastomérique utilisé dans les TPEs, il n'est disponible que sous forme de poudre. Pour cette raison ainsi que par la nature du modèle développé pour les TPEs, seules les propriétés élastiques sont caractérisées par l'intermédiaire d'essais de nanoindentation.

## II.1 Préparation des éprouvettes

Tous les échantillons étudiés dans ce travail sont issus d'éprouvettes de traction, ce qui permet de conserver la même microstructure pour les différents essais de caractérisation. Les éprouvettes de traction normalisées ont été mises en œuvre par l'intermédiaire d'une presse à injecter Engel 350. Les dimensions de la zone utile de ces éprouvettes sont  $4 \times 10 \times 90 \text{mm}^3$ . Pour minimiser l'influence du procédé de mise en œuvre sur les propriétés des matériaux, les éprouvettes sont injectées par l'une des deux extrémités et les éjecteurs sont éloignés de la zone utile. En ce qui concerne les TPEs, les différentes compositions ont été mélangées à chaud par l'intermédiaire d'une extrudeuse bi-vis, puis injectées. Dans le cas des TPEs fortement chargés en EPDM, il est nécessaire d'augmenter la température du cycle d'injection afin de fluidifier le mélange afin de remplir le moule.

Les TPEs étudiés sont élaborés avec cinq fractions massiques d'élastomère : 25%w, 40%w, 50%w, 60%w et 75%w. Afin de les distinguer, le taux massique du PP est mentionné en premier, puis vient celui de l'élastomère. Ainsi, pour nommer un TPE constitué à 25%w d'élastomère, on utilisera la dénomination TPE7525. Les modèles micromécaniques proposés par la suite font intervenir la fraction volumique des phases. Les figures présentes dans ce chapitre sont donc définies avec des taux d'élastomère et des taux de cristallinité volumiques. La correspondance entre les fractions massiques et les fractions volumiques est présentée au Tableau II.1. Dans celui-ci, on suppose que les masses volumiques du PP et de l'EPDM sont identiques dans chaque TPE (par densitométrie :  $\rho_{PP} = 0.91 \text{g/cm}^3$  et  $\rho_{EPDM} = 1.36 \text{g/cm}^3$ ).

	TPE7525	TPE6040	TPE5050	TPE4060	TPE2575
Fraction massique EPDM (%w)	25	40	50	60	75
Fraction volumique EPDM (%v)	18.2	30.8	40.1	50.1	66.7

TAB. II.1 – Table de correspondance entre les fractions massiques et volumiques des TPEs

Afin de relaxer les contraintes résiduelles, les éprouvettes ont été soumises à un recuit à  $90^\circ\text{C}$  pendant cinq heures (PP90), puis refroidies lentement à une vitesse de  $10^\circ\text{C}$  par heure. Certaines éprouvettes en PP ont également été recuites à  $150^\circ\text{C}$  et à  $160^\circ\text{C}$  pendant une heure (PP150 et PP160). Ces deux traitements thermiques ont été réalisés afin d'augmenter le taux de cristallinité du polymère semi-cristallin.

Ces températures de traitement ne sont en revanche pas suffisantes pour uniformiser la microstructure, qui est a priori différente à cœur et à la surface des éprouvettes [Karger-Kocsis, 1995] [Mendoza et al., 2003]. La zone très hétérogène étant relativement fine, nous la négligerons par la suite pour l'analyse des essais mécaniques. Dès lors que les essais de caractérisation nécessitent des échantillons de petites dimensions, telle que la DSC, uniquement le cœur de la zone utile des éprouvettes de traction sera prélevé.

## II.2 Caractérisations physico-chimiques

### II.2.1 Morphologie des TPEs et du PP

Dans un premier temps, une analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) est menée afin de déterminer la nature et la morphologie des phases en présence dans les matériaux de l'étude. Ces informations sont essentielles dans le cas d'une modélisation micromécanique car cela permettra dans les chapitres III et IV de privilégier un motif morphologique par rapport à un autre. De plus, l'analyse de l'orientation des phases nous renseignera sur le caractère isotrope ou anisotrope du matériau hétérogène.

Les mesures au MEB permettent d'observer des structures plus ou moins fines, présentes à la surface d'un échantillon (figures II.1). Pour cela, il est nécessaire de polir cette surface. Dans le cas du PP, il faut également l'attaquer chimiquement. En effet, étant de même nature, il n'est pas possible de différencier la phase amorphe de la phase cristalline. Le seul moyen d'y parvenir est de révéler la morphologie des sphérolites pour observer leur topologie. On utilise alors une solution qui attaque préférentiellement la phase amorphe du PP [Olley et Bassett, 1982]. Elle est composée de 0.7g de permanganate de potassium  $KMnO_4$ , de 50ml d'acide sulfurique  $H_2SO_4$  (pur à 98%) et de 50ml d'acide orthophosphorique  $H_3PO_4$  (pur à 99%). Une fois l'échantillon plongé dans cette mixture à température ambiante durant 18h (45min peuvent suffire), il est abondamment rincé avec un mélange d'acide sulfurique et d'eau, puis de peroxyde d'hydrogène, d'eau distillée et enfin d'acétone.

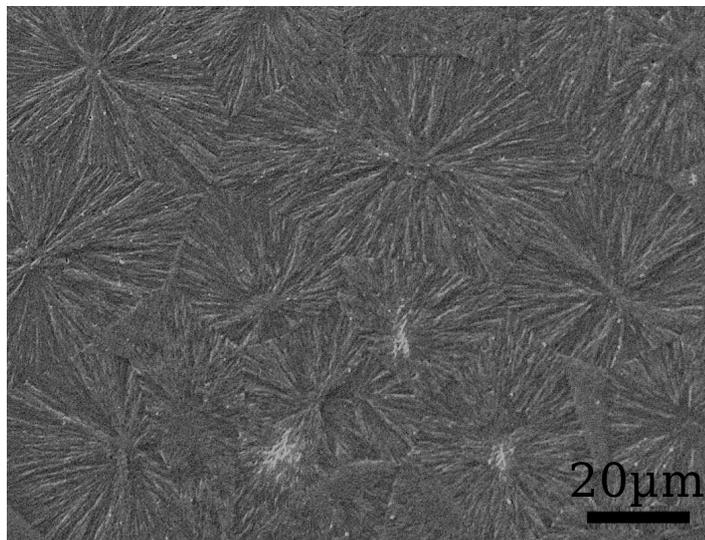


FIG. II.1 – Structure sphérolitique du PP, micrographie MEB avec attaque chimique

Le MEB utilisé est un Jeol JSM 6460LV. Pour visualiser les sphérolites dans le PP, les clichés sont obtenus par l'analyse des électrons secondaires (SEI) réfléchis (figures II.1 et II.2). Ce mode nous renseigne sur la topographie de la surface étudiée. Pour augmenter le contraste entre les particules d'EPDM et le PP, on analyse les électrons rétrodiffusés (BEI) (figure II.3). Ces derniers sont caractérisés par une énergie cinétique plus élevée et une bonne sensibilité à la composition chimique locale. Pour éviter l'oxydation de la source et éviter le freinage et la déviation des électrons par collision avec les molécules d'air, la colonne du microscope est généralement maintenue sous vide ( $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  Pa). Or, si le

matériau étudié est conducteur comme les particules d'EPDM qui sont chargées de noir de carbone, les électrons s'accumulent sur leur surface et ne sont pas évacués. L'observation est alors délicate car il y a surbrillance de l'échantillon ; la déviation du faisceau rend difficile l'analyse d'un point fixe. Les échantillons de TPEs utilisés afin de discerner les particules d'EPDM du PP ne sont pas métallisés, et sont placés dans la colonne sous vide partiel (60 Pa). Ainsi, les électrons accumulés sur l'échantillon sont neutralisés par les charges positives de gaz engendrées par le faisceau incident. L'observation est alors rendue possible par le détecteur d'électrons rétrodiffusés qui reste fonctionnel dans ce mode de pression contrôlée. Les clichés obtenus dans ce mode (BEI) sont réalisés avec une tension de 15kV et de 10kV en SEI.

Les micrographies des échantillons en PP révèlent sa structure sphérolitique (figure II.1). La dimension moyenne de ces sphérolites est comprise entre  $30\mu\text{m}$  et  $50\mu\text{m}$  de diamètre et elles ne semblent pas être orientées dans une direction particulière (direction d'injection). En ce qui concerne la morphologie des sphérolites, il y a croissance uniforme des lamelles radiales depuis leur centre. Il semble donc que ces sphérolites soient de type  $\alpha$ , le type  $\beta$  étant plutôt en forme d'épis. En revanche, il est difficile de déterminer le nombre de lamelles tangentiels car les clichés obtenus ne sont pas assez précis. Lorsque que l'on ajoute des particules d'élastomère, on augmente le nombre de sites potentiellement nucléants. Le nombre de sphérolites étant plus important, leur dimension moyenne est réduite. On peut le vérifier sur les micrographies présentées figure II.2. Le diamètre des sphérolites est plus faible, allant de  $10\mu\text{m}$  à  $50\mu\text{m}$  lorsqu'il n'y a pas de contact avec des particules d'élastomère.

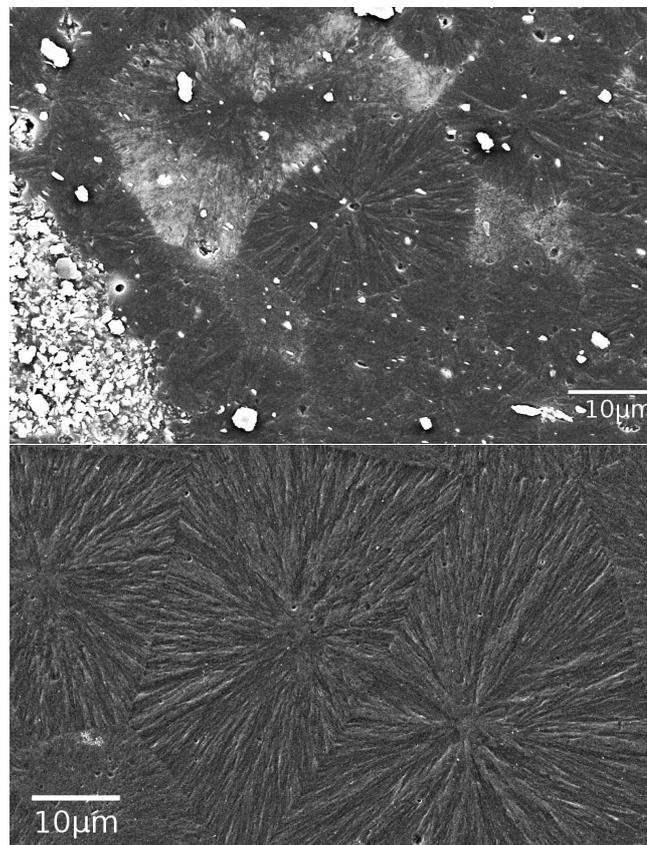


FIG. II.2 – Structures sphérolitiques du PP avec (en haut) et sans (en bas) particule d'élastomère, micrographies MEB avec attaque chimique

Le procédé d'injection n'a également pas d'influence sur l'orientation des particules d'élastomère dans la matrice en PP (figure II.3). De plus, même pour des taux importants de particules, ces dernières ne forment pas d'agrégats. Il semble que les particules d'EPDM soient toujours entourées de PP.

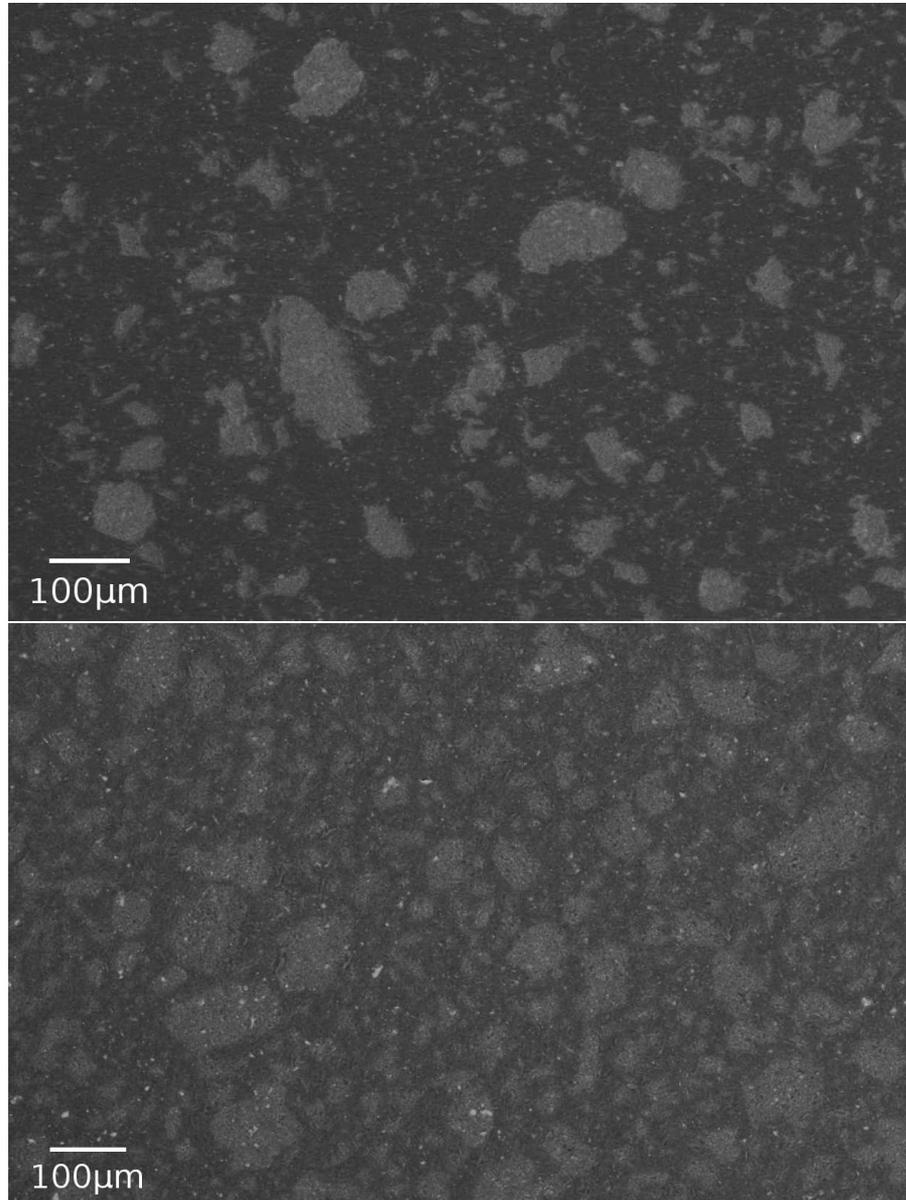


FIG. II.3 – Répartition des particules d'élastomère (gris clair) dans la matrice en PP (gris foncé). Micrographie MEB sur TPE2575 et TPE7525

A travers ces observations au MEB, on peut supposer les microstructures comme globalement isotropes, que ce soit pour la morphologie des sphérolites ou pour la distribution des particules d'élastomère au sein des TPEs. De plus, il ne semble pas qu'il y ait un réseau percolant de particules, même pour une fraction volumique importante d'EPDM. On a donc bien un matériau composite TPE avec une matrice PP qui entoure des particules d'EPDM.

## II.2.2 Températures de transition et propriétés de la phase cristalline

Par l'intermédiaire des cinétiques de fusion des polymères, on tente de déterminer dans cette section le taux de cristallinité du PP en fonction du traitement thermique et du taux d'EPDM dans les TPEs. En analysant les températures de fusion, il sera possible d'estimer certaines dimensions caractéristiques des lamelles cristallines (épaisseur). Enfin, les valeurs des  $T_g$  du PP sont étudiées afin de vérifier si la phase amorphe est dans un état caoutchoutique à température ambiante.

### Analyses par DSC

L'analyse par calorimétrie différentielle à balayage est menée sur une DSC Mettler Toledo 822. Dans ce dispositif, l'échantillon et la référence sont placés dans un même four, régulé thermiquement par une résistance électrique et par azote liquide. Une sonde de platine contrôle et enregistre l'évolution de la température qui est ensuite convertie en un signal de puissance calorifique. Cette technique mesure les différences de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence pendant un cycle de température.

Il est fréquemment admis que la solidification des polymères est un processus complexe ; la structure qui en résulte est dans un état de non-équilibre. Sa nature est fortement liée d'une part aux conditions mécaniques et à la température à laquelle la structure cristalline se forme, d'autre part à l'histoire thermique des échantillons et aux conditions de caractérisation. Le cristal étant dans un état de non-équilibre, une recristallisation exothermique peut apparaître et se superposer avec la fusion endothermique, d'où une duplication du pic de fusion. Ce phénomène est amplifié avec une faible vitesse de montée en température car la recristallisation aura le temps de se produire [Zhou et Wilkes, 1997]. Plus le matériau sera en équilibre métastable, plus il aura tendance à recristalliser [Karger-Kocsis, 1995]. En revanche, la cinétique de fusion peut être décalée avec un pic de fusion plus élevé pour des vitesses importantes (figure II.4). Il semble qu'une vitesse de montée en température de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  soit un bon compromis. Cette vitesse est fréquemment utilisée dans la littérature, ce qui permettra une comparaison plus aisée de nos résultats.

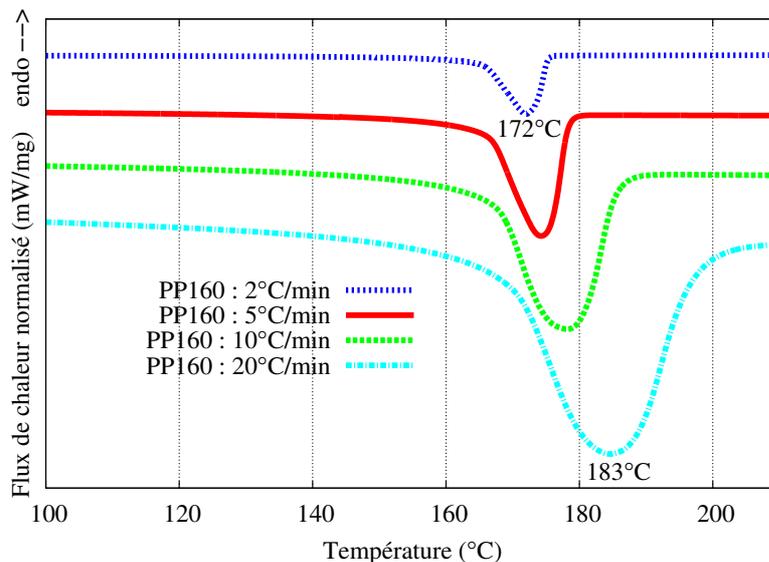


FIG. II.4 – Décalage de  $T_m$  en fonction de la vitesse de chauffage sur PP recuit à  $160^\circ\text{C}/1\text{h}$

Au cours de la montée en température, le PP est caractérisé par une fusion endothermique de la phase cristalline ; celle-ci semble être accompagnée d'une recristallisation exothermique pour les échantillons non recuits et recuits jusqu'à  $150^{\circ}\text{C}$  (figure II.5). Ce dédoublement du pic de fusion qui n'est pas présent pour le recuit à  $160^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ , peut également être lié à la présence d'une seconde phase cristalline qui n'a pas la même température de fusion ( $T_{f\beta} < T_{f\alpha}$ ). Les mesures par diffraction des rayons X effectuées par la suite nous renseigneront précisément sur la raison de ce dédoublement de pic. On constate également une élévation de la température de fusion pour l'échantillon recuit à  $160^{\circ}\text{C}$  ( $T_m = 174^{\circ}\text{C}$  au lieu de  $168\text{-}169^{\circ}\text{C}$ ).

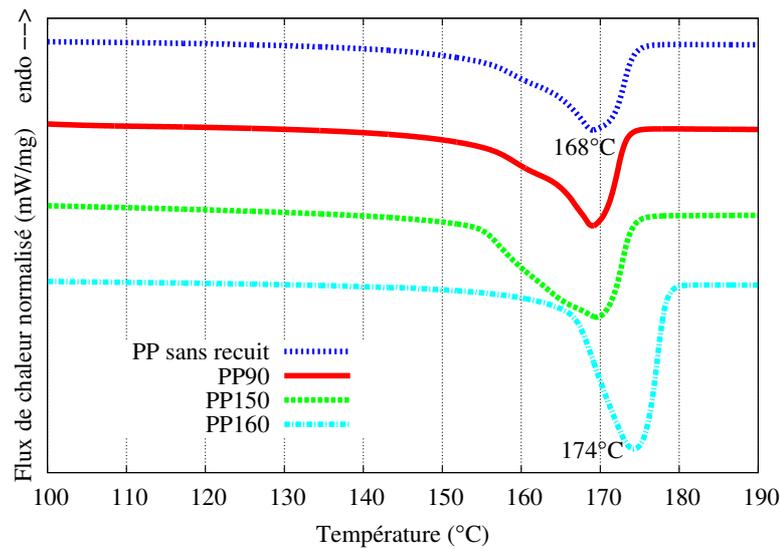


FIG. II.5 – Effets des différents recuits sur le PP, mesures DSC avec  $T_m$

La fusion de la phase cristalline débute à une température d'environ  $45^{\circ}\text{C}$  pour un échantillon en PP non recuit et augmente jusqu'à  $95^{\circ}\text{C}$  pour le PP90 (figure II.6). Cette modification est similaire pour les TPEs. Outre le fait de relaxer les contraintes résiduelles, le recuit est bénéfique pour uniformiser la structure cristalline du PP pur et du PP avec particules d'EPDM.

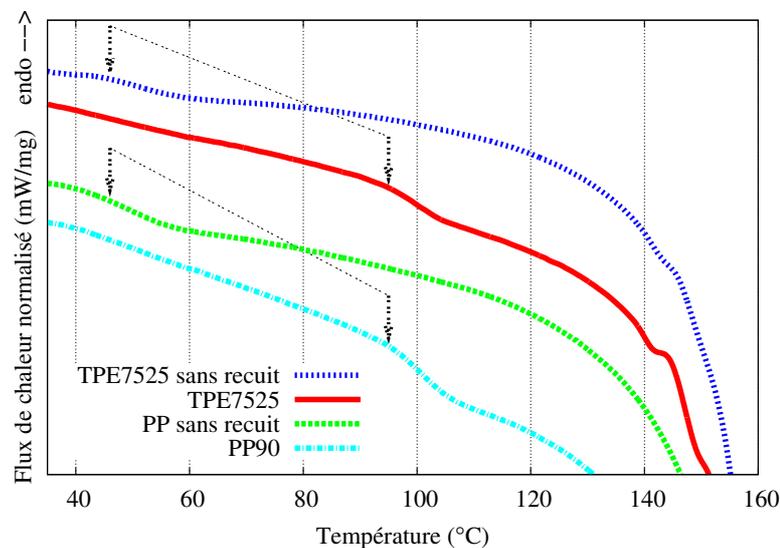


FIG. II.6 – Effet du recuit à  $90^{\circ}\text{C}/5\text{h}$  sur le PP avec ou sans particule d'élastomère

L'ajout de particules d'EPDM ne modifie pas la cinétique de fusion du PP constatée précédemment, mais réduit la température de fusion de quelques degrés (figure II.7). Plus il y a d'élastomère, moins  $T_m$  est élevée.

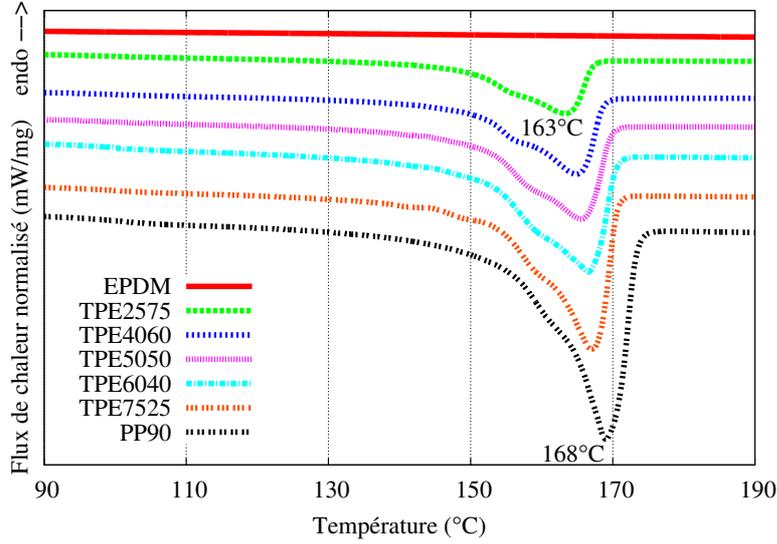


FIG. II.7 – Cinétiques de fusion des TPEs recuits à  $90^\circ\text{C}/5\text{h}$ , allant de l'EPDM au PP

Il est possible de relier la température de fusion d'un échantillon avec l'épaisseur moyenne des lamelles cristallines. Une première approche consiste à appliquer l'équation de Gibbs-Thomson :

$$T_m = T_m^0 \left( 1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H_m^0 L \rho} \right) \quad (\text{II.1})$$

avec  $T_m$  la température de fusion expérimentale pour des lamelles d'épaisseur  $L$ ,  $\sigma_e$  l'énergie de surface de la surface basale des lamelles cristallines,  $T_m^0$  la température de fusion à l'équilibre pour une lamelle d'épaisseur infinie,  $\Delta H_m^0$  l'enthalpie de fusion de la phase cristalline et  $\rho$  sa masse volumique. Les valeurs de ces coefficients sont présentées en Annexe A. On obtient ainsi l'évolution de l'épaisseur moyenne des lamelles cristallines en fonction du taux d'EPDM et du recuit (figure II.8). En fonction de la reproductibilité des essais, l'erreur relative est estimée à environ 5%.

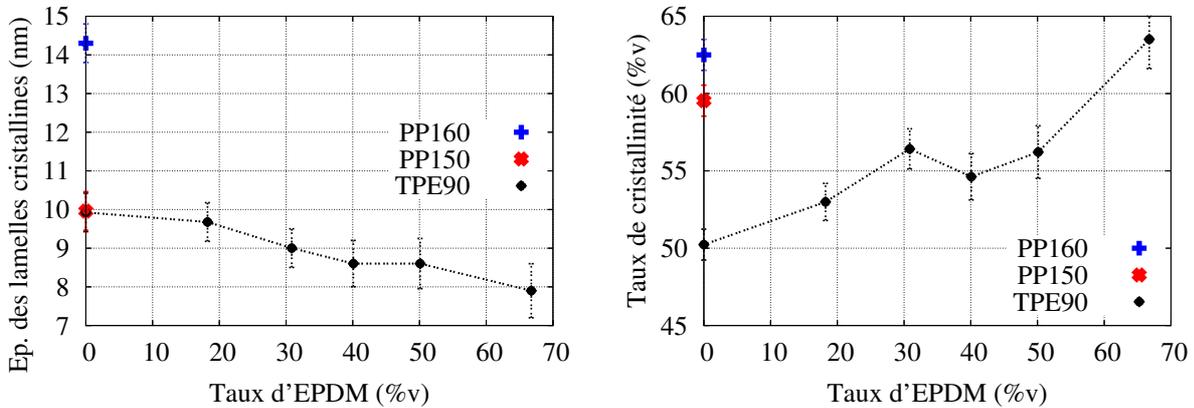


FIG. II.8 – Épaisseurs des lamelles cristallines et taux de cristallinité du PP

Ces résultats sont semi-quantitatifs, car l'utilisation de la DSC et de la formule de Gibbs-Thomson n'est pas le meilleur moyen pour déterminer cette dimension cristalline [Zhou et Wilkes, 1997]. Dans le cadre de notre étude, cette méthode s'avère suffisante car nous n'utilisons pas directement cette dimension dans nos modèles.

Le taux de cristallinité peut être déduit des mesures obtenues par DSC, en divisant l'enthalpie de fusion expérimentale  $\Delta H_m$  par l'enthalpie de fusion théorique  $\Delta H_m^0$  pour un cristal parfait. Dans le cas du PP avec une phase cristalline monoclinique,  $\Delta H_m^0$  est de  $207 J/g$  (Annexe A). On obtient alors l'évolution du taux de cristallinité avec le taux d'EPDM et en fonction du type de recuit (figure II.8). L'erreur relative sur le taux de cristallinité est estimée à environ 2% dans le cas du PP et atteint 3% pour les TPEs. Cette erreur est liée à la reproductibilité des essais et au choix de la ligne de base, ainsi qu'aux mesures de masse des échantillons.

Si l'on trace l'évolution du taux de cristallinité en fonction de l'épaisseur des lamelles (figure II.9), on dispose d'une bonne information sur l'état de la structure cristalline. Ainsi, pour le PP pur avec un recuit à  $90^\circ C$  et à  $150^\circ C$ , le matériau présente une structure cristalline semblable (épaisseur moyenne des lamelles équivalentes) avec un taux de cristallinité différent. Pour le recuit à  $160^\circ C$ , le taux de cristallinité est supérieur avec une forte augmentation de l'épaisseur des lamelles. Il sera alors difficile de dissocier leurs impacts sur le comportement mécanique macroscopique. Dans le cas des TPEs, la phase cristalline du PP est proche de celle du PP90 (figure II.6), mais avec des taux de cristallinité différents et une faible diminution de l'épaisseur des lamelles cristallines.

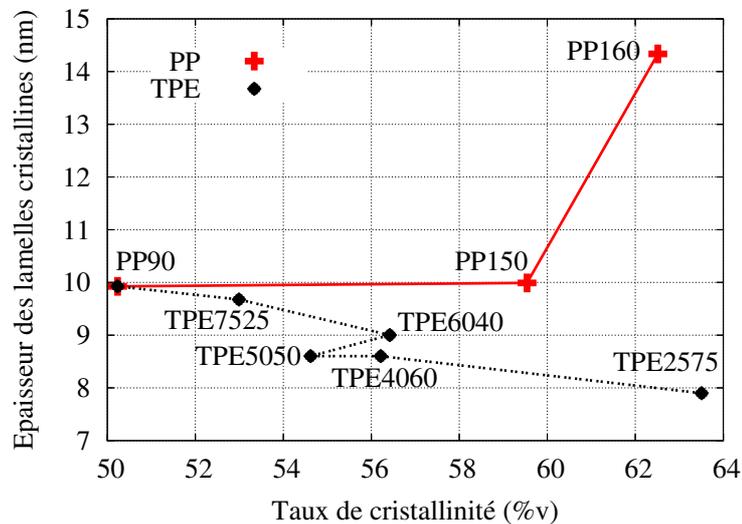


FIG. II.9 – Épaisseurs des lamelles cristallines en fonction du taux de cristallinité, déduites des mesures DSC

### Analyses par DMA

Afin de déterminer la transition vitreuse du PP et de l'EPDM dans les TPEs, des analyses mécaniques dynamiques sont réalisées sur une DMA 2980 de TA Instruments. Les éprouvettes utilisées de  $1.5 \times 4 \text{ mm}^2$  de section et de 50mm de long sont usinées dans la zone utile des éprouvettes de traction. Les échantillons obtenus sont sollicités par un dispositif de flexion trois points, sous une fréquence de 1Hz. Afin de rester dans le domaine viscoélastique linéaire, une pré-étude a été réalisée pour déterminer l'amplitude de sollicitation à ne pas dépasser.

Tout comme les études de DSC, la vitesse de montée en température est de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Le déphasage entre les signaux d'entrée et de sortie est donné par l'angle de phase  $\delta$ . Ce déphasage est lié aux propriétés viscoélastiques du matériau. Son module complexe se décompose donc en un module de conservation  $E'$  et un module de perte  $E''$ . La transition vitreuse est alors déterminée à partir des valeurs du facteur de perte dont l'expression est :

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (\text{II.2})$$

La température à laquelle la valeur du facteur de perte est maximale correspond à la valeur de la  $T_g$ . En appliquant cette démarche, on obtient les valeurs de la  $T_g$  du PP et de l'EPDM pour différentes compositions et pour différents recuits (figure II.10).

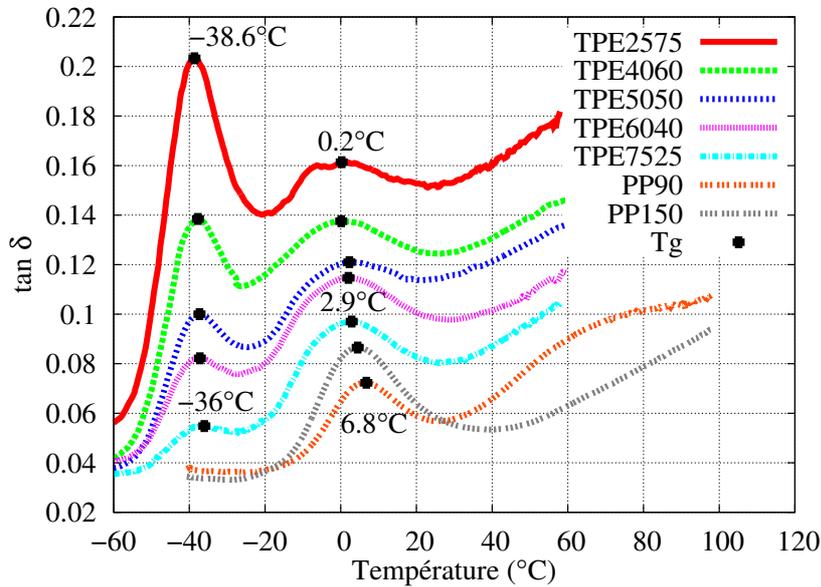


FIG. II.10 – Détermination des transitions vitreuses du PP et de l'EPDM dans les TPEs

De ces observations, on remarque que la  $T_g$  de l'EPDM croît sensiblement avec l'augmentation de la fraction volumique du PP, et inversement pour le PP dont la  $T_g$  diminue avec le taux d'EPDM. Les écarts sur les  $T_g$  de l'EPDM et du PP, entre un TPE constitué à 25%w d'EPDM et à 75%w, sont de l'ordre de  $2.5^{\circ}\text{C}$ . Ce décalage est encore supérieur entre la  $T_g$  du PP pur et du PP avec particules d'EPDM (entre  $4^{\circ}\text{C}$  et  $6.5^{\circ}\text{C}$ ). Les mesures par DSC ont révélé que le taux de cristallinité du PP augmentait avec l'ajout d'EPDM. La phase amorphe étant présente en plus faible quantité, il est possible que son confinement soit supérieur, diminuant la mobilité des chaînes. C'est d'ailleurs ce que l'on observe sur les échantillons recuits à  $150^{\circ}\text{C}$  pour lesquels seul le taux de cristallinité est modifié, et dont la  $T_g$  est diminuée de  $3^{\circ}\text{C}$  par rapport au recuit à  $90^{\circ}\text{C}$ . Une autre hypothèse serait que les chaînes moléculaires de l'EPDM libres pourraient aussi avoir migré dans la phase amorphe du PP, modifiant ainsi ses propriétés. Cela expliquerait l'augmentation de la  $T_g$  de l'EPDM avec la fraction volumique du PP et la diminution de celle du PP. On pourrait envisager de réaliser de nouveaux essais de DMA sur des échantillons en TPE, dont les particules d'EPDM seraient exemptes de chaînes libres. Si la  $T_g$  du PP était encore modifiée avec l'ajout de particules, cela signifierait que ce décalage est sûrement lié au confinement de la phase amorphe et non à la diffusion des chaînes d'EPDM. Cette démarche expérimentale, qui n'a pas été entreprise, fait partie des perspectives de ce travail.

## II.2.3 Structure cristallographique du PP avec ou sans EPDM

La structure cristalline du PP se présente sous plusieurs formes avec pour chacune d'entre elles un comportement mécanique distinct. Afin de les différencier, des mesures par diffraction des rayons X aux grands angles sont mises en place sur le PP et TPEs. Pour vérifier si la structure cristalline du PP se modifie et/ou que le taux de cristallinité évolue en présence d'une sollicitation mécanique, des essais de traction uniaxiale sont couplés aux mesures par diffraction des rayons X.

### Analyse des matériaux

Des mesures par diffraction de rayons X aux grands angles sont effectuées sur les échantillons en PP et en TPE, ainsi que sur la poudre d'élastomère. Le générateur à rayons X utilisé est un FR591 fabriqué par Bruker AXS. La source émettrice des rayons X se compose d'une anode tournante en cuivre, dont la puissance peut atteindre 5kW (5kV et 100mA). Le faisceau incident est émis à la longueur d'onde de 0.1541nm (radiation Cu  $K\alpha$ ). Ce dispositif expérimental est situé dans les locaux de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, rattachés à l'UMR CNRS 6226 « Sciences Chimiques de Rennes ». Les essais ont pu être réalisés grâce à la présence et à l'aide de Cristelle Mériadec (Ingénieur d'étude).

L'observation de la maille cristalline est obtenue par l'intermédiaire de clichés de Debye-Scherrer en transmission. Le montage ainsi que le principe de fonctionnement sont présentés à la figure II.11.

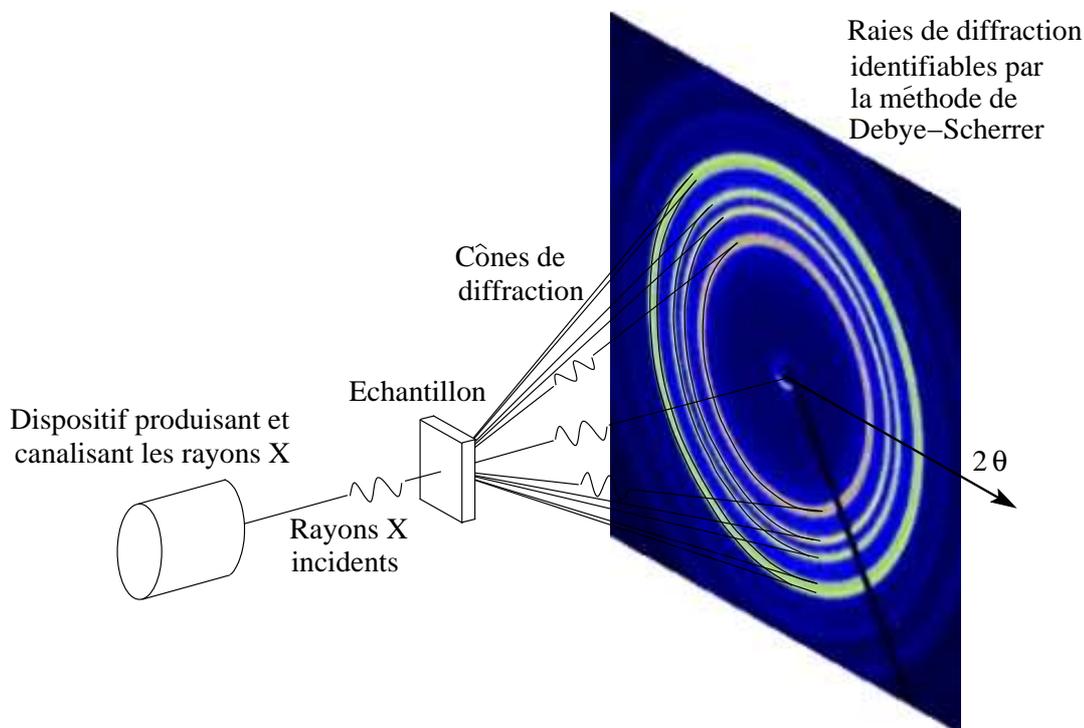


FIG. II.11 – Schéma de principe et fonctionnement de la méthode de Debye-Scherrer. Le film photographique cylindrique est remplacé par un capteur CCD plan.

Pour qu'il y ait diffraction, il faut que la relation de Bragg soit respectée :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (\text{II.3})$$

avec  $d_{hkl}$  la distance interréticulaire,  $\theta$  l'angle d'incidence par rapport au plan,  $n$  un nombre entier et  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X. Cette relation peut être associée à la figure II.12. Seule est représentée la diffusion des rayons incidents en phase, permettant la diffraction. Plusieurs plans réticulaires du PP sont caractéristiques d'une maille monoclinique, tels que les plans (110), (040) et (130) (figure II.13). En diffractant les RX, ces plans permettent l'étude de la structure cristalline du PP (figure II.14). Dans le cas de l'EPDM, l'essentiel de la matière est dans un état amorphe. Seuls le noir de carbone et les charges minérales peuvent être identifiables. Dans les TPEs, l'intensité des raies de diffraction est liée à la fraction volumique des phases en présence ainsi qu'à leur pouvoir absorbant (figure II.14).

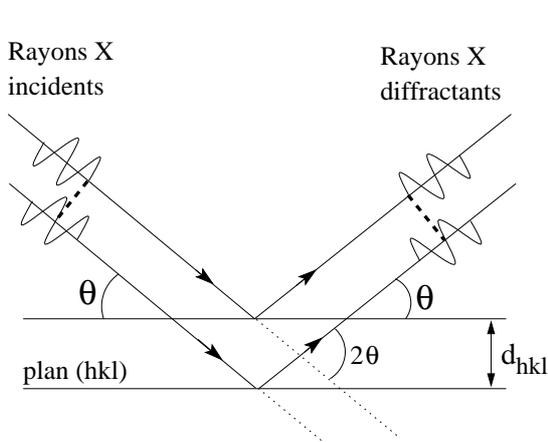


FIG. II.12 – Diffraction des rayons X à travers deux plans réticulaires d'une même famille, avec interférences constructives

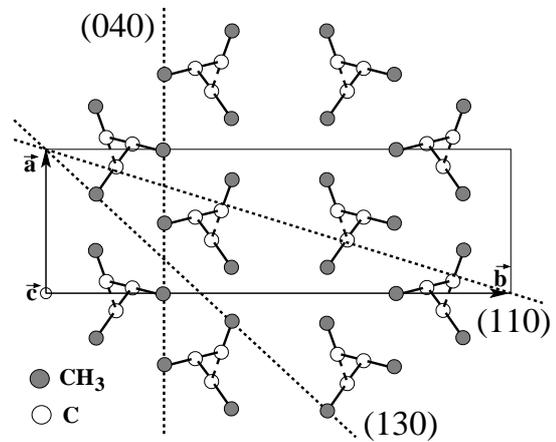


FIG. II.13 – Quelques plans réticulaires du  $\alpha$ PP parallèles à la direction des chaînes

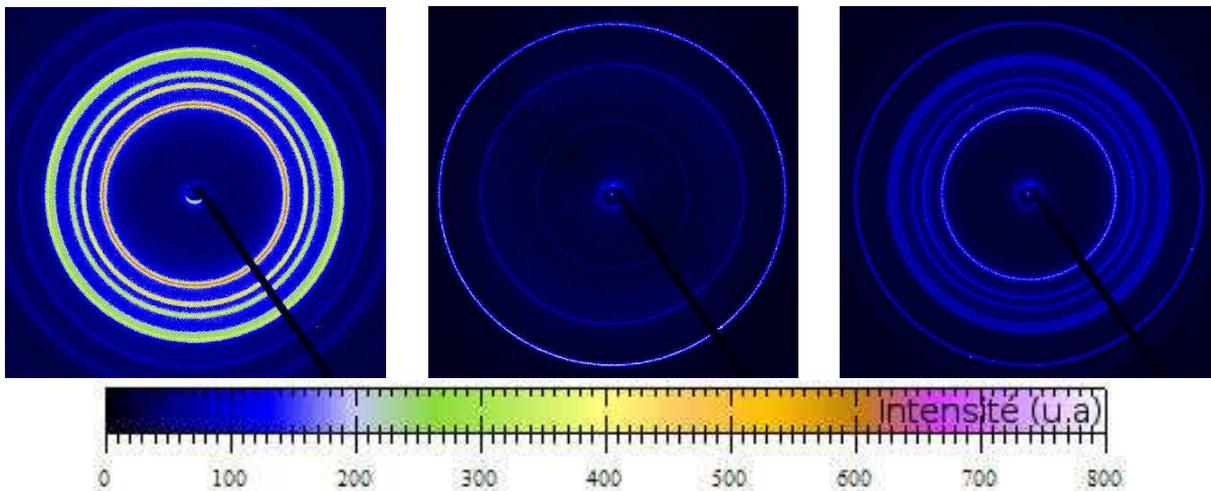


FIG. II.14 – Raies diffractantes caractéristiques du PP90, des particules d'EPDM et du TPE7525 (respectivement de gauche à droite). Clichés de Debye-Scherrer

Afin de vérifier si la structure cristalline du PP n'a pas d'orientation privilégiée, les échantillons ont été exposés suivant trois directions (figure II.15). Si l'on intègre sur  $2\pi$  le signal provenant des clichés de Debye-Scherrer suivant ces trois orientations, nous obtenons pour le PP la figure II.17. L'intensité des pics diffractés s'affaiblit dans la direction d'injection et suivant la tranche. Cette perte d'amplitude est compensée par un élargissement du pic. Ce phénomène est lié à la géométrie de l'échantillon. En effet, celui-ci est plus fin dans la direction usuelle mais surtout, sa surface normale aux rayons incidents est suffisamment importante dans cette direction pour que tous les faisceaux traversent l'intégralité de l'épaisseur de l'échantillon. Ce n'est pas le cas dans les deux autres directions, ce qui rend difficile toutes corrections du signal diffractant (figure II.16). Plus l'épaisseur est importante, plus l'erreur commise aux grands angles croît avec un élargissement des pics. Hormis cet effet inhérent à la forme de l'échantillon, le signal semble similaire suivant les trois directions et quelque soit le traitement thermique (figure II.18). La position en  $2\theta$  des raies de diffraction est caractéristique d'une maille monoclinique  $\alpha$ PP.

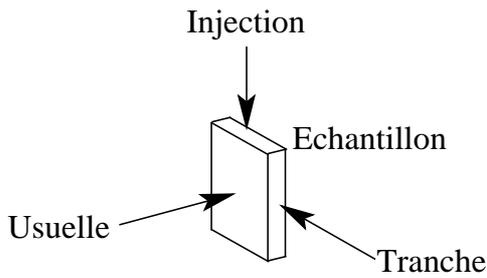


FIG. II.15 – Les différentes directions du faisceau RX par rapport à l'échantillon avec leur dénomination

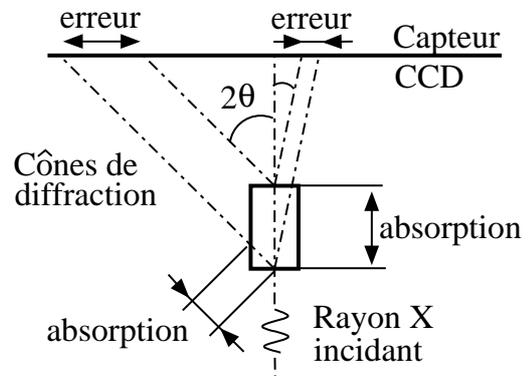


FIG. II.16 – Influence de la géométrie des échantillons sur le signal diffracté. Cas où l'échantillon est trop épais par rapport à sa largeur

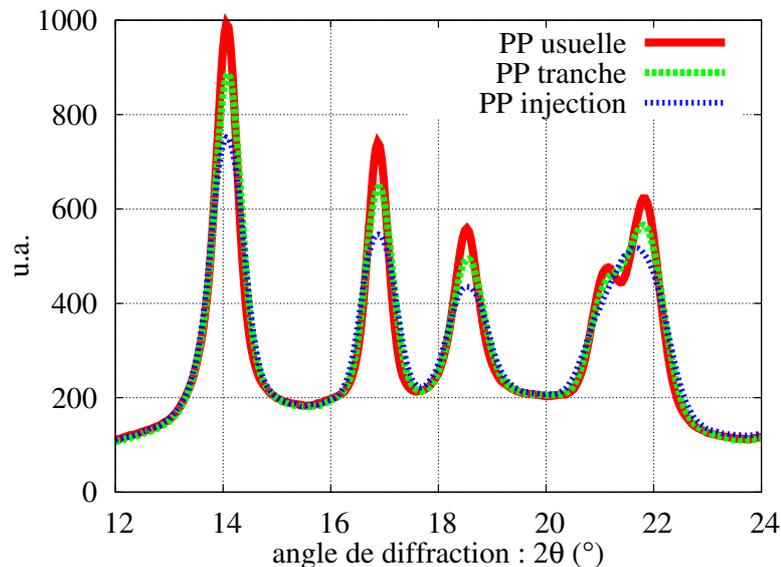


FIG. II.17 – Diffraction du PP suivant 3 orientations avec intégration sur  $2\pi$

En supposant que les raies de diffraction ainsi que le halo amorphe puissent être représentés mathématiquement par une distribution gaussienne, il est possible de déterminer leur surface réciproque par une décomposition du signal en un produit de convolution. En normalisant ces surfaces, on obtient pour les principaux plans de diffraction l'évolution de leur fraction en fonction du recuit et donc du taux de cristallinité (figure II.19). La diffraction liée au plan (130) augmente avec le taux de cristallinité. La maille monoclinique est donc modifiée, surtout avec le PP160. Cette évolution étant identique suivant les trois directions, elle n'est pas liée à la structure cristalline qui aurait pu être anisotrope. De plus, les taux de cristallinité déterminés par la méthode de déconvolution sont supérieurs à ceux déterminés par DSC. La littérature en fait mention fréquemment. L'écart de cristallinité entre chaque recuit est cependant proche de ceux déterminés par DSC, validant ainsi la procédure utilisée pour déconvoluer le signal de diffraction.

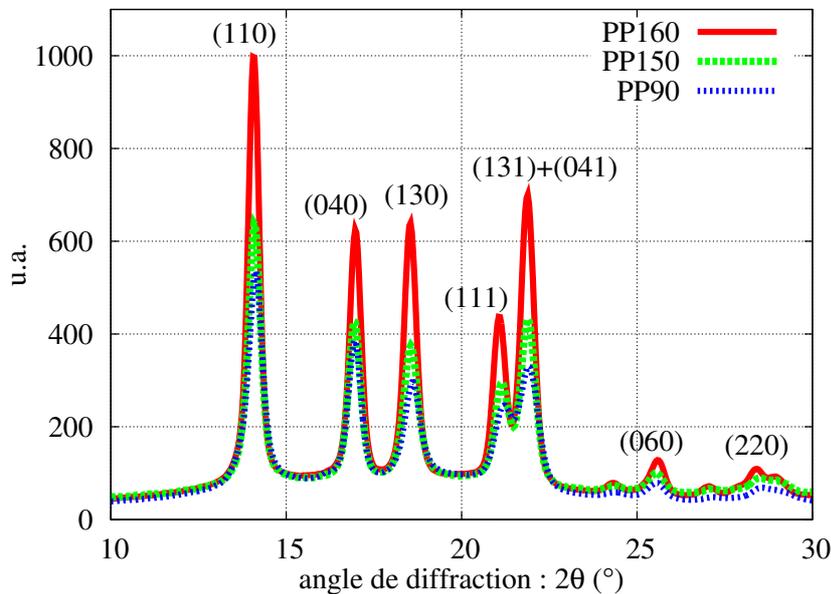


FIG. II.18 – Diffraction du PP dans la direction usuelle pour différents recuits avec intégration sur  $2\pi$ . Les plans réticulaires indiqués correspondent à la diffraction d'une maille monoclinique

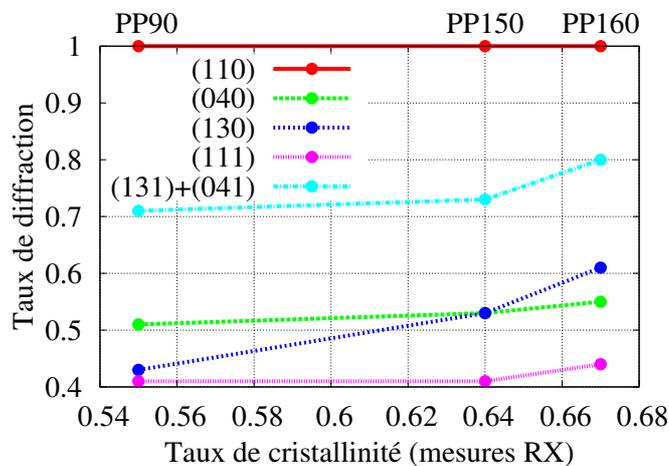


FIG. II.19 – Évolution du taux de diffraction des plans réticulaires, normé par rapport au plan (110), en fonction des recuits

Avec l'ajout de particules d'élastomère, une nouvelle phase apparaît (figure II.20). La diffraction du plan (300) de la maille hexagonale du  $\beta$ PP est visible sur le cliché de Debye-Scherrer. Les autres plans réticulaires sont difficilement identifiables car leur diffraction est confondue avec ceux du  $\alpha$ PP. Toutefois, au vu de la surface liée à la diffraction du plan (300), la phase  $\beta$ PP n'existe qu'en très faible quantité au sein du PP.

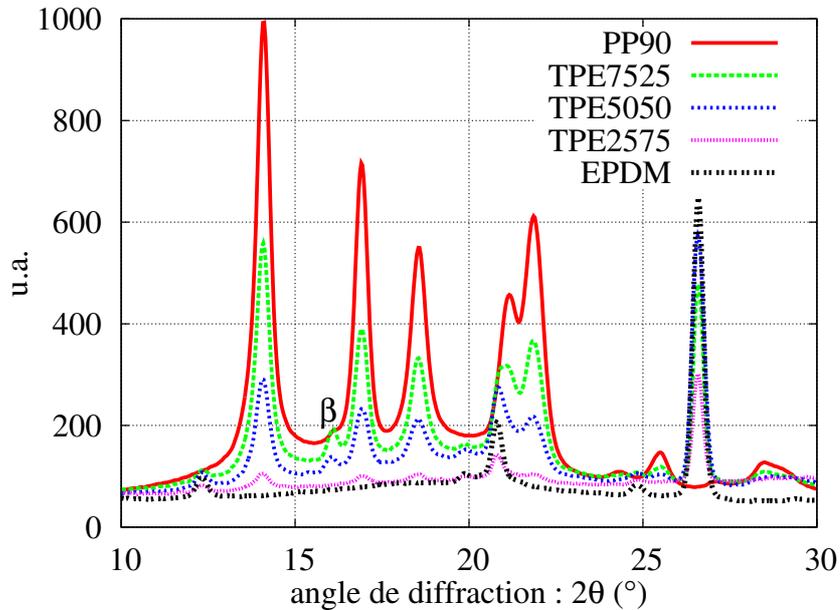


FIG. II.20 – Diffraction du PP et de plusieurs TPEs dans la direction usuelle avec intégration sur  $2\pi$ . Apparition d'un nouveau pic de diffraction à  $16^\circ(2\theta)$  correspondant au plan (300) de la maille hexagonale  $\beta$ PP

L'isotropie structurale de la phase cristalline est vérifiée par l'analyse des cônes de diffraction sur  $2\pi$  des matériaux avec ou sans particule d'élastomère (figure II.21). En effet, l'intensité diffractée est semblable sur le pourtour des raies, quelque soit le plan considéré et pour tous les matériaux. La phase cristalline n'a donc pas d'orientation privilégiée. Sa structure peut être assimilée à une maille monoclinique, indépendamment de la présence d'élastomère.

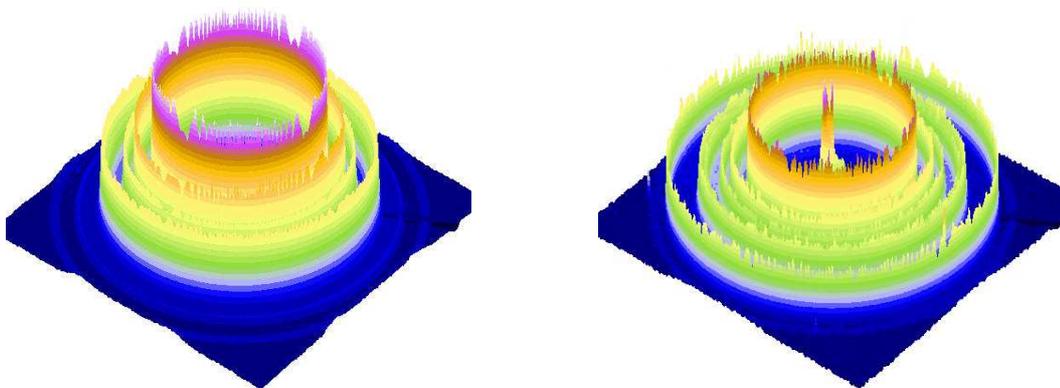


FIG. II.21 – Clichés de Debye-Scherrer en 3D, pour un PP90 et un TPE5050

### Analyse de la maille cristallographique sous sollicitation mécanique

Les mesures par diffraction de rayons X ont été couplées à des essais de traction uniaxiale in situ, permettant de visualiser toute modification de la maille cristallographique du PP pendant la déformation [Dahoun, 1992] [Marco, 2003]. La machine de traction DEBEN Microtest, adaptée à l'enceinte du MEB, a été modifiée pour permettre ces essais en transmission. Elle est positionnée entre le capteur CCD et la source de rayons X (figure II.22).

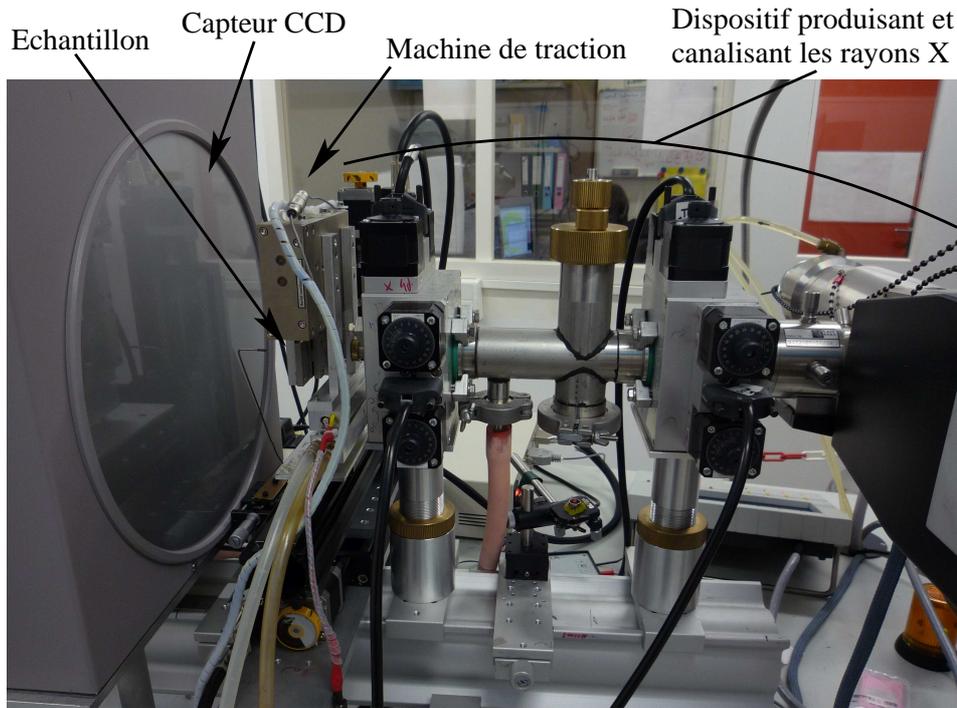


FIG. II.22 – Montage de la machine de traction dans le dispositif RX

Durant les essais de traction, on sollicite en charge ou en décharge les éprouvettes de  $4 \times 2 \text{ mm}^2$  de section avec une zone utile de 11mm. En analysant les clichés de Debye-Scherrer durant la déformation, on constate que la maille cristallographique s'oriente (figure II.23). Cette orientation privilégiée de la phase cristalline dans la direction de sollicitation s'estompe après décharge, tant que le phénomène de striction n'est pas apparu. Ce constat est valable pour tous les matériaux de l'étude. Cependant, à partir d'une déformation relativement importante, après l'apparition de la striction, cette texture persiste même après décharge. Une partie des lamelles qui se sont orientées pendant la déformation ne reprend pas sa position initiale. Si l'on intègre sur  $2\pi$  le signal diffractant provenant de ces essais on remarque, en moyenne, que la maille cristalline est en expansion durant l'essai de traction (figure II.24). En effet, les pics de diffraction se décalent vers des angles plus faibles. Puisque les raies s'affaissent également, seule une partie des mailles est en expansion. Etant donné que l'intensité des pics est compensée par leur élargissement, la surface des raies diffractantes reste constante durant la déformation. Après décharge et avant striction, la maille reprend sa morphologie au repos puisque le décalage de pics s'annule. Cependant, après striction, même si la position du pic en  $2\theta$  revient vers sa position initiale, la surface diffractante est diminuée. Ainsi, le taux de cristallinité n'est pas modifié au cours d'un essai de traction uniaxiale, tant que le phénomène de striction n'apparaît pas. Ensuite, il diminue avec la déformation.

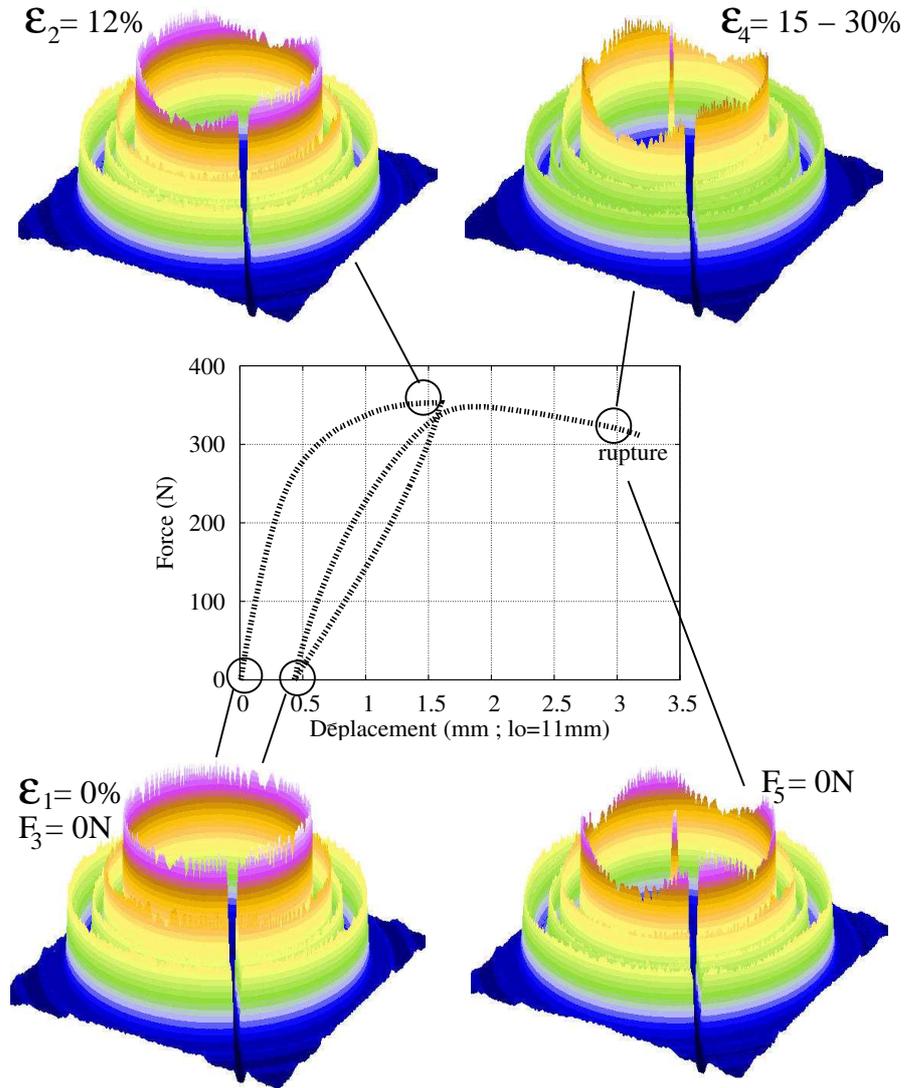


FIG. II.23 – Essai de traction uniaxiale avec analyse de l'orientation cristalline par diffraction de rayons X. Clichés de Debye-Scherrer sur une éprouvette en PP90

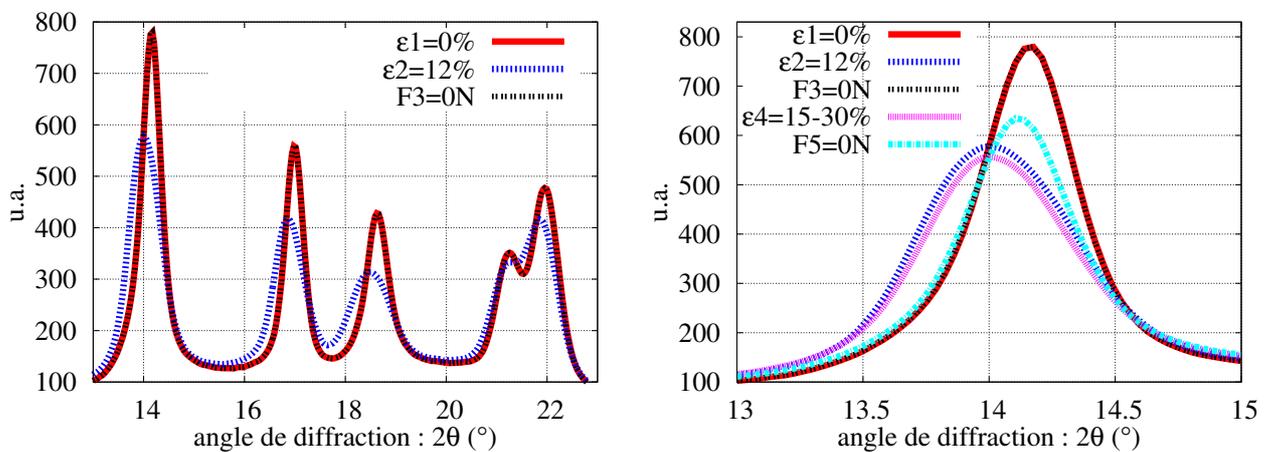
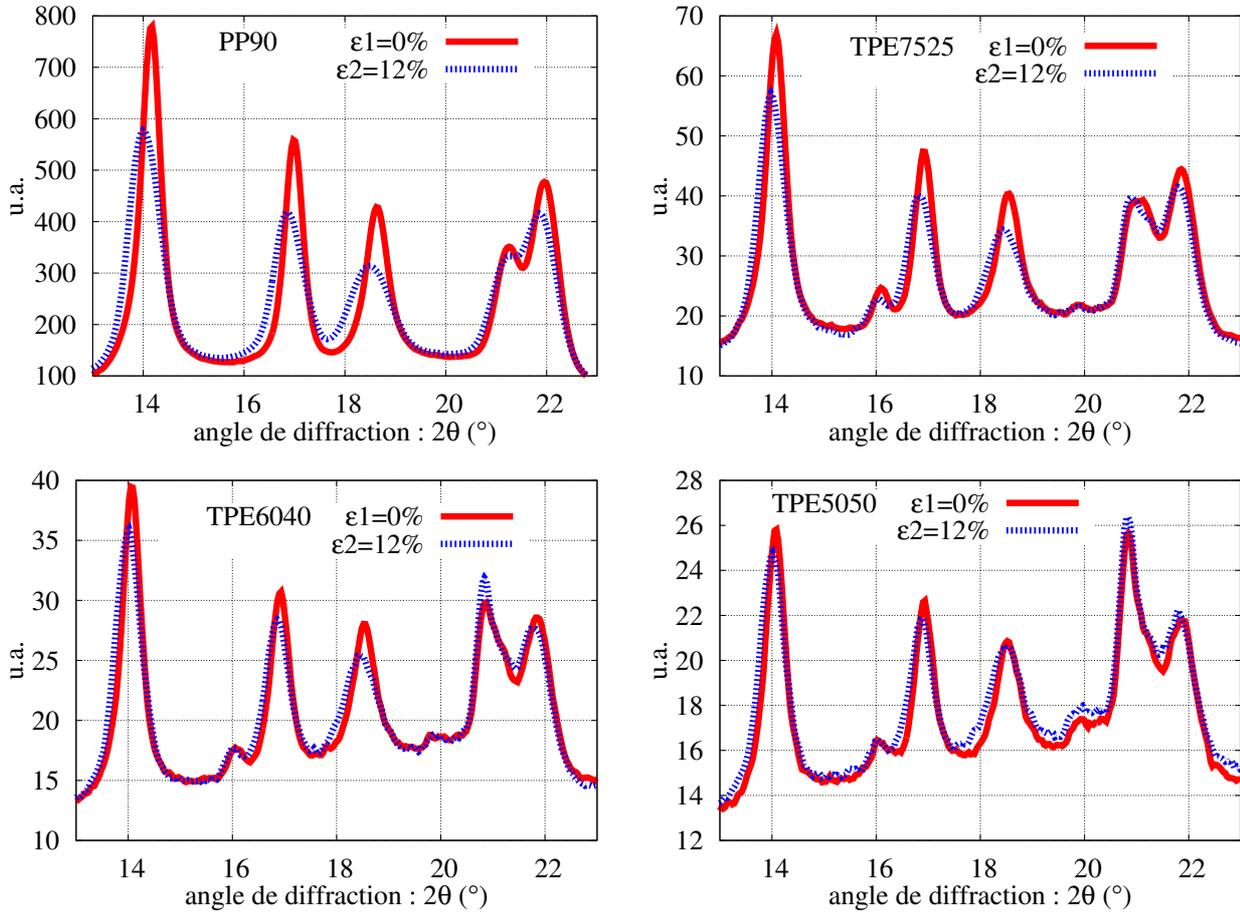


FIG. II.24 – Intégration sur  $2\pi$  des clichés de Debye-Scherrer avec traction in situ.

Toutes ces observations sur le PP s'appliquent aux TPEs, mais avec des effets moins marqués. Pour un même niveau de déformation macroscopique, la texture et le décalage des pics sont d'autant plus faibles que le taux d'élastomère est important (figure II.2.3). Il semble ainsi que les particules d'élastomère, qui accommodent une partie de la déformation, réduisent le niveau de déformation dans le PP.



Les modèles de comportement mécanique qui sont développés aux chapitres III et IV doivent permettre la modélisation des matériaux de l'étude jusqu'à l'apparition d'endommagement, et donc avant striction. Les essais de traction couplés aux mesures par diffraction des rayons X ont clairement montré que dans cette plage de déformation, le taux de cristallinité n'évolue pas. Cela simplifie donc la formulation du modèle micromécanique développé pour le PP, dont le taux de cristallinité sera considéré constant avec la déformation. Les mesures par diffraction des rayons X étant une technique complexe à mettre en place, les taux de cristallinité retenus dans la suite du manuscrit sont ceux déterminés par DSC.

## II.3 Comportement mécanique

Le comportement mécanique du PP et des TPEs est étudié dans cette section. Afin de renseigner au mieux les modèles de comportement (chapitres III et IV), plusieurs types de sollicitations sont étudiés. Les propriétés élastiques sont déterminées par des essais de traction monotone pour le PP et les TPEs, alors que celles des particules d'EPDM sont déduites d'essais de nanoindentation. Pour limiter la gamme de déformation étudiée, les essais de traction sont couplés à des mesures optiques de la déformation et à des micrographies réalisées au MEB. Ces techniques sont utilisées pour étudier l'apparition de l'endommagement au sein des matériaux. Dans cette gamme de déformation ainsi définie, le comportement élastoviscoplastique du PP et des TPEs est analysé par l'intermédiaire d'essais de traction avec des sauts de vitesse et des phases de relaxation, ainsi qu'à l'aide d'essais de charge-décharge. Des essais de traction avec décharges partielles sont également menés pour analyser la déformation plastique du PP et des essais d'indentation instrumentés sont réalisés afin de solliciter le PP avec un chargement où la pression hydrostatique est importante. Tous ces essais ont pour but de mettre en évidence les propriétés des matériaux de l'étude afin d'identifier au mieux les modèles de comportement. En vue de valider ces modèles, des essais de flexion quatre points ont également été mis en place. Pour être exploitables, ces derniers seront simulés par des calculs éléments finis (chapitres III et IV).

Dans ce manuscrit, le comportement mécanique des matériaux en traction est analysé à partir de la déformation logarithmique et de la contrainte de Cauchy. La déformation logarithmique est calculée à partir de la longueur à l'instant  $t$  de la base de mesure  $l$  et de la longueur initiale  $l_0$  avant chargement par la relation  $\varepsilon = \ln(l/l_0)$ . La contrainte de Cauchy est calculée à partir de la relation  $\sigma = F/S$  où  $F$  est la force mesurée, ramenée à l'aire de la section de l'éprouvette à l'instant  $t$ . Son évolution est déterminée en faisant l'hypothèse d'une transformation à volume constant et homogène dans la zone utile de l'éprouvette, soit  $S = S_0 \exp(-\varepsilon)$  avec  $S_0$  l'aire de la section initiale.

### II.3.1 Propriétés élastiques des particules d'élastomère

Des essais de nanoindentation ont été réalisés sur les TPEs dans le but d'estimer le module d'Young des particules d'élastomère. Le nanoindenteur utilisé (MTS Nano Instruments) possède un indenteur en diamant de forme pyramidale (type Berkovitch). Les essais sont réalisés avec une technique de mesure continue de l'effort d'enfoncement de l'indenteur par rapport à l'échantillon [Bourmaud et al., 2007]. En analysant la décharge lors de cet essai, il est possible de calculer le module d'Young du matériau indenté [Oliver et Pharr, 1992]. Dans ce cas, on suppose que la zone indentée est suffisamment grande pour qu'aucune autre phase du matériau hétérogène ne puisse en modifier le comportement. Il est alors possible d'écrire la relation :

$$E = (1 - \nu^2) \left( \frac{2a}{S} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \right)^{-1} \quad (\text{II.4})$$

avec  $E$  le module d'Young de la phase indentée et  $\nu$  son coefficient de Poisson,  $E_i$  et  $\nu_i$  les propriétés élastiques de l'indenteur,  $a$  le rayon équivalent de l'empreinte laissée par celui-ci après décharge et  $S$  la tangente déterminée lors de la décharge (figure II.25). Le rayon  $a$  est calculé analytiquement à partir de la géométrie de l'indenteur et de la profondeur

d'indentation [Oliver et Pharr, 1992].

Le comportement mécanique du PP et de l'EPDM étant très différent, les estimations données par cette démarche ne permettent pas de déterminer les propriétés à l'interface. En revanche, la valeur calculée au centre d'une particule est a priori convenable car la taille de l'empreinte est faible devant les dimensions des particules d'EPDM (figure II.25). Ainsi, une vingtaine de particules ont été indentées en leur centre. Le comportement mécanique de l'EPDM pour ce type de sollicitation est présenté à la figure II.25. En considérant que le comportement des particules d'EPDM quasi-incompressible ( $\nu = 0.49$ ), le module de Young a été estimé à  $35 \pm 5$ MPa.

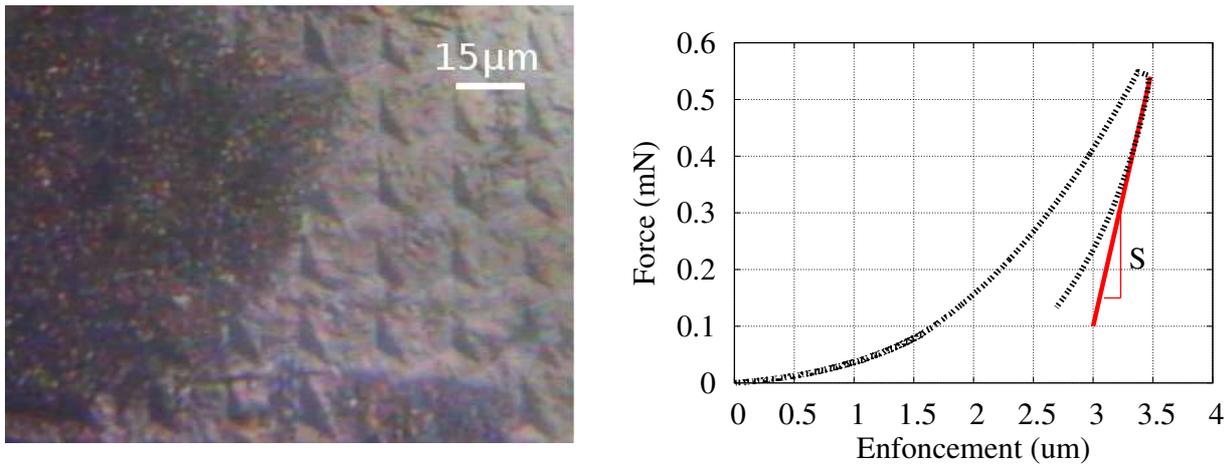


FIG. II.25 – Surface d'un TPE avec les empreintes laissées par l'indenteur (micrographie optique) et comportement type obtenu au centre d'une particule d'EPDM

Pour plus d'informations sur la démarche utilisée, se reporter à [Bourmaud et al., 2007].

### II.3.2 Comportement du PP et des TPEs en traction monotone

Dans ce paragraphe, sont présentés les essais de caractérisation du comportement des matériaux étudiés en traction monotone. Ces essais simples ont pour objectif de comparer la réponse des composites vis-à-vis de celui de la matrice et de préciser le niveau de déformation où s'initient les mécanismes d'endommagement afin de déterminer pour chaque matériau le domaine de validité des modélisations. A cette fin, certains essais de traction seront conduits avec un dispositif de mesure optique pour suivre l'évolution des champs de déformation. S'il y a création de vides au sein des matériaux liée aux phénomènes d'endommagement, un accroissement brusque du volume apparent devrait être observé. Des observations au MEB sont également menées pendant les essais de traction afin de préciser et de confirmer l'existence d'endommagement.

Les essais de traction monotone sont réalisés par l'intermédiaire d'une machine électromécanique INSTRON 5567 sur des éprouvettes normalisées de  $4 \times 10 \text{mm}^2$  de section et de 90mm de longueur utile. Un extensomètre est utilisé dans un premier temps pour mesurer la déformation dans la zone utile des éprouvettes. Les essais sont pilotés en déplacement de traverse afin que la vitesse de déformation imposée soit de l'ordre de  $0.5 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ . La réponse mécanique des

matériaux de l'étude pour ce type de chargement est présentée à la figure II.26.

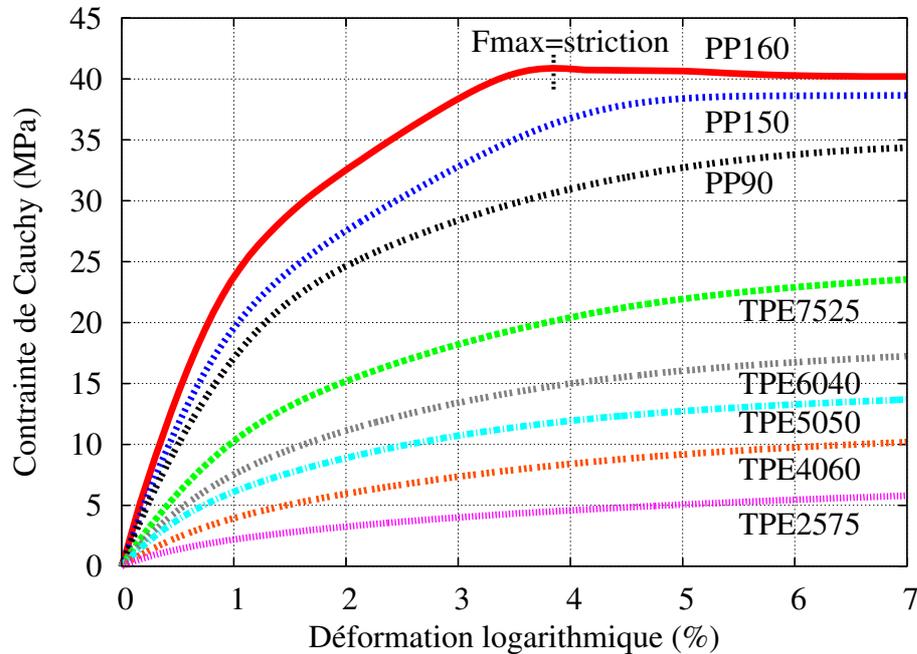


FIG. II.26 – Comportement mécanique en traction monotone des matériaux de l'étude

L'influence du recuit sur le comportement mécanique du PP est clairement mis en évidence sur ces essais. Les dimensions caractéristiques des lamelles cristallines étant équivalentes entre le PP90 et le PP150, cela confirme que le taux de cristallinité a effectivement un impact sur le comportement macroscopique des polymères semi-cristallins. Le module d'Young, la limite d'élasticité, ainsi que l'écroutissage sont modifiés. Etant donné que le taux de cristallinité entre le PP150 et le PP160 est largement inférieur à celui présent entre le PP90 et le PP150 (figure II.9) et que l'écart de comportement en traction monotone est supérieur, il semble que l'augmentation de l'épaisseur des lamelles cristallines du PP160 ait un rôle majeur sur la réponse mécanique du PP. Les modèles de comportement développés au chapitre III ne prenant pas en compte cette information dimensionnelle, il peut être préjudiciable de vouloir modéliser le comportement mécanique du PP160. En ce qui concerne les TPEs, plus il y a d'EPDM, moins l'effort nécessaire pour les déformer est grand et moins la limite entre un domaine d'élasticité et un domaine de plasticité est marquée.

Pour vérifier que la déformation des éprouvettes de traction est homogène et pour connaître les champs de déformation locaux, certains essais de traction ont été conduits avec un suivi optique du champ de déplacement en surface. Ces mesures sont possibles grâce à deux caméras et un système d'acquisition. Ce dispositif Aramis offre l'avantage de travailler en deux et en trois dimensions (figure II.27). Les surfaces à analyser sont préalablement préparées par dépôt d'une trame. Ensuite, il est possible de remonter aux champs de déformation par photogrammétrie au cours de l'essai.

Les différentes géométries d'éprouvettes de traction utilisées par la suite sont analysées par cette méthode. D'après les résultats obtenus, les champs de déformation sont homogènes jusqu'à

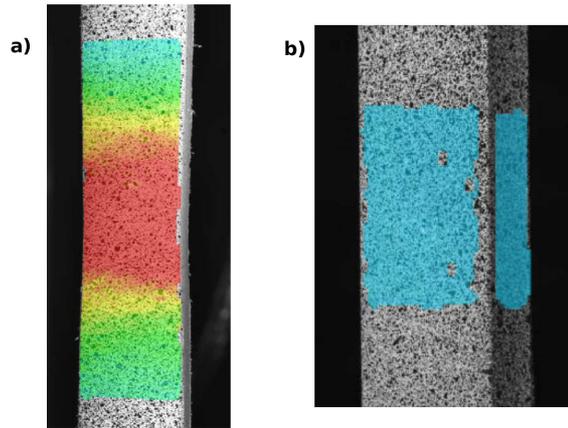


FIG. II.27 – Estimation du champ de déformation en 2D avec apparition du phénomène de striction a) et en 3D b), lors d'essais de traction avec mesures optiques

l'apparition de la striction (figure II.28). Dans le cas du PP150 par exemple, si on analyse la chute de contrainte lors de l'essai de traction monotone (II.26), la striction des éprouvettes se manifeste aux alentours de 5% de déformation. La mesure des champs de déformation sur ce matériau confirme ce résultat puisque la déformation est homogène dans la zone étudiée jusqu'à 6% de déformation (figure II.28). Les phénomènes de striction et d'endommagement sont plus largement étudiés dans la section II.3.2.2.

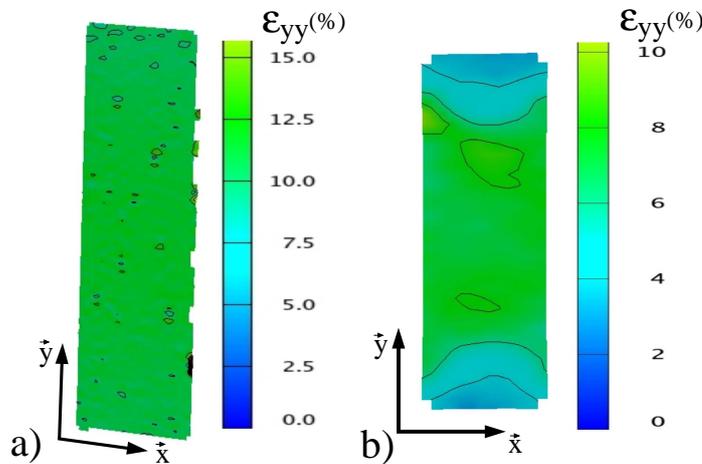


FIG. II.28 – Champ de déformation homogène dans la zone utile : a) éprouvette de traction normalisée en PP90, b) éprouvette en PP150 utilisée lors des essais de traction avec le MEB et le WAXD. Traction dans la direction  $\vec{y}$ , isovaleurs de déformation avant striction

### II.3.2.1 Propriétés élastiques

Les propriétés élastiques du PP et des TPEs sont déterminées à l'aide des essais de traction présentés à la figure II.26. Les modules d'Young des différents matériaux de l'étude ont été déterminés à une vitesse de déformation de  $0.5 \times 10^{-2} s^{-1}$ . Un polynôme d'ordre deux est dans un premier temps ajusté de sorte que celui-ci représente au mieux la réponse mécanique

des matériaux dans le domaine des petites déformations. Dans un second temps, le module d'élasticité est déterminé en prenant la dérivée à l'origine de ce polynôme (figure II.29).

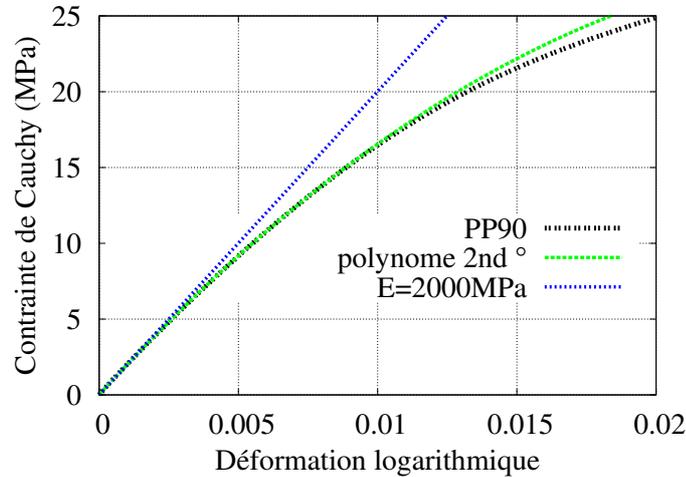


FIG. II.29 – Démarche utilisée afin de déterminer le module d'Young des matériaux de l'étude

Afin de faciliter l'estimation des coefficients de Poisson, les essais de traction ont été analysés en étudiant l'évolution de la déformation transverse  $\varepsilon_{xx}$  en fonction de la déformation longitudinale  $\varepsilon_{yy}$  (figure II.30). Il est ainsi possible de déterminer le coefficient de Poisson  $\nu$  par l'intermédiaire de la relation  $\varepsilon_{xx} = -\nu \varepsilon_{yy}$ .

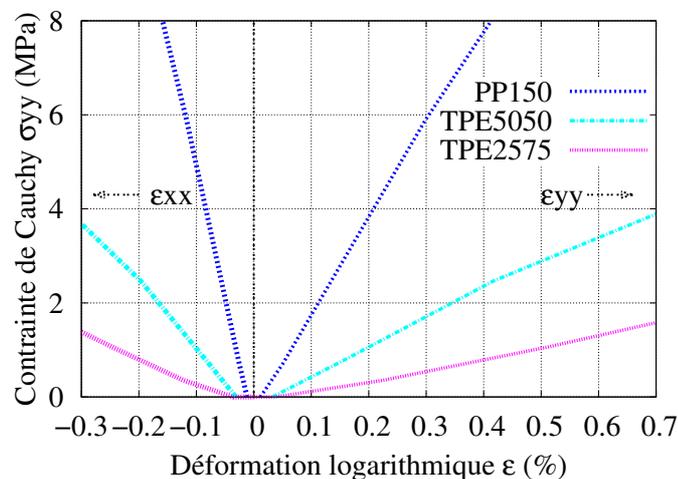


FIG. II.30 – Déformations longitudinale  $\varepsilon_{yy}$  et transversale  $\varepsilon_{xx}$  en fonction de la contrainte  $\sigma_{yy}$ , lors des essais de traction monotone

Cette démarche a été appliquée pour tous les matériaux de l'étude. Ainsi, les propriétés élastiques du PP en fonction du taux de cristallinité et des TPEs pour différents taux d'EPDM sont présentées sur les figures II.31 et II.32. En fonction de la reproductibilité des essais de traction, l'erreur commise sur la valeur des modules d'Young est d'environ 5% pour le PP et peut atteindre 10% pour les TPEs fortement chargés. En ce qui concerne les valeurs des coefficients de Poisson, seulement deux essais expérimentaux ont été réalisés sur chaque matériau. Il est ainsi difficile d'évaluer la précision des mesures obtenues.

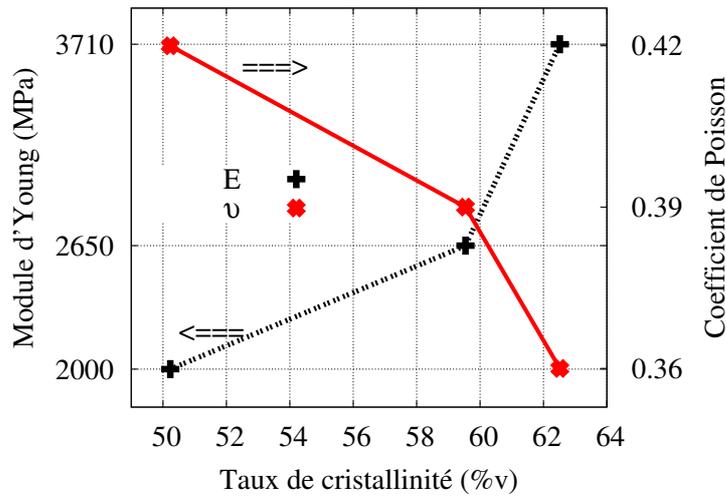


FIG. II.31 – Propriétés élastiques du PP obtenues en traction pour différents recuits

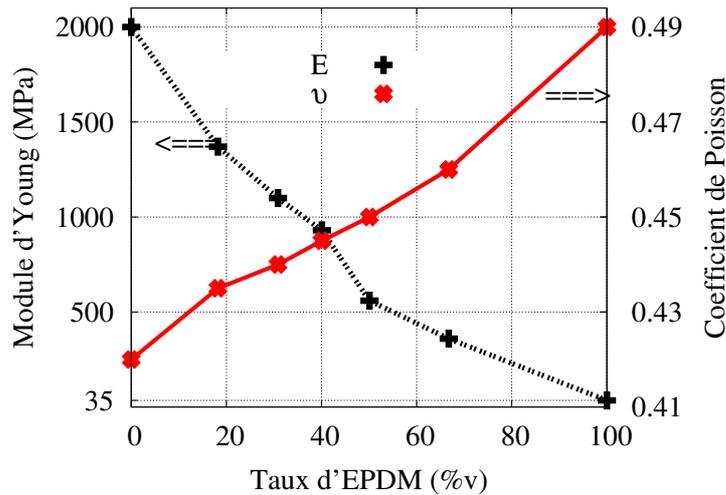


FIG. II.32 – Propriétés élastiques des TPEs obtenues en traction uniaxiale

Comme le laissait envisager la figure II.26, les propriétés élastiques du PP semblent être modifiées à la fois par le taux de cristallinité et par l'épaisseur des lamelles cristallines. En effet, même si l'évolution des propriétés d'un matériau hétérogène ne suit pas la loi des mélanges (tels que le modèle de Voigt), l'écart observé entre le PP150 et le PP160 est a priori trop marqué et ne peut être lié au seul changement du taux de cristallinité. En ce qui concerne les TPEs, on note une légère augmentation dans l'évolution du module d'élasticité pour le TPE5050 (soit 40%v d'EPDM). Cette observation peut être en relation avec l'évolution particulière du taux de cristallinité par rapport à l'épaisseur des lamelles cristallines du PP dans les TPEs, présentée à la figure II.9. On peut donc supposer que la structure du PP qui évolue au sein des TPEs en fonction du taux d'EPDM a un impact sur le comportement macroscopique des TPEs. Sur la figure II.32, sont également présentées les propriétés élastiques du PP90. On constate que pour ce recuit, le comportement du PP suit l'évolution des propriétés des TPEs. Il est donc fort possible que l'augmentation du taux de cristallinité dans les TPEs soit compensée par la diminution de l'épaisseur des lamelles cristallines.

Avant de poursuivre l'analyse du comportement mécanique des matériaux de l'étude, nous nous intéressons dans la section suivante à déterminer la gamme de déformation pour laquelle il n'y a pas d'endommagement.

### II.3.2.2 Comportement limite et domaine de validité des modélisations

L'objectif de ce travail est d'étudier le comportement limite du PP et des TPEs. Avant d'aborder les mécanismes d'endommagement, on évalue dans un premier temps pour quel niveau de déformation le phénomène de striction apparaît. Avec l'utilisation de la contrainte de Cauchy, il peut être difficile de visualiser les conditions d'apparition de la striction d'une éprouvette. Ainsi, les résultats des essais de traction monotone sont présentés à la figure II.33 en contrainte nominale. Cette dernière est définie par le rapport entre la force et l'aire de la section initiale de l'éprouvette. Pour ces essais, la déformation des éprouvettes en PP90 et en TPEs est mesurée avec le dispositif Aramis et la déformation longitudinale maximale est de 18%.

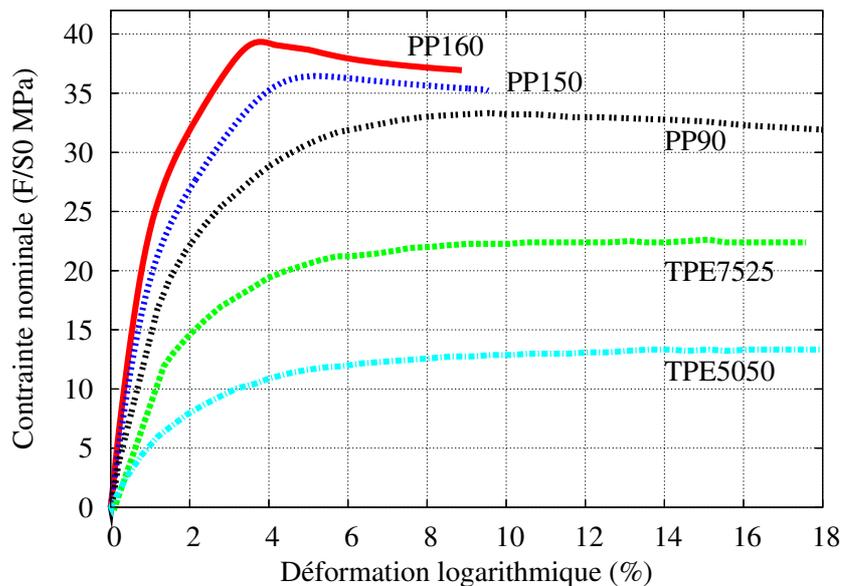


FIG. II.33 – Comportement limite des matériaux de l'étude en traction monotone

Ainsi, la striction, estimée quand  $F=F_{max}$ , apparaît à environ 4% de déformation pour le PP160, à 5% pour le PP150 et à 10% pour le PP90. Dans le cas des TPEs, le maximum de la force est plus difficile à observer car la contrainte sature sans pour autant diminuer. La contrainte liée à la déformation du TPE7525 atteint son maximum aux alentours de 12% de déformation mais ne diminue pas par la suite. Dans le cas du TPE5050, la contrainte maximale semble avoir été atteinte à la fin de l'essai, aux alentours de 18%. Ainsi, plus le taux d'élastomère est élevé au sein des TPEs, plus la striction apparaîtra tardivement. Dans le cas du PP, plus le taux de cristallinité augmente, plus la striction apparaît rapidement.

Aucune striction n'apparaît donc dans les éprouvettes en TPEs jusqu'à une déformation de 18%. Cependant, il est possible que les matériaux s'endommagent pour des niveaux de déformation inférieurs à ceux nécessaires pour qu'il y ait striction avec le critère de  $F_{max}$ . Pour préciser ce point et ne pas modéliser un comportement mécanique associé à l'endommagement

des matériaux, des mesures de variation de volume pendant l'essai de traction sont menées pour déceler des phénomènes d'endommagement. Des mesures réalisées au MEB sont également couplées aux essais de traction pour visualiser d'éventuelles décohésions ou craquelures dans les matériaux de l'étude.

### Évolution de la densité volumique en traction

Lorsqu'un polymère est sollicité mécaniquement, des craquelures peuvent apparaître perpendiculairement à la direction du chargement [Schirrer, 1995]. Ces craquelures, considérées comme un processus d'endommagement, sont constituées de macromolécules très étirées (les fibrilles) entre lesquelles se développent des microvides (figure II.34). Si le chargement s'intensifie, la croissance des craquelures générera des fissures et la rupture du matériau. Dans le cas du  $\alpha$ PP, les craquelures prennent naissance au centre des sphérolites et se propagent perpendiculairement à la direction de traction [Aboulfaraj et al., 1995] [Nitta et Takayanagi, 2003].

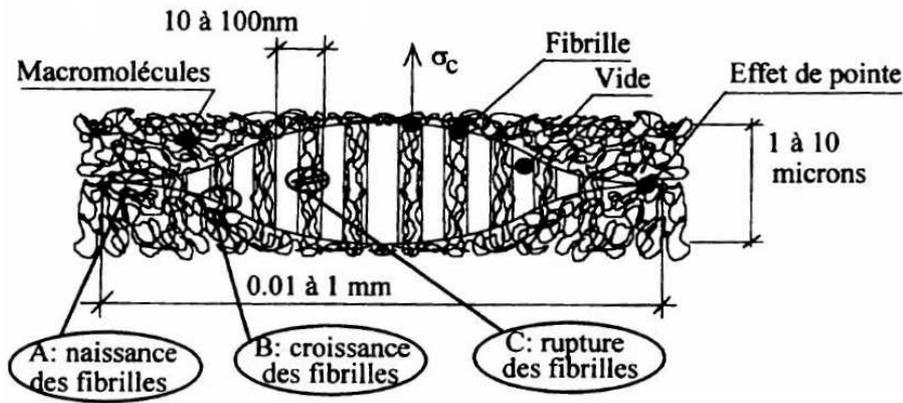


FIG. II.34 – Microstructure d'une craquelure [Schirrer, 1995]

La formation de ces craquelures est un processus de cavitation, ce qui implique une augmentation de volume. Lors d'essais de traction et de compression, [Zok et Shinozaki, 1987] ont mis en évidence le lien existant entre la variation relative de volume et la cavitation du PP. Ces auteurs ont également constaté une augmentation significative de cette variation de volume lorsque la contrainte atteint son maximum pendant les essais de compression.

En analysant les essais de traction monotone présentés à la figure II.26 avec le dispositif Aramis, il est possible de suivre la variation relative de volume en fonction de la déformation [Scodellaro, 2001] [Addiego et al., 2006]. Cette augmentation de volume est définie par la relation :

$$\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right) = (1 + \varepsilon_{xx})(1 + \varepsilon_{yy})(1 + \varepsilon_{zz}) - 1 \quad (\text{II.5})$$

avec  $\varepsilon_{yy}$  la déformation dans la direction longitudinale (direction de traction) et  $\varepsilon_{xx}$ ,  $\varepsilon_{zz}$  les déformations dans les directions transversales. La déformation volumique comprend une contribution élastique et une contribution non élastique. La variation relative de volume due à la déformation élastique est linéaire par rapport à la contrainte :

$$\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{\text{élastique}} = (1 - 2\nu) \varepsilon_{yy}^e \quad (\text{II.6})$$

Puisque le développement de la plasticité dans la matrice se fait a priori sans changement de volume, toute variation dans le domaine élastoplastique peut alors être affectée à la création de vide causée par des phénomènes de cavitation. La décomposition de la déformation en deux domaines est toutefois délicate, car la linéarité de la variation de volume élastique peut être modifiée par l'endommagement et par la dissipation visqueuse du matériau. De plus, la morphologie complexe des matériaux de l'étude implique l'existence de zones déformées plastiquement et d'autres élastiquement pour une même déformation macroscopique. Ainsi, les observations de variation de volume par l'intermédiaire d'essais de traction auront une valeur qualitative.

En utilisant cette démarche, nous obtenons la figure II.35 pour les éprouvettes en PP en fonction du recuit. On note dans le cas du PP90 une augmentation linéaire de la variation relative de volume jusqu'à environ 1% de déformation, dont la pente est similaire avec celle calculée théoriquement (Equation II.6). Ensuite, la variation décroît avant d'atteindre une asymptote horizontale. Enfin, à partir de 9% de déformation, la variation volumique croît significativement. [Addiego et al., 2006] observent le même type de comportement pour du polyéthylène haute densité avec une expansion suivie d'un léger retrait dans le domaine de plasticité, et enfin une augmentation du volume par cavitation. Concernant les deux autres recuits, la décroissance liée à une déformation plastique n'est pas observée. Il semble que la cavitation du PP150 s'initie à environ 5% de déformation et à 3.5% pour le PP160. Ainsi, la cavitation du PP et le phénomène de striction des éprouvettes de traction en PP apparaissent pour des niveaux de déformation similaires. L'épaisseur des lamelles cristallines du PP90 et du PP150 étant similaire, on constate également que le phénomène de cavitation est principalement lié au taux de cristallinité (figure II.36), dont la dépendance est quasi-linéaire (aux erreurs près, l'apparition du phénomène de striction ne pouvant être déterminé précisément avec l'approche proposée).

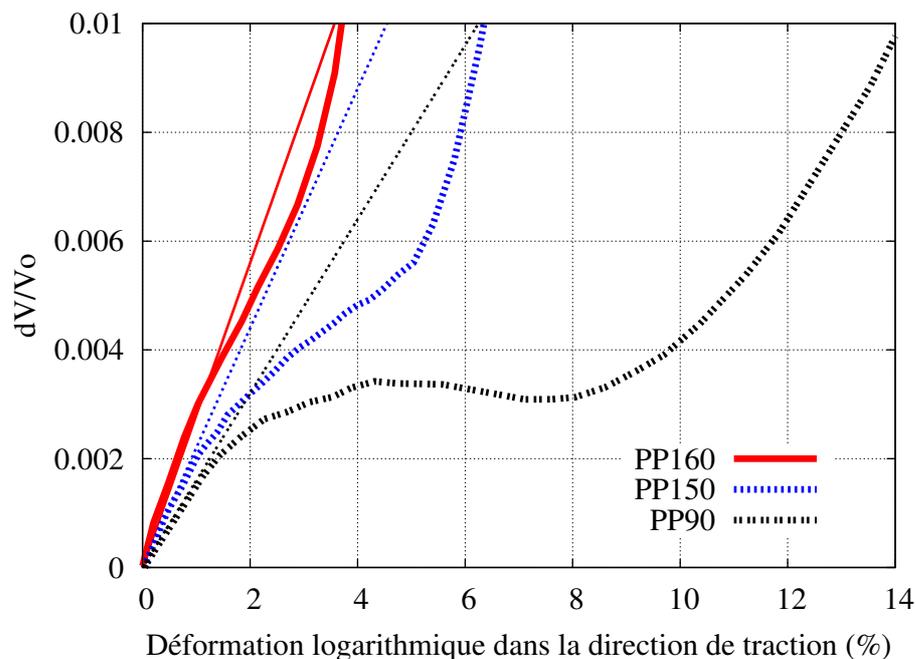


FIG. II.35 – Variation volumique relative du PP pur avec différents recuits en traction uniaxiale. Les droites correspondent à la variation volumique élastique théorique, obtenue par l'intermédiaire de l'équation II.6 et des coefficients de Poisson présentés à la figure II.31

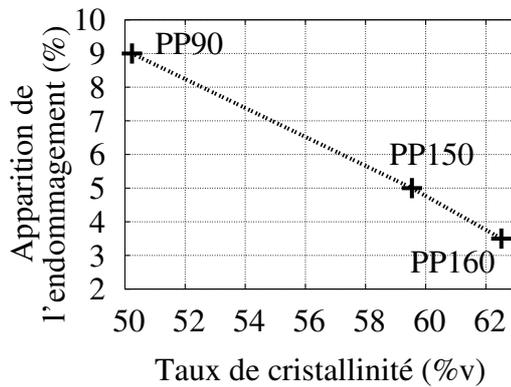


FIG. II.36 – Dépendance quasi-linéaire entre l'apparition du phénomène de cavitation et le taux de cristallinité du PP

L'apparition de différents paliers est moins nette pour les TPEs (figure II.37). En effet, l'augmentation de la variation volumique relative est constante avec une croissance plus forte à partir de 4 à 5% de déformation. Plus le taux d'EPDM est élevé, plus ce seuil apparaît tardivement. Les particules d'EPDM ayant a priori un comportement viscoélastique, il y a superposition d'une déformation viscoélastique et d'une déformation élastoviscoplastique dans la matrice. L'analyse est donc moins évidente dans le cas des TPEs. Même si les lamelles cristallines sont moins épaisses avec l'ajout d'EPDM, l'augmentation du taux de cristallinité semble être prépondérant dans l'accommodation avec la déformation. Ainsi, le PP dans les TPEs s'endommage plus rapidement en comparaison du PP90, avec une évolution comparable à un PP dont les propriétés sont comprises entre le PP150 et le PP160 (figure II.38).

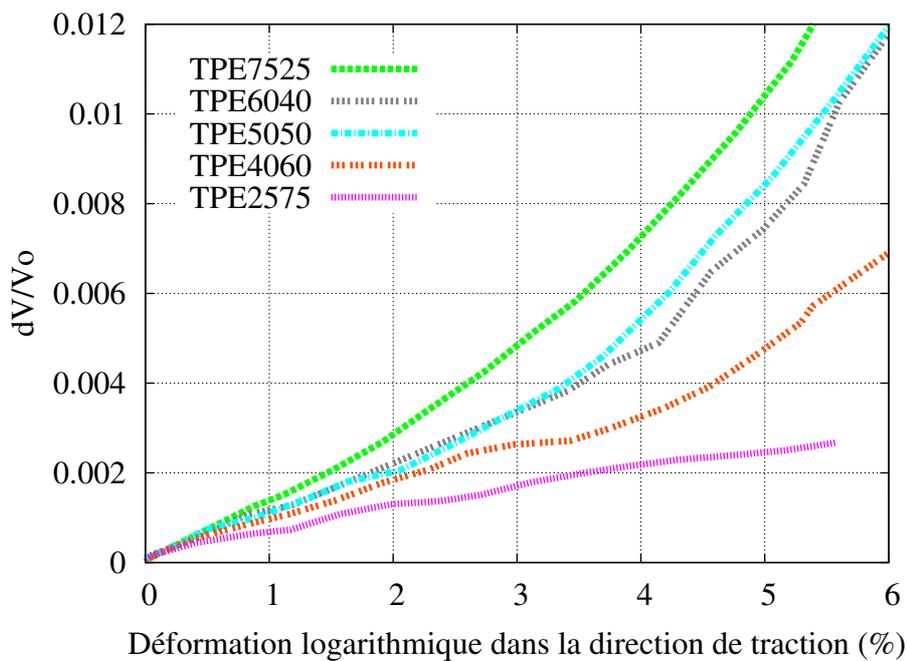


FIG. II.37 – Variation volumique relative des TPEs en traction uniaxiale

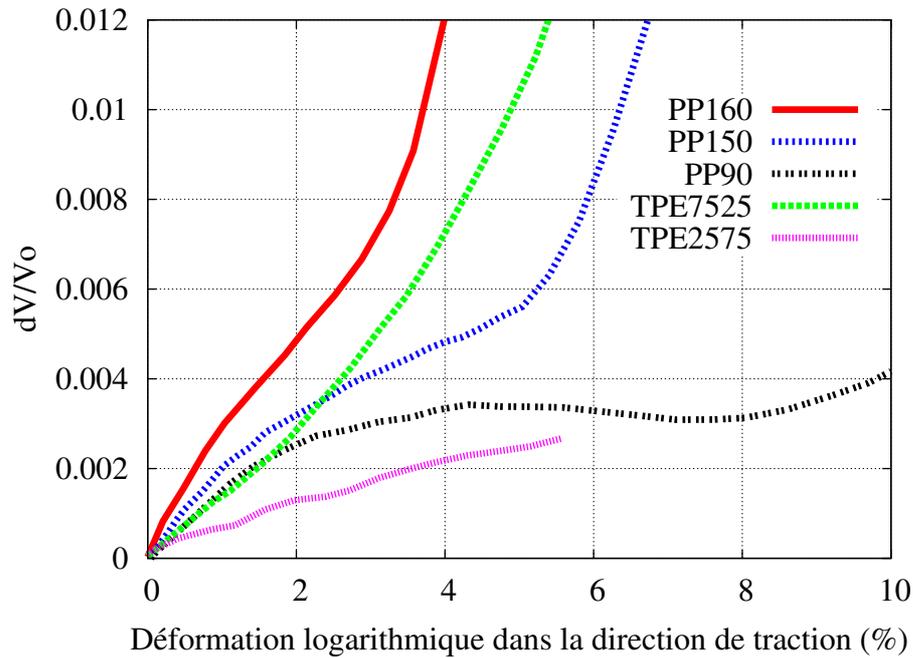


FIG. II.38 – Comparaison de l'endommagement du PP pur avec différents recuits à celui des TPEs faiblement et fortement chargés

Si on analyse la variation volumique relative au cours d'un essai mécanique en supposant une isotropie du comportement dans les directions perpendiculaires à la direction de traction, il est possible de remplacer l'analyse 3D par des mesures 2D. Ces deux approches sont comparées pour le même matériau à la figure II.39.

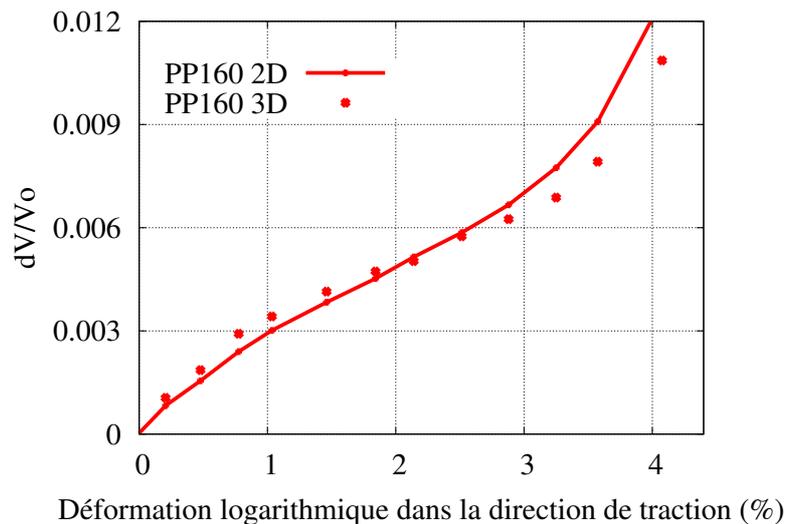


FIG. II.39 – Comparaison de la variation volumique avec les mesures 2D et 3D des déformations transverses. Essais de traction avec chargement cyclique

Les variations volumiques relatives étant proches, on peut conclure que les déformations transverses en traction sont équivalentes. Ce point a été vérifié pour tous les matériaux de l'étude.

### Cohésion et endommagement des phases sous sollicitation mécanique

Afin de préciser les limites en déformation pour chaque matériau où l'endommagement s'initie, des essais de traction in situ ont été mis en œuvre. La surface des échantillons en PP et en TPE est analysée au MEB lors d'essais de traction uniaxiale. Les modes d'observations sont identiques à ceux employés au paragraphe II.2.1, avec l'utilisation du détecteur SEI pour visualiser la structure sphérolitique du PP et le détecteur BEI en vide dégradé afin de mieux discerner les phases du TPE. Les sollicitations mécaniques sont exercées par une machine de traction DEBEN Microtest, adaptée à l'enceinte du MEB. Avec ce dispositif, seul le déplacement imposé à la traverse permet de connaître le niveau de déformation dans le matériau. Or, au vu de la géométrie des éprouvettes ( $2 \times 4 \times 8 \text{mm}^3$  de zone utile et des congés de 3mm de rayon), il est délicat de relier ce déplacement avec la déformation réelle de la zone utile. Les essais de traction réalisés sur cette géométrie d'éprouvette avec le dispositif Aramis (figure II.28.b), permettent de pallier ce problème en apportant une bonne information sur le niveau de déformation atteint pour un déplacement de traverse donné.

L'endommagement en surface des éprouvettes en PP90 survient pour une déformation supérieure à 9% en traction uniaxiale. Cet endommagement se développe sous la forme de fissures qui se propagent perpendiculairement à la direction de traction (figure II.40).

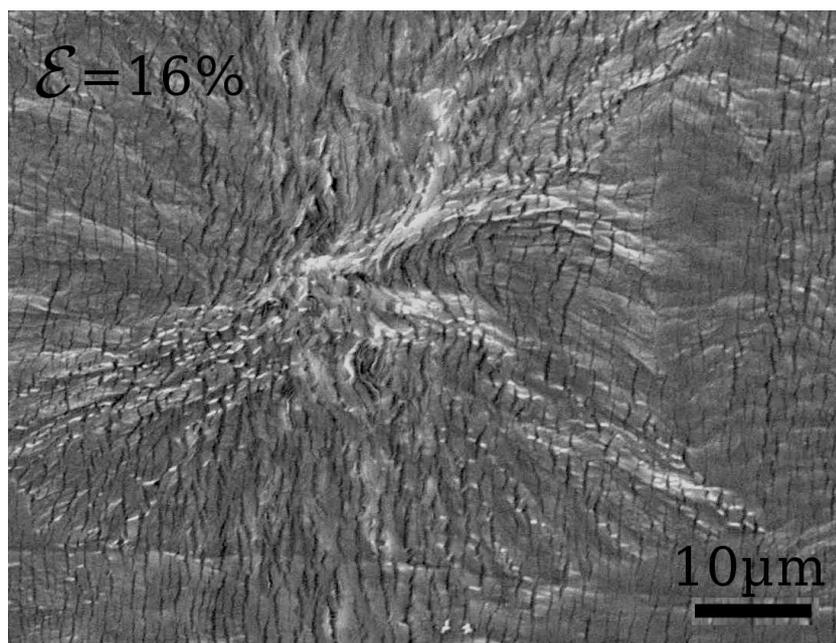


FIG. II.40 – Propagation de fissures transverses en traction sur du PP90. Cliché MEB en mode SEI et éprouvette sollicitée à 16% de déformation (axe horizontale = direction de traction)

Au cours de ces essais, il s'est avéré que le faisceau d'électrons qui bombarde la surface des échantillons a un effet notable sur la structure observée. Ce dernier semble « attaquer » la surface du PP en le dégradant. Ce phénomène, négligeable à une échelle d'observation mésoscopique, devient pénalisant si l'on souhaite visualiser les sphérolites. Le temps nécessaire à la réalisation d'un cliché est suffisant pour affecter la zone balayée et entrave l'analyse d'un autre cliché pris au même endroit à un instant ultérieur. Le faisceau amplifie les différences topologiques, facilitant l'observation des sphérolites, mais favorise l'apparition de l'endommagement. En effet, si l'on suit une zone particulière à la surface d'une éprouvette en PP, on peut penser à tort

que le matériau est endommagé, alors que l'ensemble du matériau est sain (figure II.41). A ce stade, il n'est donc pas possible de suivre l'évolution des mécanismes de déformation au sein d'un même sphérolite.

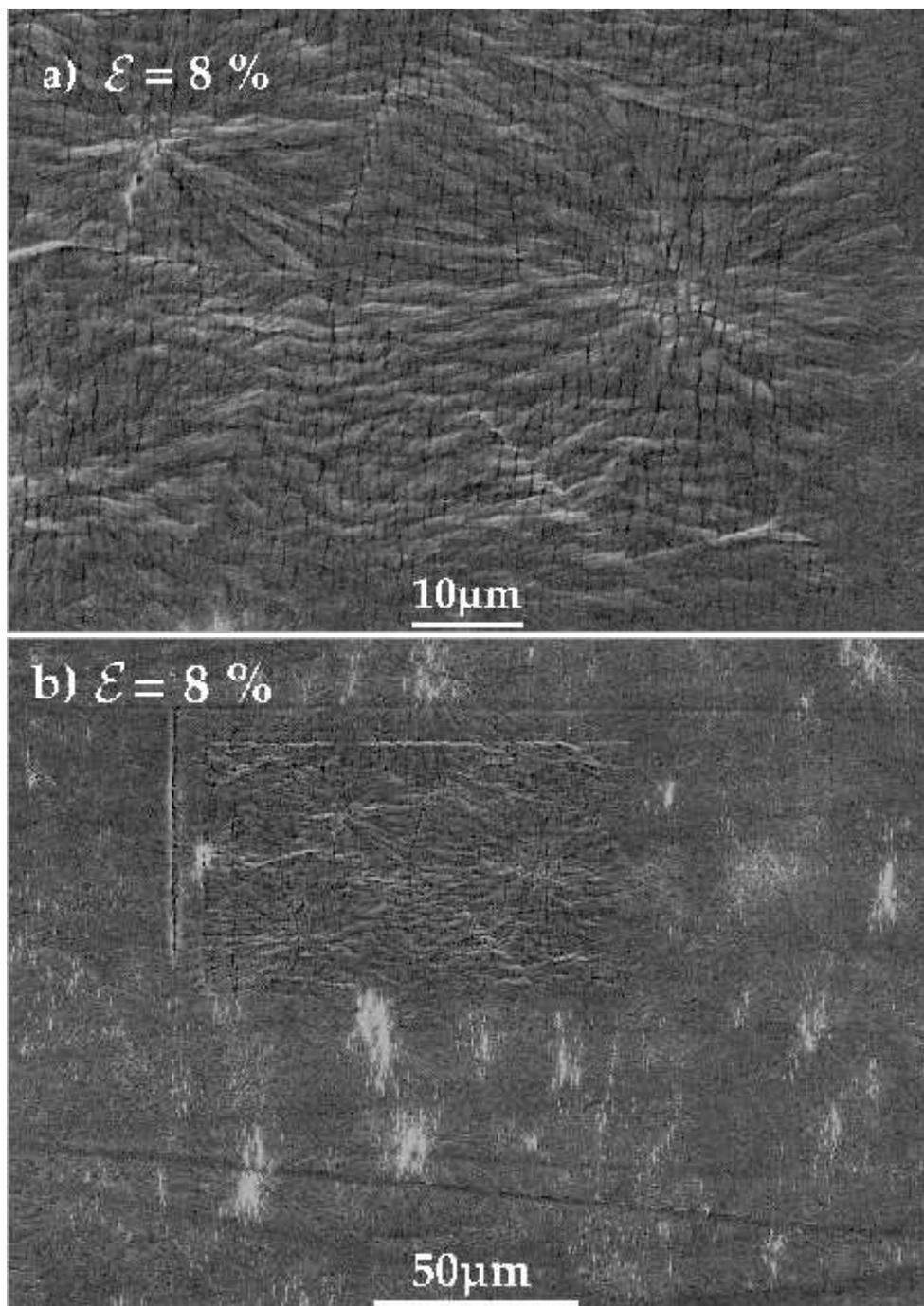


FIG. II.41 – Influence du bombardement électronique sur l'endommagement de la surface d'une éprouvette en PP90 : a) zone balayée plusieurs fois avec la présence de fissures, b) surface plus vaste sans endommagement où l'on peut discerner la zone balayée en a. Clichés MEB en mode SEI avec traction à 8% de déformation dans la direction horizontale

Lorsque les fissures se sont propagées dans l'ensemble du sphérolite, celui-ci se rompt, toujours

perpendiculairement à la direction de traction (figure II.42). Cette fissuration majeure du centre des sphérolites apparaît à la surface des échantillons en PP90 pour une déformation supérieure à 11%.

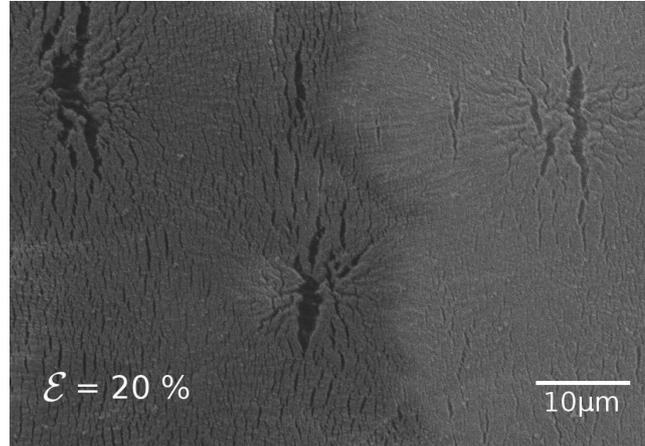


FIG. II.42 – Rupture équatoriale du centre des sphérolites en PP90 pour une déformation de 20% en traction (axe horizontale = direction de traction)

Des essais similaires ont été réalisés sur les TPEs. L'échelle d'observation étant supérieure, il est possible de suivre l'évolution de la déformation structurale sans que le faisceau puisse altérer la zone balayée (figures II.43). L'endommagement s'initie dans la matrice en PP avant 10% de déformation, puis se propage perpendiculairement à la direction de traction dans toutes les phases. A ce niveau d'observation, on peut visualiser l'endommagement du PP uniquement lorsque celui-ci est important au centre des sphérolites. Il semblerait donc que l'endommagement au sein des TPEs soit présent plus rapidement que pour des échantillons en PP90. Ce constat rejoint les mesures de variation de volume (figure II.38). On observe une très bonne adhésion des phases puisqu'il n'y a pas nécessairement de décohésion entre les particules et la matrice. Les fissures ne changent pas de direction à la rencontre d'une particule d'élastomère, et se propagent en la traversant.

Les essais de traction monotone présentés dans ce paragraphe ont permis de mettre en exergue un certain nombre de propriétés. L'analyse du comportement des matériaux de l'étude a montré que des craquelures s'initient dans le PP pour des niveaux de déformation où les éprouvettes de traction en TPE n'ont pas encore strictionné. Comme il est difficile de délimiter une gamme de déformation où les TPEs ne sont pas endommagés, on étudiera leur comportement jusqu'à 9% de déformation. Toutefois, lorsque l'on identifiera les lois de comportement développées au chapitre IV, il sera peut être nécessaire de réduire cette plage de déformation en sachant qu'il est possible que l'endommagement s'initie plutôt dans les TPEs (figure II.38). Dans le cas du PP150, la gamme de déformation est réduite à 5%.

L'influence de l'épaisseur des lamelles cristallines sur le comportement macroscopique ayant été mis en évidence, le PP160 ne sera plus étudié dans ce chapitre. En analysant les propriétés élastiques du PP et des TPEs, il semble que le comportement mécanique du PP90 soit proche de celle de la matrice en PP présente dans les TPEs. Pour cette raison, le comportement élastoviscoplastique du PP90 est principalement étudié dans la section II.3.3.

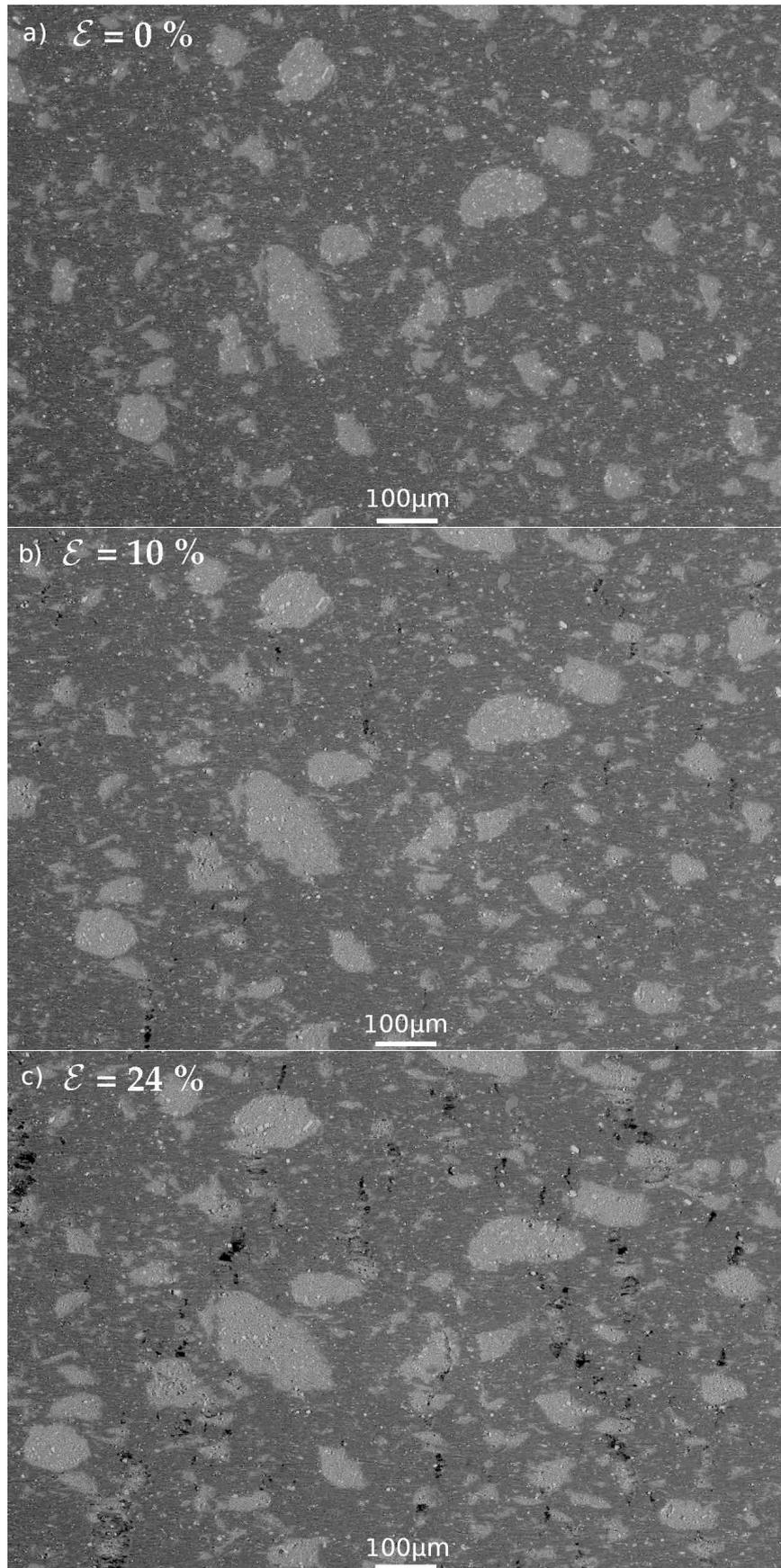


FIG. II.43 – Déformation et endommagement du TPE2575 en traction uniaxiale, micrographies MEB (axe horizontale = direction de traction)

### II.3.3 Comportement élastoviscoplastique du PP

Afin de renseigner au mieux les modèles de comportement mécanique du PP, différents moyens de caractérisation ont été mis en place. Le polypropylène est en premier lieu étudié par l'intermédiaire d'essais de traction uniaxiale sur une machine électromécanique INSTRON 5567. Ces essais permettent d'obtenir simplement une base de données relativement riche. La mesure de déformation est obtenue via un extensomètre. Des essais d'indentation instrumentés sont également utilisés afin de solliciter de manière plus complexe le matériau. Ces essais ont été effectués par G. Mauvoisin et développés par son équipe au LARMAUR, à l'université de Rennes 1. Ce moyen de caractérisation a l'avantage de solliciter le matériau avec un chargement à forte composante hydrostatique. La plupart des essais de caractérisation mécanique ont été réalisés sur le PP90. Afin d'éviter un phénomène de dissipation thermique dont les polymères sont le siège à partir d'une vitesse de déformation de l'ordre de  $10^{-2}s^{-1}$  [Tillier, 1998], les essais de caractérisation présentés dans ce manuscrit sont réalisés à une vitesse de déformation maximale de  $0.5 \times 10^{-2}s^{-1}$ .

#### II.3.3.1 Caractère visqueux et taille du domaine viscoélastique

Le polypropylène possède un caractère visqueux dès les petites déformations. Si l'on sollicite une éprouvette de traction à différentes vitesses de déformation, la contrainte résultante sera d'autant plus élevée que cette vitesse est importante. Ce phénomène est visible même pour une déformation inférieure au seuil d'écoulement plastique (figure II.44). Il s'agit donc d'une contribution viscoélastique (VE).

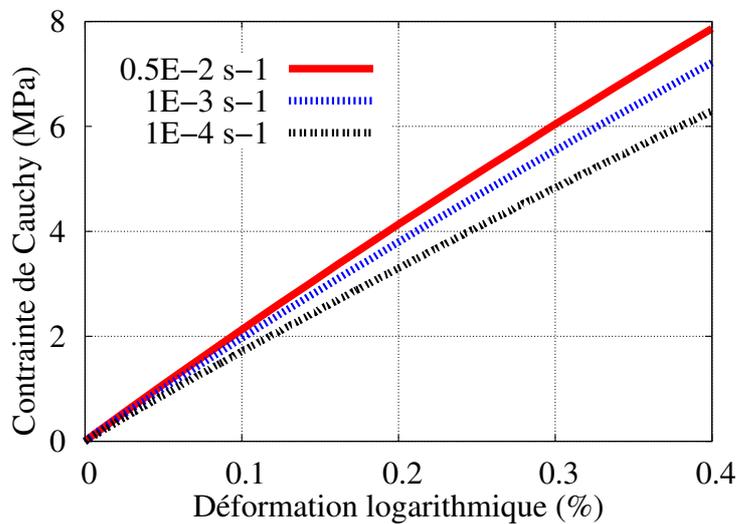


FIG. II.44 – Essais de traction uniaxiale à différentes vitesses de déformation dans le domaine viscoélastique du PP90

Pour étudier le caractère visqueux du PP dans le domaine élastoviscoplastique (EVP), un essai de traction avec des sauts de vitesse et des phases de relaxation est retenu pour minimiser le nombre d'essais. Le chargement permet de balayer une large gamme de vitesses de déformation allant de  $10^{-4}s^{-1}$  à  $0.5 \times 10^{-2}s^{-1}$ . Entre chaque saut de vitesse, une phase de relaxation de cinq minutes est imposée. A la fin du dernier palier, l'éprouvette est déchargée jusqu'à effort nul à une vitesse de déformation de  $10^{-4}s^{-1}$  (figure II.45).

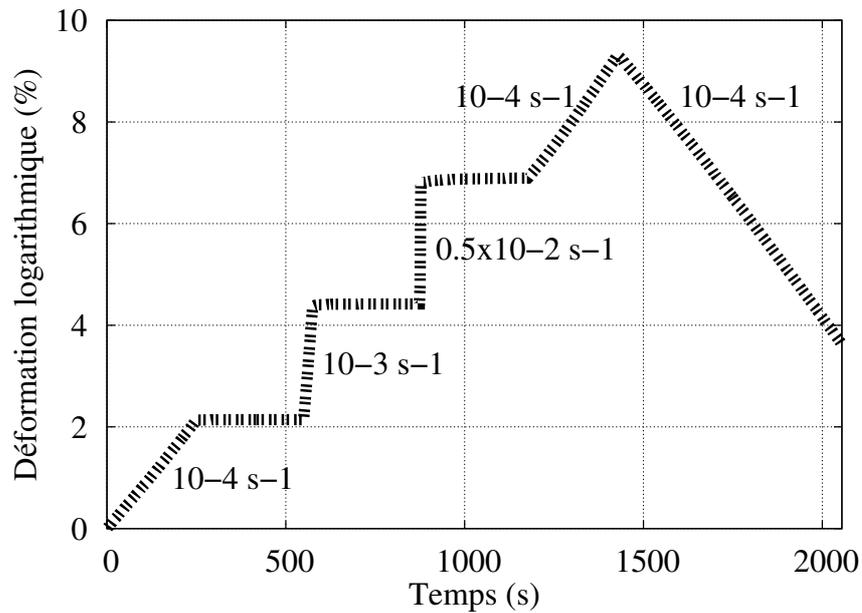


FIG. II.45 – Chargement imposé de l’essai de traction uniaxiale avec sauts de vitesse et phases de relaxation

Le comportement mécanique du PP est fortement dépendant à la vitesse de déformation dans le domaine EVP (figures II.46 et II.47). En effet, la contrainte croît de manière significative après chaque augmentation de la vitesse de sollicitation. De plus, la relaxation visqueuse durant les phases de maintien de la déformation est d’autant plus élevée que le niveau de contrainte atteint précédemment est important.

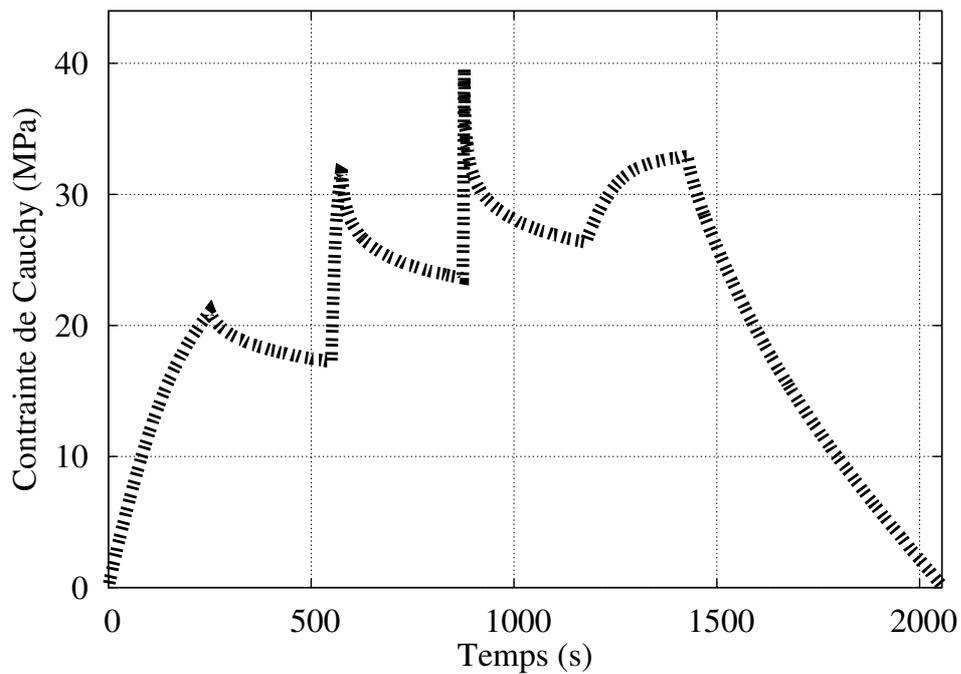


FIG. II.46 – Comportement mécanique du PP90 en traction uniaxiale avec sauts de vitesse et phases de relaxation (1/2)

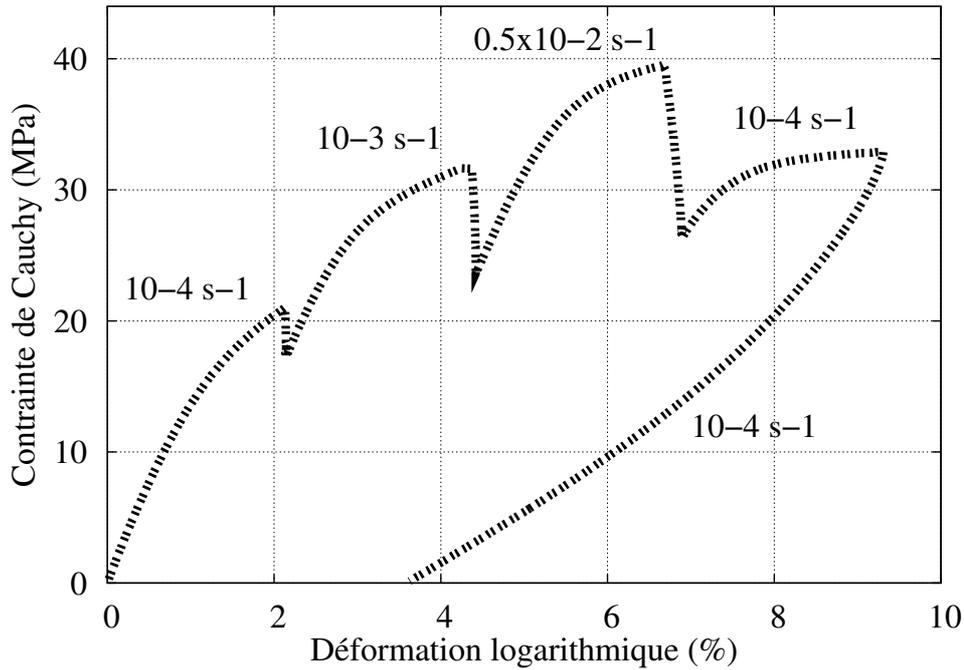


FIG. II.47 – Comportement mécanique du PP90 en traction uniaxiale avec sauts de vitesse et phases de relaxation (2/2)

En observant le début de la phase de chargement dans le domaine VE et le déchargement à la fin du dernier palier, on constate que la taille de la partie linéaire de la réponse du PP a diminué (figure II.47). Cette caractéristique est confirmée par un essai de traction avec chargement cyclique (figure II.48). Après chaque cycle de charge-décharge dans le domaine EVP, la réponse viscoélastique du PP semble se combiner avec un comportement de type élastoviscoplastique. Le domaine d'élasticité tend à se réduire avec la déformation, à partir du moment où le seuil d'écoulement plastique est dépassé.

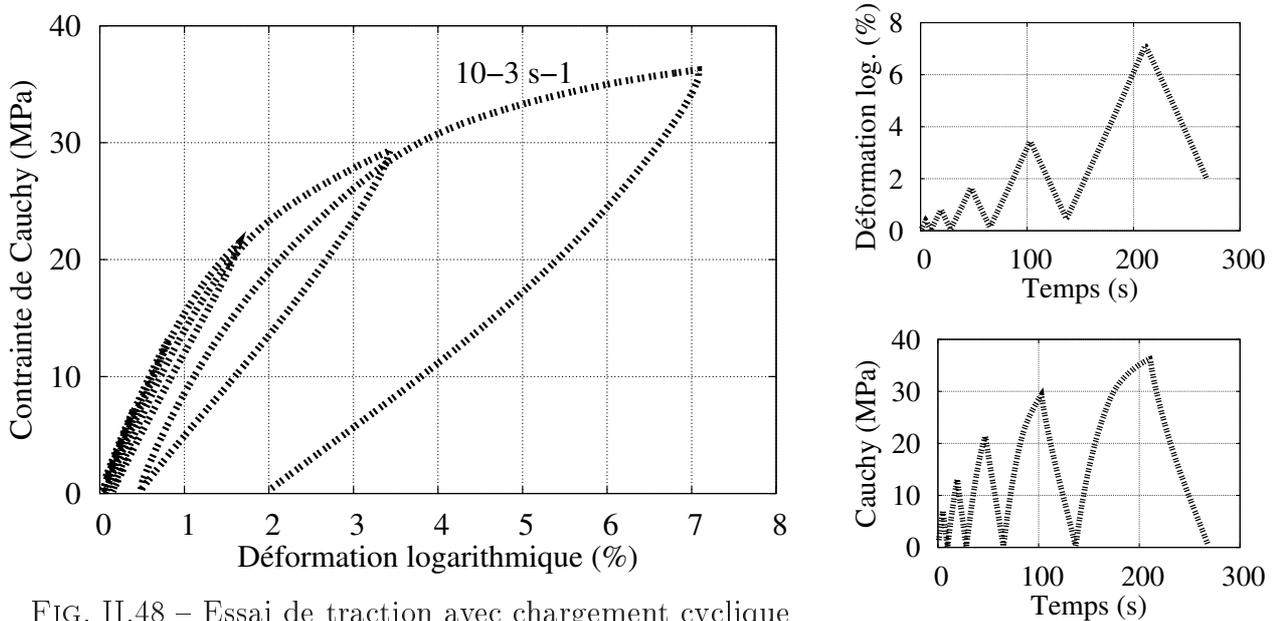


FIG. II.48 – Essai de traction avec chargement cyclique

### II.3.3.2 Mise en évidence d'une contrainte interne

Les polymères semi-cristallins peuvent être le siège de contraintes internes [Brusselle-Dupend et al., 2002], [Hamouda et al., 2007] et [Ghorbel, 2008]. Celles-ci sont liées à une hétérogénéité de comportement dans le matériau. Dans le cas du PP, cette hétérogénéité est due à la présence de la phase amorphe et de la phase cristalline, mais également au fait que les lamelles cristallines ont un comportement anisotrope et ne sont pas sollicitées de la même manière pour un chargement macroscopique (figure I.12).

Ainsi, un essai de traction uniaxiale en fluage utilisant la méthode du « dip test » [Ahlquist et Nix, 1969] est mis au point pour estimer la valeur de cette contrainte interne. La traverse est en premier lieu pilotée en déplacement jusqu'à un certain niveau de déformation dans le domaine EVP. On procède ensuite à la décharge de l'éprouvette par paliers de 0,25% à 0,5% de déformation suivant la précision souhaitée. Après chaque palier, la force est maintenue pendant une minute. Cet essai est réalisé à une vitesse de déformation de  $0.5 \times 10^{-2} s^{-1}$  (figure II.49).

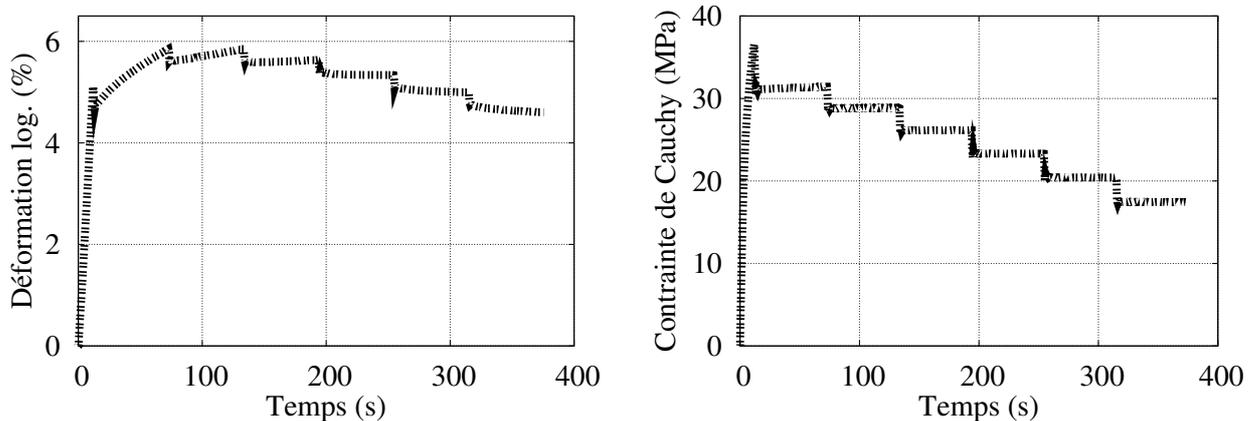


FIG. II.49 – Chargement imposé pour l'essai de traction de type "dip test"

L'intérêt majeur de cet essai est de pouvoir caractériser la contrainte interne présente dans le matériau en traction uniaxiale (figure II.49). Ainsi, on conserve le même type de sollicitation utilisé pour l'identification des autres propriétés du PP, et surtout on utilise les mêmes éprouvettes (à la différence des essais cycliques en traction-compression et en cisaillement).

Dans un premier temps, le polypropylène flue avec une déformation croissante pendant le maintien en effort. Cependant, l'intensité de cet écoulement décroît au fur et à mesure, puis change de direction. Il y a alors un phénomène de fluage « inverse » ( $\sigma > 0$  ;  $\dot{\epsilon} < 0$ ). L'existence de ces deux situations met en évidence la présence d'une contrainte interne. L'intensité de cette dernière peut être modélisée par une variable d'écrouissage cinématique  $X$ . Dans le cas présent, la valeur de la contrainte interne est estimée à 26MPa pour une déformation d'environ 5,5%. Cette valeur est celle de la contrainte appliquée lorsque la vitesse de déformation viscoplastique instantanée est nulle. D'autres essais indiquent que la vitesse de déformation imposée a peu d'influence sur la valeur de cette contrainte interne.

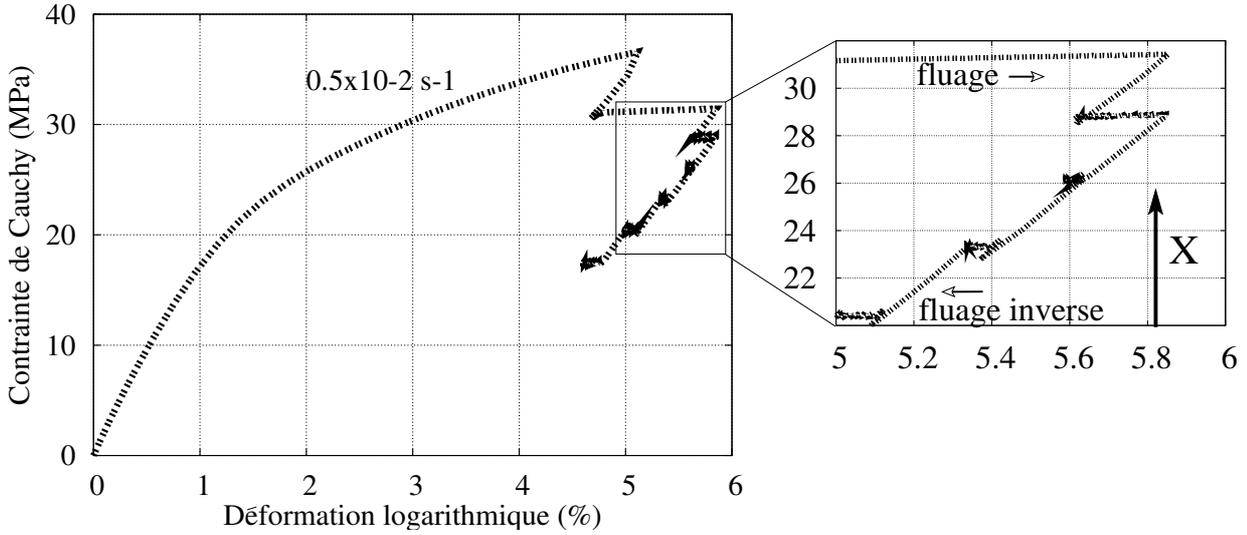


FIG. II.50 – Mise en évidence d’une contrainte interne lors d’un essai de traction avec décharges partielles sur le PP90

### II.3.3.3 Activation thermique de la déformation

La viscoplasticité de la matière condensée peut être considérée comme un phénomène thermiquement activé. Dans les métaux, cette théorie permet d’étudier le franchissement d’obstacles localisés par des dislocations, à l’aide de l’énergie thermique transmise à ces dislocations par l’intermédiaire des vibrations du réseau cristallin. Dans le cas des polymères, amorphes et semi-cristallins, la déformation viscoplastique résulte de deux contributions essentielles. Il s’agit de l’extension d’un réseau macromoléculaire et du franchissement de barrières énergétiques par les segments de chaînes en phase solide [Langroudi, 1999]. L’analyse d’Eyring [Eyring, 1936] a été la première approche pour rendre compte des écoulements thermomécaniquement activés et [Escaig et Lefebvre, 1978] l’ont introduite dans la modélisation de la plasticité des polymères solides. En supposant l’existence d’un seul mécanisme thermiquement activé, la vitesse de déformation inélastique  $\dot{\varepsilon}^{in}$  peut être décrite par la loi d’Arrhénius :

$$\dot{\varepsilon}^{in} = \dot{\varepsilon}_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_a}{k_B T}\right) \quad (\text{II.7})$$

où  $\Delta G_a$  est l’enthalpie libre d’activation nécessaire pour franchir la barrière d’énergie et  $k_B$  la constante de Boltzmann. On peut définir un volume d’activation  $V_a$  tel que :

$$V_a = - \left( \frac{\delta \Delta G_a}{\delta \sigma} \right)_{P, T, \mu \text{structure}} \quad (\text{II.8})$$

où  $V_a$  est associé à l’extension spatiale du phénomène élémentaire thermiquement activé, à pression, température et microstructure constantes. Plusieurs méthodes sont envisageables pour estimer  $V_a$ . L’étude des phases de relaxation de contrainte au cours d’un essai de traction semble la plus préconisée [Dupend-Brusselle, 2000]. La vitesse de déformation inélastique  $\dot{\varepsilon}^{in}$  est déterminée par différences finies et le volume d’activation s’exprime par :

$$V_a = kT \left( \frac{\Delta \ln \dot{\varepsilon}^{in}}{\Delta \sigma} \right)_T ; \quad \dot{\varepsilon}^{in} = \dot{\varepsilon} - \frac{\dot{\sigma}}{E} \quad (\text{II.9})$$

Cette démarche est utilisée sur du PP90 et du PP150, à l'aide d'essais de traction comprenant des phases de relaxation à différents niveaux de déformation. Afin de garantir le maintien en déformation pendant les phases de relaxation, les essais sont pilotés en vitesse de déformation par l'intermédiaire de l'extensomètre. En analysant la réponse du matériau pendant ces phases de relaxation (figure II.51) et par l'intermédiaire des équations II.9, il est possible de déterminer le volume d'activation des matériaux pour différents niveaux de déformation (figure II.52).

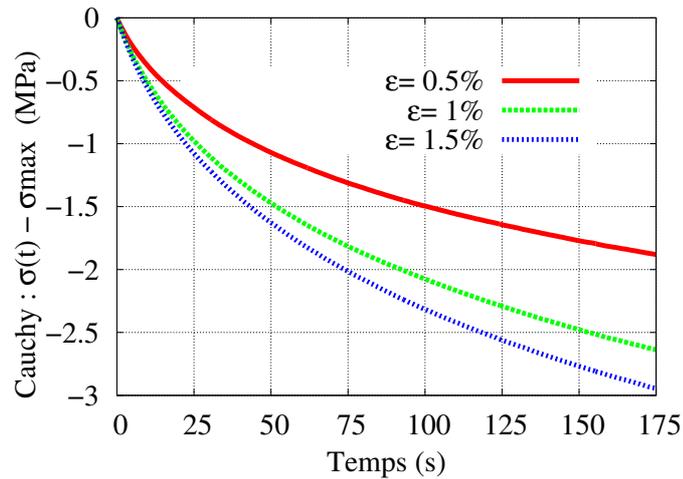


FIG. II.51 – Phases de relaxation pour différents niveaux de déformation

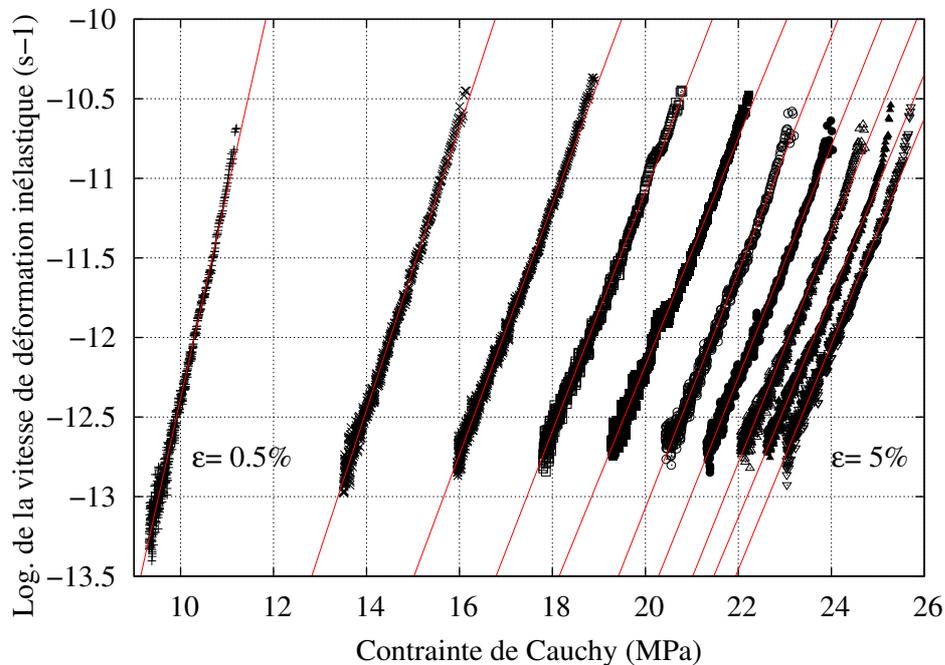


FIG. II.52 – Détermination du volume d'activation du PP90 en fonction du niveau de déformation atteint avant la phase de relaxation

L'évolution des volumes d'activation du PP90 et du PP150, obtenus à partir des pentes déterminées à la figure II.52 dans le cas du PP90, est illustrée à la figure II.53 pour différents niveaux de déformation en traction uniaxiale.

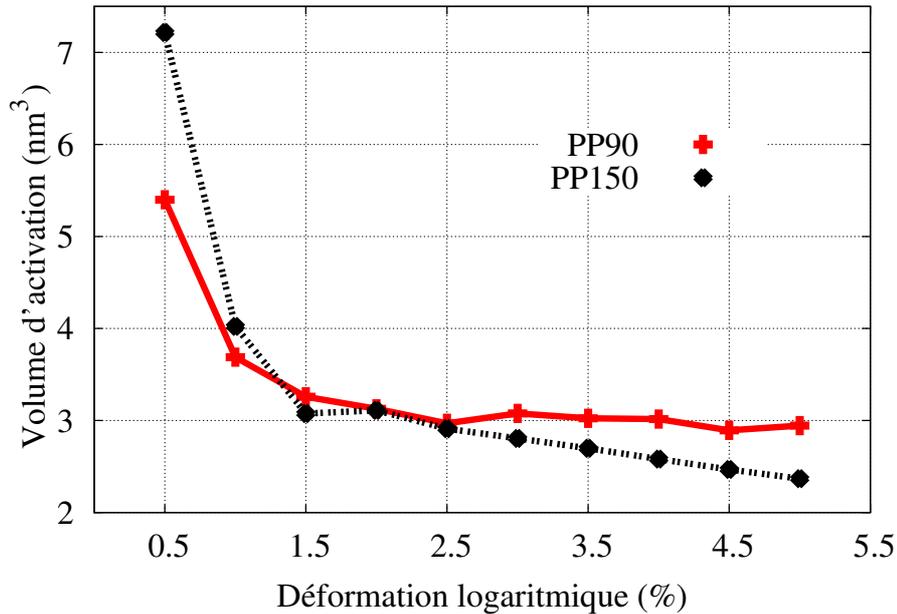


FIG. II.53 – Volumes d’activation du PP90 et du PP150 en fonction du niveau de déformation atteint avant la phase de relaxation

Après avoir atteint un niveau de déformation suffisant pour que tous les mécanismes liés à la plasticité soient activés, le volume d’activation du PP90 se stabilise à  $3\text{nm}^3$  aux alentours de 2% de déformation. Dans le cas du PP150, cette valeur est atteinte dès 1.5% de déformation mais elle diminue ensuite progressivement jusqu’à  $2.5\text{nm}^3$  (à la limite de la gamme de déformation définie dans la section II.3.2.2). Ces résultats sont cohérents avec ceux issus de la littérature. [G’Sell et Jonas, 1981] trouvent un volume d’activation de  $2,8\text{nm}^3$  et [Dupend-Brusselle, 2000] détermine des volumes allant de  $8\text{nm}^3$  à  $4,5\text{nm}^3$  dans le domaine viscoélastique puis de  $4,5\text{nm}^3$  à  $2,5\text{nm}^3$  dans le domaine élastoviscoplastique.

#### II.3.3.4 Dépendance du comportement du PP à la pression hydrostatique

Il est admis que la pression hydrostatique peut avoir un effet non négligeable sur les polymères, le niveau de contrainte augmentant avec la pression imposée (chapitre I). Afin de vérifier si le comportement mécanique du PP est dépendant de cette pression hydrostatique, des essais d’indentation instrumentés sont réalisés sur le PP90. Ces essais ont été conduits sur un appareil développé au LARMAUR par G. Mauvoisin à différentes vitesses de pénétration jusqu’à une charge maximale de 25 N, ceci afin d’éviter un enfoncement trop important de l’échantillon (figure II.54). Pour éliminer toute déformation perturbant la mesure de l’enfoncement, l’indenteur utilisé est monobloc, de forme quasi-sphérique (0.5 mm de rayon), et le déplacement relatif est mesuré par trois palpeurs placés entre le corps de l’indenteur et la surface de l’échantillon testé. Le déplacement de l’indenteur étant faible, cette technique permet de caractériser le matériau sur une fine couche de matière. Pour limiter tout risque d’étudier le comportement du PP en surface des éprouvettes où la structure cristalline est a priori différente, les échantillons testés ont été prélevés à cœur des éprouvettes de traction.

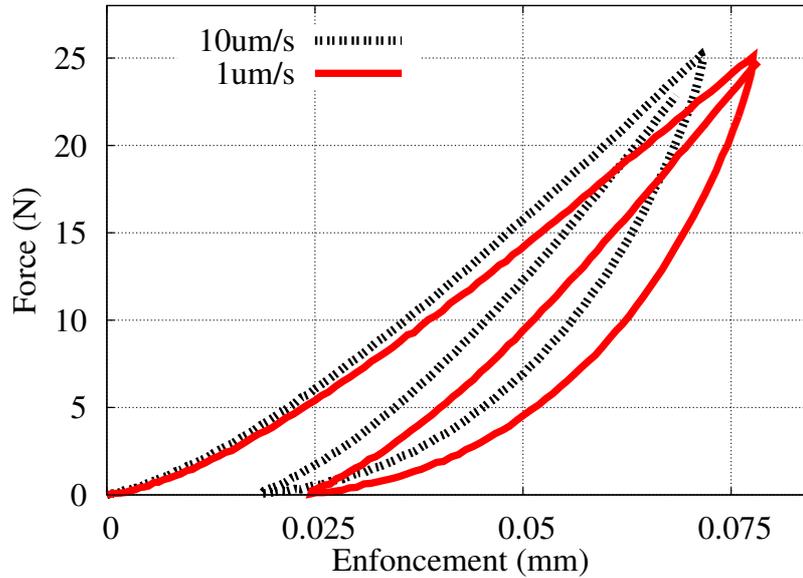


FIG. II.54 – Essais d’indentation instrumentés sur le PP90 pour deux vitesses d’enfoncement

L’évolution de la force en fonction du temps et de l’enfoncement est représentative du comportement du matériau testé en présence d’une composante importante de pression hydrostatique. L’exploitation par analyse inverse de ces données permet ainsi de déterminer si le PP présente une dissymétrie de comportement en traction et en compression. Il est donc nécessaire pour remonter à la loi de comportement habituellement obtenue par des tests conventionnels de simuler cet essai par un calcul éléments finis [Collin et al., 2009a]. La figure II.55 représente une de ces simulations réalisée à partir du code de calcul ABAQUS®. Cette simulation est issue du chapitre III pour montrer dans cette section le niveau de pression atteint lors de cet essai. Ainsi, pour un effort imposé de 25N sur l’indenteur, la pression maximale dans le PP est de l’ordre de 220MPa. Ce niveau de contrainte est très important à la vue du comportement mécanique du PP en traction ( $\sigma_{max} = 40\text{MPa}$ ), et n’aurait jamais pu être atteint lors d’essais de compression. On voit ainsi tout l’intérêt de cet essai.

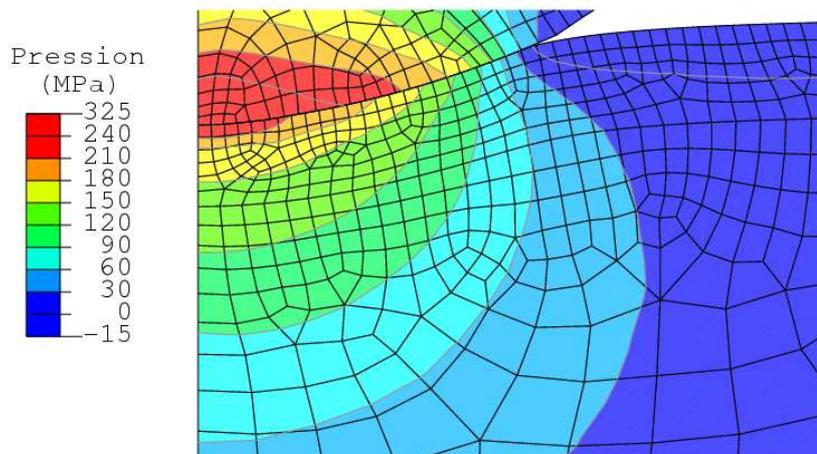


FIG. II.55 – Simulation de l’essai d’indentation par la méthode des éléments finis

### II.3.4 Comportement élastoviscoplastique des TPEs

La démarche utilisée pour modéliser le comportement mécanique des TPEs fait appel aux approches micromécaniques. Le comportement macroscopique est ainsi décrit par les lois de comportement des constituants et d'une démarche d'homogénéisation (chapitre IV). Afin d'ajuster le comportement des phases pour représenter au mieux le comportement des TPEs, des essais de traction uniaxiale sont réalisés jusqu'à 9% de déformation.

Pour caractériser le comportement élastoviscoplastique des TPEs, des essais de traction avec des sauts de vitesse et des phases de relaxation sont mis en place pour chaque composition. De même que pour le PP90, les sauts de vitesse permettent de balayer une gamme de vitesse de déformation allant de  $10^{-4}s^{-1}$  à  $0.5 \times 10^{-2}s^{-1}$ . La réponse mécanique des TPEs pour ce type de sollicitation est présentée aux figures II.56, II.57 et II.58.

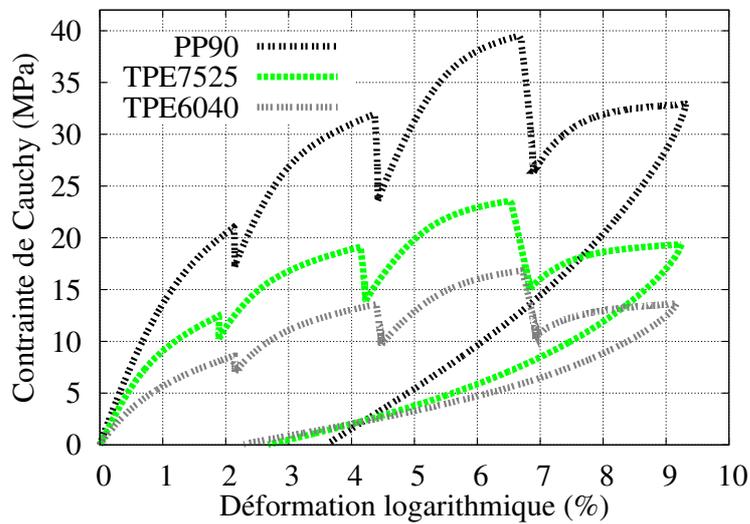


FIG. II.56 – Essais de traction avec sauts de vitesse et phases de relaxation sur les TPEs (1/2)

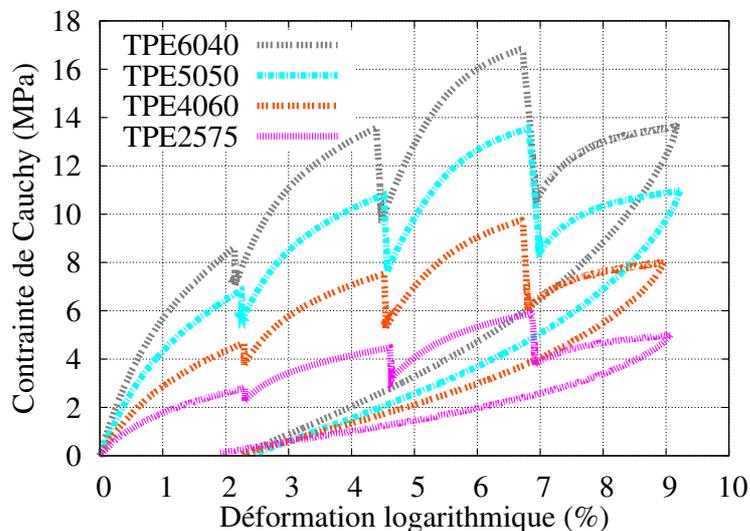


FIG. II.57 – Essais de traction avec sauts de vitesse et phases de relaxation sur les TPEs (2/2)

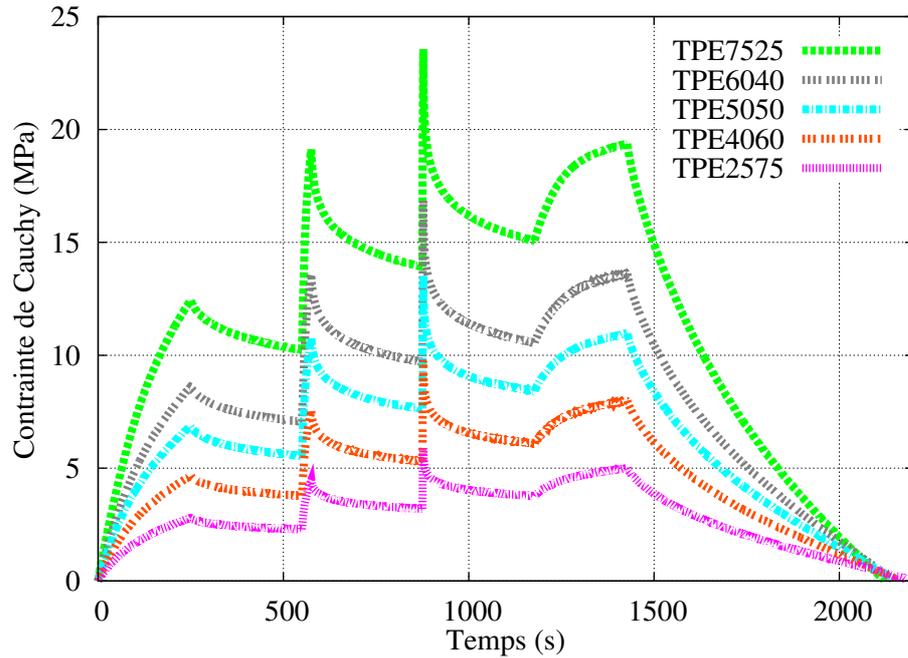


FIG. II.58 – Essais de traction avec sauts de vitesse et phases de relaxation sur les TPEs

Si l'on ne considère pas le niveau de contrainte qui est plus faible avec l'ajout de particules d'EPDM, on constate que les comportements des TPEs et du PP90 sont proches. La différence majeure est le retour élastique qui est plus prononcé pour les TPEs. Après décharge, la déformation résiduelle est de 3.5% pour le PP90 alors que pour les TPEs elle est comprise entre 2.6% et 2%. Avec l'ajout des particules d'EPDM, la composante élastique du comportement des TPEs est plus importante.

La caractérisation des TPEs dans le domaine EVP est complétée par l'intermédiaire d'essais de traction uniaxiale avec chargement cyclique à une vitesse de déformation de  $0.5 \times 10^{-2} s^{-1}$ . Deux cycles de charge-décharge sont imposés avec un maintien à effort nul à la suite de la première décharge (figure II.59). La réponse mécanique des TPEs pour ce type de sollicitation est présentée aux figures II.60 et II.61.

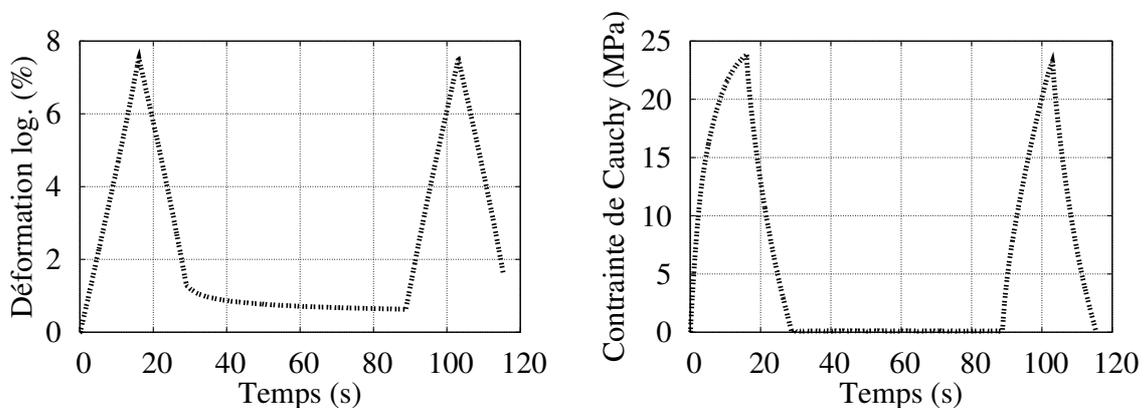


FIG. II.59 – Chargement de l'essai de traction avec chargement cyclique

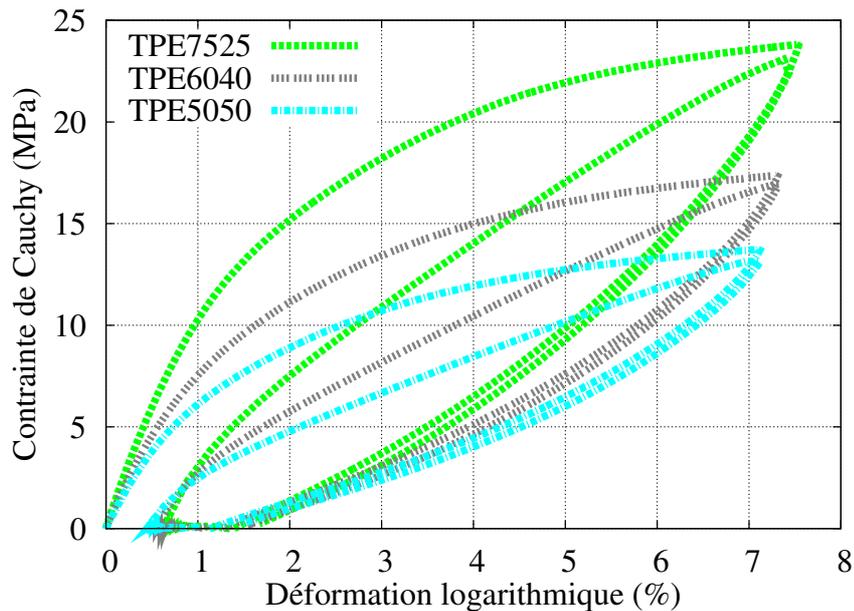


FIG. II.60 – Essai de traction avec chargement cyclique 1/2

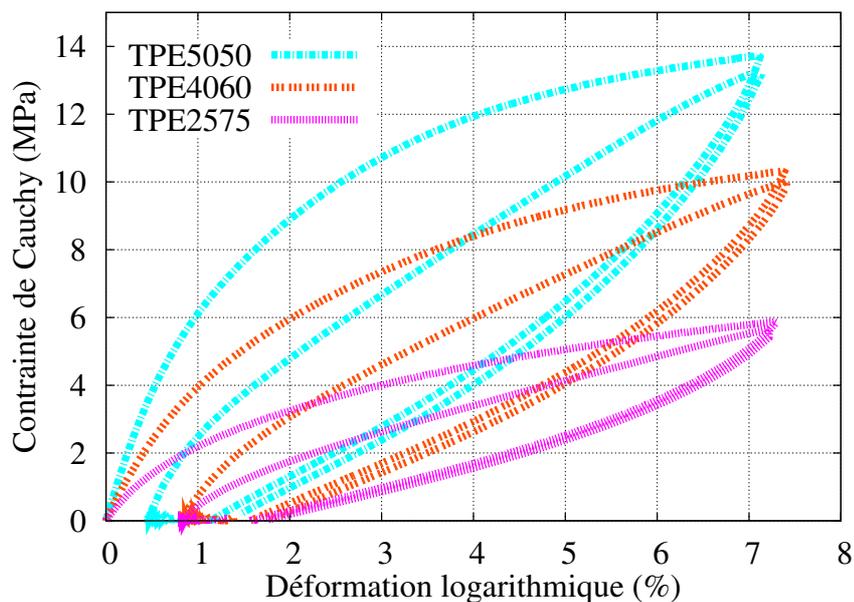


FIG. II.61 – Essai de traction avec chargement cyclique 2/2

En comparaison avec la réponse mécanique du PP90 (figure II.48), on constate que le comportement des TPEs diffère entre la première charge et la suivante. En effet, la convexité de la courbe contrainte-déformation est modifiée lors du deuxième chargement avec l'ajout de particules d'EPDM. Il est possible que ce phénomène soit lié à l'hétérogénéité de comportement entre la matrice qui se déformerait principalement dans le domaine viscoplastique, la taille du domaine viscoélastique ayant été réduite lors du premier chargement, et les particules d'EPDM qui ont un comportement viscoélastique. Il est également possible que le matériau se soit endommagé lors de la première charge. Dans le chapitre IV, il sera donc peut être nécessaire de ne simuler qu'une partie du chargement liée à cet essai.

### II.3.5 Essais de validation

Des essais de flexion quatre points ont été menés sur le PP et les TPEs en vue de valider les modèles de comportement développés dans les chapitres III et IV. Ces essais ont été choisis car ils sont simples à mettre en place et ils permettent de solliciter les éprouvettes à la fois en traction et en compression. La dissymétrie de comportement entre ces deux modes de chargement, pouvant être mise en évidence par l'essai d'indentation, sera ainsi infirmée ou confirmée par cet essai. Le schéma de principe du montage utilisé est présenté à la figure II.62.

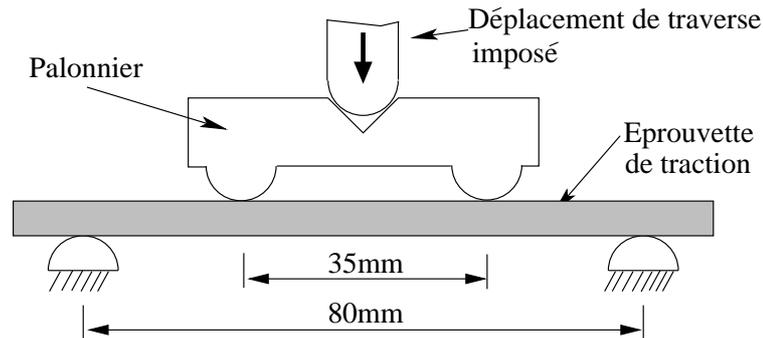


FIG. II.62 – Schéma de principe du dispositif de flexion quatre points

Pour un chargement monotone, la réponse mécanique en flexion des différents matériaux est présentée à la figure II.63. Par analogie avec les essais de traction (figure II.26), on retrouve proportionnellement le même écart de comportement entre les matériaux de l'étude.

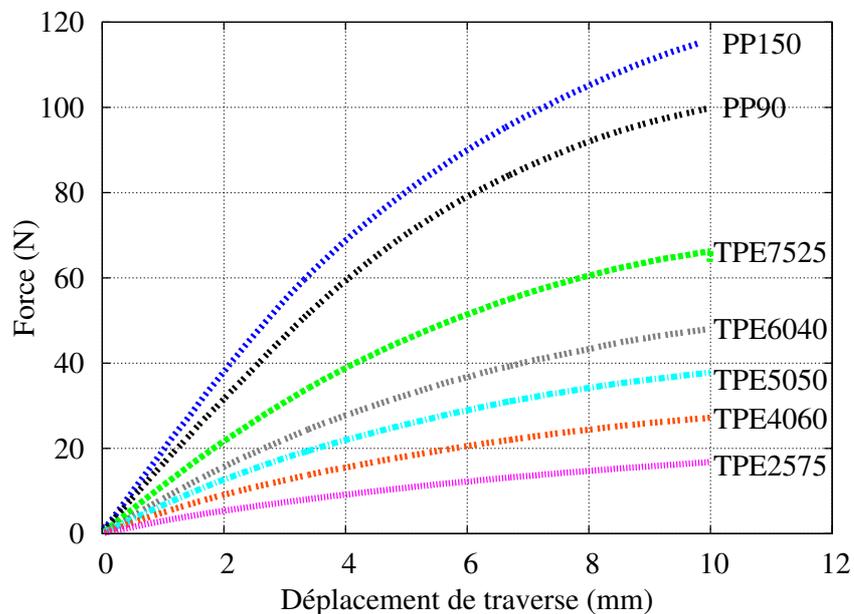


FIG. II.63 – Essais de flexion quatre points

Afin de vérifier les modèles de comportement mécanique développés aux chapitres III et IV, les matériaux sont sollicités cycliquement en charge-décharge (figures II.64 et II.65). A la différence d'un essai de traction, il n'est pas possible de déformer le matériau à un niveau élevé. En effet, à partir d'un certain déplacement de traverse, l'éprouvette glisse entre les appuis. En conséquence,

la saturation de l'effort observée lors du deuxième chargement n'est pas uniquement liée à l'écroutissage du matériau, mais également à ce « glissement » de l'éprouvette sur les appuis fixes. L'effet de structure et le caractère non homogène de cet essai nécessitent une modélisation par des calculs éléments finis qui seront présentés aux chapitres III et IV.

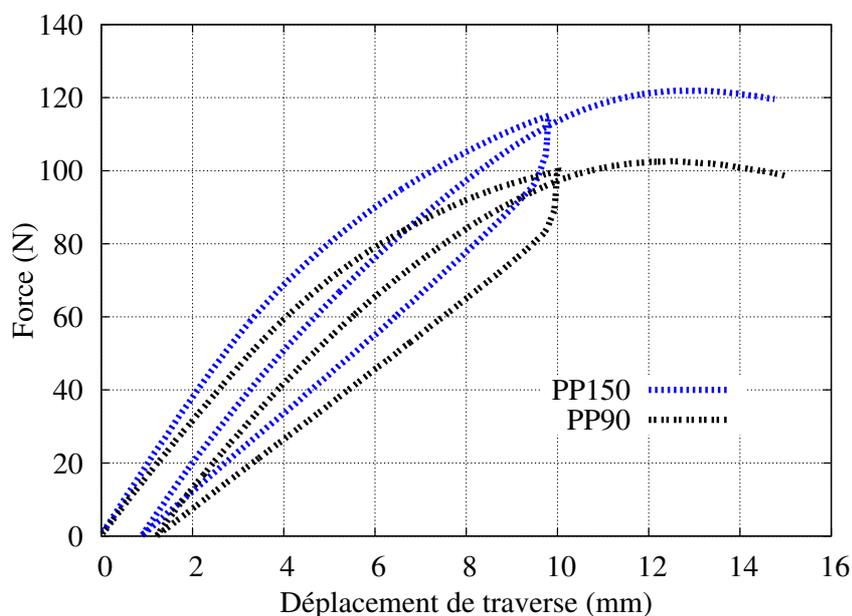


FIG. II.64 – Essais de flexion quatre points avec charge-décharge-charge sur le PP

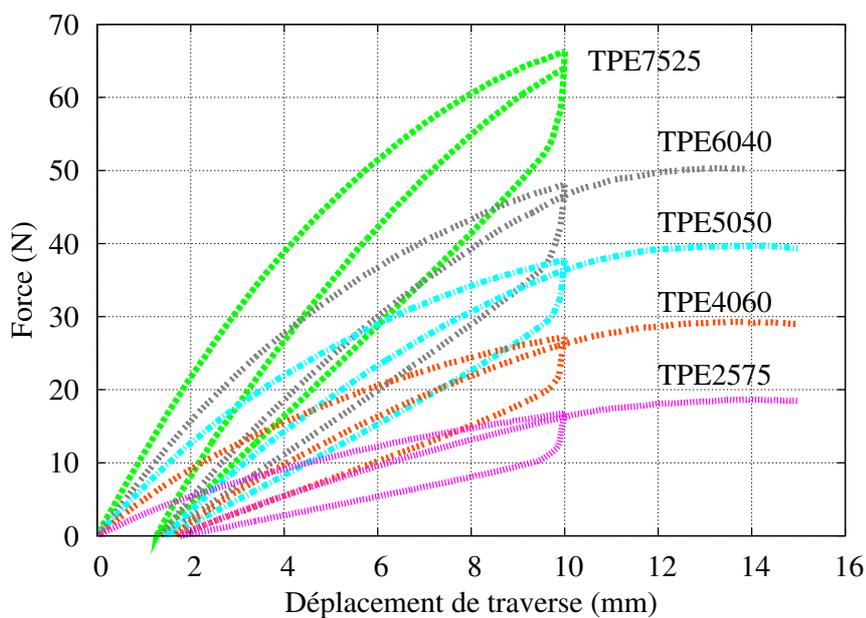


FIG. II.65 – Essais de flexion quatre points avec charge-décharge-charge sur les TPEs

## II.4 Conclusions

Un certain nombre de moyens de caractérisation ont été mis en oeuvre afin de mieux appréhender le comportement mécanique du polypropylène, des particules d'élastomère et des composites TPEs. Ces analyses physico-chimiques et ces essais mécaniques qui permettent entre autres de limiter le domaine de l'étude, montrent bien la complexité de ces matériaux. Afin que les modèles de comportement développés dans les chapitres III et IV puissent prédire le comportement des matériaux de l'étude, il sera nécessaire de prendre en compte certaines propriétés mises en évidence dans ce chapitre :

- la phase amorphe du PP est dans un état caoutchoutique à température ambiante ;
- la morphologie des sphérolites, des lamelles cristallines et des particules d'élastomère ne présentent pas d'orientation privilégiée ;
- les mécanismes d'endommagement apparaissent pour des niveaux de déformation macroscopique de l'ordre de 10% dans le cas du PP90 et de 5% dans le cas du PP150 ;
- le phénomène de cavitation des TPEs est difficile à identifier, la déformation nécessaire à son apparition est a priori comprise entre celle du PP90 et du PP150, car même si le taux de cristallinité de la matrice en PP dans les TPEs est supérieur au PP90, la présence des particules d'EPDM minimise le niveau de déformation de la matrice ;
- le taux de cristallinité n'évolue pas dans les gammes de déformation considérées ;
- le comportement mécanique du PP est de type élastoviscoplastique, avec un caractère viscoélastique dès les petites déformations ;
- en traction uniaxiale, les mécanismes de déformation génèrent une contrainte interne dans le PP et la taille du domaine d'élasticité semble diminuer en sollicitations cycliques.

Nous présenterons dans les chapitres suivants la formulation des modèles de comportement retenus pour ce travail. Ils devront être capables de décrire le comportement des matériaux à température ambiante et avant l'apparition d'endommagement. Les essais mécaniques qui ont été exposés dans ce chapitre, hormis les essais de flexion, seront utilisés afin d'identifier les paramètres des modèles de comportement.



# Chapitre III

## Modélisation du comportement mécanique du polypropylène

### III.1 Introduction

Plusieurs approches sont envisageables pour modéliser le comportement mécanique des polymères semi-cristallins (chapitre I). Dans ce travail de thèse, une modélisation macroscopique et une approche micromécanique ont été retenues. La première approche permet de représenter le comportement mécanique du polypropylène avec une formulation relativement simple. Le nombre de paramètres à identifier est également restreint. Ce modèle de comportement est issu de travaux antérieurs à cette étude [Ausias et al., 2007] et [Dupend-Brusselle, 2000], il sera utilisé comme un modèle de référence pour les approches macroscopiques à variables internes. La seconde approche, de type micromécanique, permet de mieux prendre en compte les mécanismes de déformation au sein de ce matériau hétérogène. Les comportements des phases cristalline et amorphe sont modélisés. Le comportement effectif du polypropylène est alors construit par une procédure d'homogénéisation en ayant défini au préalable un motif représentatif de la microstructure. Afin de modéliser le comportement du PP au sein des TPEs, seul le modèle macroscopique sera étudié dans le chapitre IV.

Les modèles de comportement mécanique développés dans cette étude ne permettent pas de prendre en considération des phénomènes liés à l'endommagement. Leur utilisation est donc limitée à une gamme de déformations restreinte, mise en évidence par les essais de traction avec mesure optique de la déformation et imagerie MEB. L'observation morphologique des sphérolites et des lamelles cristallines par DRX et par MEB indique qu'il n'existe pas d'orientation privilégiée de ces structures à l'échelle macroscopique et pour des échantillons qui n'ont pas encore été sollicités mécaniquement. Ainsi, les lois de comportement des phases et du PP sont définies dans un cadre isotrope. Lors des essais de traction uniaxiale, il a été montré que la variation relative de volume liée à la déformation plastique est négligeable. On supposera alors que les composantes inélastiques de la déformation sont isochores.

Après avoir identifié les coefficients propres à chaque modèle, l'approche macroscopique et l'approche micromécanique sont analysées et comparées par l'intermédiaire d'essais de traction uniaxiale et d'indentation instrumentés [Parenteau et al., 2009]. Un essai de flexion quatre points est également étudié. Ne faisant pas partie de la base expérimentale retenue pour la procédure d'identification, cet essai contribue à la validation des modèles. Déformer une

éprouvette de traction par l'intermédiaire d'un essai de flexion est intéressant car on sollicite la « structure » en traction et en compression.

La simulation EF des essais de flexion et d'indentation nécessitent d'utiliser un formalisme pour décrire les grandes transformations des milieux continus. L'approche retenue est présentée dans un premier temps.

## III.2 Formulation en grandes transformations

En description lagrangiennes, les champs de déformation et de contrainte sont déterminés aux points matériels du milieu considéré. Pour chacun de ces points, on peut associer un repère matériel qui lui est lié. Dans le cadre des petites perturbations, on peut négliger la rotation de ces repères. Cette simplification n'étant pas justifiée en grandes transformations, il devient nécessaire de travailler dans des repères locaux objectifs pour assurer l'objectivité des lois de comportement. [Ladevèze, 1980] et [Forest et Pilvin, 1999] montrent qu'il est possible d'utiliser le référentiel corotationnel. Celui-ci est défini en tous points et à chaque instant de manière à ce que son taux de rotation par rapport au milieu continu considéré soit nul. Le tenseur taux de rotation  $\underline{\underline{\Omega}}$  doit alors vérifier la relation :

$$\underline{\underline{\Omega}} = \underline{\underline{Q}}^c \cdot \underline{\underline{Q}}^c \quad (\text{III.1})$$

avec  $\underline{\underline{Q}}^c$  la rotation du référentiel corotationnel et  $\underline{\underline{Q}}^c$  son transposé.  $\underline{\underline{\Omega}}$  est la partie antisymétrique du tenseur gradient de vitesse  $\underline{\underline{L}}$  telle que :

$$\underline{\underline{L}} = \underline{\underline{\dot{F}}} \underline{\underline{F}}^{-1} = \underline{\underline{D}} + \underline{\underline{\Omega}} \quad (\text{III.2})$$

avec  $\underline{\underline{F}}$  le tenseur gradient de transformation et  $\underline{\underline{D}}$  le tenseur taux de déformation. Le taux de déformation  $\underline{\underline{\dot{\epsilon}}}$ , défini dans le repère corotationnel, s'écrit :

$$\underline{\underline{\dot{\epsilon}}} = \underline{\underline{Q}}^c \cdot \underline{\underline{D}} \cdot \underline{\underline{Q}}^c \quad (\text{III.3})$$

Ce tenseur taux de déformation est décomposé de façon additive en une partie élastique et une partie inélastique tel que  $\underline{\underline{\dot{\epsilon}}} = \underline{\underline{\dot{\epsilon}}}^e + \underline{\underline{\dot{\epsilon}}}^{in}$ . Le tenseur des contraintes dans le référentiel corotationnel est alors déduit de la loi de comportement. Si l'on souhaite retrouver le tenseur des contraintes de Cauchy  $\underline{\underline{\sigma}}$  dans la configuration actuelle, on utilise la relation :

$$\underline{\underline{\sigma}} = (\det \underline{\underline{F}}) \cdot \underline{\underline{Q}}^c \cdot \underline{\underline{\sigma}}^g \cdot \underline{\underline{Q}}^c \quad (\text{III.4})$$

Dans le cas du modèle micromécanique, seules les grandeurs homogénéisées sont écrites dans le référentiel corotationnel. Le comportement mécanique du milieu homogène équivalent (MHE) est défini par l'intermédiaire de  $\underline{\underline{\dot{E}}} = \underline{\underline{Q}}^c \cdot \underline{\underline{D}} \cdot \underline{\underline{Q}}^c$ . Comme les phases constitutives du matériau hétérogène sont supposées tourner de la même manière que le MHE, la loi de comportement est objective.

### III.3 Loi de comportement macroscopique

Le modèle macroscopique défini par [Ausias et al., 2007] reprend l'idée que propose [Dupend-Brusselle, 2000] qui consiste à partitionner le comportement macroscopique en une composante viscoélastique et une composante viscoplastique. La viscosité qui apparaît dès les petites déformations en traction uniaxiale devrait ainsi pouvoir être représentée. Cette viscoélasticité est associée au comportement de la phase cristalline et à celui de la phase amorphe qui est dans un état caoutchoutique. Le caractère visqueux lié à la déformation plastique est utilisé pour décrire le comportement de la phase cristalline, dont la plasticité est thermiquement activée. En 1D, on peut représenter ce modèle agencé en série par le schéma rhéologique figure III.1. En 3D, on généralise le comportement pour obtenir la déformation du PP, qui est la somme de la partie viscoélastique  $\underline{\underline{\varepsilon}}^{ve}$  et de la partie viscoplastique  $\underline{\underline{\varepsilon}}^{vp}$  :

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \underline{\underline{\varepsilon}}^{ve} + \underline{\underline{\varepsilon}}^{vp} \quad (\text{III.5})$$

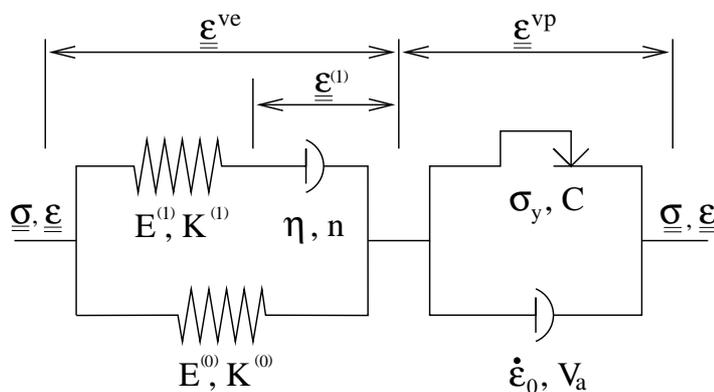


FIG. III.1 – Schéma rhéologique 1D du modèle macroscopique avec décomposition VE + VP

#### Modélisation du comportement viscoélastique

La morphologie complexe des polymères semi-cristallins confère à ces matériaux un comportement viscoélastique non-linéaire, apparaissant en général dès les faibles niveaux de déformation [Ward, 1990]. De nombreux auteurs modélisent ainsi le comportement viscoélastique du polypropylène par l'intermédiaire d'une formulation non linéaire [Drozdov et Gupa, 2003] et également à l'aide de lois de comportement basées sur le modèle de Zener [Lai et al., 2005] [Brusselle-Dupend et al., 2002]. Ce modèle, constitué d'une branche élastique et d'une branche viscoélastique [Zener, 1948], permet de représenter convenablement le comportement des polymères à la fois en fluage et en relaxation. A la différence du modèle de Maxwell, il a l'avantage de ne pas saturer vers une contrainte maximum lors d'un essai de traction uniaxiale en déformation imposée.

Le schéma rhéologique de la partie viscoélastique du modèle macroscopique est ainsi représenté par un modèle de Zener avec un amortisseur au comportement non linéaire (figure III.1). Il est constitué d'une branche élastique d'indice (0) et d'une branche viscoélastique d'indice (1). Elles sont respectivement caractérisées par les tenseurs des modules d'élasticité  $\mathcal{C}^{(0)}$  et  $\mathcal{C}^{(1)}$ . Ces derniers sont déduits des modules d'Young  $E^{(0)}$  et  $E^{(1)}$ , et des modules de compressibilité  $K^{(0)}$  et  $K^{(1)}$ . Afin de simplifier le modèle, on suppose que le coefficient de Poisson  $\nu$  est identique

pour les deux branches. Le tenseur  $\mathbf{C}$  qui représente les propriétés élastiques du PP est défini par la relation  $\mathbf{C} = \mathbf{C}^{(0)} + \mathbf{C}^{(1)}$ . La contrainte s'écrit alors :

$$\underline{\underline{\sigma}} = \mathbf{C} : (\underline{\underline{\varepsilon}} - \underline{\underline{\varepsilon}}^{in}) \quad (\text{III.6})$$

où  $\underline{\underline{\varepsilon}}^{in}$  est la partie inélastique de la déformation macroscopique, qui est définie par :

$$\underline{\underline{\varepsilon}}^{in} = \mathbf{C}^{-1} \mathbf{C}^{(1)} : \underline{\underline{\varepsilon}}^{(1)} + \underline{\underline{\varepsilon}}^{vp} \quad (\text{III.7})$$

où  $\underline{\underline{\varepsilon}}^{(1)}$  est la déformation visqueuse associée à la branche (1). Son évolution non linéaire est régie par une loi puissance d'exposant  $n$  :

$$\dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}^{(1)} = \left( \frac{J_2(\underline{\underline{\sigma}}^{(1)})}{\eta} \right)^n \frac{\underline{\underline{\sigma}}^{d(1)}}{J_2(\underline{\underline{\sigma}}^{(1)})} \quad (\text{III.8})$$

avec  $\eta$  le terme viscosité de la branche (1),  $\underline{\underline{\sigma}}^d$  le tenseur déviateur des contraintes et  $J_2$  le second invariant du déviateur dans la branche (1). A l'aide de l'équation III.8, il est ainsi possible de décrire une viscosité non linéaire avec un seul paramètre supplémentaire au modèle de Zener (que l'on retrouve si  $n=1$ ).

### Modélisation du comportement viscoplastique

La formulation du comportement viscoplastique est définie dans le cadre des matériaux standard généralisés [Lemaitre et Chaboche, 1985]. La composante inélastique étant isochore, on néglige la pression hydrostatique dans la fonction de charge  $F$ . On suppose alors que la fonction de charge viscoplastique du polypropylène ne dépend que du deuxième invariant du déviateur des contraintes. Compte tenu de la contrainte interne mise en évidence expérimentalement, le critère de plasticité introduit une variable d'écrouissage cinématique non linéaire  $\underline{\underline{X}}$ . Lors des essais de charge-décharge, on a pu noter que la taille du domaine d'élasticité diminuait avec la déformation. Dans ce modèle, cet effet a été introduit par l'ajout d'un terme quadratique dans la fonction de charge noté  $R$ . Ce terme qui a été proposé par [Ladevèze et Rougée, 1985] et [Revel et al., 1993], donne la possibilité au domaine d'élasticité de tendre vers un point aux fortes déformations. La fonction de charge est alors définie par la relation :

$$F(\underline{\underline{\sigma}}^d, \underline{\underline{X}}) = J_2(\underline{\underline{\sigma}} - \underline{\underline{X}}) - \sigma_y + \underbrace{\frac{1}{4\sigma_y} J_2^2(\underline{\underline{X}})}_R \quad (\text{III.9})$$

avec  $\underline{\underline{\sigma}}^d$  le tenseur déviateur des contraintes,  $J_2$  le second invariant du déviateur et  $\sigma_y$  la limite d'élasticité du PP. L'expression associée à  $R$  évolue avec la variable d'écrouissage  $\underline{\underline{X}}$ . La taille initiale du domaine d'élasticité donnée par  $\sigma_y$  va ainsi diminuer lorsque l'écrouissage cinématique augmente et revenir vers sa taille initiale lorsque  $\underline{\underline{X}}$  diminue. L'écrouissage cinématique est relié à sa variable associée  $\underline{\underline{\alpha}}$  par :

$$\underline{\underline{X}} = \frac{2}{3} C \underline{\underline{\alpha}} \quad (\text{III.10})$$

avec  $C$  un coefficient matériau. Les lois d'évolution de la variable  $\underline{\underline{\alpha}}$  et de la composante viscoplastique  $\underline{\underline{\varepsilon}}^{vp}$  dérivent du potentiel viscoplastique  $\Omega$  et sont régies par la règle de normalité généralisée telle que :

$$\begin{cases} \dot{\underline{\underline{\epsilon}}}^{vp} = \frac{\partial \Omega}{\partial \underline{\underline{\sigma}}} = \dot{\lambda} \frac{\partial F}{\partial \underline{\underline{\sigma}}} \\ -\dot{\underline{\underline{\alpha}}} = \frac{\partial \Omega}{\partial \underline{\underline{X}}} = \dot{\lambda} \frac{\partial F}{\partial \underline{\underline{X}}} \end{cases} \quad (\text{III.11})$$

avec  $\dot{\lambda} = \frac{\partial \Omega}{\partial F}$ . Le critère de von Mises ayant été choisi pour déterminer la fonction de charge, le multiplicateur viscoplastique  $\dot{\lambda}$  est équivalent au taux de déformation plastique cumulée  $\dot{p}$ . On obtient alors :

$$\begin{cases} \dot{\underline{\underline{\epsilon}}}^{vp} = 0 & \text{si } F \leq 0 \\ \dot{\underline{\underline{\epsilon}}}^{vp} = \frac{3}{2} \frac{\underline{\underline{\sigma}}^d - \underline{\underline{X}}}{J_2(\underline{\underline{\sigma}} - \underline{\underline{X}})} \dot{p} & \text{si } F > 0 \\ \dot{\underline{\underline{\alpha}}} = \dot{\underline{\underline{\epsilon}}}^{vp} - \frac{C}{2\sigma_y} \underline{\underline{\alpha}} \dot{p} \end{cases} \quad (\text{III.12})$$

Dans ce modèle de comportement, nous supposons que la déformation inélastique est thermiquement activée. En effet, nous avons mis en évidence ce phénomène dans le domaine viscoplastique lors des essais de traction avec relaxation (chapitre II). Ce phénomène est pris en compte dans l'expression du taux de déformation plastique cumulée :

$$\dot{p} = \dot{\epsilon}_0 \sinh \left( \frac{F V_a}{k_B T} \right) \quad (\text{III.13})$$

avec  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température à laquelle s'est déroulé l'essai en kelvin et  $V_a$  le volume d'activation apparent. Ce paramètre caractérise la sensibilité à la vitesse de déformation inélastique (chapitre II).

Le modèle de comportement macroscopique développé par [Ausias et al., 2007], basé sur une approche similaire à celle que propose [Dupend-Brusselle, 2000], devrait permettre de représenter convenablement le comportement du polypropylène, avec toutefois une démarche plus simple. Chaque phénomène observé expérimentalement est pris en compte dans la construction de la loi de comportement mais avec une approche qui permet de limiter le nombre de coefficients à identifier. En effet, ce modèle introduit neuf coefficients, dont cinq sont utilisés pour représenter le comportement viscoélastique et quatre pour le comportement viscoplastique. Cependant, il existe un certain nombre de limitations à ce modèle. Au vu des essais expérimentaux en traction, il ne semble pas évident que la formulation utilisée puisse convenablement modéliser le comportement du PP durant la décharge. En effet, celle-ci est fortement non linéaire. De plus, si l'on souhaite représenter le comportement du PP pour différents taux de cristallinité, il est nécessaire de réidentifier le modèle pour chaque variation de microstructure associée à une évolution entre les phases amorphe et cristalline. Dans ce cas de figure, une approche micromécanique qui fait intervenir le comportement des phases en présence semble plus appropriée.

## III.4 Modèle micromécanique

Dans cette partie, le comportement macroscopique du PP est décrit par l'intermédiaire d'une approche micromécanique. Les motifs morphologiques représentatifs de la microstructure étant nombreux (chapitre I), une étude en élasticité linéaire dans le cas des petites déformations est mise en place. Dans ce cadre restreint, le motif qui permettra d'estimer au mieux les propriétés élastiques macroscopiques du PP sera retenu.

Dans le domaine non linéaire, il est nécessaire de modifier la règle de transition d'échelle entre les grandeurs locales et les grandeurs macroscopiques puis d'attribuer une loi de comportement aux phases du PP. Après une courte introduction aux différentes possibilités issues de la littérature, le modèle en  $\beta$  permettant de décrire la transition d'échelle sera présenté. Son formalisme ainsi que son utilisation pour le cas des polymères semi-cristallins seront détaillés. En ce qui concerne le comportement, la phase amorphe est décrite par un modèle viscoélastique et la phase cristalline par un modèle élastoviscoplastique.

### III.4.1 Motif représentatif de la microstructure

Afin de déterminer le modèle micromécanique le plus approprié, on effectue dans un premier temps une analyse en élasticité linéaire. On évalue ainsi la capacité des différentes approches à estimer les propriétés élastiques du PP pour différents taux de cristallinité. Pour y parvenir, il est nécessaire de définir la notion de phase à considérer, puis d'estimer leurs propriétés élastiques.

Dans cette étude, le schéma représentatif de la microstructure du PP est constitué d'une phase amorphe et d'une phase cristalline. L'interphase, mise en évidence par [Nielsen et D.N. Batchelder, 2002], est négligée. En effet, son comportement étant méconnu et sa quantification nécessitant des moyens de caractérisation spécifiques, il peut être préjudiciable de la modéliser au risque de complexifier inutilement l'étude. Le comportement mécanique de l'interphase sera alors moyennée avec ceux des deux autres phases en supposant des interfaces parfaites entre les deux phases.

L'orientation des chaînes macromoléculaires au sein des lamelles cristallines confère à cette structure un comportement mécanique anisotrope [Ward, 1990]. Cependant, la germination des lamelles cristallines en forme de sphérolite permet de répartir de façon plus ou moins uniforme les lamelles dans l'espace. Les mesures réalisées par DRX sur le PP de l'étude indiquent qu'il n'y a pas d'orientation privilégiée de la structure cristalline d'un point de vue macroscopique (chapitre II). En se plaçant à une échelle de plusieurs sphérolites, on peut se permettre de représenter le comportement de la phase cristalline par une loi isotrope. On étudie ainsi le comportement de la phase cristalline dans son ensemble, et non celui d'une lamelle cristalline isolée. Il n'y a alors plus de notion liée à la dimension caractéristique des lamelles telle que leur épaisseur. Seules la fraction volumique et la position morphologique de cette phase au sein du PP sont considérées. Par conséquent, ce sont ces mêmes informations que l'on prendra en compte pour modéliser la phase amorphe. De même que pour la phase cristalline, on étudie le comportement de cette phase dans son ensemble.

La démarche utilisée afin de déterminer les propriétés élastiques de la phase amorphe est analogue à celle proposée par [Bédoui et al., 2004]. La température à laquelle se déroule les essais est supérieure à la température de transition vitreuse du PP. Dans ce cas, on peut considérer la phase amorphe dans un état semblable à celui des polymères réticulés. Les enchevêtrements entre les molécules réagissent comme s'ils étaient permanents, à l'exemple des liaisons chimiques dans un réseau caoutchoutique. Par analogie avec les modèles de réseau [L.R.G. Treloar, 1975], il est possible de déduire les propriétés élastiques de cette phase. Ainsi, le module de cisaillement de la phase amorphe au niveau du plateau caoutchoutique ( $T > T_g$ ) est défini par :

$$G_N^0 = \frac{\rho RT}{M_e} \quad (\text{III.14})$$

avec  $\rho$  la masse volumique de la phase amorphe,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température et  $M_e$  la masse moléculaire moyenne d'un segment de chaîne séparant deux enchevêtrements (généralement appelée masse entre enchevêtrements). Déduite de mesures rhéologiques à hautes températures, [Wu, 1989] définit cette masse  $M_e$  à 7kg/mol dans le cas du PP. En considérant la masse volumique de la phase amorphe à 0.854g/cm<sup>3</sup> [Wunderlich, 1973], il est alors possible de déduire le module  $G_N^0$  par l'intermédiaire de l'équation III.14. On obtient ainsi un module de cisaillement de 0.3MPa à température ambiante. Etant dans un état caoutchoutique, la phase amorphe peut être considérée quasi-incompressible. Dans ce cas, le module d'Young de cette phase est le triple du module de cisaillement ( $E_a = 2G_N^0(1 + \nu_a)$ ). Le module de compressibilité  $K_a$  est extrapolé à température ambiante des diagrammes PVT (Pression-Volume-Température) donnés par [Zoller et Walsh, 1995] et à l'aide de la relation :

$$\frac{1}{K_a} = \frac{1}{V_0} \frac{\partial V}{\partial P} \quad (\text{III.15})$$

avec  $V_0$  le volume massique égal à  $1/\rho$  et  $P$  la pression. [Bédoui et al., 2004] déterminent ainsi  $K_a$  à 2200MPa. Enfin, on en déduit le coefficient de Poisson ( $\nu_a = 0,49993$ ) via la relation  $\nu_a = \frac{1}{2} (1 - \frac{E_a}{3K_a})$ . La démarche proposée pour déterminer les propriétés élastiques de la phase amorphe ne prend pas en compte d'effets liés au confinement de cette phase au sein du PP. La présence de la phase cristalline peut modifier la mobilité moléculaire de la phase amorphe [Gorbunov et Skvortsov, 1995]. Toutefois, il ne semble pas évident que cela puisse changer de manière significative les propriétés élastiques de cette phase. De nombreux auteurs considèrent ainsi la phase amorphe dans un état caoutchoutique et ne tiennent pas compte de la présence des lamelles cristallines pour modéliser son comportement [van Dommelen et al., 2003c] [Nikolov et al., 2002] [Bédoui et al., 2004].

Les propriétés élastiques de la phase cristalline ont été calculées analytiquement pour de nombreux matériaux et reportées par [Ward, 1990]. Le tenseur d'élasticité du PP cristallin a été déterminée par [Tashiro et al., 1992]. La valeur calculée dans la direction des chaînes de 42GPa est cohérente avec celle déterminée expérimentalement à l'aide de mesures RX par [Sawatari et Matsuo, 1986]. En considérant la direction 3 comme l'axe des chaînes cristallines et la direction 1 comme la direction de croissance des lamelles cristallines, la matrice du tenseur d'élasticité  $c_c$  s'écrit :

$$c_c = \begin{pmatrix} 7,78 & 3,91 & 3,72 & 0 & 0,9 & 0 \\ 3,91 & 11,55 & 3,99 & 0 & -0,36 & 0 \\ 3,72 & 3,99 & 42,44 & 0 & -0,57 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 4,02 & 0 & -0,12 \\ 0,9 & -0,36 & -0,57 & 0 & 3,1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -0,12 & 0 & 2,99 \end{pmatrix} GPa$$

Dans notre étude, nous ne prenons pas en compte l'anisotropie liée à une lamelle cristalline puisque nous considérons la phase cristalline dans son ensemble. Il est cependant intéressant de pouvoir déterminer un ordre de grandeur du module d'élasticité de cette phase moyennée, que l'on précisera ensuite par une analyse inverse des estimations déduites des différents modèles micromécaniques. Par inversion de  $c_c$ , nous obtenons les modules d'élasticité dans les directions principales :

$$E_1 \approx 6GPa ; E_2 \approx 9GPa ; E_3 \approx 40GPa \quad (\text{III.16})$$

La morphologie complexe des lamelles cristallines ainsi que des sphérolites ne permet pas de définir suivant quelles directions les lamelles vont principalement être sollicitées. Il est cependant peu probable qu'elles se déforment suivant la direction des chaînes, dont les liaisons covalentes assurent une rigidité accrue. On peut donc supposer que le module d'Young de la phase cristalline sera compris entre 6GPa et 9GPa. On se propose de déterminer la valeur du module d'Young qui sera utilisée pour modéliser le comportement de cette phase par l'intermédiaire des modèles micromécaniques. On fixe les propriétés élastiques de la phase amorphe, puis on définit celles de la phase cristalline au plus juste de telle sorte que l'estimation des propriétés mécaniques macroscopiques du PP soit cohérente avec les données expérimentales. Les motifs morphologiques présentés dans cette étude ne permettent pas de prendre en compte des dimensions telle que l'épaisseur des lamelles cristallines. Si ces dernières jouent un rôle sur le comportement macroscopique du PP, il est préférable de ne considérer dans cette analyse que les matériaux dont les lamelles ont des dimensions voisines. Les propriétés élastiques de la phase cristalline sont ainsi estimées uniquement à l'aide du PP90 et du PP150. A la différence du PP160, l'épaisseur de leurs lamelles cristallines est similaire même si leur taux de cristallinité est différent (chapitre II).

Cette analyse en élasticité linéaire est établie pour chaque règle de changement d'échelle. On définit pour chacun d'eux un couple de coefficients élastiques pour la phase cristalline. Le module d'Young du PP estimé par les modèles micromécaniques en fonction du taux de cristallinité est représenté à la figure III.2 dans le cas de l'approche autocohérente généralisée avec la phase amorphe imbriquée dans la phase cristalline (ACG-AinC) et à la figure III.3 dans le cas de l'analyse déduite de la borne supérieure de Hashin Shtrikman (HS+). Ces deux modèles sont les seuls qui permettent de représenter convenablement les propriétés élastiques du PP à l'échelle macroscopique. Dans le cas des autres estimations, les propriétés mécaniques macroscopiques s'effondrent en dessous de 40% de taux de cristallinité. Cela est lié au fort contraste de propriétés entre les phases. On constate également que le module d'Young du PP160, qui a été représenté sur les figures III.2 et III.3, est trop élevé par rapport aux deux autres matériaux pour pouvoir être pris en compte dans l'ajustement effectué. Il est donc évident que l'épaisseur des lamelles cristallines modifie de manière importante les propriétés macroscopiques du PP, même en élasticité linéaire.

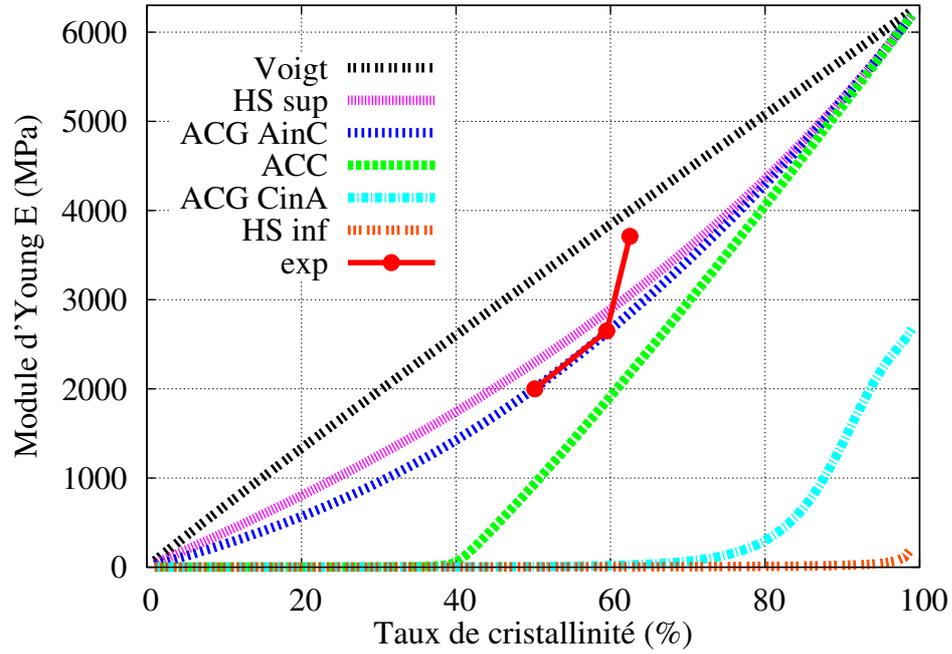


FIG. III.2 – Estimation du module d'Young  $E_{PP}$  pour différentes approches, dans le cas où les propriétés de la phase cristalline sont identifiées sur le modèle ACG-AinC.  $E_c = 6300\text{MPa}$ ,  $\nu_c = 0.35$  et  $E_a = 0.9\text{MPa}$ ,  $\nu_a = 0.49993$

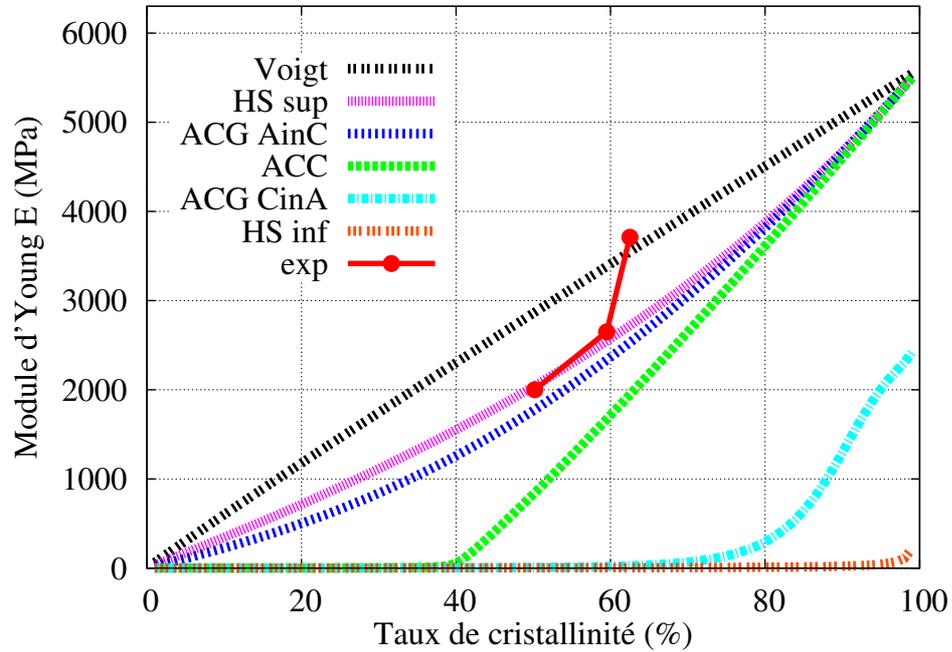


FIG. III.3 – Estimation du module d'Young  $E_{PP}$  pour différentes approches, dans le cas où les propriétés de la phase cristalline sont identifiées sur le modèle HS+.  $E_c = 5600\text{MPa}$ ,  $\nu_c = 0.368$  et  $E_a = 0.9\text{MPa}$ ,  $\nu_a = 0.49993$

De même que pour le module d'Young, l'estimation du coefficient de Poisson est présentée figure III.4 dans le cas de l'approche ACG-AinC et figure III.5 dans le cas de la borne HS+.

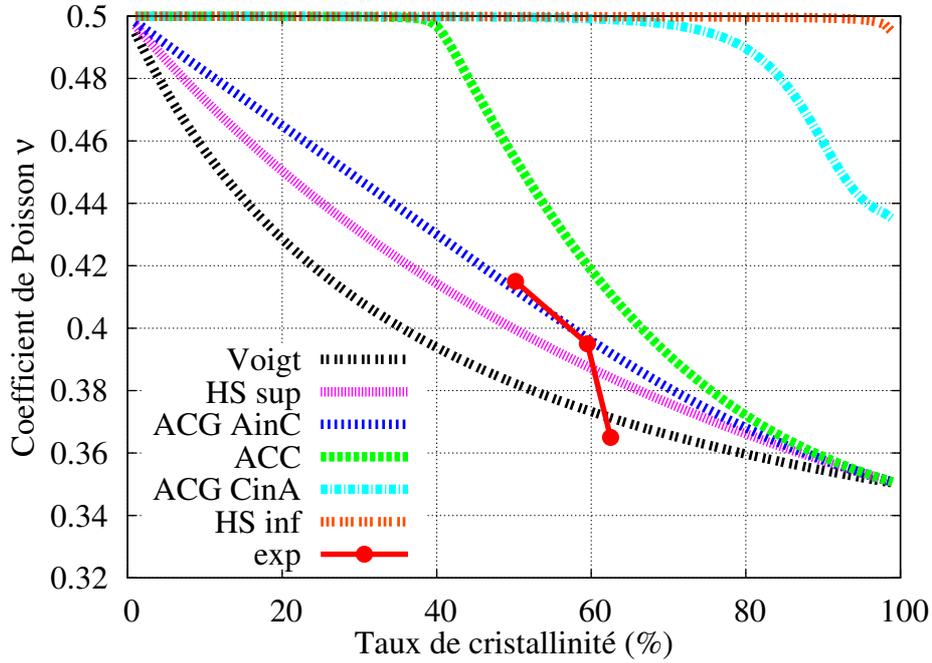


FIG. III.4 – Estimation du coefficient de Poisson  $\nu_{PP}$  pour différentes approches, dans le cas où les propriétés de la phase cristalline sont identifiées sur le modèle ACG-AinC.  $E_c = 6300\text{MPa}$ ,  $\nu_c = 0.35$  et  $E_a = 0.9\text{MPa}$ ,  $\nu_a = 0.49993$

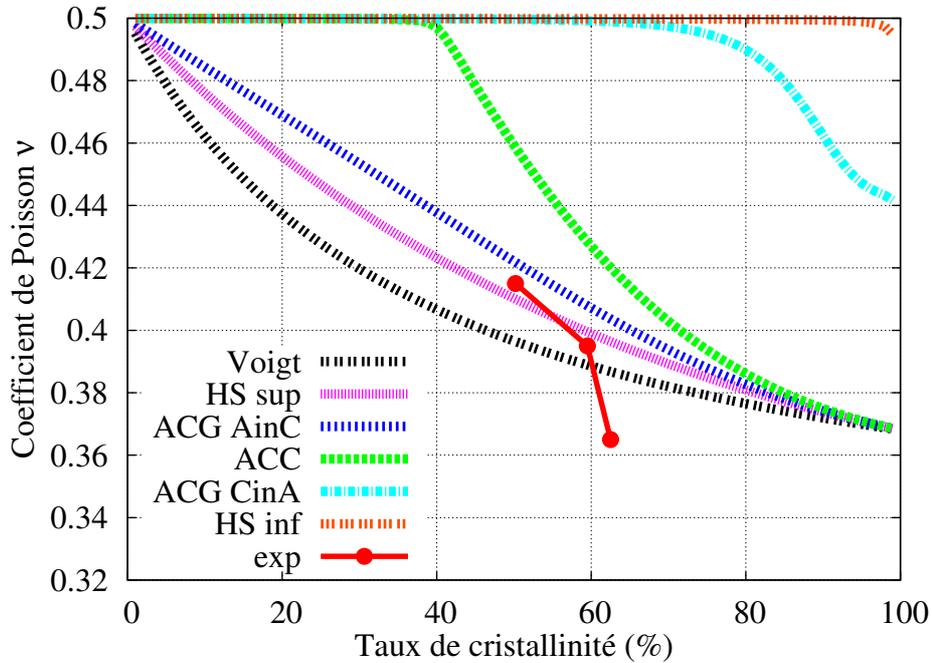


FIG. III.5 – Estimation du coefficient de Poisson  $\nu_{PP}$  pour différentes approches, dans le cas où les propriétés de la phase cristalline sont identifiées sur le modèle de HS+.  $E_c = 5600\text{MPa}$ ,  $\nu_c = 0.368$  et  $E_a = 0.9\text{MPa}$ ,  $\nu_a = 0.49993$

Ces différentes estimations proposées à partir de la borne HS+ et du modèle ACG-AinC donnent de bons résultats. On constate toutefois une meilleure description des propriétés macroscopiques du PP90 et du PP150 par l’approche autocohérente. Même s’il existe une erreur sur les mesures expérimentales, l’estimation ACG-AinC reste plus cohérente. Pour confirmer l’analyse en élasticité linéaire, il aurait été intéressant d’avoir une base de données plus riche. Il est cependant difficile d’obtenir différents taux de cristallinité sans modifier la structure du PP. On se fie ainsi aux données de l’étude, en privilégiant la représentation du PP par le modèle ACG-AinC. De plus, il est fort possible que dans le domaine non linéaire, l’apport d’un modèle autocohérent soit mieux adapté à l’estimation déduite d’une borne où peu d’informations sur la microstructure sont présents. Ainsi, le modèle ACG-AinC est retenu pour représenter le comportement du PP.

Pour approcher au mieux le comportement macroscopique du PP via le motif ACG-AinC, le module d’Young de la phase cristalline a été fixé à 6300MPa. Cette valeur semble réaliste au vu des propriétés élastiques d’une lamelle cristalline (III.16). Le coefficient de Poisson de la phase cristalline a été déterminé à 0.35. Les estimations du module de compressibilité  $K_{PP}$  et de module de cisaillement  $\mu_{PP}$  du PP sont présentés en Annexe C. Le jeu des coefficients élastiques retenu pour les phases du PP est défini dans le tableau III.1.

ACG-AinC	$E$ (MPa)	$\nu$	$K$ (MPa)	$\mu$ (MPa)
Phase amorphe	0.9	0.49993	2140	0.3
Phase cristalline	6300	0.35	7000	2330

TAB. III.1 – Propriétés élastiques des phases dans le cas de l’approche autocohérente généralisée avec la phase amorphe imbriquée dans la phase cristalline (ACG-AinC)

Dans l’approche autocohérente retenue, on représente le PP par un matériau hétérogène constitué d’une phase cristalline continue et d’une phase amorphe discontinue (figure III.6). Cette représentation peut surprendre à première vue puisque la phase cristalline joue le rôle de matrice.

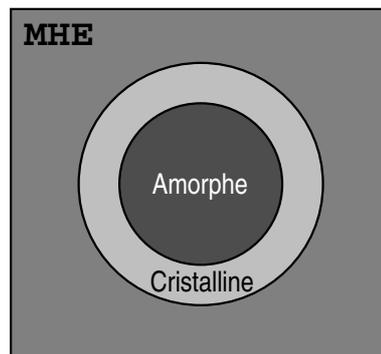


FIG. III.6 – Représentation morphologique du PP par le motif ACG-AinC

En considérant un agrégat constitué de lamelles cristallines et de phase amorphe, on peut représenter schématiquement sa morphologie par la figure III.7 dans le cas de sphérolites de type  $\alpha$  (chapitre I). Comme le précise [Coulon et al., 1998], cette architecture particulière de lamelles tangentielle et radiale tend à minimiser le rôle de la phase amorphe puisqu’elle est en quelque sorte confinée.

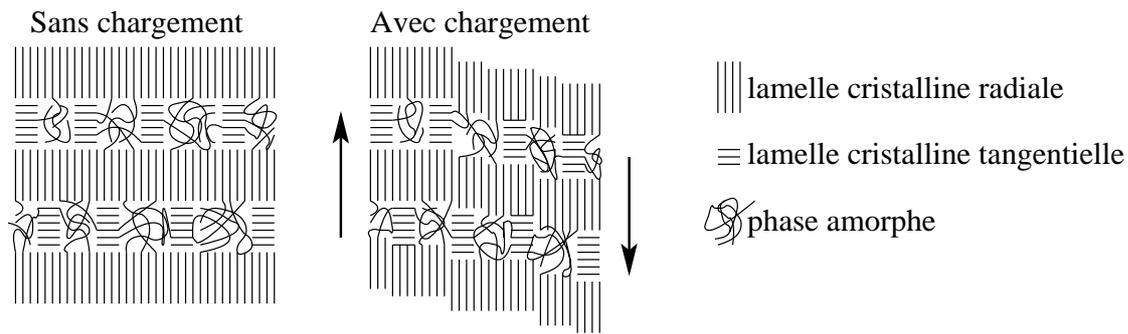


FIG. III.7 – Déformation des empilements lamellaires par glissement des plans denses pour une sphérolite de type  $\alpha$ , minimisant la déformation de la phase amorphe [Coulon et al., 1998]

A une échelle supérieure, les essais de traction avec observation MEB ont montré qu'il y avait une bonne cohésion entre les sphérolites, avec peu d'endommagement aux interfaces (chapitre II, figure II.40). Ce constat a également été observé par [Nitta et Takayanagi, 2003] qui ont sollicité mécaniquement un film en PP avec deux sphérolites  $\alpha$  en son centre (figure III.8). Pour cet essai, il ne semble pas que la déformation entre les deux sphérolites soit excessive. Même si l'agencement des chaînes moléculaires à l'interface est différent de celui présent dans les sphérolites, on peut donc supposer que la présence de phase cristalline à l'interface est nécessaire pour garantir la rigidité de l'ensemble.

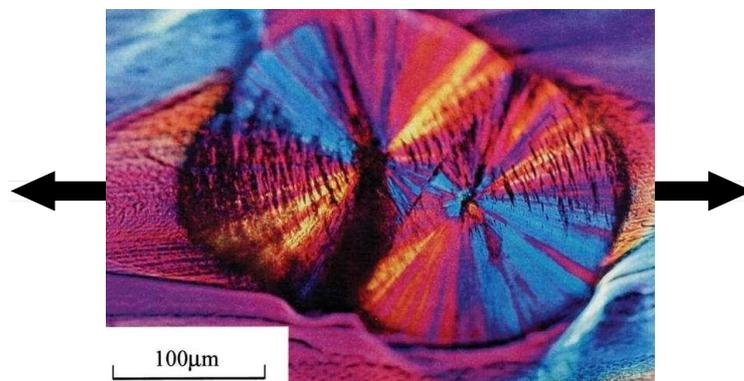


FIG. III.8 – Déformation d'un film en PP avec deux sphérolites de type  $\alpha$  [Nitta et Takayanagi, 2003]

On postule alors la présence d'un réseau cristallin à l'échelle des sphérolites et à l'échelle de l'agrégat formé de lamelles cristallines et de phase amorphe. D'un point de vue microscopique et mésoscopique, il ne semble donc pas contradictoire de représenter la phase cristalline comme un « milieu » percolé.

### III.4.2 Extension non linéaire du modèle autocohérent généralisé

Dans le cadre de l'élasticité linéaire, nous avons mis en évidence un motif morphologique représentatif de la microstructure à utiliser afin de modéliser le comportement mécanique du PP. Nous avons également déterminé les propriétés élastiques des phases. Il est désormais possible de construire le modèle dans un cadre viscoplastique. Avant de décrire le comportement mécanique des phases, nous présentons dans un premier temps l'extension du modèle autocohérent généralisé pour un comportement non linéaire.

#### Une règle de changement d'échelle heuristique (le modèle en $\beta$ )

Les premiers travaux sur l'extension non linéaire des approches autocohérentes se sont appuyés sur le problème de l'inclusion d'Eshelby en élasticité linéaire [Eshelby, 1957]. Ainsi, Kröner proposa une règle de localisation pour décrire le comportement élastoplastique de polycristaux métalliques [Kröner, 1961] :

$$\underline{\underline{\sigma}}_r = \underline{\underline{\Sigma}} + \mathbf{C}^{AC} : (\mathbf{J} - \mathbf{S}^E) : (\underline{\underline{E}}^p - \underline{\underline{\varepsilon}}_r^p) \quad (\text{III.17})$$

où  $\underline{\underline{\sigma}}_r$  est la contrainte moyenne par phase (i.e. tous les grains de même orientation cristalline),  $\underline{\underline{E}}^p$  est la déformation plastique macroscopique et  $\underline{\underline{\varepsilon}}_r^p$  est la déformation plastique moyenne par phase. Dans cette première approche, l'interaction entre le MHE et les phases est supposée élastique et la déformation plastique des phases est traitée comme une « déformation libre ». L'élasticité est également supposée uniforme ( $\mathcal{A}_r = \mathbf{J}$ ). L'accommodation des hétérogénéités de déformation entre les phases étant de nature élastique, la règle de localisation qui en découle est très proche de celle obtenue par Voigt où la déformation est supposée uniforme dans le milieu hétérogène [Zaoui, 1985]. Afin de décrire de manière plus rigoureuse le modèle autocohérent dans le domaine non linéaire, Hill proposa de substituer le problème non linéaire en un ensemble de problèmes linéaires par une approche incrémentale linéarisée [Hill, 1965]. Il est alors nécessaire de définir la matrice de rigidité tangente ou sécante au comportement des phases. Les modèles tangents peuvent être utilisés pour des chargements non radiaux mais donnent de moins bonnes prédictions [Hill, 1965] [Hutchinson, 1976] à la différence des modèles sécants mais qui sont limités au cas de chargements radiaux monotones [Berveiller et Zaoui, 1979] [Suquet, 1995]. Pour ne pas être restreint à ce seul type de sollicitation, Pilvin a développé une autre approche appliquée aux polycristaux métalliques [Pilvin, 1990]. Il se propose ainsi de substituer dans la règle de localisation les déformations plastiques  $\underline{\underline{\varepsilon}}_r^p$  par une variable d'accommodation  $\underline{\underline{\beta}}_r$  par phase. Dans ce cadre où aucune hypothèse simplificatrice n'est faite sur le comportement mécanique du MHE, l'extension du modèle de Kröner s'écrit :

$$\underline{\underline{\sigma}}_r = \underline{\underline{\Sigma}} + \mathbf{C}^{AC} : (\mathbf{J} - \mathbf{S}^E) : (\underline{\underline{B}} - \underline{\underline{\beta}}_r) \quad (\text{III.18})$$

Pour cette règle de localisation, le tenseur  $\underline{\underline{B}}$  est défini pour satisfaire l'égalité de la moyenne des contraintes par phase  $\underline{\underline{\sigma}}_r$  avec la contrainte macroscopique  $\underline{\underline{\Sigma}}$ . La loi d'évolution des variables d'accommodation par phase est celle proposée par [Armstrong et Frederick, 1966] pour représenter l'écrouissage intergranulaire de nature cinématique. Cette expression est donnée par :

$$\dot{\underline{\underline{\beta}}}_r = \dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}_r^p - D \underline{\underline{\beta}}_r \|\dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}_r^p\| \quad (\text{III.19})$$

où  $\|\dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}_r^p\|$  est une norme du taux de déformation plastique par phase. Dans cette équation, un paramètre  $D$  est introduit afin que cette règle de changement d'échelle heuristique puisse

vérifier au mieux les conditions d'autocoherence du modèle polyristallin. La détermination de ce paramètre peut s'effectuer en utilisant des calculs par éléments finis sur un motif représentatif du schéma autocohérent [Pilvin et al., 1995]. Dans ce modèle de changement d'échelle, l'élasticité est supposée uniforme dans les phases ( $\mathcal{A}_r = \mathcal{J}$ ). Dans le cas de matériaux hétérogènes ayant un fort contraste de propriétés élastiques, il est indispensable de conserver les tenseurs de localisation élastique  $\mathcal{A}_r$ . Il est alors possible d'appliquer une démarche similaire à partir du modèle de Voigt (déformations uniformes). De même que pour le modèle proposé par [Pilvin, 1990], on substitue les déformations inélastiques  $\underline{\underline{\varepsilon}}_r^{in}$  par des variables d'accommodation  $\underline{\underline{\beta}}$  par phase [Besson et al., 2001]. Appliquée au modèle autocohérent généralisé retenu dans le cas de la modélisation micromécanique du PP, l'extension de l'approche de Voigt au modèle en  $\beta$  est donnée par :

$$\begin{cases} \underline{\underline{\sigma}}_r = \mathcal{A}_r^V : \left[ \underline{\underline{\Sigma}} + \mathbf{C}^V : \left( \underline{\underline{E}}^{in} - \underline{\underline{\varepsilon}}_r^{in} \right) \right] & \text{Voigt} \\ \underline{\underline{\sigma}}_r = \mathcal{A}_r^{ACG} : \left[ \underline{\underline{\Sigma}} + \mathcal{D}_r : \left( \underline{\underline{B}} - \underline{\underline{\beta}} \right) \right] & \text{modèle en } \beta \end{cases} \quad (\text{III.20})$$

où  $\mathcal{D}_r$  est un tenseur d'ordre 4 qui dépend de deux paramètres par phase  $a_r$  et  $b_r$  et du tenseur des modules d'élasticité homogénéisé  $\mathbf{C}^{ACG}$  afin de rester dans un cadre isotrope.  $\mathcal{D}_r$  est alors défini par la relation :

$$\mathcal{D}_r = (a_r \mathcal{K} + b_r \mathcal{J}) \mathbf{C}^{ACG} \quad (\text{III.21})$$

Les lois d'évolution des variables d'accommodation  $\underline{\underline{\beta}}$  sont similaires à celle utilisée pour les polycristaux métalliques (équation III.19). Cependant, afin de prendre en considération les contrastes importants de comportement présents entre les phases des polymères semi-cristallins, le paramètre  $D$  utilisé précédemment est défini pour chaque phase [Omnès, 2007] [Ausias et al., 2007]. Un second paramètre  $\Delta_r$  est également introduit par phase pour pallier aux hétérogénéités de comportement liés à des déformations importantes [Evrard et al., 2008]. La loi d'évolution des variables  $\underline{\underline{\beta}}$  est alors donnée par l'expression :

$$\dot{\underline{\underline{\beta}}}_r = \dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}_r^{in} - D_r \left( \underline{\underline{\beta}}_r - \Delta_r \underline{\underline{\varepsilon}}_r^{in} \right) \|\dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}_r^{in}\| \quad (\text{III.22})$$

où  $\|\dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}_r^{in}\|$  est égale à  $\sqrt{\frac{2}{3} \dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}_r^{in} : \dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}_r^{in}}$ . A partir des relations qui lient les contraintes et les déformations dans les phases et à l'échelle macroscopique :

$$\langle \underline{\underline{\sigma}}_r \rangle = \sum_r f_r \underline{\underline{\sigma}}_r = \underline{\underline{\Sigma}} \quad \text{et} \quad \langle \dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}_r \rangle = \sum_r f_r \dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}_r = \dot{\underline{\underline{E}}} \quad (\text{III.23})$$

$\underline{\underline{B}}$  est défini tel que :

$$\underline{\underline{B}} = \left( \sum_r f_r \mathcal{A}_r^{ACG} \mathcal{D}_r \right)^{-1} \cdot \left( \sum_r f_r \mathcal{A}_r^{ACG} \mathcal{D}_r : \underline{\underline{\beta}}_r \right) \quad (\text{III.24})$$

Ainsi, le tenseur des déformations inélastiques macroscopiques, qui est fonction des déformations inélastiques des phases et de la règle de localisation, est décrit par l'expression :

$$\underline{\underline{E}}^{in} = \sum_r f_r \left[ \underline{\underline{\varepsilon}}_r^{in} + (\mathbf{C}_r^{ACG})^{-1} \mathcal{A}_r^{ACG} \mathcal{D}_r : \left( \underline{\underline{B}} - \underline{\underline{\beta}}_r \right) \right] \quad (\text{III.25})$$

L'extension rigoureuse en non linéaire des démarches autocohérentes avec des phases dont le comportement est viscoélastique ou élastoviscoplastique est encore un problème ouvert. D'autres approches que celles citées ci-dessus peuvent également être adoptées [Masson et al., 2000] [Brenner et al., 2002]. Pour le matériau de notre étude, on retient le modèle en  $\beta$  utilisé avec succès pour les métaux [Pilvin et al., 1995] [Forest, 1996] [Evrard et al., 2008], les thermoplastiques élastomères [Ausias et al., 2007] et les élastomères [Omnès, 2007].

### Cadre de validité du modèle en $\beta$

Afin de satisfaire les conditions d'autocohérence du modèle en  $\beta$ , il est nécessaire de recalibrer les paramètres ( $D_r$ ,  $a_r$ ,  $b_r$  et  $\Delta_r$ ) par l'intermédiaire de calculs éléments finis [Forest et Pilvin, 1995] [Pilvin et al., 1995]. Le motif représentatif du modèle ACG-AinC (figure III.6) est alors modélisé numériquement. Dans cette analyse, on compare la contrainte et la déformation du modèle micromécanique aux champs moyennés par phase du calcul par éléments finis (EF). La qualité de cette approche pragmatique est donc contrôlée si l'on vérifie pour un même chargement macroscopique :

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle \underline{\underline{\sigma}}_r^{\text{EF}} \rangle = \underline{\underline{\sigma}}_r \\ \langle \underline{\underline{\varepsilon}}_r^{\text{EF}} \rangle = \underline{\underline{\varepsilon}}_r \end{array} \right. \quad (\text{III.26})$$

Les calculs EF sont réalisés sur un domaine « quasi-infini » constitué d'une sphère et d'une coquille concentriques représentant les phases, plongées dans un cylindre qui a les caractéristiques du MHE. Les dimensions de ce dernier doivent être grandes devant celles des phases pour s'assurer d'avoir des champs de contrainte et de déformation homogènes loin de l'inclusion [Forest, 2006]. Ainsi, un facteur 5 a été retenu pour satisfaire cette condition entre le diamètre du cylindre et le diamètre de la sphère extérieure. Avec cette géométrie, le volume du MHE est 187 fois supérieur à ceux de la sphère et de la coquille réunis. Les dimensions de la sphère intérieure sont calculées et paramétrées en fonction de la fraction volumique désirée. A partir du motif considéré, il est possible de ne modéliser qu'une demi cellule axisymétrique. Le motif EF est représenté à la figure III.9 pour un taux de cristallinité de 50,2%v (PP90).

Les éléments finis pris en compte pour discrétiser la géométrie du motif sont des éléments axisymétriques à interpolation quadratique. Pour gérer le comportement quasi-incompressible de la phase amorphe, des éléments hybrides sont utilisés. La simulation du problème est réalisée à partir du code éléments finis Abaqus®. Dans celui-ci, nous utilisons donc des éléments CAX8 pour discrétiser le MHE et la phase cristalline et des éléments CAX8H pour la phase amorphe. Les conditions limites homogènes au contour sont imposées sur les bords BC et CD du MHE ainsi que sur le bord AB pour prendre en compte la condition de symétrie. L'influence du maillage a été étudiée en analysant les moyennes des contraintes et des déformations par phase du motif EF. Le maillage proposé à la figure III.9 donne des résultats satisfaisants dans le cas du modèle développé pour le PP avec des temps de calcul raisonnables pour une identification inverse (de l'ordre de la minute pour les cas non linéaires considérés).

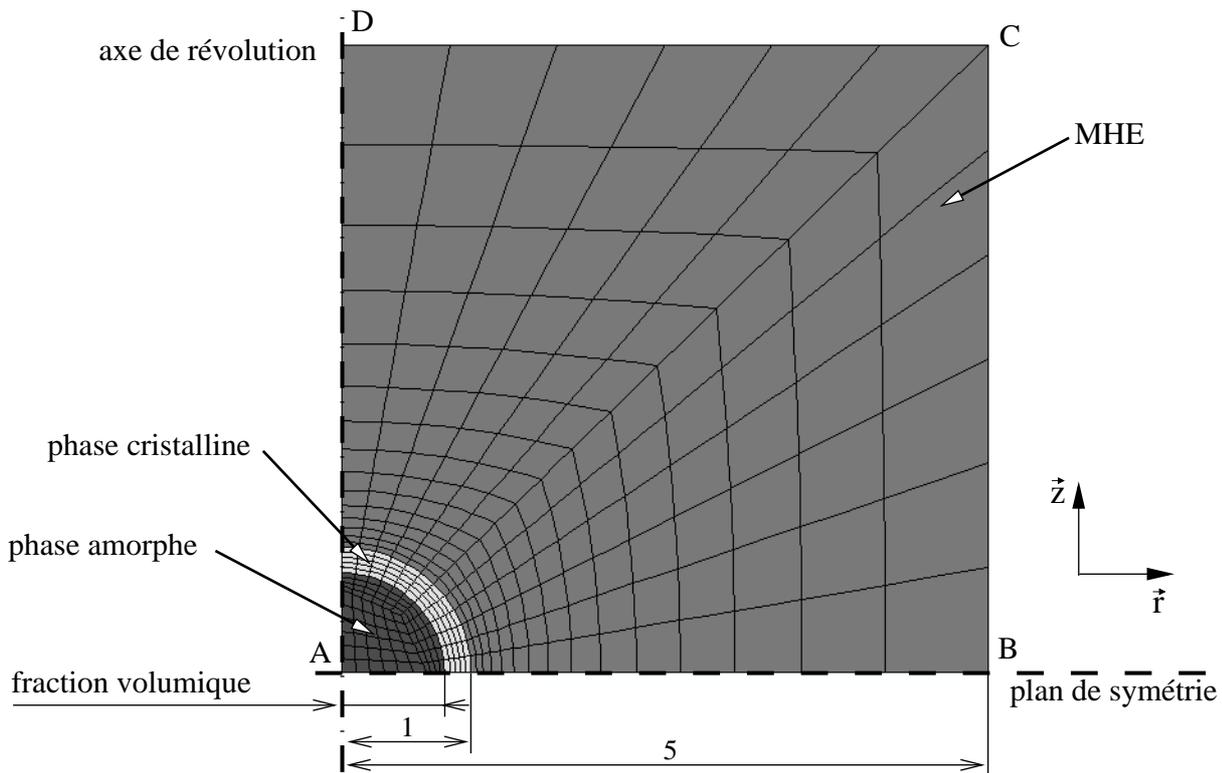


FIG. III.9 – Motif EF représentatif de la morphologie du PP et sa discrétisation géométrique

La formulation du modèle micromécanique a été présentée dans le domaine non linéaire pour des déformations modérées, ainsi que son utilisation pour satisfaire les conditions d'auto-cohérence. Il est maintenant nécessaire de préciser le comportement mécanique non linéaire des phases pour les gammes de déformation de l'étude.

### III.4.3 Description du comportement mécanique des phases

#### III.4.3.1 Phase amorphe : modèle VE

Etant dans un état caoutchoutique à température ambiante, le comportement mécanique de la phase amorphe est considéré viscoélastique. Celui-ci est supposé linéaire puisque la gamme de déformation est modérée ( $<10\%$  en traction). En effet, si l'on modélise la phase amorphe comme un élastomère dans la gamme de déformation de l'étude, un modèle viscoélastique linéaire devrait suffire [Omnès, 2007]. On peut définir deux types de relaxation, une rapide qui met en jeu la phase amorphe libre et une plus lente qui mobilise la phase amorphe liée à l'interphase [Dupend-Brusselle, 2000] [Yakimets-Pilot, 2004]. L'interphase, dont le comportement est encore méconnu, fait le lien entre les chaînes souples de la phase amorphe et les chaînes rigides de la phase cristalline. On peut donc supposer, qu'au sein de l'interphase, puisse se développer des phénomènes visqueux associés à des chaînes relativement souples et des phénomènes visqueux associés à des chaînes relativement rigides. Ne modélisant pas cette interphase, le choix revient à prendre en compte son comportement mécanique par l'intermédiaire des deux autres phases. Ainsi, on affecte à la phase amorphe deux temps caractéristiques, un lié à la phase amorphe elle-même et un lié à celle-ci proche de l'interphase. La raideur as-

sociée à cette dernière devrait être supérieure à celle associée à la viscosité de la phase amorphe.

Pour les mêmes raisons évoquées lors de la présentation du modèle macroscopique (section III.3), le comportement de la phase amorphe est décrit par un modèle de Zener. Afin de prendre en compte un phénomène viscoélastique supplémentaire, un élément de type Maxwell est rajouté en parallèle. Le modèle est ainsi constitué d'une branche élastique d'indice (0) et de deux branches viscoélastiques d'indices (1) et (2). Il est alors nécessaire d'identifier trois modules d'élasticité  $E_a^{(0,1,2)}$ , un coefficient de Poisson  $\nu_a$  et deux temps caractéristiques de relaxation  $\tau^{(1,2)}$  pour décrire la viscosité. Le schéma rhéologique de la phase amorphe est présenté à la figure IV.4.

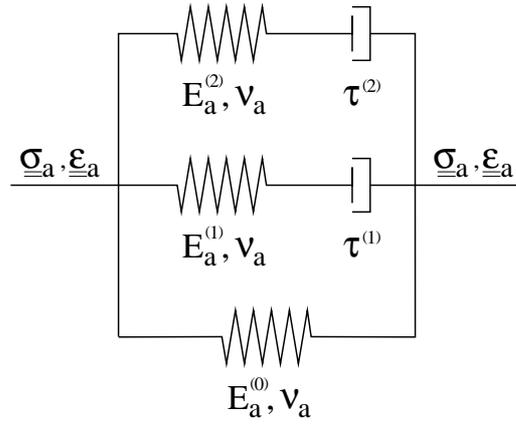


FIG. III.10 – Schéma rhéologique 1D du comportement de la phase amorphe

Dans ce modèle, la contrainte  $\underline{\underline{\sigma}}_a$  est reliée à la déformation  $\underline{\underline{\varepsilon}}_a$  par la relation :

$$\underline{\underline{\sigma}}_a = \mathbf{C}_a : \left( \underline{\underline{\varepsilon}}_a - \underline{\underline{\varepsilon}}_a^{in} \right) \quad (\text{III.27})$$

avec  $\underline{\underline{\varepsilon}}_a^{in}$  la partie inélastique et  $\mathbf{C}_a$  le tenseur des modules d'élasticité de la phase amorphe. Celui-ci est défini par les propriétés élastiques des branches :  $\mathbf{C} = \sum_{i=0}^2 \mathbf{C}^{(i)}$ . La partie inélastique  $\underline{\underline{\varepsilon}}_a^{in}$  est reliée à la composante de déformation visqueuse des branches  $\underline{\underline{\alpha}}_a^{(1,2)}$  par :

$$\underline{\underline{\varepsilon}}_a^{in} = \sum_{i=1}^2 \mathbf{C}_a^{-1} \mathbf{C}_a^{(i)} : \underline{\underline{\alpha}}_a^{(i)} \quad (\text{III.28})$$

Dans ce modèle de comportement, on suppose que les composantes visqueuses sont isochores. L'équation III.28 est alors ré-écrite en ne considérant que les termes déviatoriques du tenseur des modules d'élasticité de sorte que :

$$\underline{\underline{\varepsilon}}_a^{in} = \sum_{i=1}^2 \mu_a^{-1} \mu_a^{(i)} : \underline{\underline{\alpha}}_a^{(i)} \quad (\text{III.29})$$

avec  $\mu_a$  le module de cisaillement de la phase amorphe équivalent à la somme des modules de cisaillement associés aux branches  $\mu_a^{(0,1,2)}$ . Les lois d'évolution des composantes visqueuses  $\alpha_a^{(1,2)}$  sont décrites par les relations :

$$\dot{\underline{\underline{\alpha}}}_a^{(1,2)} = \frac{3}{2} \frac{\underline{\underline{\sigma}}_a^{d(1,2)}}{\eta^{(1,2)}} \quad , \quad \tau^{(1,2)} = \frac{\eta^{(1,2)}}{E_a^{(1,2)}} \quad (\text{III.30})$$

avec  $\underline{\underline{\sigma}}_a^{d(1,2)}$  les contraintes déviatoriques dans les branches viscoélastiques et  $\eta^{(1,2)}$  les coefficients de viscosité que l'on peut relier aux temps caractéristiques de relaxation via le module d'élasticité des branches.

### III.4.3.2 Phase cristalline : modèle EVP

Dans cette section, on ne cherche pas à modéliser le comportement mécanique d'une lamelle cristalline isolée mais on tente de représenter le comportement de la phase cristalline dans son ensemble. Au même titre que pour la phase amorphe, on prend en compte indirectement une part du comportement mécanique de l'interphase dans le comportement de la phase cristalline. Dès lors, le caractère visqueux du modèle associé ne peut être négligé. Comme on a pu le voir dans la section III.4.2, l'hétérogénéité de comportement entre les phases d'un matériau composite peut être considérée et décrite par un écrouissage cinématique. Expérimentalement, il a été observé sur le PP ce type d'écrouissage (section II.3.3). La contrainte interne mise en évidence ne semble toutefois pas être uniquement liée à l'hétérogénéité des phases. En effet, si la taille du domaine d'élasticité diminue avec la déformation comme le montrent les essais de traction uniaxiale, l'écrouissage cinématique doit tenir compte de cette spécificité. Le caractère cinématique de l'écrouissage doit alors être pris en compte dans le comportement des phases. Ainsi, le comportement mécanique de la phase cristalline est modélisé par un modèle élastoviscoplastique à écrouissage cinématique, dont la taille du domaine d'élasticité peut diminuer avec la déformation et dont le comportement viscoélastique est pris en compte indépendamment du comportement viscoplastique.

On se propose ainsi de représenter le comportement de la phase cristalline par le modèle développé à l'échelle macroscopique pour décrire le comportement du PP (section III.3). Pour rappel, la déformation dans ce modèle est décomposée en une composante viscoélastique et une composante viscoplastique :

$$\underline{\underline{\varepsilon}}_c = \underline{\underline{\varepsilon}}_c^{ve} + \underline{\underline{\varepsilon}}_c^{vp} \quad (\text{III.31})$$

Il est alors nécessaire de décrire le comportement viscoélastique et le comportement viscoplastique de cette phase. Afin de ne pas alourdir le document, le lecteur est invité à se référer à la section III.3 pour une description plus complète.

Il est admis que la pression hydrostatique peut avoir un effet non négligeable sur les polymères, le niveau de contrainte augmentant avec la pression imposée [Matsushige et al., 1976]. Dans le cadre du modèle micromécanique, nous affectons cette caractéristique au comportement la phase cristalline. Afin de ne pas modifier le critère de von Mises utilisé pour représenter la fonction de charge  $F_c(\underline{\underline{\sigma}}_c^d, \underline{\underline{X}})$ , nous proposons de modifier uniquement l'intensité de l'écoulement viscoplastique. Cette première approche a l'avantage d'être simple à mettre en œuvre. L'expression qui régit la déformation plastique cumulée  $\dot{p}_c$  (équation III.13) est ainsi modifiée en introduisant la trace du tenseur des contraintes  $tr(\underline{\underline{\sigma}}_c)$  et un volume d'activation  $V_a^h$  qui lui est associé. Cette expression est décrite par une loi exponentielle. Le taux de déformation plastique cumulée est alors défini par :

$$\dot{p}_c = \dot{\varepsilon}_0 \exp\left(\frac{tr(\underline{\underline{\sigma}}_c) V_a^h}{k_B T}\right) \sinh\left(\frac{F_c V_a^d}{k_B T}\right) \quad (\text{III.32})$$

Il est ainsi possible de gérer une dissymétrie de comportement en traction et en compression via le premier invariant de  $\underline{\underline{\sigma}}_c$ , en jouant uniquement sur l'intensité de l'écoulement plastique (figure III.11). Il est à noter que la dissymétrie disparaît lorsque  $V_a^h$  tend vers 0.

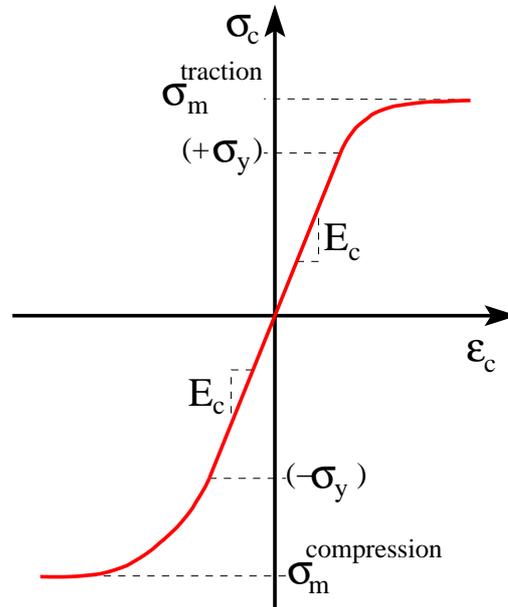


FIG. III.11 – Représentation d’une éventuelle dissymétrie de comportement de la phase cristalline en traction et en compression liée à la prise en compte de la pression dans la loi d’écoulement

Le comportement mécanique des phases ainsi que l’extension du modèle autocohérent généralisé ont été présentés dans le cas non linéaire. Afin de confronter l’approche micromécanique au modèle développé à l’échelle macroscopique du PP, une procédure d’indentification est mise en place sur une partie des données expérimentales décrites au chapitre II. Certains essais sont néanmoins « mis en réserve » pour apprécier, après l’étape d’identification, les capacités de prévision des modèles proposés.

## III.5 Identification et validation des modèles

### III.5.1 Procédure d'identification

Afin de pouvoir simuler le comportement mécanique du PP pour tous types de chargement dans une gamme de déformation modérée, une procédure d'identification est mise en place pour chaque modèle de comportement. Les jeux de coefficients sont obtenus par l'intermédiaire du logiciel SiDoLo [Pilvin, 1988] et [Cailletaud et Pilvin, 1994], qui utilise une méthode basée sur le gradient pour minimiser l'écart entre des données expérimentales et les simulations afférentes.

Chaque essai présent dans la procédure d'identification est introduit dans une fonctionnelle  $\mathcal{L}_n(A)$ . Celle-ci est définie par essai  $n$  et pour un jeu de coefficient  $A$  par la relation :

$$\mathcal{L}_n(A) = \frac{1}{M_n} \sum_{i=1}^{M_n} ((Z_{sim}(A, t_i) - Z_{exp}(t_i))^t \mathbf{D}_n (Z_{sim}(A, t_i) - Z_{exp}(t_i))) \quad (\text{III.33})$$

avec  $Z_{sim}$  l'ensemble des variables observables liées à l'essai,  $Z_{exp}$  l'ensemble des variables observables issues de l'essai de simulation,  $\mathbf{D}_n$  la matrice de pondération,  $M_n$  le nombre de points de l'essai  $n$  et  $t_i$  l'instant où l'écart est calculé entre les données expérimentales et simulées. La base expérimentale étant variée, les modèles de comportement ne pourront prédire parfaitement tous les types de chargement. A l'aide des coefficients de pondération, il sera alors possible d'obtenir un « compromis » défini au préalable par l'utilisateur, en pondérant de manière différente les essais et les variables observables. L'optimisation du jeu de coefficient est réalisée en minimisant la fonctionnelle définie par la relation :

$$\mathcal{L}(A) = \sum_{n=1}^N \mathcal{L}_n(A) \quad (\text{III.34})$$

avec  $N$  le nombre d'essais présents dans la procédure d'identification, qui varie en fonction du modèle de comportement étudié. Les essais sont issus de données expérimentales (traction uniaxiale et indentation), ou de simulations numériques. Dans le cas de l'approche micromécanique, il est en effet nécessaire d'identifier des coefficients qui permettent aux conditions d'autocohérence (CAC) d'être satisfaites. Dans ce cas, l'essai de référence est un calcul par éléments finis qui décrit le comportement du motif représentatif de la microstructure (figure III.9). Cette modélisation est réalisée avec le code Abaqus® ; le comportement mécanique des phases étant décrit par une procédure utilisateur de type UMAT. Les variables observables associées sont les moyennes spatiales des champs de contrainte et de déformation dans la phase cristalline et dans la phase amorphe. La simulation équivalente est la réponse mécanique du modèle micromécanique, définie sous SiDoLo en Fortran 77. Les variables simulées sont les contraintes et les déformations moyennes dans la phase cristalline et la phase amorphe.

Les champs mécaniques n'étant pas homogènes, la simulation équivalente à un essai d'indentation est un calcul par éléments finis. La démarche utilisée pour introduire cet essai dans la procédure d'identification est identique à celle proposée par [Collin et al., 2009b]. Le calcul est réalisé sous Abaqus®, également avec une procédure UMAT. L'échantillon testé, de 2mm d'épaisseur, est prélevé dans la zone centrale d'une éprouvette de traction. Le support en acier de la machine est modélisé pour s'affranchir des problèmes de rigidité et pour prendre en compte un décollement éventuel de l'échantillon sur le support. Les comportements mécaniques

du support en acier et de l'indenteur en carbure de tungstène sont élastiques. Leurs modules d'Young sont respectivement 210GPa et 600GPa, avec un coefficient de Poisson identique de 0.3. Les contacts entre les différentes pièces sont gérés par une méthode de pénalisation, avec un coefficient de frottement de 0.1 (modèle de Coulomb). L'essai d'indentation est représenté par un modèle axisymétrique, maillé avec des éléments à interpolation linéaire (CAX4). La discrétisation des différentes géométries a fait l'objet d'une étude spécifique afin de réduire les temps de calcul, sans modifier la réponse mécanique de l'ensemble. La géométrie et le maillage retenus sont présentés à la figure III.12.

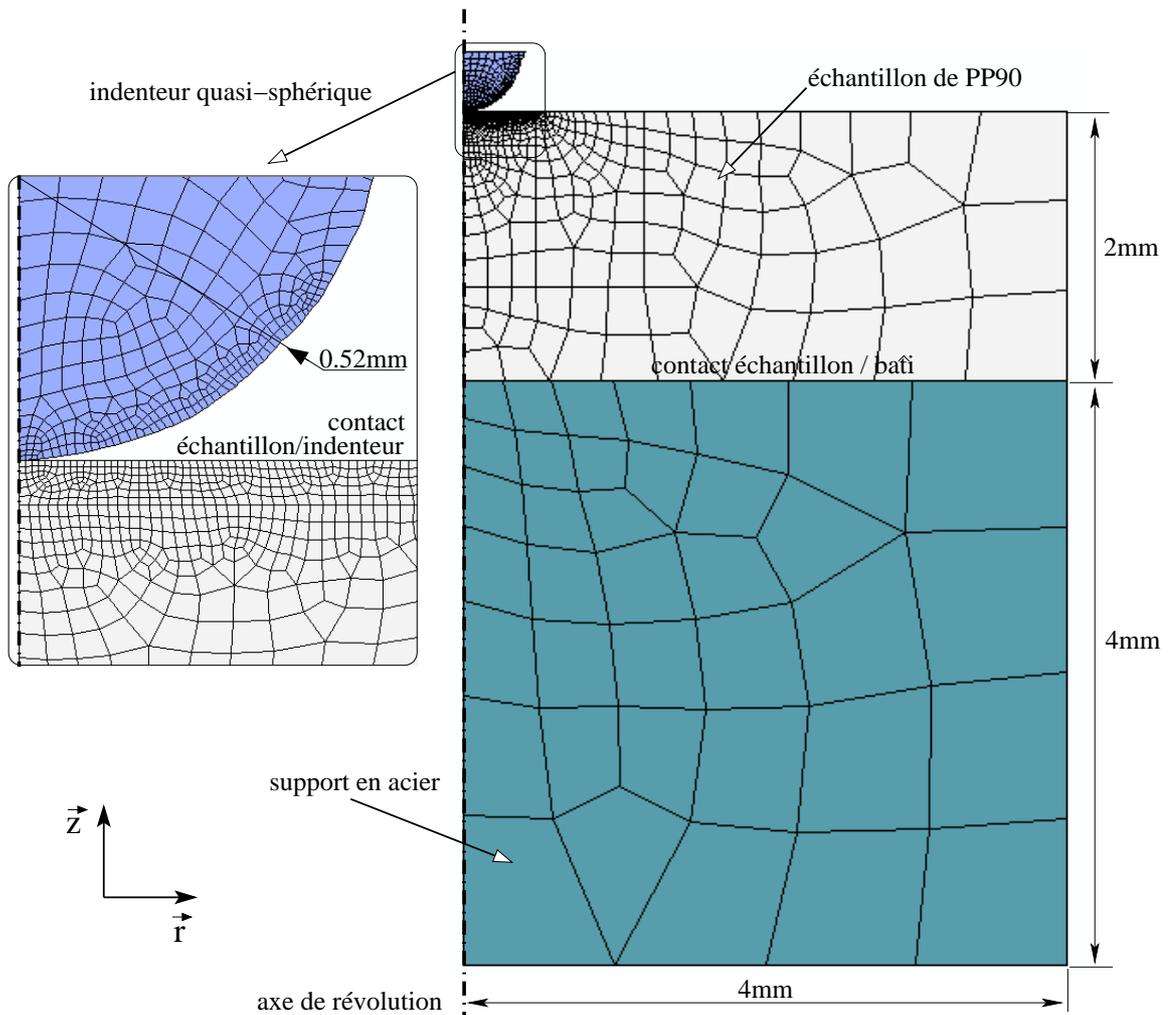


FIG. III.12 – Modélisation EF de l'essai d'indentation instrumenté

Afin de mieux prendre en compte le caractère visqueux du PP, deux essais d'indentation sont réalisés avec deux vitesses de déplacement de l'indenteur. Les variables observables liées à ces essais sont le déplacement et la force mesurée sur l'indenteur, en fonction du temps.

Les essais de traction uniaxiale étant des essais homogènes, la réponse mécanique des modèles de comportement définis sous SiDoLo est directement comparée aux essais expérimentaux. Les variables observables sont la contrainte et la déformation macroscopiques en fonction du temps. La procédure d'identification regroupant les essais de traction et d'indentation, et les calculs sur le motif EF pour vérifier les CAC est représentée à la figure III.13.

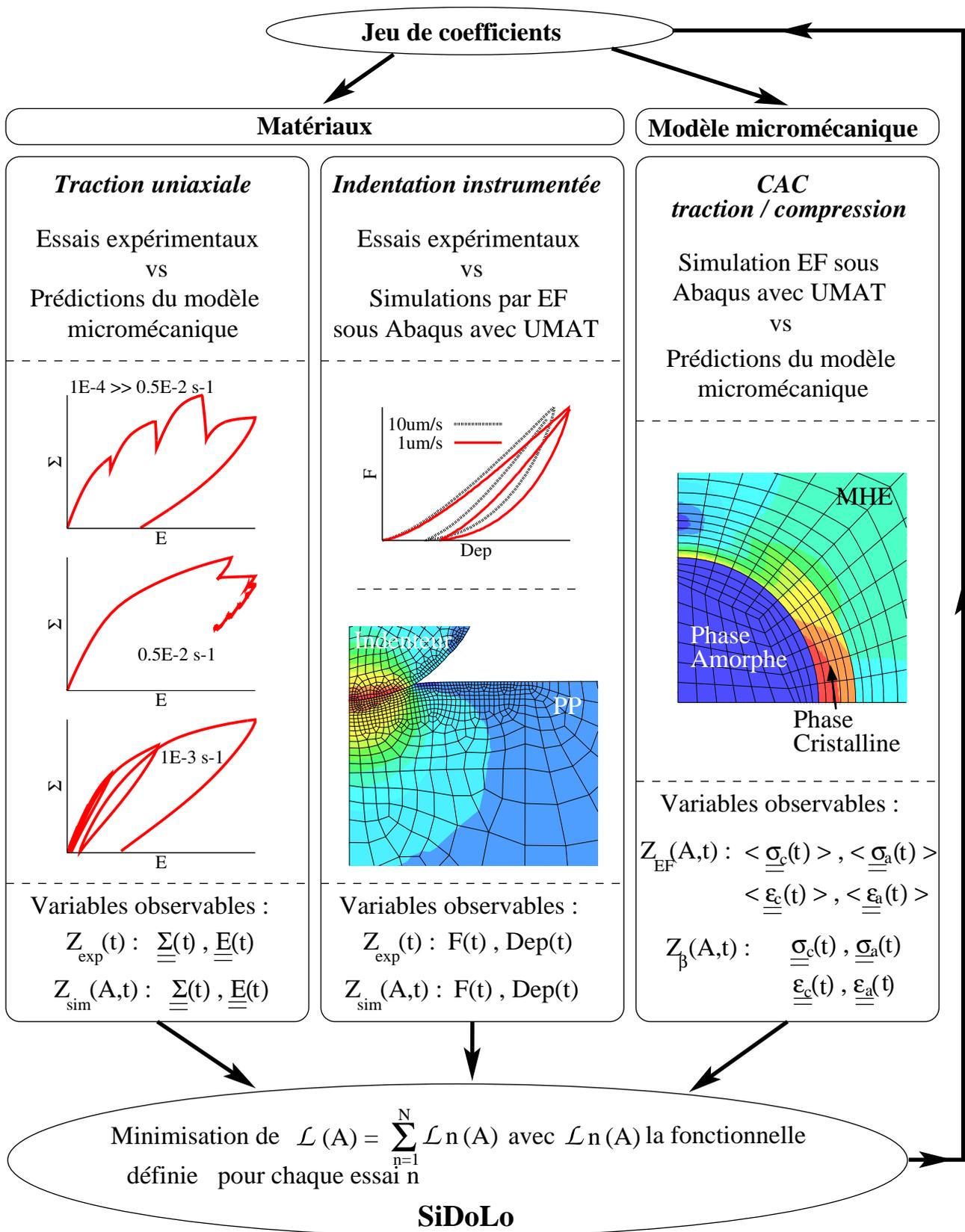


FIG. III.13 – Procédure d'identification utilisée pour le PP afin d'estimer un jeu de coefficients par modèle de comportement. En fonction de l'approche utilisée, certaines fonctionnelles ne sont pas prises en compte (telles les CAC dans le cas du modèle macroscopique)

L'identification du comportement mécanique du PP dans le domaine non linéaire est uniquement réalisée sur le PP90. Les modèles de comportement seront validés par la suite à l'aide des essais de flexion quatre points, sur le PP90 et le PP150. Afin de simplifier l'identification des jeux de coefficients et pour minimiser le nombre de solutions, certaines valeurs de coefficients sont fixées au préalable, tels que :

- le taux de cristallinité du PP défini par DSC (chapitre II),
- le module d'Young et le coefficient de Poisson de la phase cristalline déduits de l'étude micromécanique en élasticité linéaire (section III.4.1)
- le coefficient de Poisson de la phase amorphe déduit de la théorie de l'élasticité caoutchoutique (section III.4.1),
- le module d'Young macroscopique du PP90 déterminé à partir des essais de traction à une vitesse de déformation de  $0.5 \times 10^{-2} s^{-1}$  (chapitre II).

Afin de représenter au mieux le comportement réel du PP, le module d'Young théorique de la phase amorphe  $E_a$  et le volume d'activation macroscopique  $V$  estimés précédemment ne sont pas imposés. Toutefois, une restriction supplémentaire est ajoutée dans la procédure d'identification de manière à ce que  $E_a$  reste proche de la valeur estimée. Le module de compressibilité  $K_a$  résultant du couple  $E_a/\mu_a$  ne sera ainsi pas trop modifié.

Les coefficients de pondération ont été déterminés par expérience. Dans ce contexte, nous avons affecté un poids supérieur aux essais de traction avec sauts de vitesse et phase de relaxation ainsi qu'à l'essai avec décharges partielles de type dip test. Ainsi, l'essai de traction avec chargement cyclique sera a priori moins bien décrit par les modèles de comportement, d'autant qu'il est réalisé à une vitesse de sollicitation différente.

La procédure d'identification mise en place pour le PP est relativement complexe à manipuler en raison de la diversité des données expérimentales à représenter ou des conditions à satisfaire (CAC) et en raison de la présence de calculs EF. Les modèles de comportement ne pouvant tout décrire avec une grande précision, il a été nécessaire de faire des choix. Dans un premier temps, la réponse mécanique du modèle macroscopique (modèle macro) et du modèle micromécanique sans prise en compte d'une dissymétrie de comportement (modèle micro) sont présentés. Les coefficients de ces modèles sont identifiés sur les essais de traction, ainsi que sur le motif EF pour le modèle micromécanique. Dans un second temps, le comportement de ces modèles sera étudié à l'aide des essais d'indentation instrumentés. La réponse mécanique du modèle micromécanique avec prise en compte de la dissymétrie de comportement (modèle microVh) sera alors présentée afin d'améliorer la description de cet essai qui sollicite le matériau avec une pression hydrostatique importante. Dans un troisième temps, les spécificités liées aux conditions d'autocohérence seront abordées. Enfin, les modèles de comportement seront utilisés pour simuler un essai de flexion qui ne fait pas partie de la base d'identification, afin de valider ou non les modèles.

### III.5.2 Réponses des modèles en traction uniaxiale

Les jeux de coefficients des modèles de comportement macroscopique et micromécanique ont dans un premier temps été identifiés sur les essais de traction et sur le motif EF (pour le modèle micro). L'effet de la pression hydrostatique sur l'écoulement viscoplastique n'est pas pris en compte ( $V_a^h=0$ ).

Les coefficients des modèles macroscopique et micromécanique sont respectivement présentés dans les tableaux III.2 et III.3.

PP90									
Comportement	VE					VP			
Coefficient	$E^{(0)}$	$E^{(1)}$	$\nu$	$n$	$\eta$	$\sigma_y$	$V_a$	$\dot{\epsilon}_0$	$C$
Valeur	1180	820	0.42	1.3	1140	13.8	2.2	$0.148 \times 10^{-4}$	758
Unité	MPa	MPa	.	.	MPa.s	MPa	nm <sup>3</sup>	s <sup>-1</sup>	MPa

TAB. III.2 – Jeu de coefficients du modèle macroscopique (modèle macro). Identification sur le PP90 en traction uniaxiale

Phase amorphe VE						
Coefficient	$E^{(0)}$	$E^{(1)}$	$E^{(2)}$	$\nu_a$	$\tau^{(1)}$	$\tau^{(2)}$
Valeur	0.639	0.504	1.04	0.49993	9.48	2040
Unité	MPa	MPa	MPa	.	s	s

Phase cristalline									
Comportement	VE					VP			
Coefficient	$E^{(0)}$	$E^{(1)}$	$\nu_c$	$n$	$\eta$	$\sigma_y$	$V_a$	$\dot{\epsilon}_0$	$C$
Valeur	3510	2790	0.35	1.25	2500	23.2	0.55	$0.105 \times 10^{-4}$	2070
Unité	MPa	MPa	.	.	MPa.s	MPa	nm <sup>3</sup>	s <sup>-1</sup>	MPa

CAC dans le cas du PP90								
Coefficient	$a_a$	$b_a$	$a_c$	$b_c$	$D_a$	$D_c$	$\Delta_a$	$\Delta_c$
Valeur	1	17.4	1	0.105	0.352	5.68	0.041	0.036

TAB. III.3 – Jeu de coefficients du modèle micromécanique avec  $V_a^h=0$  (modèle micro). Identification sur le PP90 ( $f_c = 50.2\%$ ) en traction uniaxiale et sur le motif EF

Le volume d'activation macroscopique  $V_a$  identifié, associé au modèle macroscopique, est du même ordre de grandeur que celui déterminé expérimentalement (2.2 nm<sup>3</sup> au lieu de 3nm<sup>3</sup>). Dans le cas du modèle micro, il est plus délicat d'envisager une comparaison puisque cette fois-ci le volume  $V_a$  est identifié pour une phase et non plus pour le PP dans son ensemble. Les comportements viscoélastiques identifiés du modèle macroscopique et de la loi de comportement de la phase cristalline du modèle micromécanique sont similaires. En effet, les raideurs des branches viscoélastique et élastique sont en proportion du même ordre de grandeur avec un terme viscosité  $\eta$  et un exposant  $n$  associé à la non linéarité de la viscosité proches. En ce qui concerne le comportement de la phase amorphe du modèle micromécanique, la raideur de l'ensemble a été augmentée. En effet, le module d'Young théorique de 0.9MPa a été identifié à 2.2MPa. La forte différence de comportement entre les deux branches viscoélastiques conforte la nécessité de leur présence dans le modèle. Dans le cas des coefficients de la règle en  $\beta$ , utilisés pour l'accommodation des hétérogénéités de comportement, seuls six paramètres ont été identifiés. En effet, on fait l'hypothèse que l'accommodation non linéaire entre les phases est déviatoire. Les paramètres  $a_a$  et  $a_c$ , associés à la partie hydrostatique du tenseur  $\mathcal{D}_r$  (équation IV.2) sont donc fixés à 1. Après identification, les coefficients  $\Delta_a$  et  $\Delta_c$ ,

associés à la loi d'évolution de  $\beta$  (équation IV.3), sont très faibles. Ces derniers, qui doivent permettre de mieux prendre en compte l'hétérogénéité de comportement en présence de déformations importantes, ne semblent donc pas nécessaires dans ce modèle. La loi d'évolution de  $\beta$  aurait pu être simplifiée par l'utilisation d'une loi similaire à celle formulée à l'équation III.19.

Les réponses mécaniques des modèles macroscopique et micromécanique, avec les coefficients présentés dans les tableaux III.2 et III.3, sont comparées avec le comportement expérimental du PP90 en traction uniaxiale aux figures III.14, III.15, III.16 et III.17.

Les modèles décrivent convenablement le comportement du PP en traction uniaxiale pour différentes vitesses de sollicitation lors d'un chargement avec des sauts de vitesse (figure III.14). Les phases de relaxation sont également bien représentées (figure III.15). Cependant, les modèles ont plus de difficultés à prédire le comportement du PP lors de la décharge, avec un écart plus important du modèle macroscopique. L'essai avec chargement cyclique, dont l'importance a été minimisée dans la procédure d'identification, est par conséquent problématique (figure III.16). En ce qui concerne l'essai avec décharges partielles de type dip test (figure III.17), les deux modèles arrivent à décrire la présence de la contrainte interne. À l'inverse du modèle micromécanique, le modèle macroscopique a toutefois des difficultés à bien représenter le comportement du PP en chargement monotone à une vitesse de déformation importante, ainsi que les décharges suivies du maintien en force.

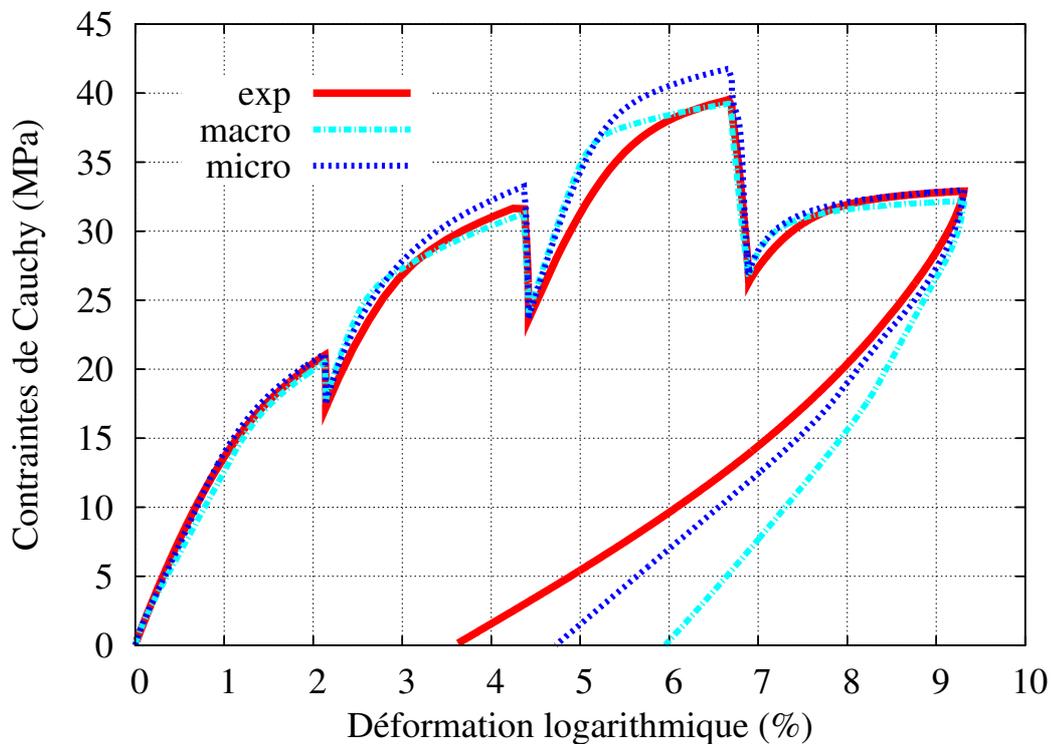


FIG. III.14 – Comparaison des modèles macro et micro avec l'expérience en traction uniaxiale avec sauts de vitesse et phases de relaxation sur le PP90 (1/2)

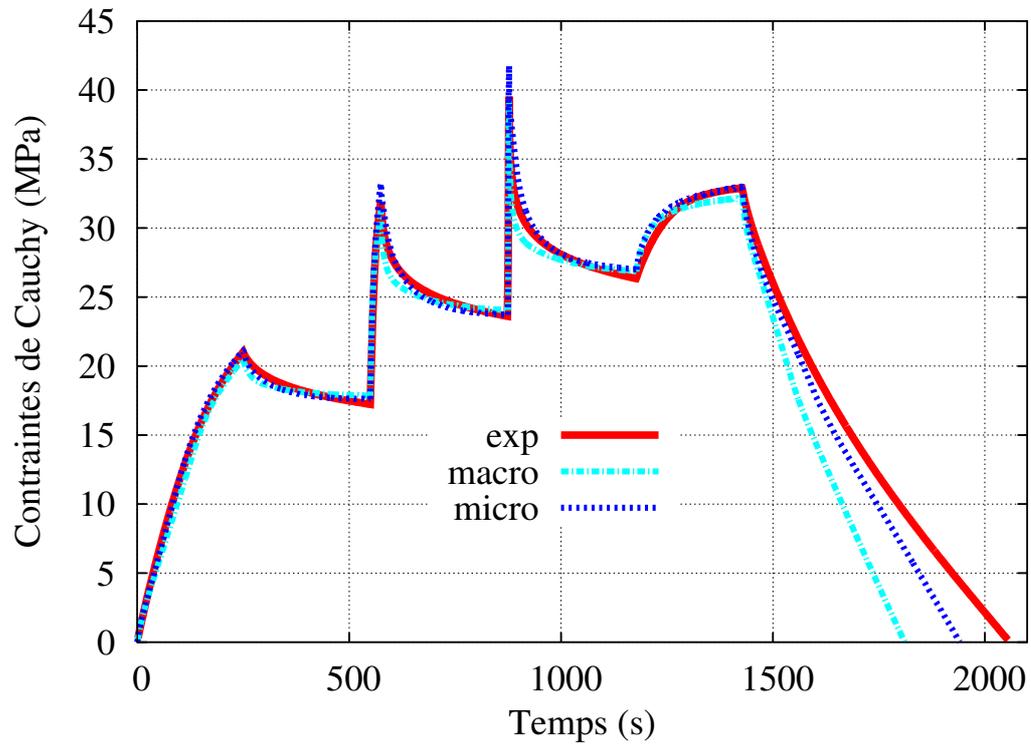


FIG. III.15 – Comparaison des modèles macro et micro avec l'expérience en traction uniaxiale avec sauts de vitesse et phases de relaxation sur le PP90 (2/2)

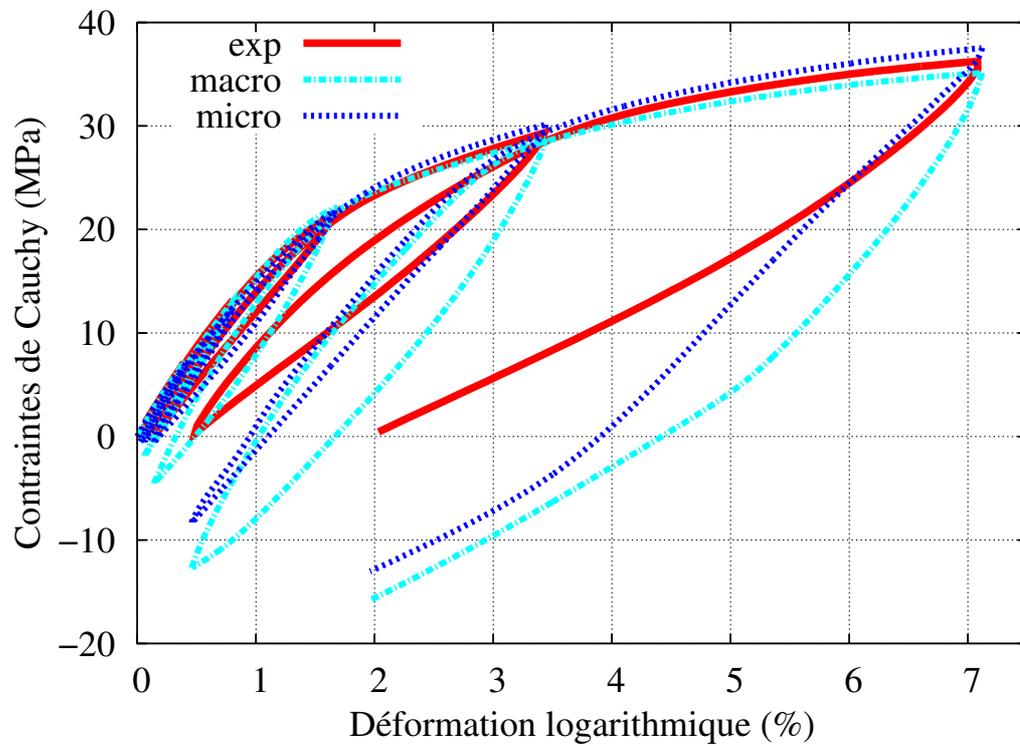


FIG. III.16 – Comparaison des modèles macro et micro avec l'expérience en traction uniaxiale avec cycles de charge/décharge sur le PP90

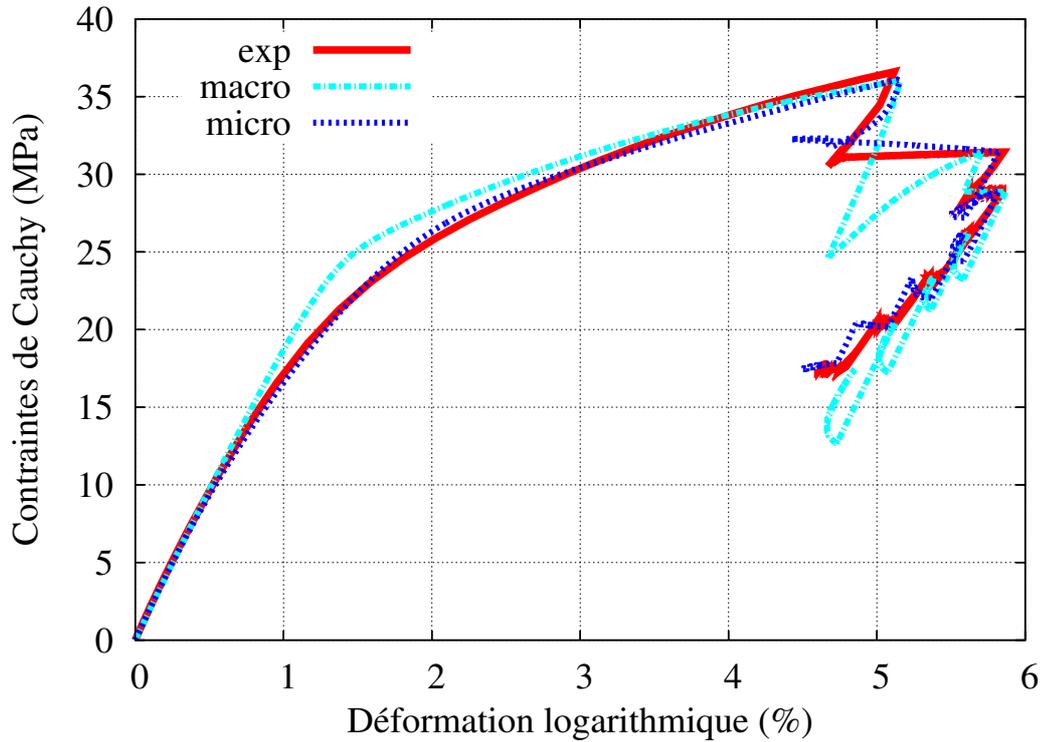


FIG. III.17 – Comparaison des modèles macro et micro avec l'expérience en traction uniaxiale avec décharges partielles de type dip test sur le PP90

Dans le domaine des petites déformations, la réponse mécanique des deux modèles est satisfaisante, en reproduisant correctement le comportement du PP à différentes vitesses de sollicitation. Dans ce domaine, le modèle micromécanique reste toutefois le plus précis.

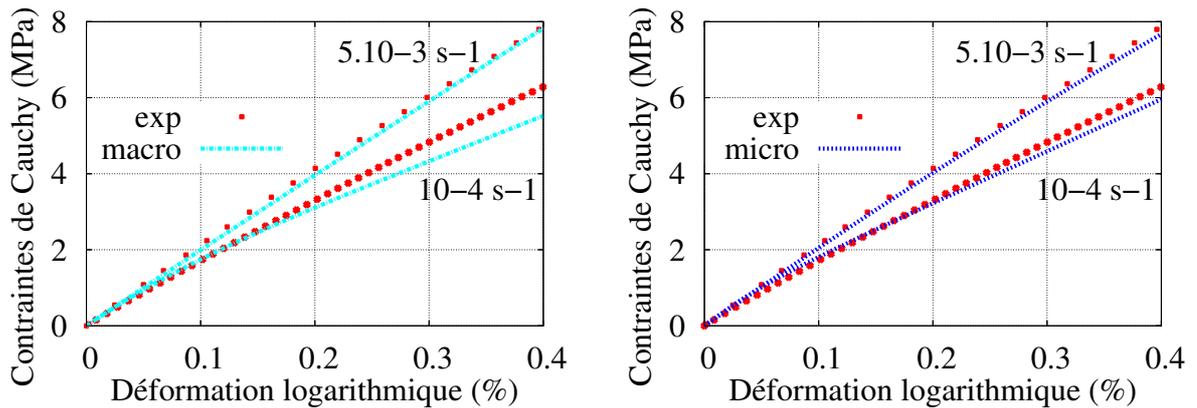


FIG. III.18 – Comportement dans le domaine viscoélastique

Le modèle micromécanique semble pallier aux limitations du modèle macroscopique, avec toujours une difficulté à prédire convenablement le comportement du PP en décharge. Il parvient à décrire avec le même jeu de coefficients des phases de relaxation et de fluage inverse, différentes vitesses de sollicitation dans toute la gamme de déformations considérée et les décharges partielles imposées lors de l'essai de type dip test.

### III.5.3 Apport de l'indentation pour l'identification

Le comportement mécanique du polypropylène présente une dépendance à la pression hydrostatique. En effet, les modèles de comportement identifiés dans le paragraphe précédent sont dans l'incapacité à reproduire le comportement du PP, pour un essai d'indentation (figure III.19). Les modèles, dont les équations conduisent à un comportement équivalent en traction et en compression, ne parviennent pas à reproduire cet essai dont le chargement engendre une pression hydrostatique élevée sous l'indenteur (figure II.55). La force de pénétration est ainsi largement sous-estimée, même pour des faibles pénétrations.

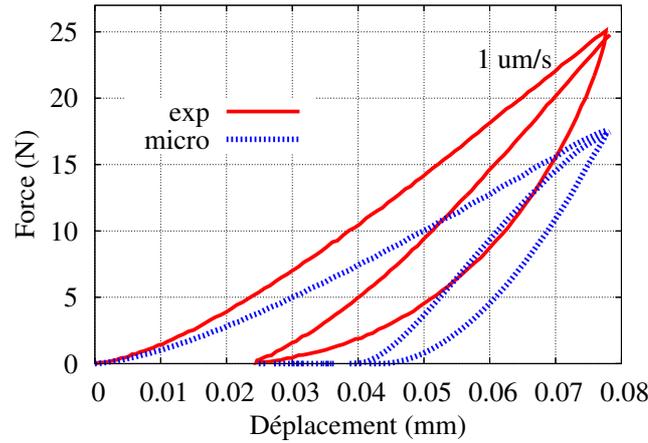


FIG. III.19 – Comparaison du modèle micromécanique avec un essai d'indentation instrumenté réalisé à une vitesse de déplacement de  $1\mu m s^{-1}$  sur le PP90. Cycle de charge/décharge/charge

En prenant en compte l'influence de la pression hydrostatique sur la réponse mécanique du PP, et après identification, nous obtenons le jeu de coefficients présenté dans le tableau III.4.

Phase amorphe VE						
Coefficient	$E^{(0)}$	$E^{(1)}$	$E^{(2)}$	$\nu_a$	$\tau^{(1)}$	$\tau^{(2)}$
Valeur	0.75	0.282	1.04	0.49993	4.67	15400
Unité	MPa	MPa	MPa	.	s	s

Phase cristalline										
Comportement	VE					VP				
	$E^{(0)}$	$E^{(1)}$	$\nu_c$	$n$	$\eta$	$\sigma_y$	$V_a^d$	$V_a^h$	$\dot{\epsilon}_0$	$C$
Valeur	4020	2280	0.35	1.21	1800	24.5	0.66	0.24	$0.186 \times 10^{-5}$	4070
Unité	MPa	MPa	.	.	MPa.s	MPa	$nm^3$	$nm^3$	$s^{-1}$	MPa

CAC dans le cas du PP90								
Coefficient	$a_a$	$b_a$	$a_c$	$b_c$	$D_a$	$D_c$	$\Delta_a$	$\Delta_c$
Valeur	1	20.6	1	0.03	0.32	32.1	0.1	0.01

TAB. III.4 – Jeu de coefficients du modèle micromécanique avec prise en compte de l'influence de la pression hydrostatique sur l'écoulement plastique (modèle microVh). Identification sur le PP90 ( $f_c = 50.2\%$ ) en traction uniaxiale, sur le motif EF et sur les essais d'indentation instrumentés (la procédure d'identification est présentée à la figure III.13)

Avec un seul coefficient  $V_a^h$  supplémentaire, il est possible de décrire de manière plus fidèle les essais d'indentation instrumentés. Les figures III.20 représentent le comportement du modèle microVh pour ce type de sollicitation à différentes vitesses de chargement.

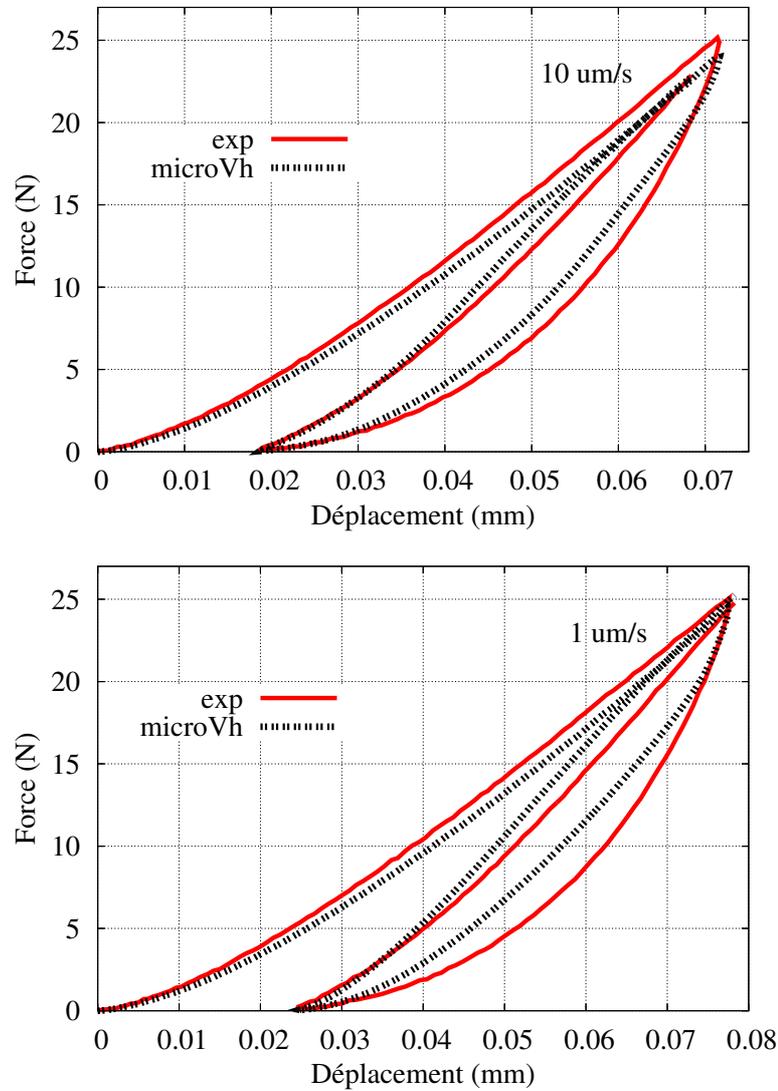


FIG. III.20 – Comparaison du modèle micromécanique avec les essais d'indentation instrumentés réalisés à deux vitesses de déplacement différentes sur le PP90. Cycle de charge/décharge/charge

Le polypropylène est ainsi bien modélisé, même pour ce type de chargement. Afin d'y parvenir, il a été nécessaire de ré-identifier une grande partie des coefficients. En effet, pour que la boucle d'hystérésis soit convenablement modélisée lors du cycle de décharge/charge (figures III.20), le comportement de la phase amorphe a dû être actualisé. Pour le déplacement maximal imposé à l'indenteur, le niveau de déformation  $\varepsilon_{22}$  atteint 24% dans le PP et la contrainte de von Mises atteint 131MPa (figure III.21). La contrainte hydrostatique maximale est alors de 202MPa pour une déformation plastique cumulée de 21%. Les niveaux de déformation peuvent ainsi être localement supérieurs aux gammes de déformation de l'étude. Cependant, on suppose que le matériau sous l'indenteur ne s'est pas encore endommagé puisqu'un chargement hydrostatique de compression limite la création de cavités. Alors que la dissymétrie de comportement est associée à l'intensité de l'écoulement viscoplastique, on constate que le modèle décrit bien

l'essai même pour des faibles pénétrations de l'indenteur. Sans dissymétrie du comportement, ce n'était pas le cas (figure III.19). En réalité, même si le déplacement imposé est petit, le niveau de déformation est rapidement élevé sous l'indenteur (figure III.22), ce qui engendre localement un comportement élastoviscoplastique.

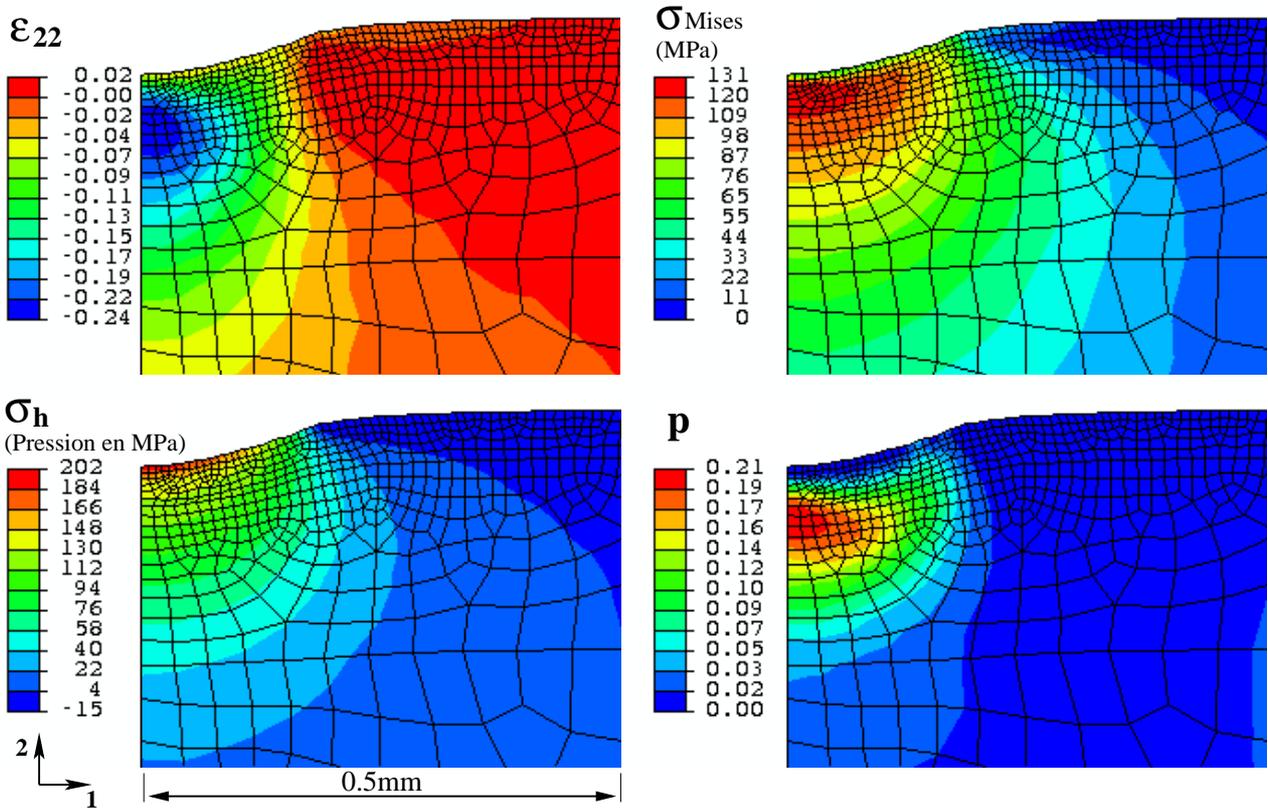


FIG. III.21 – Simulation de l'essai d'indentation avec le modèle micromécanique. Isovaleurs de déformation  $\epsilon_{22}$ , de contrainte de von Mises  $\sigma_{MISES}$ , de contrainte hydrostatique  $\sigma_h$  et de déformation plastique cumulée  $p$  ; pour un déplacement de 0.072mm de l'indenteur (maximum)

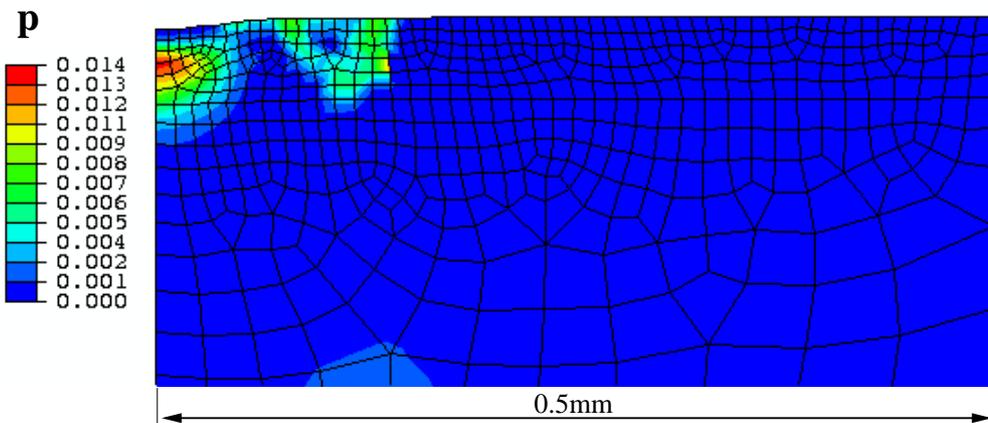


FIG. III.22 – Simulation de l'essai d'indentation avec le modèle micromécanique. Isovaleurs de déformation plastique cumulée  $p$  pour un déplacement de 0.01mm de l'indenteur

Avec ce nouveau jeu de coefficients (tableau III.4), nous obtenons le comportement du modèle micromécanique (microVh) en traction uniaxiale, présenté aux figures III.23, III.24 et III.25.

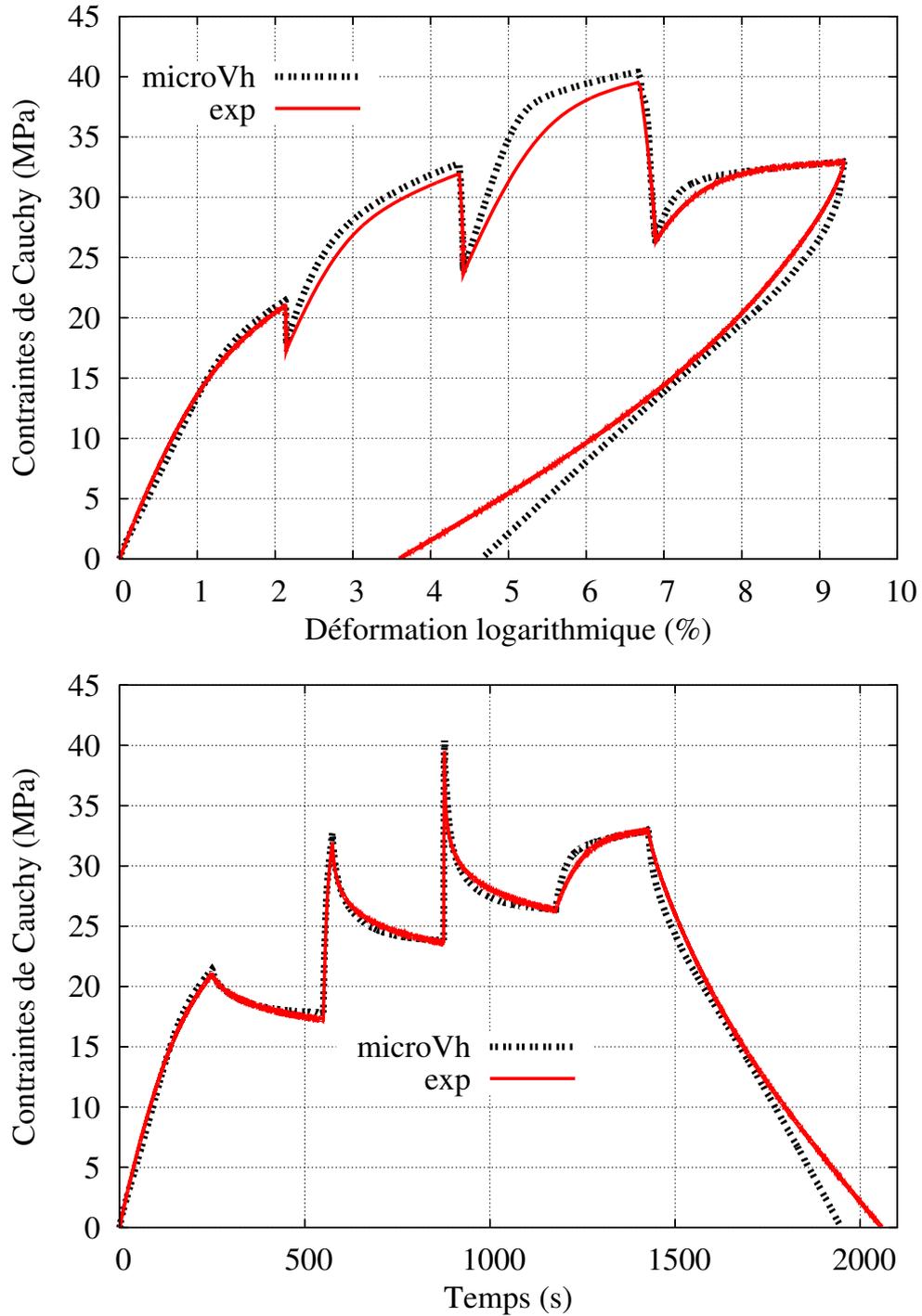


FIG. III.23 – Comparaison du modèle micromécanique avec l'expérience en traction uniaxiale avec sauts de vitesse et phases de relaxation sur le PP90

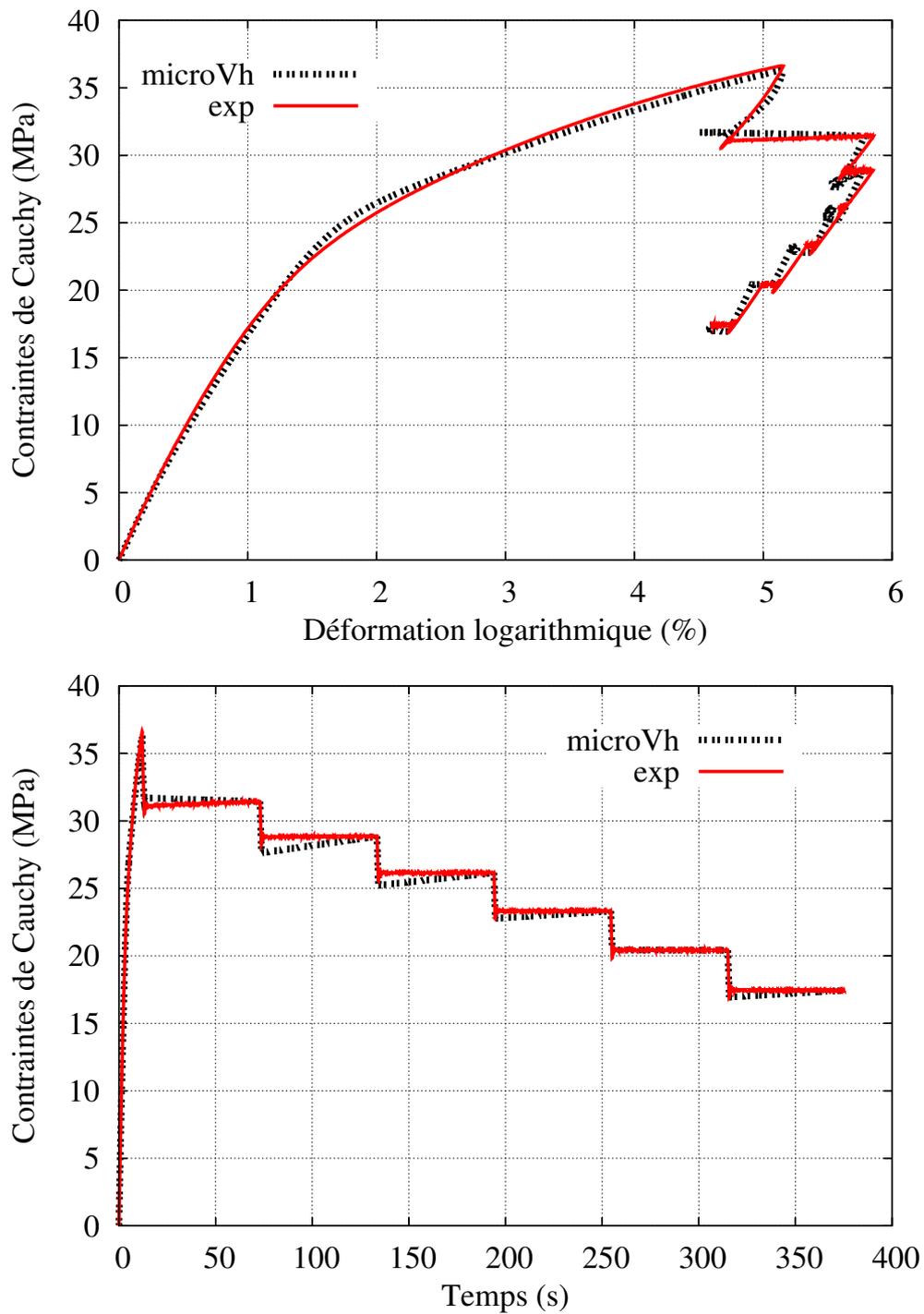


FIG. III.24 – Comparaison du modèle micromécanique avec l'expérience en traction uniaxiale avec décharges partielles de type dip test sur le PP90

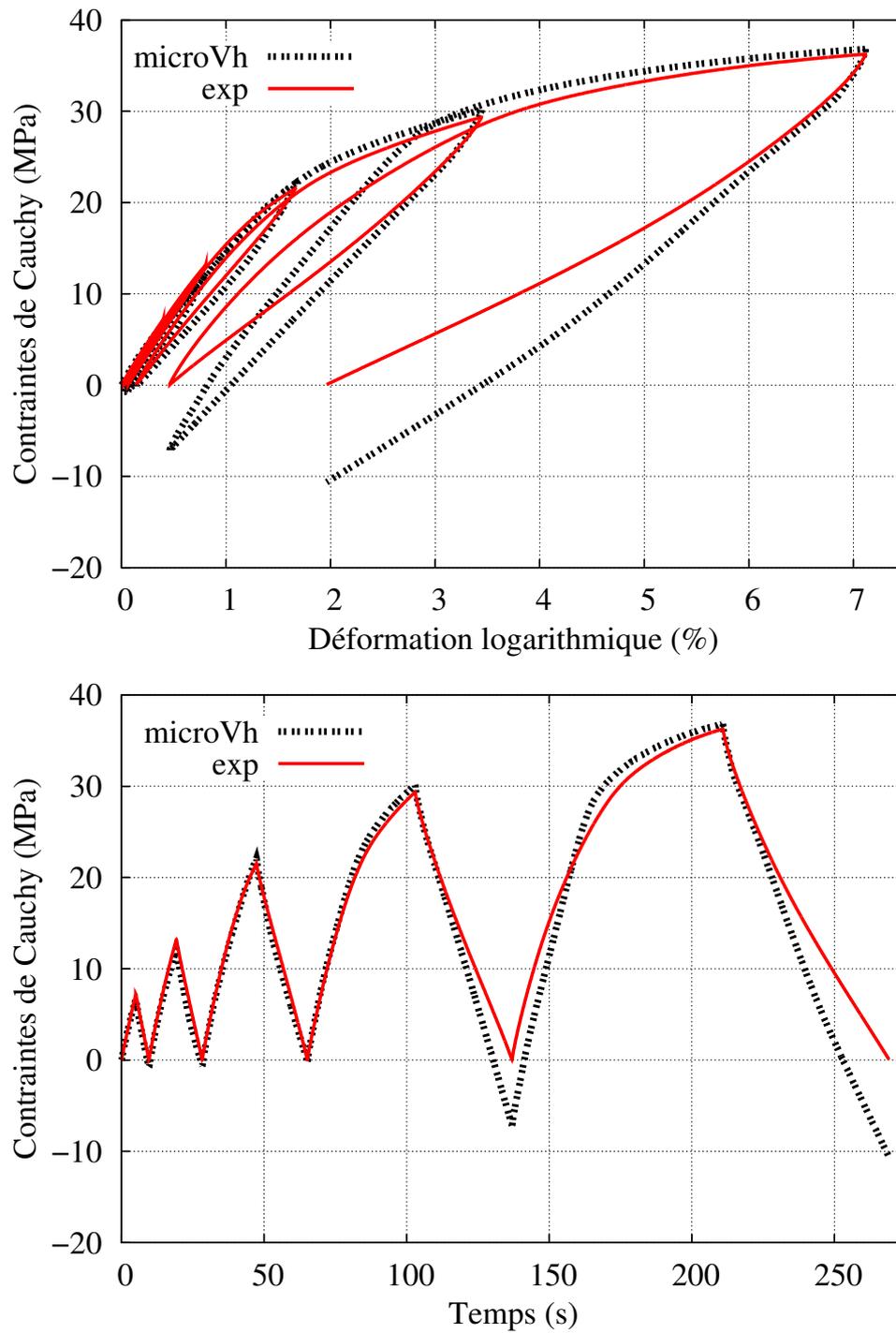


FIG. III.25 – Comparaison du modèle micromécanique avec l'expérience en traction uniaxiale avec cycles de charge/décharge sur le PP90

Le modèle micromécanique avec prise en compte de l'influence de la pression hydrostatique sur l'intensité de l'écoulement viscoplastique parvient à modéliser dans une gamme de déformation modérée, un grand nombre de sollicitations. Seules les décharges posent encore des difficultés, mais avec toutefois une petite amélioration par rapport aux autres modèles. Modifier la loi d'écoulement viscoplastique semble donc être judicieux (équation III.32). De plus, cette nouvelle formulation est simple à mettre en place puisque l'on ne modifie pas la fonction de charge. L'apport d'un coefficient supplémentaire est pleinement justifié dans ce cas.

Avant de simuler un essai de flexion avec ce modèle pour tester sa validité a posteriori, nous présentons une analyse à l'échelle des phases pour comparer les grandeurs moyennes estimées par la règle en  $\beta$  avec les calculs EF sur motif.

### III.5.4 Analyse des conditions d'autocohérence

Les conditions d'autocohérence (CAC) ont été vérifiées en traction et en compression. Le motif EF (figure III.9) est sollicité jusqu'à une déformation macroscopique de 8% en 80s. Pour que les CAC associées à la règle en  $\beta$  soient satisfaites, il est nécessaire que la moyenne des contraintes et des déformations dans les phases amorphe et cristalline soient similaires aux prédictions du modèle micromécanique. Les contraintes axiale ( $S_{zz}$ ) et radiale ( $S_{rr}$ ), ainsi que les déformations axiale ( $LE_{zz}$ ) et radiale ( $LE_{rr}$ ), sont tracées en fonction du temps aux figures III.26 et III.27. Dans ces cas, le PP90 est sollicité en traction uniaxiale à l'échelle macroscopique (fraction volumique  $f_c$  de 50,2%).

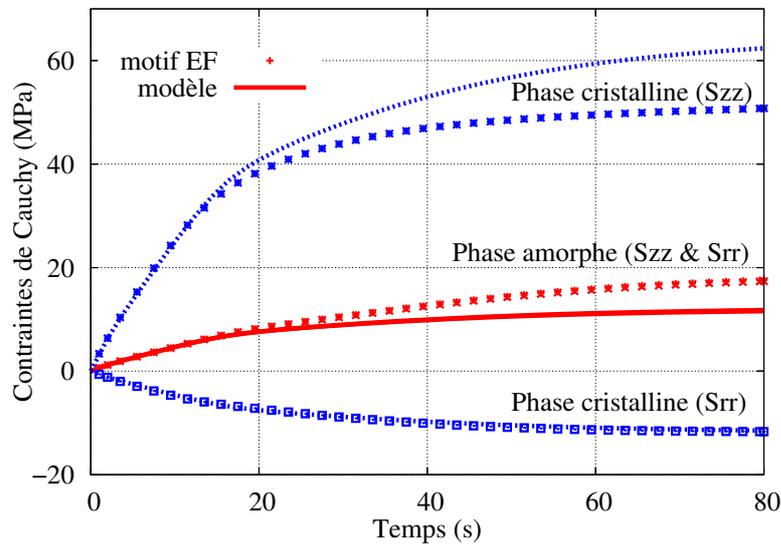


FIG. III.26 – Comparaison des contraintes axiale et radiale en fonction du temps dans les phases. Chargement macroscopique en traction sur le PP90 ( $LE_{zz}=8\%$  à  $t=80s$ )

Dans le domaine linéaire, les contraintes dans les phases sont bien décrites car la règle de localisation est exacte en élasticité. A partir de l'instant  $t=20s$ , les contraintes prédites par le modèle et le motif EF s'écartent. La contrainte axiale dans la phase cristalline (direction de sollicitation) est surestimée par le modèle et les contraintes dans la phase amorphe sont sous-estimées (axiale et radiale). Seule la contrainte radiale dans la phase cristalline est bien représentée.

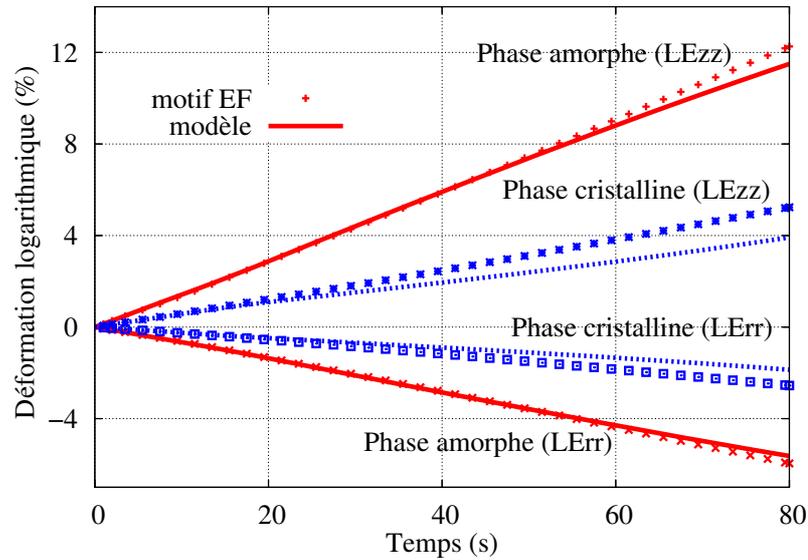


FIG. III.27 – Comparaison des déformations axiale et radiale en fonction du temps dans les phases. Chargement macroscopique en traction sur le PP90

Pour ce type de chargement, les déformations sont mieux décrites par le modèle (figure III.27). Le comportement de la phase amorphe est bien représenté. Cette comparaison montre une légère sur et sous-estimation dans la phase cristalline des déformations radiale et axiale. Ce constat est cohérent avec le choix retenu pour définir les coefficients de pondération associés à cet essai numérique. En effet, il est difficile de parvenir à décrire convenablement à la fois les états de contrainte et de déformation dans les phases. Dans la procédure d'identification, il a été choisi de mieux représenter l'état de déformation dans les phases, au détriment des champs de contraintes. Cette analyse a également été réalisée en compression (figures III.28 et III.29).

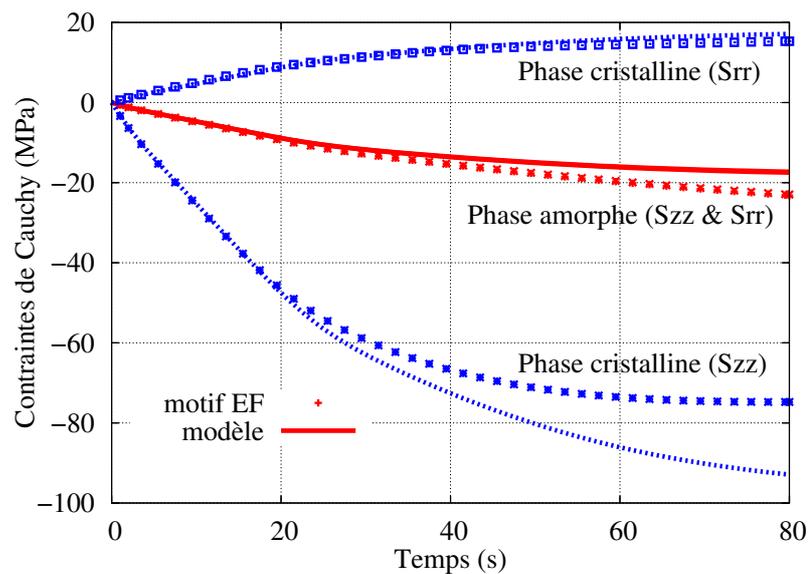


FIG. III.28 – Comparaison des contraintes axiale et radiale en fonction du temps dans les phases. Chargement macroscopique en compression sur le PP90 ( $LE_{zz}=8\%$  à  $t=80s$ )

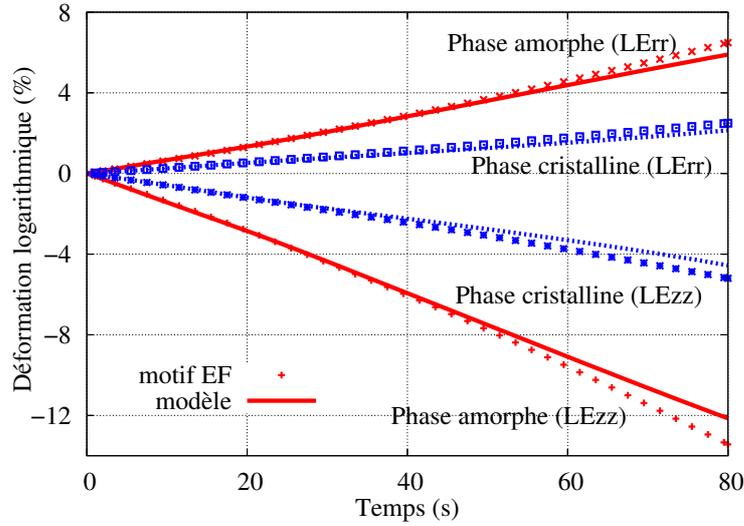


FIG. III.29 – Comparaison des déformations axiale et radiale en fonction du temps dans les phases. Chargement macroscopique en compression sur le PP90

De même que pour l'essai en traction uniaxiale, l'état de contrainte dans les phases est moins bien décrit. Le niveau de contrainte axiale dans la phase cristalline est surestimé de 10% par le modèle (figure III.28). Pour avoir une vision d'ensemble de l'hétérogénéité des champs mécaniques, l'état de contrainte moyen dans les phases est tracé en fonction de l'état de déformation moyen à la figure III.30, à la fois en traction et en compression.

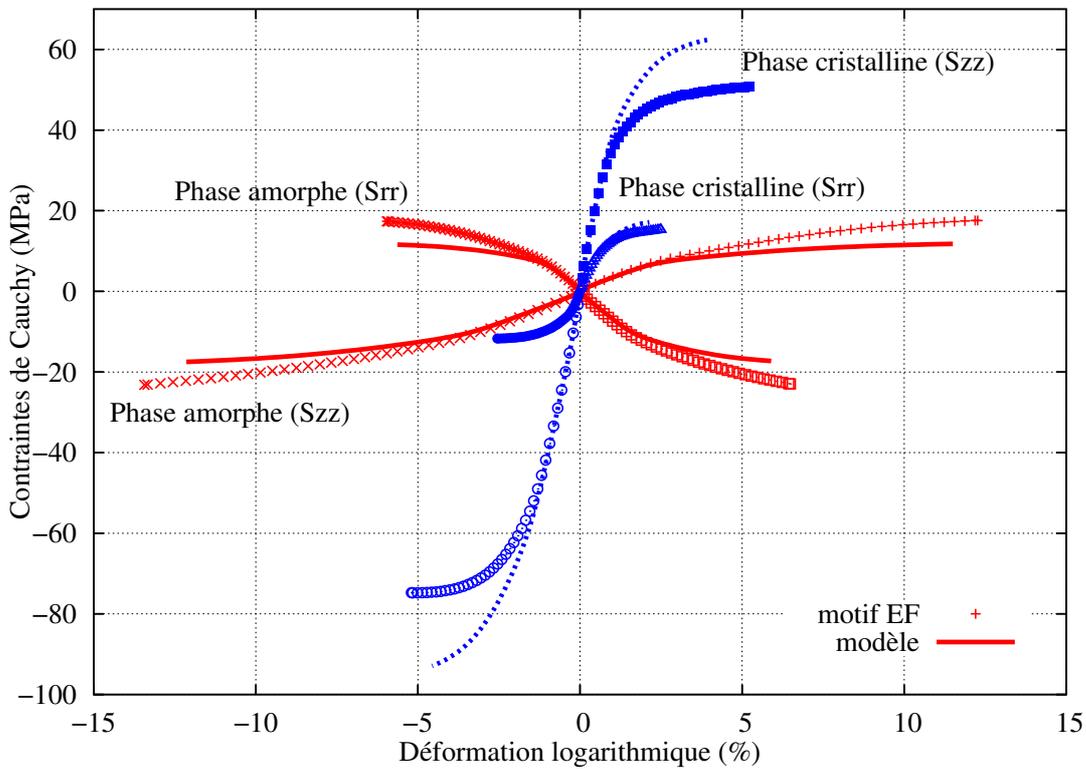


FIG. III.30 – Comparaison des contraintes moyennes en fonction des déformations moyennes par phase, pour un chargement macroscopique en traction et en compression sur le PP90

Les difficultés observées pour vérifier strictement les conditions d'autocohérence peuvent être dues à l'hétérogénéité des champs de contrainte et de déformation dans la phase cristalline (figure III.31). Il est également possible que la règle de changement d'échelle ne soit pas complètement adaptée pour décrire l'accommodation entre les phases dont les comportements sont très différents ( $E_a=2\text{MPa}$  vs.  $E_c=6300\text{MPa}$ ).

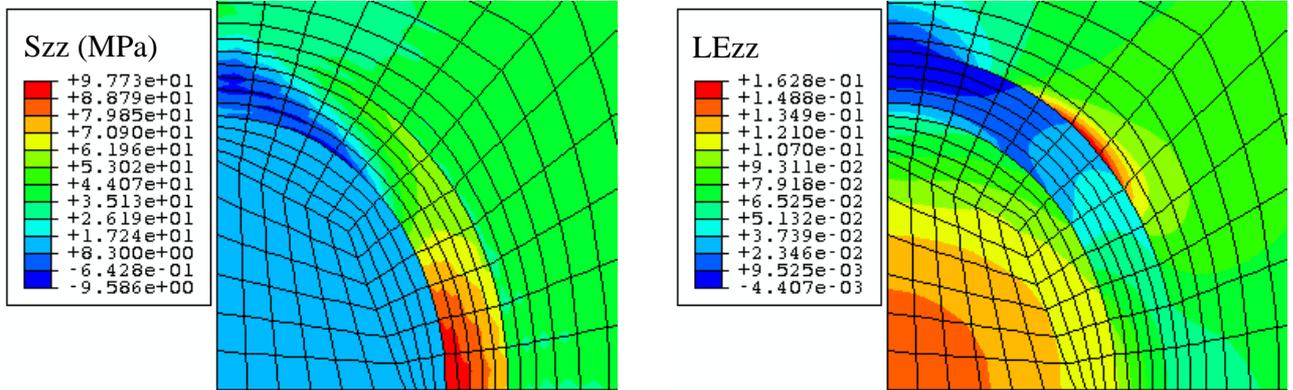


FIG. III.31 – Champs de contrainte axiale  $S_{zz}$  et de déformation axiale  $LE_{zz}$  pour une déformation macroscopique de 8% en traction uniaxiale sur le motif EF représentatif du PP90

Compte tenu de l'hétérogénéité des champs mécaniques dans la phase cristalline, il pourrait être intéressant de moyenner ces champs non plus sur la phase dans son ensemble mais sur des sous-phases. Dans ce cas, il serait nécessaire de revisiter le modèle car les tenseurs de localisation élastique  $\mathcal{A}_r$  ne seraient plus isotropes.

### III.5.5 Validation du modèle micromécanique en flexion

Afin de valider le modèle micromécanique microVh, un essai de flexion quatre points (II.62) a été simulé et confronté à l'expérience. Cet essai a été modélisé avec Abaqus® en utilisant une procédure UMAT. Les symétries géométriques et de chargement ont permis de ne modéliser qu'un quart de l'éprouvette. Celle-ci a été discrétisée avec des éléments volumiques à interpolation quadratique de type C3D20. La taille de maille a été optimisée et est présentée à la figure III.32. Les appuis ont été modélisés par des corps rigides et les contacts sont gérés par une méthode de pénalisation avec un coefficient de frottement de 0.1. Un cycle de charge/décharge/charge est imposé. L'effort résultant est tracé en fonction du déplacement du palonnier à la figure III.33 dans le cas du PP90.

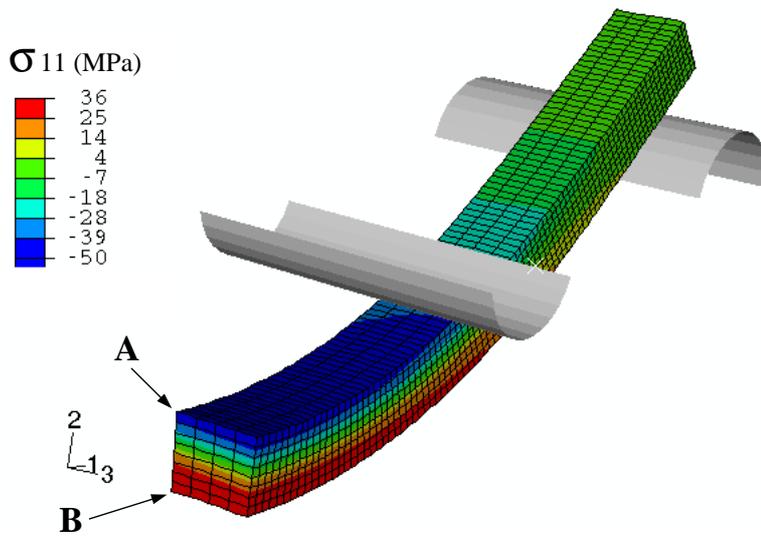


FIG. III.32 – Modélisation et simulation de l’essai de flexion 4 points. Champ de contrainte  $\sigma_{11}$  pour un déplacement de 14mm du palonnier

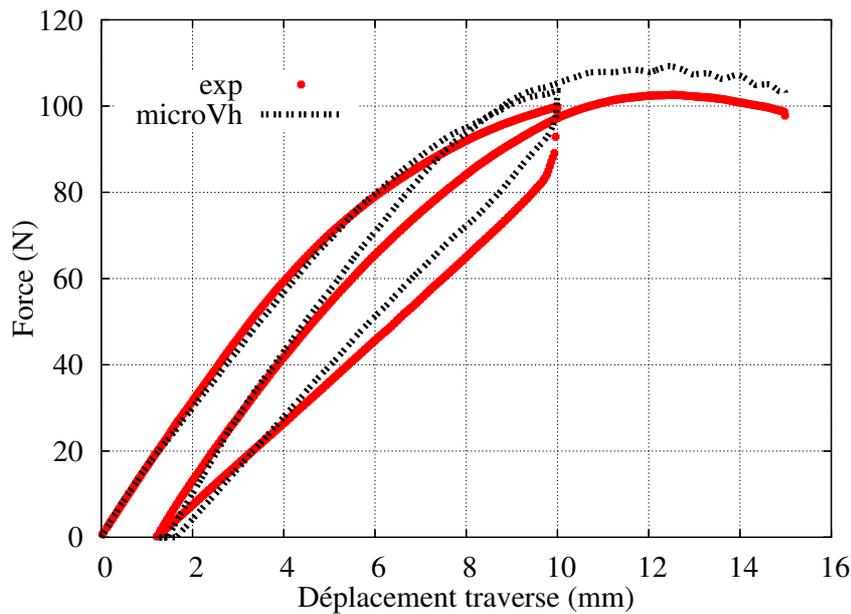


FIG. III.33 – Comparaison du modèle microVh avec l’expérience en flexion 4 points lors d’un cycle de charge/décharge/charge sur le PP90

Cet essai, qui ne fait pas partie de la base d’identification, est correctement modélisé par le modèle micromécanique. On note toutefois une légère surestimation du niveau de force par le modèle dans le domaine élastoviscoplastique. L’influence de la dissymétrie de comportement en traction/compression est visible sur la section centrale de l’éprouvette à la figure III.32. En suivant l’évolution des contraintes simulées aux points référencés A et B sur cette figure, on constate que  $\sigma_{11}$  est supérieure pour la fibre en compression (figure III.34). En négligeant l’effet de la contrainte hydrostatique sur l’intensité de l’écoulement viscoplastique, le comportement en traction et en compression dans l’éprouvette est similaire. Les simulations de l’essai de flexion avec les modèles pour lesquels  $V_a^h=0$  sont présentés à la figure III.35.

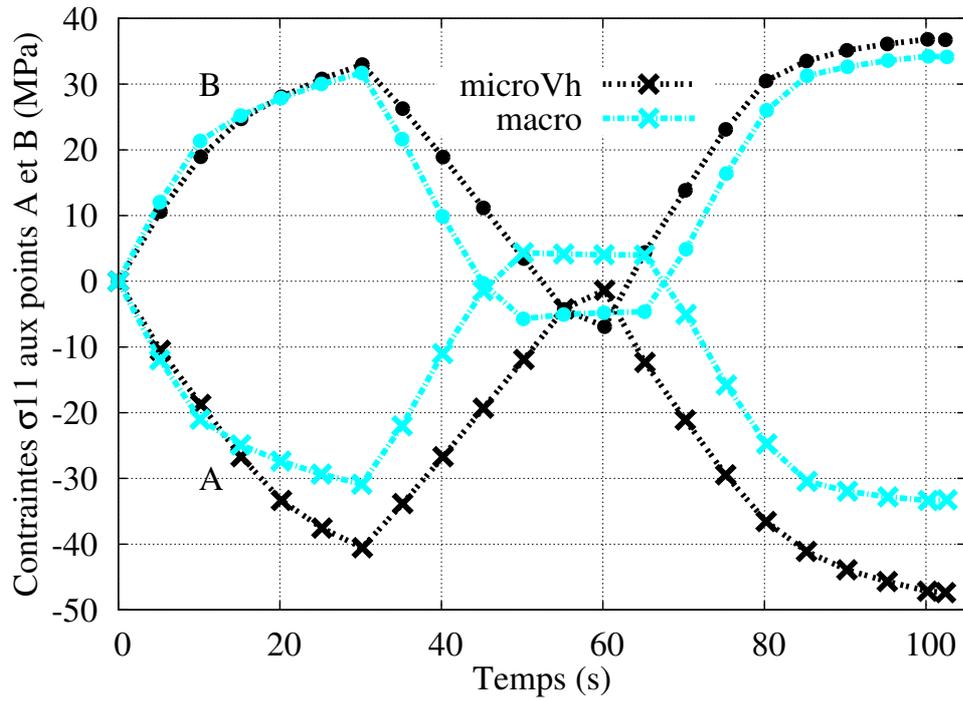


FIG. III.34 – Evolution des contraintes  $\sigma_{11}$  simulées dans l'éprouvette aux points A et B durant le cycle de charge/décharge/charge (à  $t=105s$ , le déplacement du palonnier est de 15mm)

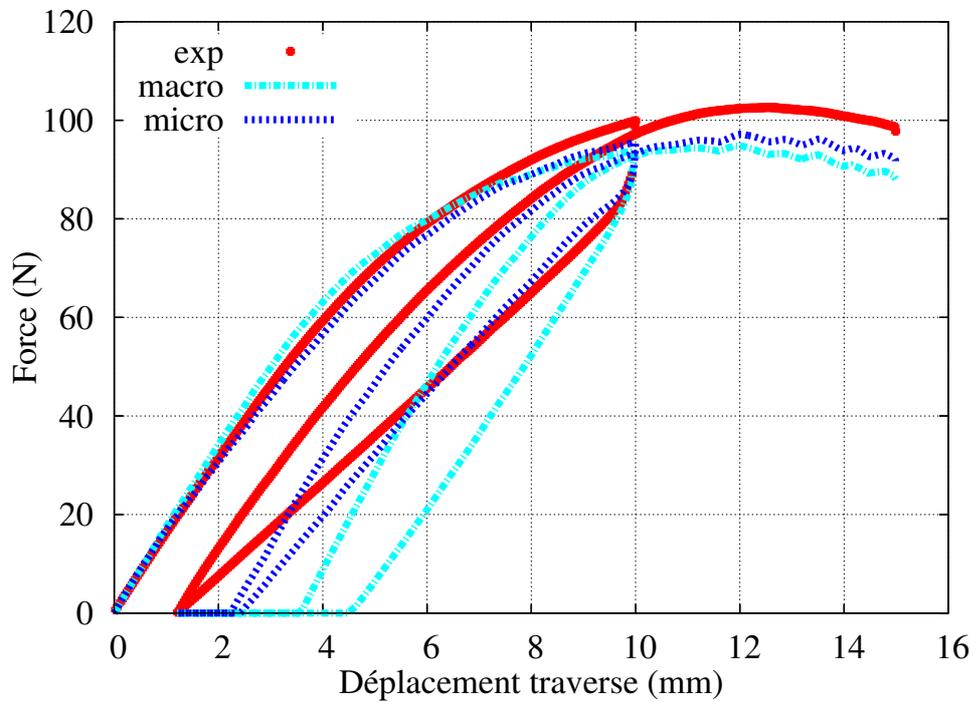


FIG. III.35 – Comparaison des modèles micromécanique et macromécanique pour  $V_a^h = 0$  avec l'expérience en flexion 4 points lors d'un cycle de charge/décharge/charge sur le PP90

Sans prise en compte de l'effet de la pression hydrostatique sur le comportement du PP, les modèles sous-estiment l'effort de flexion dans le domaine élastoviscoplastique. La décharge est

également moins bien modélisée par le modèle macroscopique.

L'essai de flexion a également été utilisé pour étudier le comportement du PP150. Hormis un taux de cristallinité supérieur, le jeu de coefficients utilisé pour décrire le comportement du PP90 est identique. Les résultats de la simulation sont présentés à la figure III.36. La modélisation est réalisée jusqu'à un déplacement de 10mm du palonnier. Cette valeur engendre une déformation maximum de l'ordre de 5% dans l'éprouvette, ce qui correspond à la limite de la gamme de déformation étudiée pour ce matériau.

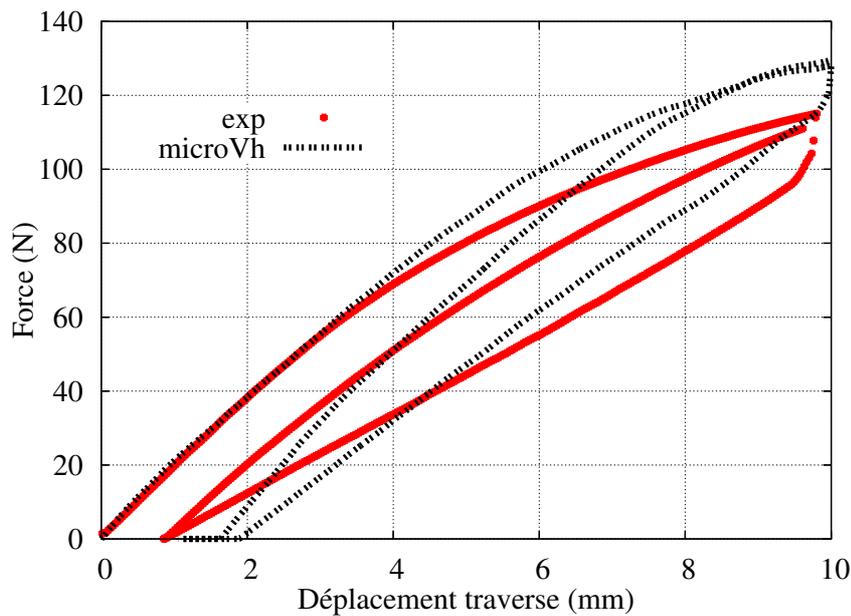


FIG. III.36 – Comparaison modèles microVh vs. expérience en flexion 4 points lors d'un cycle de charge/décharge/charge sur le PP150

La surestimation en force du modèle, légère dans le cas du PP90, devient plus conséquente dans le cas du PP150. La boucle d'hystéresis pourrait être convenablement décrite, si le premier chargement était mieux représenté. Cette surestimation peut être liée au fait que les paramètres d'accommodation sont ceux déterminés dans le cas du PP90. Ils ne sont peut être pas adaptés à décrire la transition d'échelle du PP150. Il est également possible que le comportement des phases ne soit pas fidèlement modélisé, bien que le comportement macroscopique du PP90 soit correctement représenté par le modèle microVh. Dès que le taux de cristallinité est modifié, un écart de comportement se fait alors ressentir.

## III.6 Conclusions

Un modèle micromécanique a été développé afin de prédire le comportement mécanique du polypropylène dans une gamme de déformation modérée. Celui-ci a dans un premier temps été analysé en élasticité linéaire. Dans ce domaine, il décrit le comportement macroscopique du PP pour différents taux de cristallinité, à condition que la structure cristalline des matériaux soit similaire (épaisseur des lamelles cristallines). Il a ensuite été étendu au domaine non linéaire, où il a été comparé à un modèle de comportement plus simple de type macroscopique. Ces modèles ont été confrontés à des essais expérimentaux en traction uniaxiale. Pour ce type de sollicitation, l'apport de l'approche micromécanique a été mise en exergue. Ce modèle a ensuite été utilisé pour modéliser des essais d'indentation instrumentés. Cette étape a permis de mettre en évidence une dépendance du comportement à la pression hydrostatique dans le domaine élastoviscoplastique. La loi d'écoulement viscoplastique modifiée, il a ainsi été possible de décrire à la fois les essais de tractions uniaxiale et les essais d'indentation instrumentés. Afin de valider ce modèle de comportement, un essai de flexion a été modélisé avec le jeu de coefficients déterminé précédemment. Dans le cas du PP90, cet essai est bien décrit, avec toutefois une légère surestimation du niveau de contrainte dans le domaine élastoviscoplastique. En revanche, ce modèle est moins performant avec un taux de cristallinité différent (PP150). Il aurait été intéressant de reprendre la procédure d'identification et d'intégrer un motif EF représentatif du PP150, afin de mieux gérer l'hétérogénéité de comportement dans les phases de ce matériau. Il aurait également pu être intéressant d'étendre l'analyse faite en élasticité linéaire pour différents taux de cristallinité en intégrant un essai de traction uniaxiale réalisé sur le PP150 dans la procédure d'identification dans le domaine non linéaire. Le comportement des phases aurait ainsi pu être mieux décrit, améliorant la description du comportement macroscopique du PP pour différents taux de cristallinité.

Dans le chapitre suivant, un modèle micromécanique est développé pour prédire le comportement des TPEs en traction uniaxiale et en flexion. Comme cela a été montré au chapitre II, le rôle de la matrice en PP qui entoure les particules d'EPDM est important. Il était donc naturel d'utiliser le modèle micromécanique développé dans ce chapitre pour le PP dans la modélisation des TPEs. Néanmoins, par manque de temps, nous utiliserons pour le PP, le modèle macroscopique présenté à la section III.3.



# Chapitre IV

## Modélisation micromécanique des TPEs

### IV.1 Introduction

Différentes approches peuvent être utilisées pour modéliser le comportement mécanique des TPEs (chapitre I). Dans ce travail, un modèle micromécanique a été retenu car il permet entre autres de prédire le comportement des composites pour différentes teneurs en élastomère. La formulation d'un matériau en cours de développement, tels que ceux de l'étude, est ainsi facilitée. Les particules d'élastomère étant déjà vulcanisées au moment de l'injection des éprouvettes avec le PP, nous aborderons une démarche similaire à celle proposée par [Ausias et al., 2007].

Le comportement mécanique des TPEs et de ses constituants est supposé isotrope. En effet, les observations au MEB ont montré que les TPEs de l'étude sont constitués d'une matrice en PP, dont les sphérolites ne présentent pas d'orientation privilégiée, et de particules d'EPDM bien dispersées (figures II.2 et II.3). La répartition homogène de la phase cristalline est également confirmée par les mesures de diffraction RX sur les échantillons en TPEs (figure II.21). Afin de simplifier la modélisation des TPEs, les constituants sont supposés homogènes. Le modèle micromécanique du PP développé dans le chapitre III n'est pas utilisé. Il ne sera donc pas possible de prendre en compte une modification du taux de cristallinité du PP en fonction du taux d'EPDM. Enfin, l'interface entre les particules d'EPDM et la matrice est supposée parfaite, puisque l'adhésion entre ces matériaux est élevée (figure II.43).

La modélisation du comportement mécanique du PP en élasticité linéaire montre qu'un accroissement du taux de cristallinité ou de l'épaisseur des lamelles cristallines tend à augmenter le module d'Young du PP tout en diminuant son coefficient de Poisson. Or, avec l'ajout d'EPDM, le taux de cristallinité croît et l'épaisseur des lamelles cristallines chute (figure II.8). Par compensation entre ces effets, on peut ainsi espérer que les propriétés élastiques du PP dans les TPEs ne soient pas trop modifiées. L'utilisation du modèle macroscopique pour représenter le comportement du PP dans les TPEs pourrait alors se justifier.

De même que pour la modélisation micromécanique du PP, nous étudierons dans un premier temps les TPEs en élasticité linéaire afin de valider le motif morphologique de ces microstructures (particules d'élastomère incluses dans une matrice PP). Dans un deuxième temps, l'approche sera étendue au domaine non linéaire. Le modèle sera ensuite utilisé pour simuler des essais de traction et validé par l'intermédiaire de calculs EF représentant des essais de flexion.

## IV.2 Motif représentatif de la microstructure

Une analyse en élasticité linéaire est conduite afin de valider que le motif qui représente le mieux la microstructure des TPEs est celui de la figure IV.2. Dans cette approche, les propriétés élastiques utilisées sont celles déterminées par les essais de traction monotones ou par les essais de nanoindentation dans le cas des particules d'élastomère. Même si ces particules peuvent être supposées quasi-incompressibles, aucune mesure expérimentale n'a permis d'estimer leur coefficient de Poisson. Celui-ci sera alors déterminé par analyse inverse après avoir choisi le motif morphologique des TPEs. On trace pour cela à la figure IV.1 l'estimation du module d'Young macroscopique en fonction du taux d'EPDM pour différents schémas d'homogénéisation. On constate que le modèle autocohérent généralisé avec la phase EPDM incluse dans la matrice en PP (ACG EinP) décrit bien cette propriété.

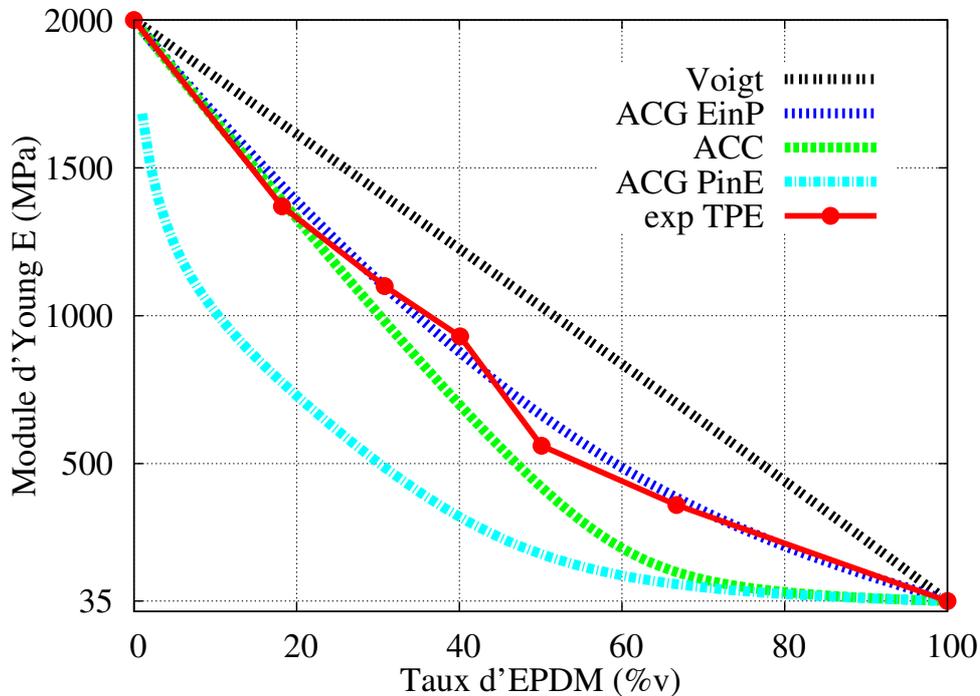


FIG. IV.1 – Estimation du module d'Young  $E_{TPE}$  par différents schémas d'homogénéisation.  $E_{PP}=2000\text{MPa}$  et  $\nu_{PP}=0.415$ ,  $E_{EPDM}=35\text{MPa}$  et  $\nu_{EPDM}=0.496$

Dans cette approche autocohérente, on représente le TPE par un matériau hétérogène constitué d'une phase matricielle en PP et d'une phase en EPDM en inclusion (figure III.6). On retrouve bien la notion de matrice et de particules mise en évidence par les clichés MEB.

Par l'intermédiaire de ce motif morphologique, le coefficient de Poisson des particules d'EPDM est estimé à 0.496. A la différence du module d'Young, où l'augmentation du taux de cristallinité semble être compensé par la diminution de l'épaisseur des lamelles cristallines, le coefficient de Poisson est moins bien décrit par le modèle ACG EinP. Le couple taux de cristallinité / épaisseur des lamelles cristallines semble ainsi avoir des conséquences sur le comportement du PP dans les TPEs.

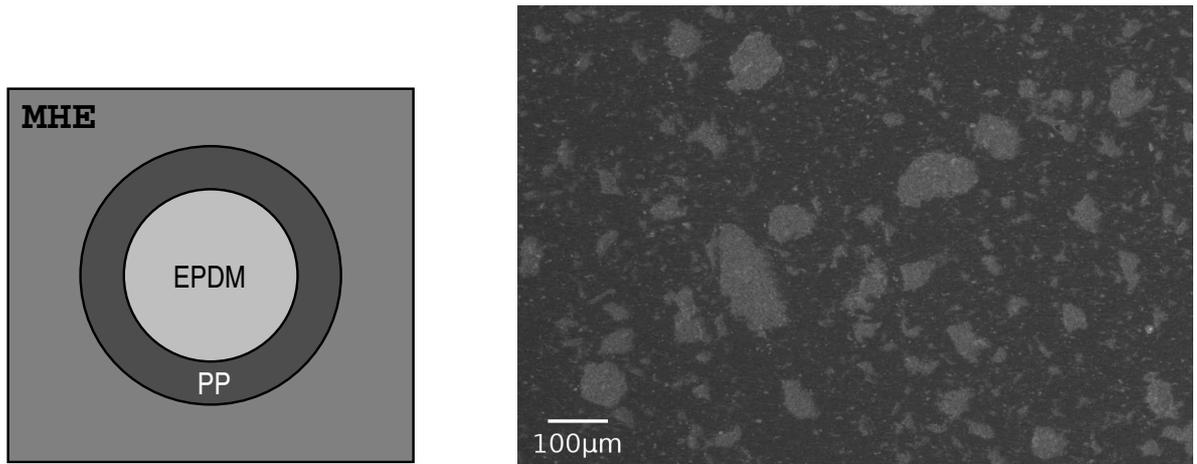


FIG. IV.2 – Représentation morphologique des TPEs par le motif ACG-EinP et cliché MEB de la surface d'un échantillon en TPE7525

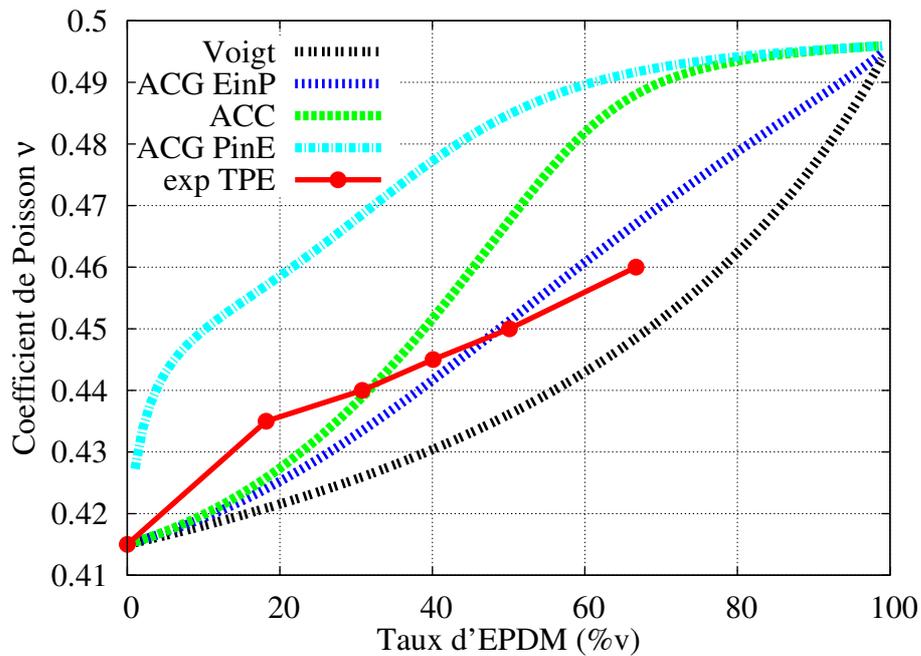


FIG. IV.3 – Estimation du coefficient de Poisson  $\nu_{TPE}$  par différents schémas d'homogénéisation.  $E_{PP}=2000\text{MPa}$  et  $\nu_{PP}=0.415$ ,  $E_{EPDM}=35\text{MPa}$  et  $\nu_{EPDM}=0.496$

Les estimations du module de compressibilité  $K_{TPE}$  et du module de cisaillement  $\mu_{TPE}$  des TPEs sont présentées en Annexe C. Le jeu des coefficients élastiques retenu pour les constituants des TPEs est défini dans le tableau IV.1.

ACG-EinP	$E$ (MPa)	$\nu$	$K$ (MPa)	$\mu$ (MPa)
EPDM	35	0.496	1460	12
PP	2000	0.415	3920	710

TAB. IV.1 – Propriétés des constituants pour décrire le comportement élastique des TPEs

## IV.3 Extension du modèle micromécanique dans le domaine non linéaire

### IV.3.1 Règle de changement d'échelle heuristique (modèle en $\beta$ )

Dans le domaine non linéaire, il est nécessaire de modifier la règle de changement d'échelle  $\underline{\underline{\sigma}}_r = \mathcal{A}_r^{ACG} : \underline{\underline{\Sigma}}$  afin de décrire l'accommodation non linéaire des déformations et des contraintes dans les constituants des TPEs. La loi choisie est la même que celle utilisée pour gérer l'hétérogénéité de comportement entre les phases amorphe et cristalline du PP :

$$\underline{\underline{\sigma}}_r = \mathcal{A}_r^{ACG} : \left[ \underline{\underline{\Sigma}} + \mathcal{D}_r : \left( \underline{\underline{B}} - \underline{\underline{\beta}}_r \right) \right] \quad (\text{IV.1})$$

où  $\mathcal{D}_r$  est le tenseur qui dépend de deux paramètres par phase  $a_r$  et  $b_r$  et du tenseur des modules d'élasticité homogénéisé  $\mathbf{c}^{ACG}$  :

$$\mathcal{D}_r = (a_r \mathcal{K} + b_r \mathcal{J}) \mathbf{c}^{ACG} \quad (\text{IV.2})$$

Suite à l'identification du modèle micromécanique du PP, les coefficients  $\Delta_r$  associés à l'évolution des variables  $\beta_r$  n'ont pas été déterminants pour les gammes de déformation de l'étude. Ces coefficients sont ainsi négligés dans la loi d'évolution des variables d'accommodation du modèle ACG EinP, qui s'écrit alors :

$$\dot{\underline{\underline{\beta}}}_r = \underline{\underline{\dot{\varepsilon}}}_r^{in} - D_r \underline{\underline{\beta}}_r \|\underline{\underline{\dot{\varepsilon}}}_r^{in}\| \quad (\text{IV.3})$$

De plus, cette loi d'évolution a été utilisée avec succès par [Ausias et al., 2007] pour décrire le comportement mécanique de matériaux similaires à ceux de l'étude. A partir des relations III.23 qui lient les contraintes et les déformations microscopique et macroscopique, nous obtenons le tenseur des déformations inélastiques macroscopiques :

$$\underline{\underline{E}}^{in} = \sum_r f_r \left[ \underline{\underline{\varepsilon}}_r^{in} + (\mathbf{c}_r^{ACG})^{-1} \mathcal{A}_r^{ACG} \mathcal{D}_r : \left( \underline{\underline{B}} - \underline{\underline{\beta}}_r \right) \right] \quad (\text{IV.4})$$

Dans cette approche, les conditions d'autocohérence sont vérifiées par un recalage des paramètres d'accommodation  $(D_r, a_r, b_r)$ , par l'intermédiaire de calculs EF sur le motif représentatif de la microstructure. Ce dernier est similaire à celui utilisé pour décrire le comportement du PP, avec une discrétisation spatiale moins importante. En effet, les gradients des champs mécaniques dans la phase continue sont plus faibles. Pour valider les CAC, l'écart entre les contraintes et les déformations prédites par le modèle micromécanique et les champs moyennés par phase du calcul par EF doit être minimisé, de sorte que :

$$\begin{cases} \langle \underline{\underline{\sigma}}_r^{EF} \rangle = \underline{\underline{\sigma}}_r \\ \langle \underline{\underline{\varepsilon}}_r^{EF} \rangle = \underline{\underline{\varepsilon}}_r \end{cases} \quad (\text{IV.5})$$

### IV.3.2 Description du comportement mécanique des constituants

#### IV.3.2.1 Particules d'élastomère : modèle VE

Le comportement mécanique des particules d'élastomère peut être assimilé à un comportement viscoélastique dans la gamme de déformation de l'étude ( $<10\%$ ). Leur comportement est décrit par l'intermédiaire d'un modèle de Zener, auquel est associé en parallèle deux éléments

de Maxwell. Il est ainsi possible de prendre en compte trois temps caractéristiques. Le modèle est constitué d'une branche élastique d'indice (0) et de trois branches viscoélastiques d'indices (1), (2) et (3). Quatre modules d'élasticité sont à identifier  $E_E^{(0,1,2,3)}$ , un coefficient de Poisson  $\nu_E$  et trois temps caractéristiques de relaxation  $\tau^{(1,2,3)}$ . Le schéma rhéologique 1D des particules d'EPDM est présenté à la figure IV.4.

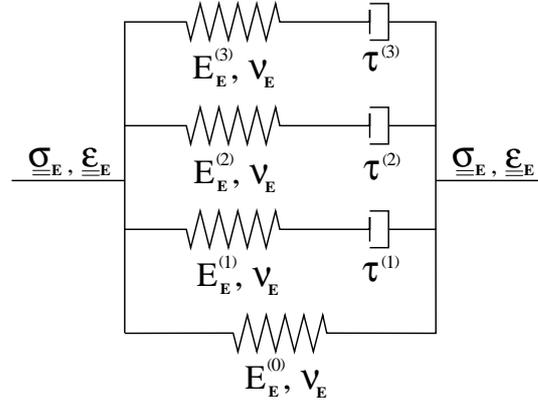


FIG. IV.4 – Schéma rhéologique 1D du comportement mécanique des particules d'EPDM

Ce modèle de comportement est similaire à celui employé pour décrire le comportement de la phase amorphe du PP. Afin de mieux décrire le comportement viscoélastique de l'EPDM, une branche de Maxwell est ajoutée. Les équations III.27 à III.30 sont ainsi conservées, à la différence près que la déformation inélastique est la somme de trois déformations viscoélastiques :

$$\underline{\underline{\epsilon}}_E^{in} = \sum_{i=1}^3 \mathbf{e}_E^{-1} \mathbf{e}_E^{(i)} : \underline{\underline{\alpha}}_E^{(i)} \quad (\text{IV.6})$$

$$\text{avec } \dot{\underline{\underline{\alpha}}}_E^{(i)} = \frac{3}{2} \frac{\underline{\underline{\sigma}}_E^d(i)}{\eta^{(i)}} \text{ et } \tau^{(i)} = \frac{\eta^{(i)}}{E_E^{(i)}}$$

#### IV.3.2.2 Matrice en polypropylène : modèle VE + VP

Le comportement mécanique du PP est modélisé par le modèle macroscopique, développé dans le chapitre III. L'utilisation du modèle micromécanique n'a pu être exploité pour décrire le comportement du PP dans les TPEs. Son utilisation fait partie des perspectives de ce travail de thèse. Pour rappel, la figure IV.5 représente le schéma rhéologique 1D utilisé pour le PP dans le cadre du modèle micromécanique des TPEs.

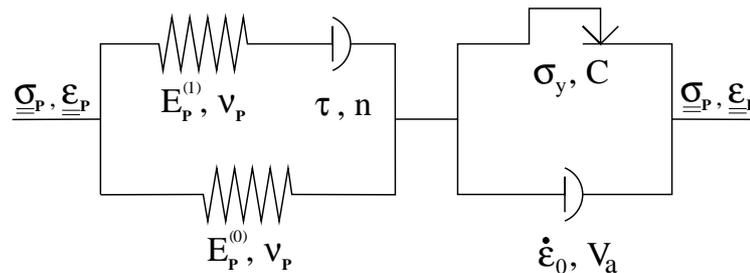


FIG. IV.5 – Schéma rhéologique 1D du modèle macroscopique avec décomposition VE + VP

## IV.4 Identification et validation du modèle

Les lois de comportement des constituants des TPEs et le modèle de changement d'échelle étant formulés, il est désormais possible de mettre en place une procédure d'identification afin de prédire le comportement mécanique des TPEs.

### IV.4.1 Procédure d'identification

L'identification des coefficients matériaux est réalisée par l'intermédiaire des essais de traction avec sauts de vitesse et phases de relaxation, ainsi que sur des essais dont la vitesse de déformation est de  $0.5 \times 10^{-2} s^{-1}$ . Pour ne pas tenter d'identifier les lois de comportement sur des matériaux endommagés, le niveau de déformation maximal pris en compte d'environ 5%. Toutes les compositions n'ont pas été retenues dans la procédure d'identification, afin de vérifier si au moyen de seulement deux formulations, le modèle est capable de reproduire le comportement des autres TPEs. Ainsi, seules les données obtenues sur les TPE4060 et TPE6040 sont introduites dans la base d'identification. L'identification des paramètres d'accommodation est également réalisée sur ces deux compositions, en traction monotone. La déformation imposée au contour est de 7% en 70s.

Les propriétés élastiques des constituants des TPEs déterminées précédemment ne sont pas ré-identifiées et sont celles du tableau IV.1. Deux démarches ont été menées afin de déterminer les coefficients associés aux comportements non linéaires. Dans un premier temps, le comportement du PP dans les TPEs est supposé identique au PP90. Dans un second temps, on suppose que la présence des particules d'EPDM peut avoir un impact sur le comportement du PP qui est alors ré-identifié. La procédure générale utilisée à l'aide des logiciels SiDoLo et Abaqus® est présentée à la figure IV.6.

Le modèle macroscopique utilisé pour représenter le comportement du PP dans les TPEs a été mis en défaut dans le chapitre III lors des décharges. On ne peut ainsi espérer décrire convenablement le comportement des TPEs avec ce modèle en présence de décharge. Le modèle micromécanique développé pour décrire les TPEs est, à ce titre, une première approche.

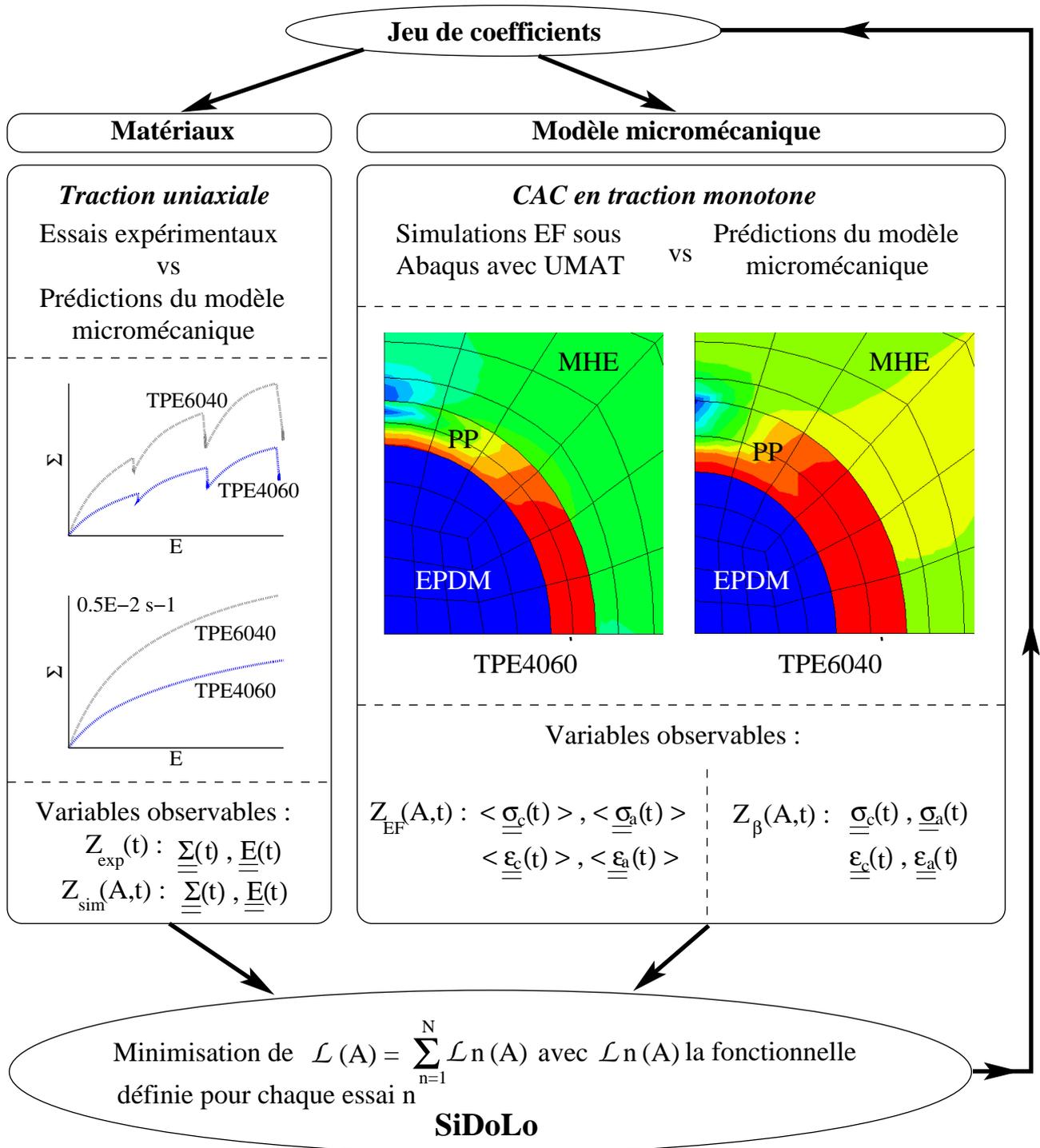


FIG. IV.6 – Procédure d'identification utilisée pour les TPEs

## IV.4.2 Simulations du modèle sans ré-identification du PP

Le comportement mécanique du PP dans les TPEs a dans un premier temps été supposé conforme à celui du PP90. Seuls les coefficients liés au comportement des particules d'EPDM et les paramètres d'accommodation ont été identifiés. Le jeu de coefficients obtenu est présenté dans le tableau IV.2, avec pour rappel les coefficients associés au PP90 (chapitre III).

EPDM								
Coefficient	$E^{(0)}$	$E^{(1)}$	$E^{(2)}$	$E^{(3)}$	$\nu_a$	$\tau^{(1)}$	$\tau^{(2)}$	$\tau^{(3)}$
Valeur	3.65	25.7	0.008	5.64	0.496	0.0022	98.7	279
Unité	MPa	MPa	MPa	MPa	.	s	s	s

PP90									
Comportement	VE					VP			
	$E^{(0)}$	$E^{(1)}$	$\nu$	$n$	$\eta$	$\sigma_y$	$V_a$	$\dot{\epsilon}_0$	$C$
Valeur	1180	824	0.415	1.3	1140	13.8	2.2	$0.148 \times 10^{-4}$	758
Unité	MPa	MPa	.	.	MPa.s	MPa	nm <sup>3</sup>	s <sup>-1</sup>	MPa

CAC dans le cas du TPE4060 et TPE6040						
Coefficient	$a_E$	$b_E$	$a_P$	$b_P$	$D_E$	$D_P$
Valeur	1	0.209	1	0.337	79.8	0.0112

TAB. IV.2 – Jeu de coefficients du modèle micromécanique sans ré-identification du comportement du PP : modèle ACG EinPP90

Par l'intermédiaire de ce jeu de coefficients, il est possible de décrire de manière convenable les essais de traction avec les sauts de vitesse et les phases de relaxation pour toutes les formulations et ceux jusqu'à une déformation de 5% (figure IV.7).

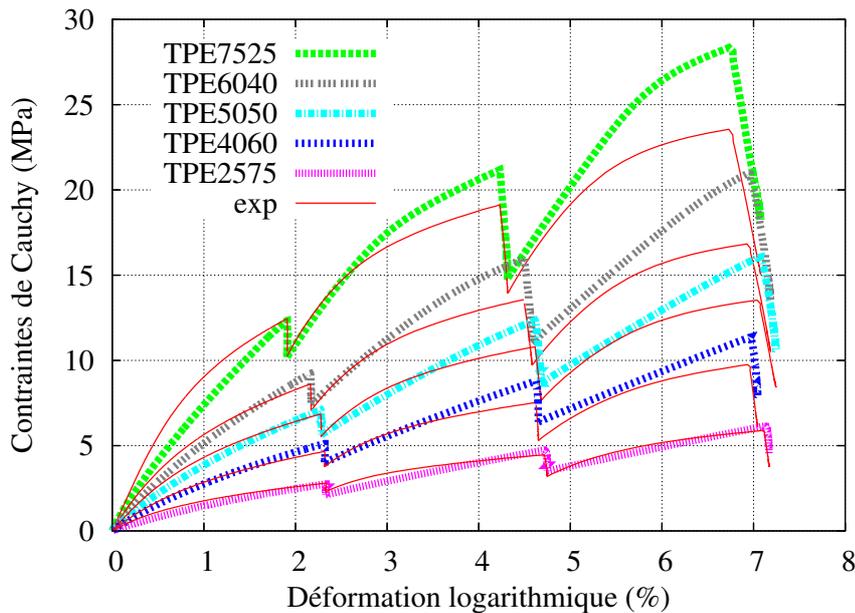


FIG. IV.7 – Comparaison du modèle ACG EinPP90 avec l'expérience en traction uniaxiale avec sauts de vitesse et phases de relaxation sur les TPEs

En revanche, pour des chargements supérieurs à ce niveau de déformation ainsi que pour l'essai à  $0.5 \times 10^{-2} s^{-1}$  (figure IV.8), le modèle est mis en défaut.

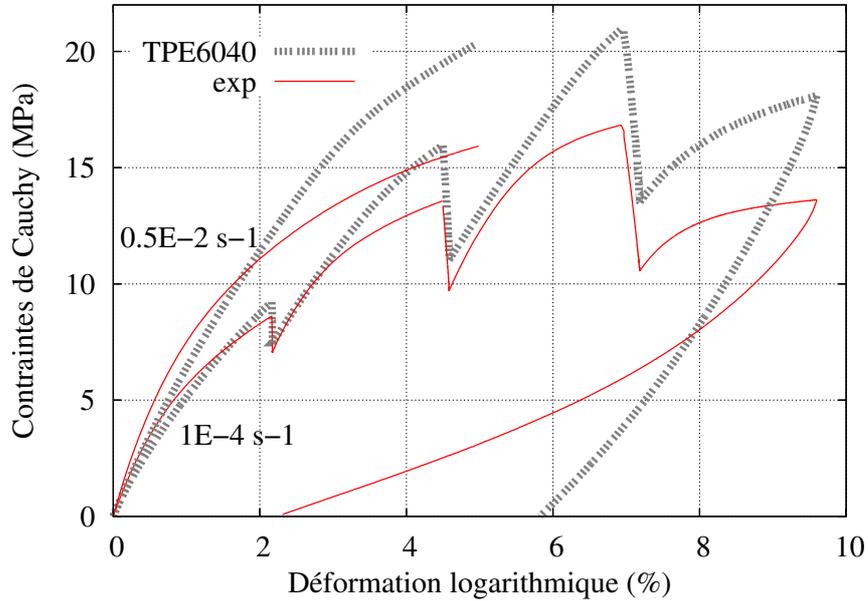


FIG. IV.8 – Comparaison du modèle ACG EinPP90 avec les expériences en traction uniaxiale avec sauts de vitesse et phases de relaxation, et en traction monotone à une vitesse de déformation de  $0.5 \times 10^{-2} s^{-1}$ , sur le TPE6040

Il en est de même pour les conditions d'autocohérence qui sont vérifiées de façon très approximatives, puisque le modèle ne permet pas d'estimer les champs de déformation dans les constituants du TPE (figure IV.9). Ces constats sont identiques dans le cas du TPE4060. Compte tenu de ces résultats, il peut être intéressant de considérer que les particules d'EPDM ont un impact sur le comportement du PP.

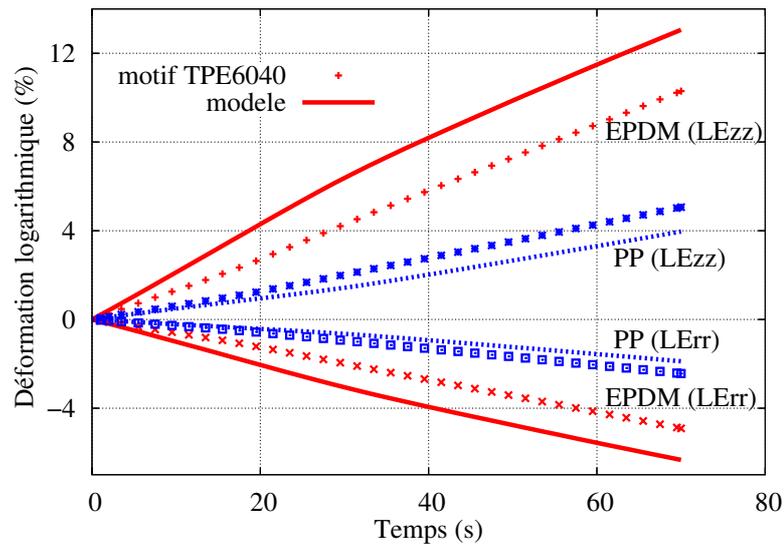


FIG. IV.9 – Comparaison des déformations axiales et radiales en fonction du temps dans les phases du TPE6040. Chargement macroscopique en traction avec le modèle EinPP90

### IV.4.3 Simulations du modèle avec ré-identification du PP

Le modèle ACG EinPP90 (sans ré-identification du comportement de la matrice) ayant montré des limites, les coefficients associés à la loi de comportement du PP sont ré-identifiés, ainsi que tous les autres coefficients liés aux comportements non linéaires. Le nouveau jeu de coefficients obtenu est présenté dans le tableau IV.3.

EPDM								
Coefficient	$E^{(0)}$	$E^{(1)}$	$E^{(2)}$	$E^{(3)}$	$\nu_a$	$\tau^{(1)}$	$\tau^{(2)}$	$\tau^{(3)}$
Valeur	0.851	25.7	8.22	0.229	0.496	0.041	125	2381
Unité	MPa	MPa	MPa	MPa	.	s	s	s

PP									
Comportement	VE					VP			
Coefficient	$E^{(0)}$	$E^{(1)}$	$\nu$	$n$	$\eta$	$\sigma_y$	$V_a$	$\dot{\epsilon}_0$	$C$
Valeur	1060	944	0.415	5.49	0.072	10.9	5.99	$0.156 \times 10^{-4}$	1010
Unité	MPa	MPa	.	.	MPa.s	MPa	nm <sup>3</sup>	s <sup>-1</sup>	MPa

CAC dans le cas du TPE4060 et TPE6040						
Coefficient	$a_E$	$b_E$	$a_P$	$b_P$	$D_E$	$D_P$
Valeur	1	0.266	1	0.0198	21.2	0.0321

TAB. IV.3 – Jeu de coefficients du modèle micromécanique avec ré-identification du PP

Les principales modifications ont été portées aux coefficients associés au caractère visqueux du PP, pour la viscoélasticité avec  $n$  et  $\eta$ , et pour la viscoplasticité avec  $V_a$ . La viscoélasticité devient ainsi fortement non linéaire ( $n=5.5$  contre 1.3 pour le PP90) et le volume d'activation augmente de façon importante ( $V_a=6\text{nm}^3$  contre  $2.2\text{nm}^3$  pour le PP90). Avec l'aide de ce jeu de coefficients, le comportement des TPEs est mieux décrit dans leur ensemble (figures IV.11 à IV.13), et notamment pour les faibles taux d'EPDM qui étaient mal représentés par le modèle précédent.

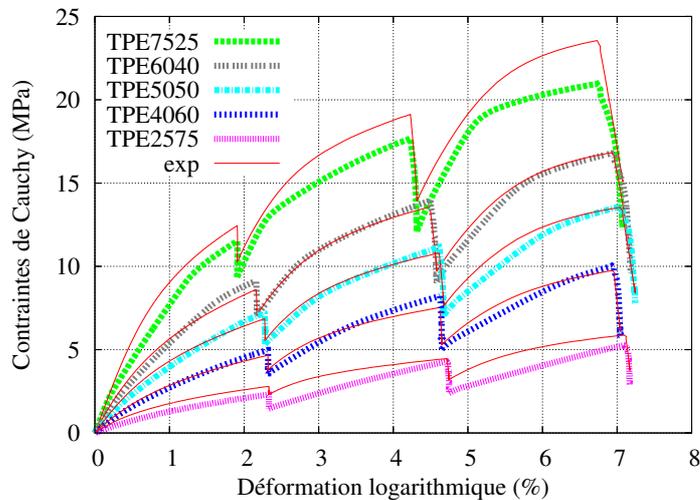


FIG. IV.10 – Comparaison du modèle ACG EinP avec les expériences en traction uniaxiale avec sauts de vitesse et phases de relaxation sur les TPEs (1/2)

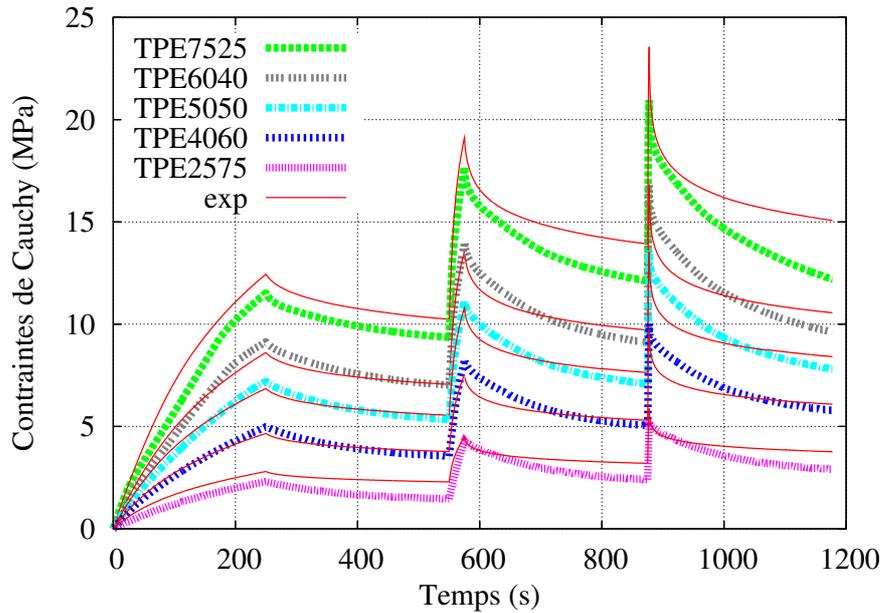


FIG. IV.11 – Comparaison du modèle ACG EinP avec les expériences en traction uniaxiale avec sauts de vitesse et phases de relaxation sur les TPEs (2/2)

Les niveaux de contrainte atteints durant les sauts de vitesse sont ainsi mieux décrits, et même pour des niveaux de déformation importants. Le comportement mécanique des TPEs intermédiaires est relativement bien représenté puisque c'est sur ces formulations que le jeu de coefficients a été déterminé. Dans le cas des TPE7525 et TPE2575, le modèle sous-estime légèrement le comportement réel.

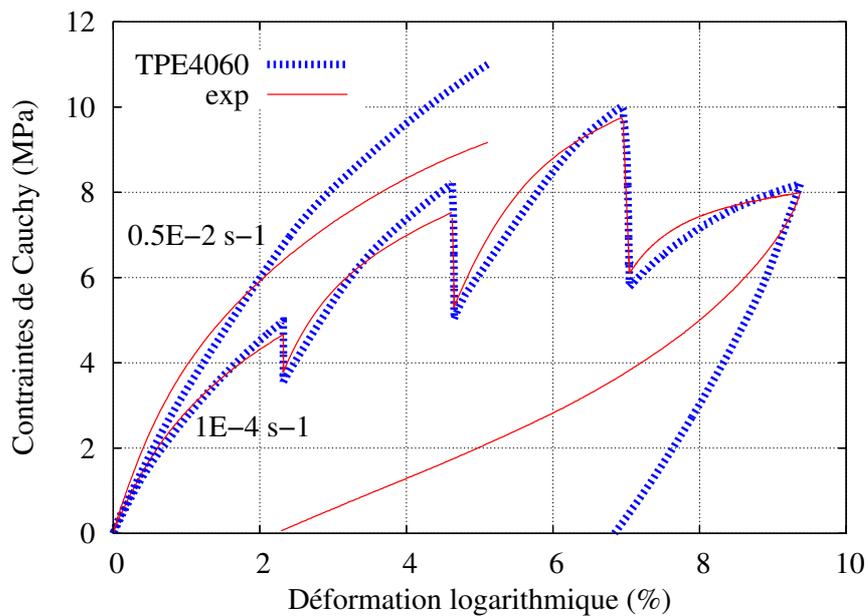


FIG. IV.12 – Comparaison du modèle ACG EinP avec les expériences en traction uniaxiale avec sauts de vitesse et phases de relaxation, et en traction monotone à une vitesse de déformation de  $0.5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , sur le TPE4060

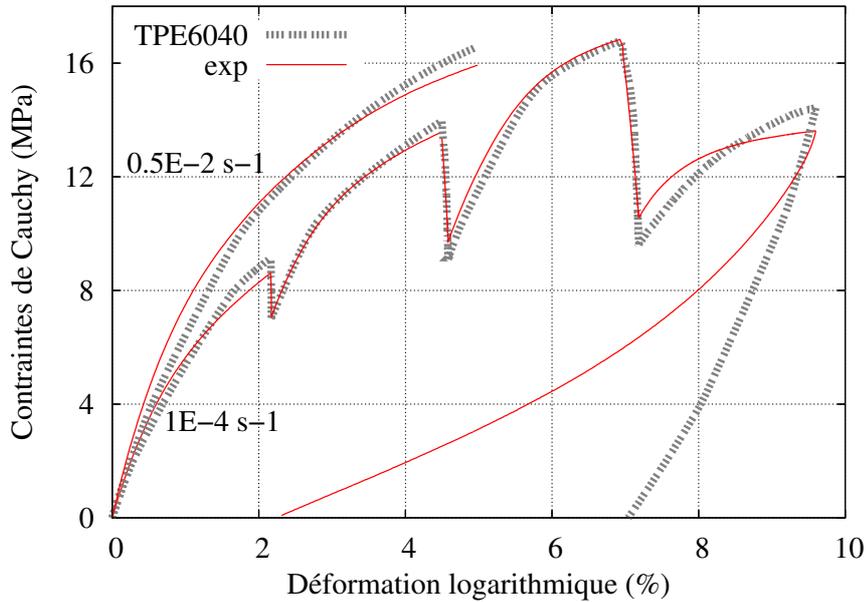


FIG. IV.13 – Comparaison du modèle ACG EinP avec les expériences en traction uniaxiale avec sauts de vitesse et phases de relaxation, et en traction monotone à une vitesse de déformation de  $0.5E-2 \text{ s}^{-1}$ , sur le TPE6040

Le modèle ne permet toutefois pas de représenter convenablement les décharges (figures IV.12 et IV.13), ainsi que certaines vitesses de sollicitation pour certains composites (figure IV.12). En ce qui concerne les comportements à l'échelle des phases, les champs de contraintes et de déformations sont en accord avec les calculs EF sur motif en traction monotone (figures IV.14 à IV.16).

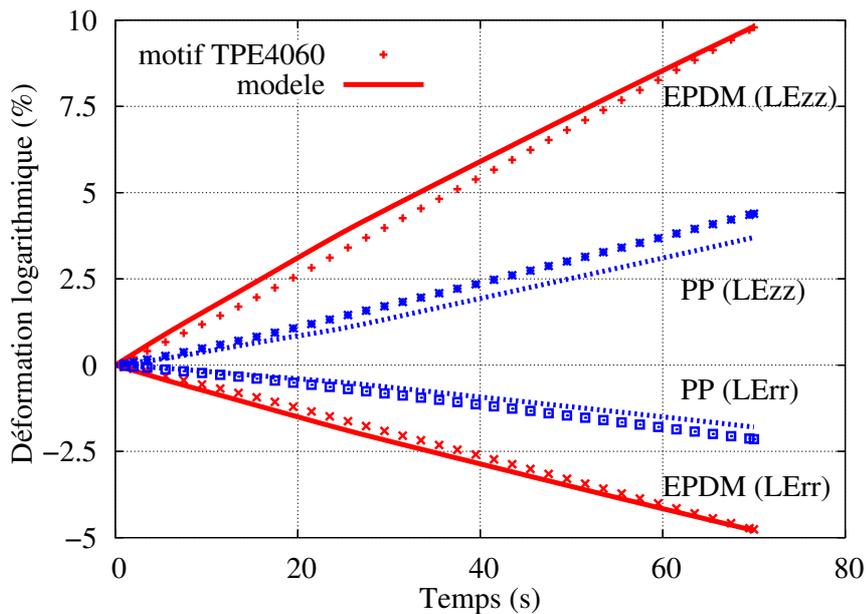


FIG. IV.14 – Comparaison des déformations axiale et radiale en fonction du temps dans les phases. Chargement macroscopique en traction sur le TPE4060 avec le modèle EinP

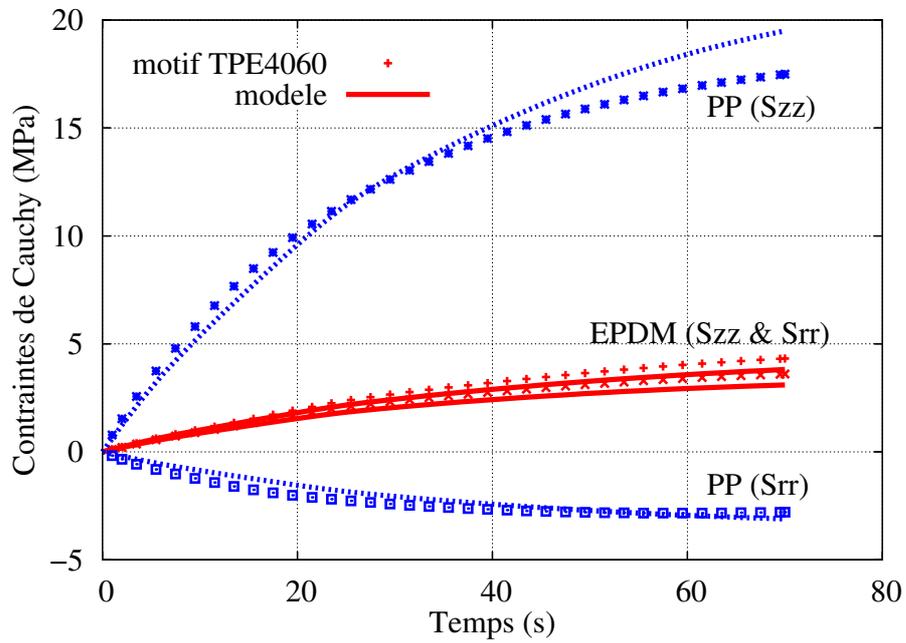


FIG. IV.15 – Comparaison des contraintes axiale et radiale en fonction du temps dans les phases. Chargement macroscopique en traction sur le TPE4060 avec le modèle EinP

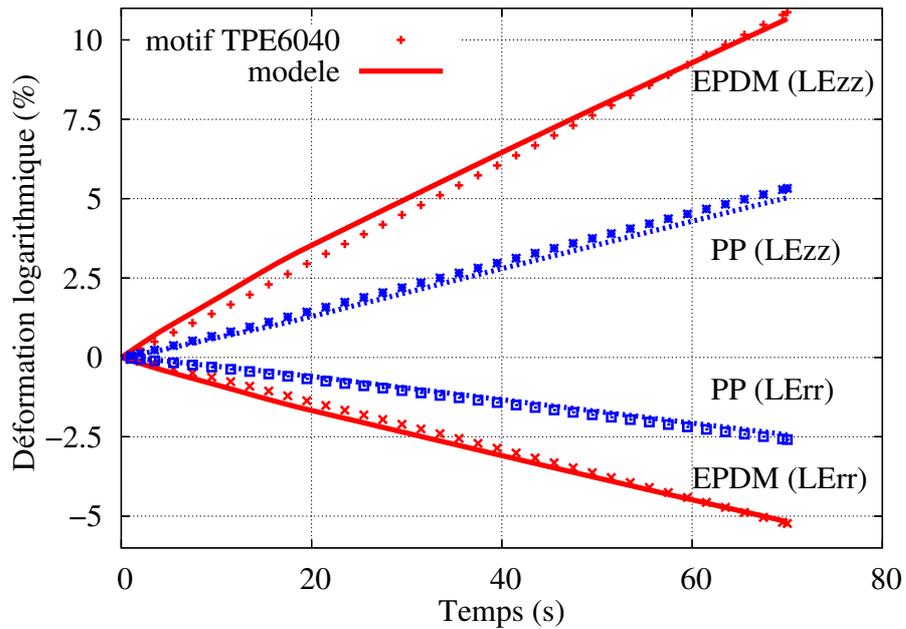


FIG. IV.16 – Comparaison des déformations axiale et radiale en fonction du temps dans les phases. Chargement macroscopique en traction sur le TPE6040 avec le modèle EinP

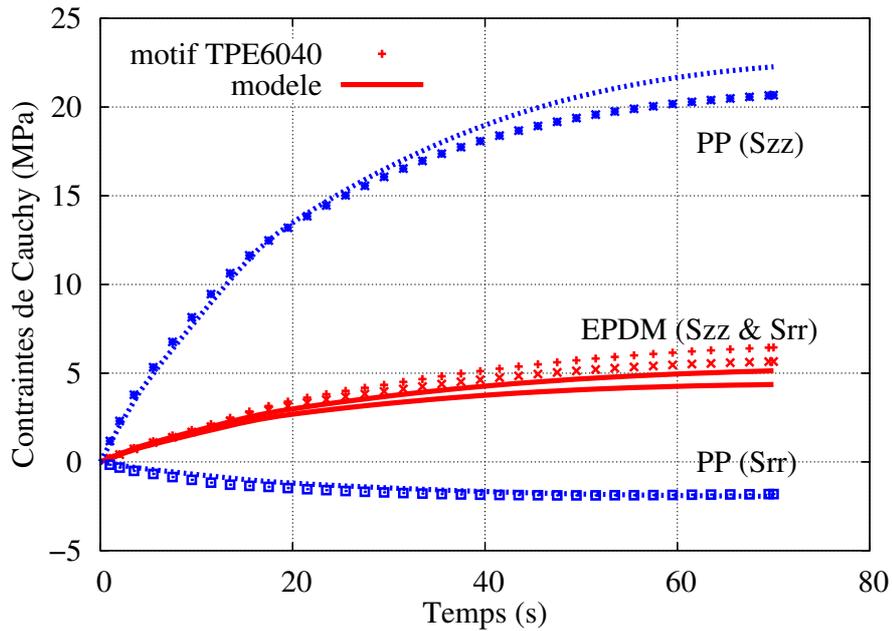


FIG. IV.17 – Comparaison des contraintes axiale et radiale en fonction du temps dans les phases. Chargement macroscopique en traction sur le TPE6040 avec le modèle EinP

L'utilisation de la règle de changement d'échelle en  $\beta$  est ainsi adaptée pour décrire l'hétérogénéité de comportement entre les constituants des TPEs. Les conditions d'autocohérence sont validées en traction monotone dans la gamme de déformation de l'étude et pour deux formulations intermédiaires. Pour avoir une vision d'ensemble, les champs de contraintes sont présentés en fonction des champs de déformation pour le TPE4060 et le TPE6040 à la figure IV.18.

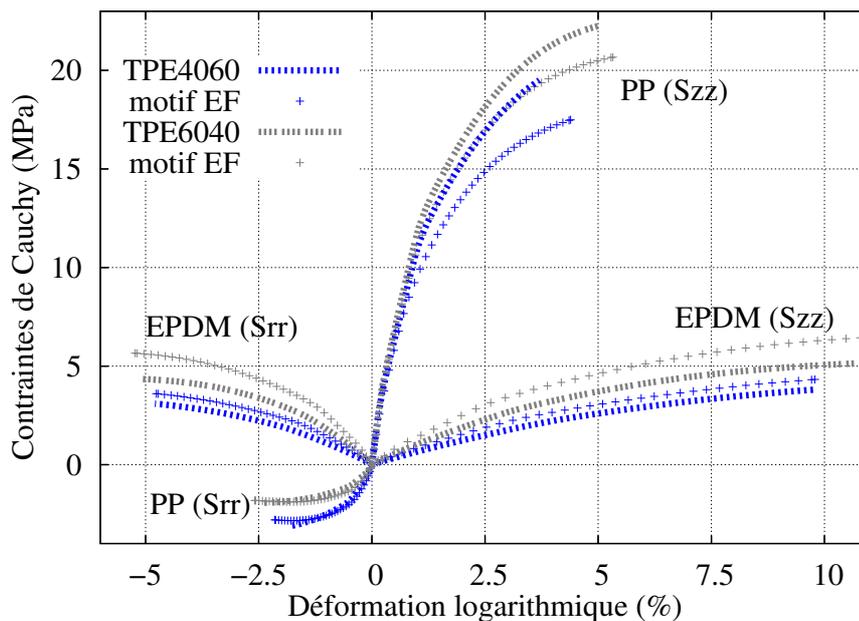


FIG. IV.18 – Comparaison de l'état de contrainte dans les phases en fonction des déformations, pour un chargement macroscopique en traction sur le TPE4060 et le TPE6040

#### IV.4.4 Validation du modèle micromécanique en flexion

Afin de tester le modèle micromécanique, un essai de flexion quatre points (figure II.62) a été simulé et confronté à l'expérience pour chaque fraction d'EPDM. La procédure utilisée est similaire à celle employée pour valider le modèle micromécanique du PP (section III.5.5 et figure III.32). Le chargement imposé est un cycle de charge/décharge jusqu'à un déplacement maximal de 10mm. L'effort résultant est tracé en fonction du déplacement du palonnier pour chaque formulation à la figure IV.19 dans le cas d'un chargement monotone uniquement. Le cycle de charge/décharge est tracé à la figure IV.20 pour les TPE2575 et TPE7525.

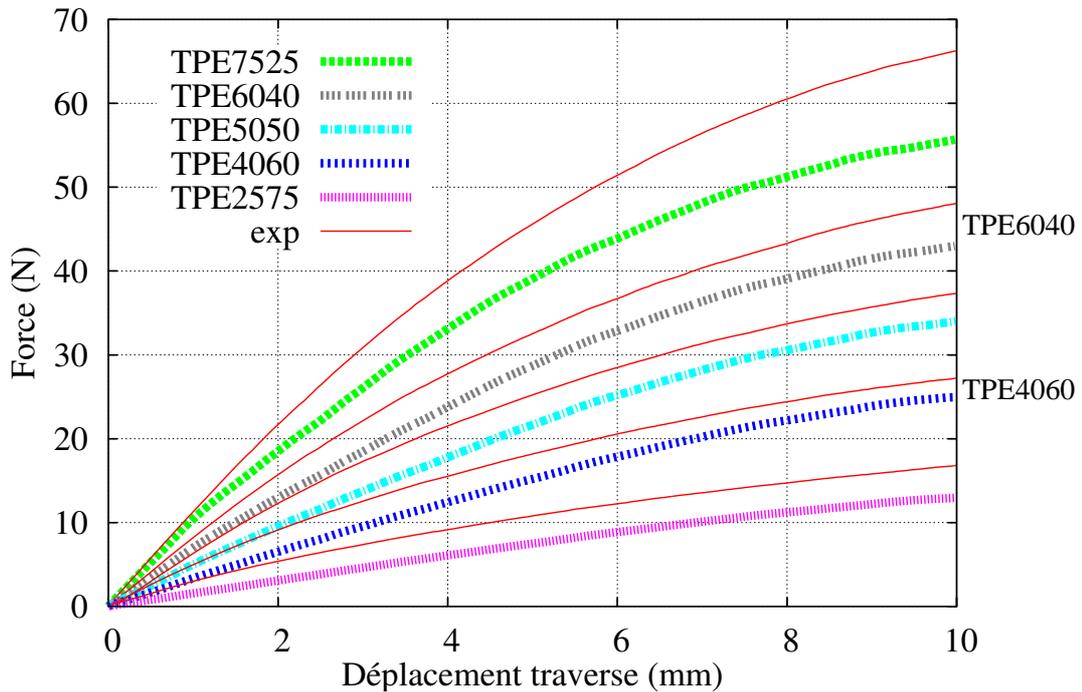


FIG. IV.19 – Comparaison du modèle ACG EinP avec les expériences en flexion 4 points sur les TPEs

Pour toutes les compositions, le modèle sous-estime le comportement réel des TPEs en flexion. Ce manque de raideur est a priori lié à la modélisation de la matrice en PP dans les TPEs, qui ne permet pas de prendre en compte une modification du taux de cristallinité et de l'épaisseur des lamelles cristallines en fonction du taux de particules d'EPDM. De plus, la dissymétrie de comportement du PP, mise en exergue au chapitre III, n'est pas intégrée dans la loi de comportement de la matrice des TPEs. Il aurait été plus aisé d'analyser cet écart de force entre le modèle et l'essai expérimental en ayant à disposition des informations sur le comportement des TPEs en compression. Des essais d'indentation tels que ceux réalisés sur le PP pourraient donc être intéressants à mettre en place, à condition que la zone indentée soit suffisamment grande pour être représentative de la microstructure des TPEs.

En ce qui concerne la réponse des TPEs en décharge (figure IV.20), il est délicat de se prononcer. En effet, le comportement des TPEs étant sous-estimé lors de la première charge, les décharges en sont affectées. Il semble toutefois que plus le taux d'EPDM est élevé, mieux le comportement est décrit par le modèle ACG EinP. Le modèle associé au PP serait ainsi encore mis en cause.

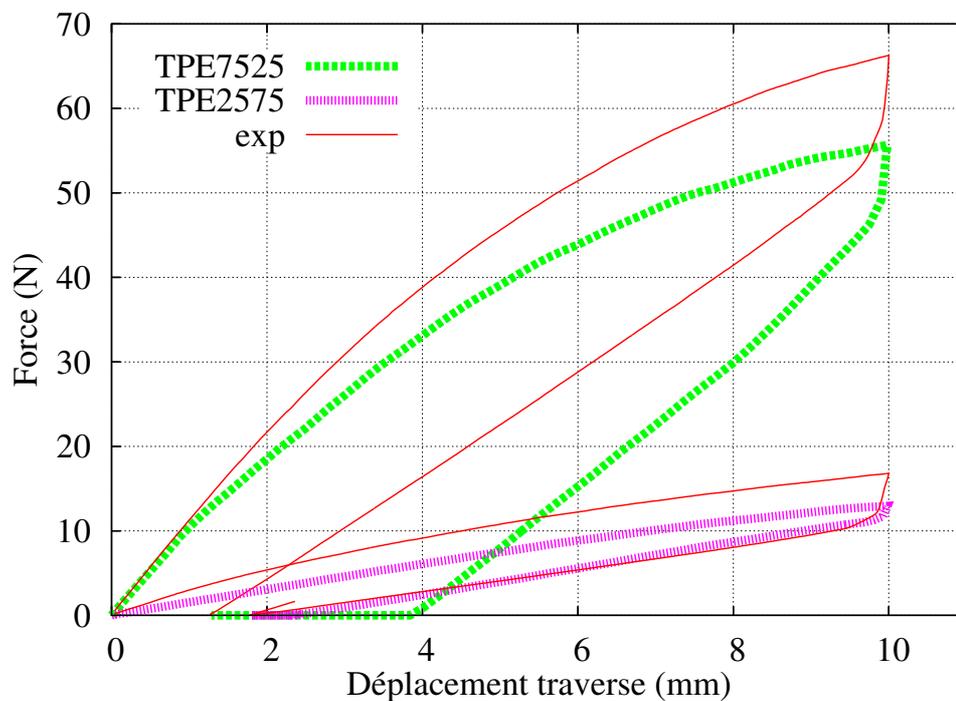


FIG. IV.20 – Comparaison du modèle ACG EinP avec les expériences en flexion 4 points lors d'un cycle de charge/décharge sur les TPE7525 et TPE2575

## IV.5 Conclusions

Un modèle micromécanique a été développé afin de prédire le comportement mécanique des TPEs dans une gamme de déformation modérée. En élasticité linéaire, ce modèle décrit correctement le module d'Young des différents TPEs, mais il a plus de difficulté à prédire l'évolution du coefficient de Poisson avec la teneur en EPDM. L'augmentation du taux de cristallinité du PP dans les TPEs est ainsi en partie compensée par la diminution de l'épaisseur de ses lamelles cristallines. Le modèle micromécanique a ensuite été étendu au domaine non linéaire, où il a été comparé à des essais expérimentaux en traction uniaxiale. Pour ce type de sollicitation, on retrouve les constats mis en évidence sur le modèle macroscopique du PP dans le chapitre III. Le modèle décrit ainsi relativement bien les TPEs en chargement pour différentes vitesses de sollicitation et durant des phases de relaxation, alors qu'il est mis en défaut lors des décharges. En ce qui concerne les conditions d'autocohérence, la règle de transition d'échelle en  $\beta$  a été validée sur deux motifs représentatifs de la microstructure en traction monotone. Enfin, le modèle ACG EinP a été utilisé pour modéliser des essais de flexion qui ne faisaient pas partie de la base d'identification. Il en ressort également que la loi de comportement associée au PP n'est a priori pas assez riche. Un modèle plus évolué, de type micromécanique avec prise en compte de l'influence de la pression hydrostatique sur le comportement mécanique, aurait été mieux adapté.



# Conclusions générales et perspectives

De part leur grande utilisation et leur nature, les pièces en élastomère vulcanisé sont une source importante de déchets. Une des voies de revalorisation de ces matériaux est leur réutilisation sous forme de particules dans des composites à matrice polymère. Il est ainsi possible de diminuer leur rigidité et d'augmenter leur résistance aux chocs de faible énergie (choc à faible vitesse sur pare-choc d'automobile). Cette étude est ainsi née d'une collaboration entre le LIMatB et l'Institut für Allgemeinen Maschinenbau und Kunststofftechnik de la Technische Universität Chemnitz, qui développe ce concept de matériaux.

Les composites thermoplastiques élastomères (TPEs) étudiés sont composés d'une matrice en homopolymère polypropylène isotactique (PP) et de particules d'élastomère recyclées à base d'éthylène propylène diène monomère (EPDM). L'objectif de ce travail de thèse est la caractérisation expérimentale et la modélisation du comportement mécanique de ces TPEs ainsi que de leurs constituants. La finalité étant de proposer des modèles micromécaniques permettant de prédire le comportement mécanique du PP et des TPEs à température ambiante et pour des déformations modérées.

Avant d'introduire les perspectives, un bilan du travail réalisé est présenté.

## Travaux réalisés

La nature complexe de ces matériaux, exposée dans le chapitre bibliographique, a nécessité la mise en place d'une campagne de caractérisation physico-chimique et mécanique. Ces essais ont eu pour objectifs d'enrichir nos connaissances sur les mécanismes de déformation de ces matériaux et de faire ressortir des propriétés importantes, nécessaires à prendre en compte dans les modèles de comportement. Parmi celles-ci, il a été mis en évidence que le comportement mécanique du PP est dépendant du taux de cristallinité et de l'épaisseur des lamelles cristallines, que son caractère viscoélastique est présent dès les petites déformations et qu'une contrainte interne apparaît lorsqu'il est sollicité mécaniquement. En ce qui concerne les TPEs, l'analyse morphologique a montré qu'ils sont constitués d'une matrice en PP et de particules d'EPDM dispersées aléatoirement. L'interface entre ces deux matériaux est caractérisée par une bonne adhésion, ce qui a permis de la supposer parfaite dans les modèles. Le comportement mécanique des TPEs est principalement régi par celui de la matrice en PP, dont le taux de cristallinité et l'épaisseur des lamelles varient en fonction du taux de particules d'EPDM.

A l'aide de ces observations, un modèle micromécanique a été développé pour prédire le comportement mécanique du PP sous sollicitation complexe. Ce modèle, qui prend en compte le comportement des phases amorphe et cristalline, a dans un premier temps été mis en

place en élasticité linéaire pour décrire le comportement macroscopique du PP en fonction de son taux de cristallinité. Ce modèle a ensuite été étendu au comportement non linéaire. Il a été comparé à un modèle plus simple de type macroscopique par l'intermédiaire d'essais de traction uniaxiale. Pour ce type de chargement, l'apport du modèle micromécanique a été mis en évidence. Afin de simuler convenablement des essais d'indentation instrumentés, introduits dans la procédure d'identification du PP90, une dépendance à la pression hydrostatique a été introduite dans la loi d'écoulement viscoplastique. Pour valider le modèle ainsi formulé, des essais de flexion ont été modélisés avec le jeu de coefficients identifié précédemment. On constate alors que le comportement du PP90 est bien représenté par le modèle micromécanique pour ces types de sollicitations, à la différence de celui du PP150 qui surestime légèrement la force d'indentation dans le domaine élastoviscoplastique. Dans les gammes de déformation considérées, la règle de transition d'échelle en  $\beta$  garantit l'autocohérence du modèle en traction et en compression, avec toutefois un niveau de contrainte un peu élevé dans la phase cristalline dans le domaine élastoviscoplastique.

Enfin, un modèle micromécanique a été développé pour prédire le comportement mécanique des TPEs. Dans celui-ci, le comportement associé à la matrice en PP est décrit par l'intermédiaire du modèle macroscopique étudié précédemment sur le PP90. Les constituants des TPEs sont ainsi supposés homogènes, il n'est alors pas possible de prendre en compte une évolution du taux de cristallinité du PP avec le taux d'EPDM dans les TPEs. Toutefois, le modèle micromécanique permet de bien représenter les propriétés élastiques des différentes formulations. L'effet d'une augmentation du taux de cristallinité du PP sur le comportement macroscopique des TPEs semble ainsi être atténué par la diminution de l'épaisseur des lamelles cristallines. Dans le domaine élastoviscoplastique, le modèle micromécanique décrit convenablement les TPEs en traction uniaxiale après avoir été identifié sur seulement deux formulations. Pour y parvenir, tous les coefficients associés aux comportements non linéaires ont dû être identifiés. Toutefois, tel que le laissent présager les résultats obtenus sur le modèle macroscopique du PP90, le modèle micromécanique ne parvient pas à modéliser fidèlement les phases de décharge. Le modèle a également des difficultés à décrire les essais de flexion. La réponse de ces derniers, qui ne sont pas utilisés dans la procédure d'identification, sont sous-estimés par le modèle. L'utilisation d'une approche plus évoluée pour décrire le comportement de la matrice en PP, tel un modèle micromécanique avec prise en compte de l'influence de la pression hydrostatique sur le comportement mécanique, aurait sans doute été mieux adaptée. En ce qui concerne les conditions d'autocohérence, la règle de transition d'échelle en  $\beta$  est validée sur deux motifs représentatifs des microstructures du TPE4060 et du TPE6040 en traction monotone.

## Perspectives

A la suite de ces travaux, il serait intéressant d'approfondir certains points et de prendre en compte de nouveaux éléments afin d'améliorer les modèles proposés.

Le comportement mécanique des particules d'EPDM a pour l'instant été caractérisé par l'intermédiaire d'essais de nanoindentation. Les propriétés élastiques déterminées par cette méthode n'ont pas été corrigées pour prendre en compte des interactions mécaniques entre l'indenteur et le substrat en tant que matériau hétérogène. Le module d'élasticité obtenu de 35MPa peut sembler ainsi trop élevé pour un élastomère chargé. La mise en place de nouveaux

moyens de caractérisation, au moins pour vérifier les propriétés élastiques, permettrait de mieux modéliser les TPEs. Des essais œdométriques pourraient être utilisés, où les particules d'EPDM seraient immergées dans de l'huile et sollicitées par une pression hydrostatique.

Afin d'améliorer la modélisation du PP pour différents taux de cristallinité, il faudrait dans un premier temps intégrer des essais mécaniques dans la procédure d'identification sur le PP150. Il serait alors possible de mieux décrire le comportement des phases cristalline et amorphe. La mise en place d'un motif EF dans la procédure d'identification, représentatif de la microstructure du PP150, aurait également des effets bénéfiques pour décrire les champs de contraintes et de déformation dans les phases du PP.

Les essais de caractérisation ont mis en évidence la forte dépendance entre la microstructure du PP et son comportement mécanique macroscopique. Pour l'instant, même si l'influence de l'épaisseur des lamelles cristallines du PP a été constatée, l'impact sur ses propriétés n'a pas été clairement identifié et modélisé. Il serait alors intéressant d'étudier de manière plus approfondie le PP160 en réalisant d'autres essais mécaniques que l'essai de traction monotone. L'étude de matériaux ayant un taux de cristallinité semblable et où seule l'épaisseur des lamelles cristallines serait modifiée pourrait également faciliter cette analyse. Pour cela, il serait nécessaire de mettre en place de nouveaux traitements thermiques, tout en s'assurant qu'ils ne modifient pas d'autres propriétés physico-chimiques. Il serait alors possible d'intégrer une ou plusieurs variables supplémentaires dans la loi de comportement associée à la phase cristalline afin de prédire le comportement du PP pour différents taux de cristallinité et pour différentes épaisseurs de lamelles cristallines. Le modèle micromécanique du PP pourrait alors être utilisé de manière efficace pour décrire le comportement de la matrice en PP dans les TPEs. Il faudrait alors travailler avec un nouveau schéma d'homogénéisation à deux échelles, où le modèle micromécanique du PP serait utilisé pour décrire le comportement de la matrice dans l'approche micromécanique de la modélisation des TPEs.

Dans le cas du PP, la règle de transition d'échelle en  $\beta$  pourrait également être modifiée pour diminuer l'écart en contrainte observé dans la phase cristalline entre le modèle micromécanique et le motif EF. L'accommodation non linéaire des champs de contrainte et de déformation entre les phases est pour l'instant principalement associée aux composantes déviatoriques des grandeurs locales. La prise en compte du rôle de la composante hydrostatique dans la démarche de changement d'échelle, comme pour les milieux poreux, pourrait être un des axes d'amélioration. Il serait également possible de partitionner la phase cristalline, en position de matrice dans le motif EF, en deux zones distinctes afin de ne pas moyenniser les champs mécaniques sur l'ensemble de la phase. En effet, les calculs EF ont montré que ces champs pouvaient être fortement hétérogènes au sein d'une même phase. Un certain nombre d'informations sont ainsi perdues en effectuant une seule moyenne sur l'ensemble de la phase.

Pour s'assurer que les modèles développés puissent prédire tous types de chargement, des essais de torsion ou de cisaillement pourraient également être mis en place afin de solliciter les matériaux à l'aide de chargements purement déviatoriques.

D'un point de vue industriel, les modèles développés permettent de décrire le comportement mécanique des TPEs en connaissant le taux d'élastomère. Ces modèles étant utilisables dans des codes EF industriels, il est possible d'intégrer dès la conception des pièces, la rigidité élastique

des TPEs afin d'optimiser le matériau vis-à-vis d'un cahier des charges constructeur. On peut ainsi construire à façon toute une gamme de matériaux à rigidité élastique contrôlée avec seulement deux composants principaux (PP et EPDM). Les propriétés élastoviscoplastiques des TPEs peuvent également être déduites du taux de particules d'élastomères, permettant l'amélioration des propriétés mécaniques recherchées dans le domaine du crash.





# Bibliographie

- [Aboulfaraj et al., 1995] Aboulfaraj, M., G'Sell, C., Ulrich, B., et Dahoun, A. (1995). In situ observation of the plastic deformation of polypropylene spherulites under uniaxial tension and simple shear in the scanning electron microscope. *Polymer*, 36 :731–742.
- [Addiego et al., 2006] Addiego, F., Dahoun, A., G'Sell, C., et Hiver, J. (2006). Volume variation process of high-density polyethylene during tensile and creep tests. *Oil and Gas Science and Technology, Rev. IFP*, 61 :715–724.
- [Ahlquist et Nix, 1969] Ahlquist, C. et Nix, W. (1969). *Scripta Metallurgica*, 3 :679.
- [Armstrong et Frederick, 1966] Armstrong, P. et Frederick, C. (1966). A mathematical representation of the multiaxial Bauschinger effect. *C.E.G.B. Report RD/B/N731, Berkeley Nuclear Laboratories*.
- [Arruda et Boyce, 1993] Arruda, E. et Boyce, M. (1993). A three-dimensional constitutive model for the large stretch behavior of rubber elastic materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 41 (2) :389–412.
- [Ausias et al., 2007] Ausias, G., Thuillier, S., Omnès, B., Wiessner, S., et Pilvin, P. (2007). Micro-mechanical model of tpe made of polypropylene and rubber waste. *Polymer*, 48 (11) :3367–3376.
- [Bédoui et al., 2004] Bédoui, F., Diani, J., et Régnier, G. (2004). Micromechanical modeling of elastic properties in polyolefins. *Polymer*, 45 :2433–2442.
- [Bédoui et al., 2006] Bédoui, F., Diani, J., Régnier, G., et Seiler, W. (2006). Micromechanical modeling of isotropic elastic behavior of semicrystalline polymers. *Acta Materialia*, 54 :1513–1523.
- [Bensason et al., 1997] Bensason, S., Stepanov, E., Chum, S., Hiltner, A., et Baer, E. (1997). Deformation of elastomeric ethylene-octene copolymers. *Macromolecules*, 30 :2436–2444.
- [Bertevas, 2005] Bertevas, E. (2005). Modélisation du comportement mécanique des thermo-plastiques élastomères - Mémoire de Master Recherche. *LG2M - Université de Bretagne-Sud*.
- [Berveiller et Zaoui, 1979] Berveiller, M. et Zaoui, A. (1979). An extension of the self-consistent scheme to plastically-flowing polycrystals. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 26 :325–344.
- [Besson et al., 2001] Besson, J., Cailletaud, G., Chaboche, J.-L., et Forest, S. (2001). *Mécanique non linéaire des matériaux*. Hermès science publications.
- [Bornert et al., 2001] Bornert, M., Bretheau, T., et Gilormini, P. (2001). *Homogénéisation en mécanique des matériaux 1 - Matériaux aléatoires élastiques et milieux périodiques*. Hermès Science.

- [Bourmaud et al., 2007] Bourmaud, A., Grohens, Y., Zribi, K., et Feller, J. (2007). Investigation of the polycarbonate/crushed-rubber-particle interphase by nanoindentation. *Journal of Applied Polymer Science*, 103 (4) :2687–2694.
- [Boyce et al., 2001a] Boyce, M., Kear, K., Socrate, S., et Shaw, K. (2001a). Deformation of thermoplastic vulcanizates. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 49 :1073–1098.
- [Boyce et al., 2001b] Boyce, M., Socrate, S., Kear, K., Yeh, O., et Shaw, K. (2001b). Micromechanisms of deformation and recovery in thermoplastic vulcanizates. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 49 :1323–1342.
- [Brenner et al., 2002] Brenner, R., Masson, R., Castelnau, O., et Zaoui, A. (2002). A "quasi-elastic" affine formulation for the homogenised behaviour of nonlinear viscoelastic polycrystals and composites. *European Journal of Mechanics*, 21 (6) :943–960.
- [Brusselle-Dupend et al., 2002] Brusselle-Dupend, N., Lai, D., Feugas, X., Guigon, M., et Clavel, M. (2002). Experimental characterization and modeling of the uniaxial mechanical behavior of polypropylene before necking. *Oil and Gas Science and Technology, Rev. IFP*, 57 :155–168.
- [Bu et al., 1988] Bu, H., Cheng, S., et Wunderlich, B. (1988). *Makromolekulare Chemie*, 9 :56.
- [Cailletaud et Pilvin, 1994] Cailletaud, G. et Pilvin, P. (1994). Identification and inverse problems related to material behaviour. In *International Seminar on Inverse Problems*, pages 79–86.
- [Cangémi et Meimon, 2001] Cangémi, L. et Meimon, Y. (2001). A two-phase model for the mechanical behavior of semicrystalline polymers. *Oil and Gas Science and Technology, Rev. IFP*, 56 :555–580.
- [Castelein et al., 1995] Castelein, G., Coulon, G., Aboulfaraj, M., G'Sell, C., et Lepleux, E. (1995). Some Observations of the Lamellar Morphology in Isotactic Polypropylene Spherulites by SFM. *J. Phys. III*, 5 :547–555.
- [Christensen et Lo, 1979] Christensen, R. et Lo, K. (1979). Solutions for effective shear properties in three phase sphere and cylinder models. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 27 :315–330.
- [Collin et al., 2009a] Collin, J.-M., Mauvoisin, G., Bartier, O., Abdi, R., et Pilvin, P. (2009a). Experimental evaluation of the stress-strain curve by continuous indentation using different indenter shapes. *Materials Science and Engineering : A*, 501 :140–145.
- [Collin et al., 2009b] Collin, J.-M., Parenteau, T., Mauvoisin, G., et Pilvin, P. (2009b). Material parameters identification using experimental continuous spherical indentation for cyclic hardening. *Computational Materials Science - In Press, Corrected Proof*.
- [Combette et Ernoult, 2006] Combette, P. et Ernoult, I. (2006). *Physique des polymères - II Propriétés Mécaniques*. Hermann.
- [Coulon et al., 1998] Coulon, G., Castelein, G., et G'Sell, C. (1998). Scanning force microscopic investigation of plasticity and damage mechanisms in polypropylene spherulites under simple shear. *Polymer*, 40 :95–110.
- [Dahoun, 1992] Dahoun, A. (1992). *Comportement plastique et textures de déformation des polymères semi-cristallins en traction uniaxiale et en cisaillement simple*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine.

- [Dahoun, 2004] Dahoun, A. (2004). *Etude des mécanismes de déformation et d'endommagement plastique des polymères solides*. Habilitation à diriger des recherches, Institut National Polytechnique de Lorraine.
- [Diani et al., 2004] Diani, J., Brieu, M., Vacherand, J.-M., et Rezgui, A. (2004). Directional model for isotropic and anisotropic hyperelastic rubber-like materials. *Mechanics of Materials*, 36 :313–321.
- [Drozdov, 2006] Drozdov, A. (2006). Finite elasticity of thermoplastic elastomers. *Polymer*, 47 (10) :3650–3660.
- [Drozdov, 2007] Drozdov, A. (2007). An unusual elastoplastic response of thermoplastic elastomers at cyclic deformation. *International Journal of Engineering Science*, 45 (2-8) :660–678.
- [Drozdov et Christiansen, 2003] Drozdov, A. et Christiansen, J. (2003). The effect of strain rate on the viscoplastic behavior of isotactic polypropylene at finite strains. *Polymer*, 44 :1211–1228.
- [Drozdov et Christiansen, 2006] Drozdov, A. et Christiansen, J. (2006). Constitutive equations for the nonlinear viscoelastic and viscoplastic behavior of thermoplastic elastomers. *International Journal of Engineering Science*, 44 (3-4) :205–226.
- [Drozdov et Christiansen, 2007] Drozdov, A. et Christiansen, J. (2007). Cyclic viscoplasticity of solid polymers : The effects of strain rate and amplitude of deformation. *Polymer*, 48 :3003–3012.
- [Drozdov et Gupa, 2003] Drozdov, A. et Gupa, R. (2003). Non-linear viscoelasticity and viscoplasticity of isotactic polypropylene. *International Journal of Engineering Science*, 41 :2335–2361.
- [Dupend-Brusselle, 2000] Dupend-Brusselle, N. (2000). *Comportement viscoélastoplastique d'un polymère semi-cristallin, le polypropylène, avant la striction : caractérisation expérimentale et modélisation phénoménologique*. PhD thesis, Université de Technologie de Compiègne.
- [Escaig et Lefebvre, 1978] Escaig, B. et Lefebvre, J. M. (1978). Thermodynamic and kinetic analysis of non-elastic deformation in polymeric glasses. *Revue de Physique Appliquée*, 13 :285–292.
- [Eshelby, 1957] Eshelby, J. (1957). The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion and related problems. *Proceedings of the royal Society, A* (241) :376–396.
- [Etienne et David, 2002] Etienne, S. et David, L. (2002). *Introduction à la physique des polymères*. Dunod.
- [Evrard et al., 2008] Evrard, P., Aubin, V., Pilvin, P., Degallaix, S., et Kondo, D. (2008). Implementation and validation of a polycrystalline model for a bi-phased steel under non-proportional loading paths. *Mechanics Research Communications*, 35 (5) :336–343.
- [Eyring, 1936] Eyring, H. (1936). Viscosity, plasticity, and diffusion as examples of absolute reaction rates. *Journal of Chemical Physics*, 4 :283.
- [Feaugas et al., 1997] Feaugas, X., Pilvin, P., et Clavel, M. (1997). Cyclic deformation behaviour of an alpha/beta titanium alloys - ii. internal stresses and micromechanic modelling. *Acta Materialia*, 45 :2703–2714.
- [Forest, 1996] Forest, S. (1996). *Mechanical modelling of non homogeneous deformation of single crystals*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.

- [Forest, 2006] Forest, S. (2006). *Milieux continus généralisés et matériaux hétérogènes*. Mines Paris - les presses édition.
- [Forest et Pilvin, 1995] Forest, S. et Pilvin, P. (1995). Modelling the cyclic behavior of two-phase single crystal nickel-base superalloys. In *IUTAM Symposium, Sèvres*, pages 51–58.
- [Forest et Pilvin, 1999] Forest, S. et Pilvin, P. (1999). Modelling finite deformation of polycrystals using local objective frames. *Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, 79 :S199–S202.
- [François et al., 1995] François, D., Pineau, A., et Zaoui, A. (1995). *Comportement mécanique des matériaux - élasticité et plasticité*. Hermès.
- [Ghorbel, 2008] Ghorbel, E. (2008). A viscoplastic constitutive model for polymeric materials. *International Journal of Plasticity*, 24 (11) :2032–2058.
- [Gorbunov et Skvortsov, 1995] Gorbunov et Skvortsov, A. (1995). Statistical properties of confined macromolecules. *Advances in Colloid and Interface Science*, 62 :31–108.
- [Gorlier et al., 2001] Gorlier, E., Haudin, J., et Billon, N. (2001). Strain-induced crystallisation in bulk amorphous PET under uni-axial loading. *Polymer*, 42 (23) :9541–9549.
- [Grein, 2001] Grein, C. (2001). *Relation entre la structure et les propriétés mécaniques de polypropylènes modifiés choc*. PhD thesis, Polytechnique Lausanne.
- [G’Sell et al., 1999] G’Sell, C., Dahoun, A., Royer, F., et Philippe, M. (1999). The influence of the amorphous matrix on the plastic hardening at large strain of semicrystalline polymer. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 7 :817–828.
- [G’Sell et Haudin, 1995] G’Sell, C. et Haudin, J. (1995). *Introduction à la mécanique des polymères*. Institut National Polytechnique de Lorraine.
- [G’Sell et Jonas, 1981] G’Sell, C. et Jonas, J.-J. (1981). *Journal of Material Science*, 16 :1956.
- [Hamouda et al., 2007] Hamouda, H., Laiarinandrasana, L., et Piques, R. (2007). Viscoplastic behaviour of a medium density polyethylene (mdpe) : Constitutive equations based on double nonlinear deformation model. *International Journal of Plasticity*, 23 (8) :1307–1327.
- [Hashin et Shtrikman, 1963] Hashin, Z. et Shtrikman, S. (1963). A variation approach the theory of the elastic behavior of multiple materials. *Journal of Mechanical Physical Solids*, 11 :127–140.
- [Hill, 1950] Hill, R. (1950). *The mathematical theory of plasticity*. Oxford University Press.
- [Hill, 1965] Hill, R. (1965). Continuum micro-mechanics of elastoplastic polycrystals. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 13 :89–101.
- [Huo et al., 2005] Huo, H., Jiang, S., et An, L. (2005). Oscillation effects on the crystallization behavior of ipp. *Polymer*, 46 :11112–11116.
- [Hutchinson, 1976] Hutchinson, J. (1976). Bounds and self-consistent estimates for creep of polycrystalline materials. *Proceedings of the Royal Society, London, A* 348 :101–127.
- [Ismail et Suryadiansyah, 2002] Ismail, H. et Suryadiansyah (2002). Thermoplastic elastomers based on polypropylene/natural rubber and polypropylene/recycle rubber blends. *Polymer Testing*, 21 :389–395.
- [Jia et al., 2008] Jia, J., Mao, W., et Raabe, D. (2008). Changes of crystallinity and spherulite morphology in isotactic polypropylene after rolling and heat treatment. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 15 (4) :514–520.

- [Karger-Kocsis, 1995] Karger-Kocsis, J. (1995). *Polypropylene 1 - Structure, blends and composites - Structure and Morphology*. Chapman and Hall.
- [Kazmierczak et Galeski, 2003] Kazmierczak, T. et Galeski, A. (2003). Plastic deformation of polyethylene crystals as a function of crystal thickness and compression rate. *Proceedings of 12th International Conference on Deformation, Yield and Fracture of Polymers Cambridge*, pages 7–10.
- [Kryszewski et al., 1978] Kryszewski, M., Pakula, T., Galeski, A., Milczarek, P., et Pluta, M. (1978). Über einige ergebnisse der untersuchung der korrelation zwischen der morphologie und den mechanischen eigenschaften von kristallinen polymeren. *Faserforschung u Textiltech*, 29 :76–85.
- [Kröner, 1961] Kröner, E. (1961). Zur plastischen verformung des vielkristalls (on the plastic deformation of polycrystals). *Acta Metallurgica*, 9 :155–161.
- [Ladevèze, 1980] Ladevèze, P. (1980). Sur la théorie de la plasticité en grandes déformations. *Rapport interne Laboratoire de Mécanique et Technologie*, 9.
- [Ladevèze et Rougée, 1985] Ladevèze, P. et Rougée, P. (1985). Plasticité et viscoplasticité sous chargement cyclique : propriétés et calcul du cycle limite. *CR Académie des Sciences, Paris*, 301 (13) :891–894.
- [Lai et al., 2005] Lai, D., Yakimets, I., et Guigon, M. (2005). A non-linear viscoelastic model developed for semi-crystalline polymer deformed at small strains with loading and unloading paths. *Materials Science and Engineering*, 405 (1-2) :266–271.
- [Lambert-Diani et Rey, 1999] Lambert-Diani, J. et Rey, C. (1999). New phenomenological behavior laws for rubbers and thermoplastic elastomers. *European Journal of Mechanics - A/Solids*, 18 :1027–1043.
- [Langroudi, 1999] Langroudi, A. E. (1999). *Etude de la déformation viscoélastique et plastique du PET amorphe et semi-cristallin autour de la transition vitreuse*. PhD thesis, INSA Lyon.
- [Lee et al., 1993] Lee, B., Argon, A., Parks, D., Ahzi, S., et Bartzak, Z. (1993). Simulation of large strain plastic deformation and texture evolution in high density polyethylene. *Polymer*, 34 (17) :3555–3575.
- [Lemaitre et Chaboche, 1985] Lemaitre, J. et Chaboche, J.-L. (1985). *Mécanique des Matériaux Solides*. Dunod.
- [Lotz, 1998] Lotz, B. (1998).  $\alpha$  and  $\beta$  phases of isotactic polypropylene : a case of growth kinetics' phase reetrençy' in polymer cristallization. *Polymer*, 39 :4661–4567.
- [Lotz et Wittmann, 1986] Lotz, B. et Wittmann, J. C. (1986). *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition*, 24 :1541.
- [L.R.G. Treloar, 1975] L.R.G. Treloar, O. (1975). *The Physics of Rubber Elasticity*. Oxford University Press, Third edition.
- [Machado et al., 2005] Machado, G., Denardin, E. L. G., Kinast, E. J., Gonçalves, M. C., M. A. de Luca, S. R. T., et Samios, D. (2005). Crystalline properties and morphological changes in plastically deformed isotatic polypropylene evaluated by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. *European Polymer Journal*, 41 :129–138.
- [Makradi et al., 2005] Makradi, A., Ahzi, S., Gregory, R., et Edie, D. (2005). A two-phase self-consistent model for the deformation and phase transformation behavior of polymers above the glass transition temperature : application to PET. *International Journal of Plasticity*, 21 :741–758.

- [Marco, 2003] Marco, Y. (2003). *Caractérisation multi-axiale du comportement et de la microstructure d'un semi-cristallin : Application au cas du P.E.T.* PhD thesis, Ecole Normale Supérieure de Cachan.
- [Masson et al., 2000] Masson, R., Bornert, M., Suquet, P., et Zaoui, A. (2000). An affine formulation for the prediction of the effective properties of nonlinear composites and polycrystals. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 48 (6-7) :1203–1227.
- [Matsushige et al., 1976] Matsushige, K., Radcliffe, S. V., et Baer, E. (1976). The pressure and temperature effects on brittle-to-ductile transition in PS and PMMA. *Journal of Applied Polymer Science*, 20 :1853–1866.
- [Mendoza et al., 2003] Mendoza, R., Régnier, G., Seiler, W., et Lebrun, J. L. (2003). Spatial distribution of molecular orientation in injection molded iPP : influence of processing conditions. *Polymer*, 44 (11) :3363–3373.
- [Michael et al., 1999] Michael, H., Scholz, H., et Menning, G. (1999). Blend from recycled rubber and thermoplastics. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 52 :510–513.
- [Molinari et al., 1987] Molinari, A., Canova, G., et Ahzi, S. (1987). A self consistent approach of the large deformation polycrystal viscoplasticity. *Acta Metallurgica*, 35 :2283–2994.
- [Natta et Corradini, 1960] Natta, G. et Corradini, P. (1960). *Nuovo Cimento*, 15 :40.
- [Natta, 1963] Natta, G. I. (1963). From the stereospecific polymerization to the asymmetric autocatalytic synthesis of macromolecules. *Nobel Lecture*.
- [Ngai, 2007] Ngai, K. (2007). Why the glass transition problem remains unsolved? *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353 (8-10) :709–718.
- [Nielsen et D.N. Batchelder, 2002] Nielsen, A. S. et D.N. Batchelder, R. P. (2002). Estimation of crystallinity of isotactic polypropylene using Raman spectroscopy. *Polymer*, 43 :2671–2676.
- [Nikolov et Doghri, 2000] Nikolov, S. et Doghri, I. (2000). A micro/macro constitutive model for the small-deformation behavior of polyethylene. *Polymer*, 41 :1883–1891.
- [Nikolov et al., 2002] Nikolov, S., Doghri, I., Pierard, O., Zealouk, L., et Goldberg, A. (2002). Multi-scale constitutive modeling of the small deformations of semi-crystalline polymers. *Journal of Mechanics and Physics of Solids*, 50 :2275–2302.
- [Nitta et Takayanagi, 2003] Nitta, K. et Takayanagi, M. (2003). Direct observation of the deformation of isolated huge spherulites in isotactic polypropylene. *Journal of Materials Science*, 38 :4889–4894.
- [Norris, 1985] Norris, A. (1985). A differential scheme for the effective moduli of composites. *Mechanics of Materials*, 4 :1–16.
- [Oliver et Pharr, 1992] Oliver, W. et Pharr, G. (1992). An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*, 7 :1564–1583.
- [Olley et Bassett, 1982] Olley, R. et Bassett, D. (1982). An improved permanganic etchant for polyolefines. *Polymer*, 23 :1707–1710.
- [Omnès, 2007] Omnès, B. (2007). *Modélisation micromécanique du comportement d'élastomères chargés.* Thèse, Université de Bretagne-Sud.
- [Omnès et al., 2008] Omnès, B., Thuillier, S., Pilvin, P., Grohens, Y., et Gillet, S. (2008). Effective properties of carbon black filled natural rubber : Experiments and modeling. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 39 (7) :1141–1149.

- [Pang et al., 2008] Pang, Y., Dong, X., Zhang, X., Liu, K., Chen, E., Han, C., et Wang, D. (2008). Interplay between crystallization behaviors and extensional deformation of isotactic polypropylene and its blend with poly(ethylene-co-octene). *Polymer*, 49 (10) :2568–2577.
- [Parenteau et al., 2009] Parenteau, T., Ausias, G., Mauvoisin, G., Grohens, Y., et Pilvin, P. (2009). Apport des essais d’indentation pour la modélisation du comportement mécanique d’un polymère semi-cristallin. *Matériaux et Techniques - In Press*.
- [Parenteau et al., 2007] Parenteau, T., Ausias, G., Pilvin, P., Grohens, Y., Wiessner, S., et Michael, H. (2007). Modélisation micromécanique du comportement de composites thermo-plastiques élastomères à matrice polypropylène. In *18ème Congrès Français de Mécanique, Grenoble*.
- [Phan-Thien et Pham, 1997] Phan-Thien, N. et Pham, D. (1997). Differential multiphase models for polydispersed suspensions and particulate solids. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 72 :305–318.
- [Pilvin, 1988] Pilvin, P. (1988). Identification des paramètres de modèles de comportement. In *MECAMAT, Besançon, pp. 155-164*.
- [Pilvin, 1990] Pilvin, P. (1990). *Approches multiéchelles pour la prévision du comportement anélastique des métaux*. Phd thesis, Université Pierre et Marie Curie.
- [Pilvin et al., 1995] Pilvin, P., Feugas, X., et Clavel, M. (1995). A micro-macro structural approach of the cyclic behaviour of a two-phase alloy. In *IUTAM symposium, Sèvres*, pages 141–148.
- [Rault, 2002] Rault, J. (2002). *Les polymères solides - Amorphes, élastomères, semi-cristallins - Propriétés microscopiques et macroscopiques*. Cépaduès-Éditions.
- [Revel et al., 1993] Revel, P., Clavel, M., Beranger, G., et Pilvin, P. (1993). Mechanical properties and microstructural evolution of a cobalt base alloy coating. *Materials Science and Engineering : A*, 169 (1-2) :85–92.
- [Régnier et al., 2008] Régnier, G., Diani, J., et Gilormini, P. (2008). Propriétés mécaniques induites des matériaux plastiques injectés : du polymère renforcé par des fibres aux polymères semi-cristallins. In *MECAMAT Aussois 2008, Procédés de transformation des matériaux de structure*.
- [Sawatari et Matsuo, 1986] Sawatari, C. et Matsuo, M. (1986). Elastic modulus of isotactic polypropylene in the crystal chain direction as measured by X-ray diffraction. *Macromolecules*, 19 :2653–2656.
- [Schirrer, 1995] Schirrer, R. (1995). Les craquelures dans les polymères. *Introduction à la mécanique des polymères (G’Sell et Haudin) - Institut National Polytechnique de Lorraine*, pages 395–411.
- [Scodellaro, 2001] Scodellaro, L. (2001). *Endommagement par cavitation du polypropylène renforcé au choc par des particules d’élastomère*. Phd thesis, Université L. Pasteur Strasbourg 1.
- [Suquet, 1995] Suquet, P. (1995). Overall properties of nonlinear composites : a modified secant moduli approach and its link with Ponte Castaneda’s nonlinear variational procedure. *CR Académie des sciences, Paris, IIb* :563–571.
- [Tashiro et al., 1992] Tashiro, K., Kobayashi, M., et Tadokora, M. (1992). Vibrational spectra and theoretical three-dimensional elastic constants of isotactic polypropylene crystal : an important role of anharmonic vibrations. *Polymer*, 24 :899–916.

- [Tillier, 1998] Tillier, Y. (1998). *Identification par analyse inverse du comportement mécanique des polymères solides; applications aux sollicitations multiaxiales et rapides*. PhD thesis, ENSM Paris.
- [Tordjeman et al., 2001] Tordjeman, P., Robert, C., Marin, G., et Gerard, P. (2001). The effect of  $\alpha$ ,  $\beta$  crystalline structure on the mechanical properties of polypropylene. *The European Physical Journal*, E 4 :459–465.
- [Turner-Jones et al., 1964] Turner-Jones, A., Aizlewood, J. M., et Beckett, D. R. (1964). *Makromolekulare Chemie*, 75 :134.
- [van Dommelen et al., 2003a] van Dommelen, A., Brekelmans, W., et Baaijens, F. (2003a). Multiscale modeling of particle-modified semicrystalline polymers. *Computational Fluid and Solid Mechanics*, pages 713–717.
- [van Dommelen et al., 2003b] van Dommelen, J., Parks, D., Boyce, M., Brekelmans, W., et Baaijens, F. (2003b). Micromechanical modeling of the elasto-viscoplastic behavior of semicrystalline polymers. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 51 :519–541.
- [van Dommelen et al., 2003c] van Dommelen, J., Parks, D., Boyce, M., Brekelmans, W., et Baaijens, F. (2003c). Micromechanical modeling of the elasto-viscoplastic behavior of semicrystalline polymers. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 51 :519–541.
- [van Dommelen et al., 2003d] van Dommelen, J. A. W., Brekelmans, W. A. M., et Baaijens, F. P. T. (2003d). A numerical investigation of the potential of rubber and mineral particles for toughening of semicrystalline polymers. *Computational Materials Science*, 27 (4) :480–492.
- [Ward, 1990] Ward, I. M. (1990). *Mechanical Properties of Solid Polymers*. Wiley-Interscience Publication, Second edition.
- [Wu, 1989] Wu, S. (1989). Chain structure and entanglement. *Journal of Polymer Science, Part B : Polymer Physics*, 27 (4) :723–741.
- [Wunderlich, 1973] Wunderlich, B. (1973). *Macromolecular physics vol.1 : Crystal structure, morphology, defect*. Academic Press.
- [Wunderlich, 1980] Wunderlich, B. (1980). *Macromolecular physics vol.3 : Crystal melting*. Academic Press.
- [Yakimets-Pilot, 2004] Yakimets-Pilot, I. (2004). *Elaboration d'un modèle viscoélastique et son application au comportement d'un polypropylène sous sollicitations mécaniques complexes et physico-chimiques*. PhD thesis, Université de Technologie de Compiègne.
- [Zaoui, 1985] Zaoui, A. (1985). Approximate statistical modelling and applications. In *Homogenization techniques for composite media*, E. Sanchez-Palencia and A. Zaoui, Springer-Verlag, volume 272, pages 337–397.
- [Zaoui et Masson, 2001] Zaoui, A. et Masson, R. (2001). Micromechanics-based modeling of plastic polycrystals : an affine formulation. *Materials Science and Engineering*, 285 :418–424.
- [Zener, 1948] Zener, C. (1948). *Elasticity and anelasticity of metals*. Chicago University Press.
- [Zhang et al., 2005] Zhang, C., Hu, H., Wang, D., Yan, S., et Han, C. C. (2005). In situ optical microscope study of the shear-induced crystallization of isotactic polypropylene. *Polymer*, 46 :8157–8161.
- [Zhou et Wilkes, 1997] Zhou, H. et Wilkes, G. L. (1997). Comparison of lamellar thickness and its distribution determined from D.S.C., SAXS, TEM and AFM for high-density polyethylene films having a stacked lamellar morphology. *Polymer*, 38 (23) :5735–5747.

- [Zok et Shinozaki, 1987] Zok, F. et Shinozaki (1987). Dilational damage accumulation during fatigue of polypropylene. *Journal of Materials Science*, 22 :3995–4001.
- [Zoller et Walsh, 1995] Zoller, P. et Walsh, D. (1995). *Standard pressure-volume-temperature data for polymers*. Technomic, Lancaster, USA.
- [Zuo et al., 2007] Zuo, F., Keum, J., Chen, X., Hsiao, B., Chen, H., Lai, S.-Y., Wevers, R., et Li, J. (2007). The role of interlamellar chain entanglement in deformation-induced structure changes during uniaxial stretching of isotactic polypropylene. *Polymer*, 48 (23) :6867–6880.



# Annexe A

## Structures cristallines du PP

### Structure monoclinique et sphérolite de type $\alpha$

	a (nm)	b (nm)	c (nm)	$\alpha = \gamma$ (°)	$\beta$ (°)	$\rho$ ( $g/cm^3$ )
[Natta et Corradini, 1960]	0.665	2.096	0.650	90	99.33	0.936
[Turner-Jones et al., 1964]	0.666	2.078	0.6495	90	99.62	0.946

TAB. A.1 – Les paramètres de la maille monoclinique

L'enthalpie de fusion  $\delta H_m^0$  varie de  $137J/g$  à  $207J/g$  suivant les auteurs [Karger-Kocsis, 1995]. L'obtention d'un échantillon de PP totalement cristallin étant impossible, les valeurs sont extrapolées et dépendent des méthodes utilisées. Il semble qu'une enthalpie de fusion de l'ordre de  $207J/g$  soit la plus fiable [Karger-Kocsis, 1995] [Bu et al., 1988].

La température de fusion  $Tm^0$  de la phase  $\alpha$  varie de  $174^\circ C$  à  $220^\circ C$  suivant les auteurs [Karger-Kocsis, 1995]. D'après ce dernier et [Bu et al., 1988], il semble que  $Tm^0$  soit proche de  $187.5^\circ C$ .

L'énergie de surface de la surface basale des lamelles cristallines  $\sigma_e$  est de  $0.1J/m^2$  [Wunderlich, 1980].

### Structure hexagonale et sphérolite de type $\beta$

	a (nm)	c (nm)	$\alpha = \gamma$ (°)	$\beta$ (°)	$\rho$ ( $g/cm^3$ )
[Turner-Jones et al., 1964]	1,908	0,649	90	120	0,921

TAB. A.2 – Les paramètres de la maille hexagonale

L'enthalpie de fusion  $\delta H_m^0$  de cette phase varie de  $100J/g$  à  $193J/g$  suivant les auteurs et les méthodes de caractérisation employées [Karger-Kocsis, 1995]. Sa température de fusion  $Tm^0$  est de  $184 \pm 4^\circ C$  [Lotz et Wittmann, 1986].

### Structure triclinique $\gamma$

	a (nm)	b (nm)	c (nm)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)
[Turner-Jones et al., 1964]	0.664	2.14	0.650	89	99.6	99

TAB. A.3 – Les paramètres de la maille triclinique



## Annexe B

### Procédure de calcul du tenseur $C^{AC}$

Pour un matériau constitué de phases isotropes dont les phases sont sphériques, l'équation tensorielle (I.20) se réduit à résoudre les systèmes non linéaires suivant :

$$\alpha_r = \frac{3K^{AC}}{3K^{AC} + 4\mu^{AC}} \quad \text{et} \quad \beta_r = \frac{6}{5} \frac{K^{AC} + 2\mu^{AC}}{3K^{AC} + 4\mu^{AC}} \quad (\text{B.1})$$

$$b_{k_r} = \frac{1}{1 - \alpha^{AC} \left(1 - \frac{K_r}{K^{AC}}\right)} \quad \text{et} \quad b_{j_r} = \frac{1}{1 - \beta^{AC} \left(1 - \frac{\mu_r}{\mu^{AC}}\right)} \quad (\text{B.2})$$

avec  $\mu_r$  et  $K_r$  respectivement les modules de cisaillement et de compressibilité des phases  $r$ . Les constantes  $\alpha_r$ ,  $\beta_r$ ,  $b_{k_r}$  et  $b_{j_r}$  sont nécessaires pour définir les tenseurs de localisation  $\mathcal{A}$  et de concentration  $\mathcal{B}$  du matériau hétérogène :

$$\mathcal{A}_r = \alpha_r \mathcal{K} + \beta_r \mathcal{J} \quad \text{avec} \quad \mathcal{B}_r = b_{k_r} \mathcal{K} + b_{j_r} \mathcal{J} \quad (\text{B.3})$$

avec

$$\mathcal{J} = \mathcal{K} + \mathcal{J} \quad (\text{B.4})$$

où  $\mathcal{J}$  est le tenseur identité d'ordre 4, et  $\mathcal{K} = \frac{1}{3} \underline{\underline{I}} \otimes \underline{\underline{I}}$ . Les tenseurs  $\mathcal{K}$  et  $\mathcal{J}$  sont idempotents de sorte que  $\mathcal{J}\mathcal{J} = \mathcal{J}$  et  $\mathcal{K}\mathcal{K} = \mathcal{K}$ , et vérifient la relation  $\mathcal{J}\mathcal{K} = \mathcal{K}\mathcal{J} = 0$ .

L'équation implicite I.20 devient alors :

$$\begin{cases} 3K^{AC} &= f_0 3K_0 b_{k_0} + f_1 3K_1 b_{k_1} \\ 2\mu^{AC} &= f_0 2\mu_0 b_{j_0} + f_1 2\mu_1 b_{j_1} \end{cases} \quad (\text{B.5})$$

On cherche à déterminer  $3K^{AC}$  et  $2\mu^{AC}$  à partir des données  $\mu_0$ ,  $\mu_1$ ,  $K_0$  et  $K_1$ . La méthode du point fixe est utilisée pour résoudre ce système. L'initialisation se fait en donnant à  $K^{AC}$  et  $\mu^{AC}$  la valeur de la moyenne des bornes de Voigt et Reuss (pour une meilleure lisibilité,  $x^{AC}$  est remplacé par  $x_{AC}$ ) :

rang  $i=0$

$$\begin{cases} 3K_{AC}^0 &= \frac{1}{2} (3K_R + 3K_V) \\ 2\mu_{AC}^0 &= \frac{1}{2} (2\mu_R + 2\mu_V) \end{cases} \quad (\text{B.6})$$

on itère ensuite :

rang  $i=i+1$

$$\begin{cases} 3K_{AC}^i &= f_0 3K_0 b_{k_0} (K_0, K_{AC}^{i-1}, \mu_{AC}^{i-1}) + f_1 3K_1 b_{k_1} (K_1, K_{AC}^{i-1}, \mu_{AC}^{i-1}) \\ 2\mu_{AC}^i &= f_0 2\mu_0 b_{j_0} (\mu_0, K_{AC}^{i-1}, \mu_{AC}^{i-1}) + f_1 2\mu_1 b_{j_1} (\mu_1, K_{AC}^{i-1}, \mu_{AC}^{i-1}) \end{cases} \quad (\text{B.7})$$

si

$$\sup \left( \frac{|3K_{AC}^i - 3K_{AC}^{i-1}|}{3K_{AC}^i} ; \frac{|2\mu_{AC}^i - 2\mu_{AC}^{i-1}|}{2\mu_{AC}^i} \right) < \eta \quad (\text{B.8})$$

On calcule alors les tenseurs  $\mathbf{B}$  et  $\mathbf{A}$  ainsi que le tenseur  $\mathbf{C}^{ACC}$ , sinon on fait une itération supplémentaire.

# Annexe C

## Estimation de $K$ et $\mu$ du PP et des TPEs

### C.1 Modèle ACG-AinC du PP

Les estimations des modules de compressibilité  $K$  et de cisaillement  $\mu$  du PP sont présentées aux figures C.1 et C.2 en fonction du taux de cristallinité.

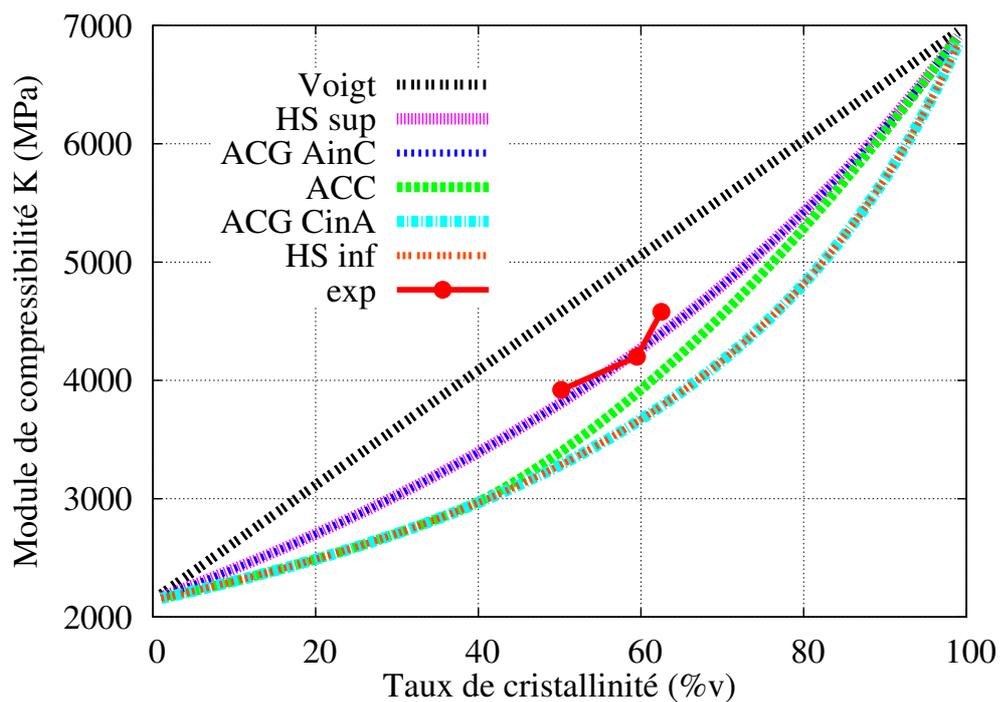


FIG. C.1 – Estimation du module de compressibilité  $K_{PP}$  du PP pour différentes approches, dans le cas où les propriétés de la phase cristalline sont estimées sur le modèle ACG-AinC.  $E_c=6300\text{MPa}$  et  $\nu_c=0.35$ ,  $E_a=0.9\text{MPa}$  et  $K_a=2140\text{MPa}$

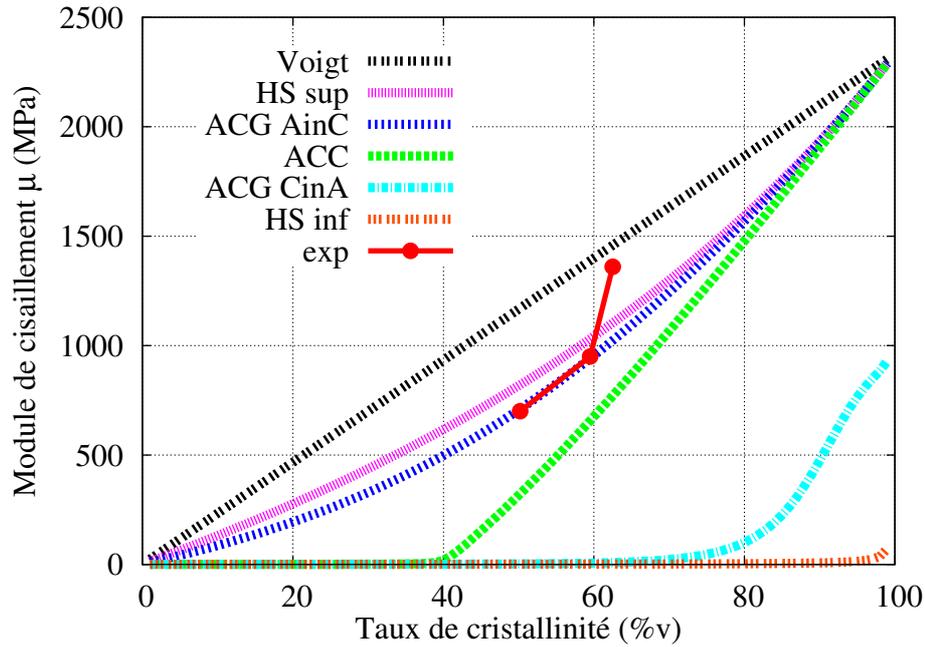


FIG. C.2 – Estimation du module de cisaillement  $\mu_{PP}$  du PP pour différentes approches, dans le cas où les propriétés de la phase cristalline sont estimées sur le modèle ACG-AinC.  $E_c=6300\text{MPa}$  et  $\nu_c=0.35$ ,  $E_a=0.9\text{MPa}$  et  $K_a=2140\text{MPa}$

## C.2 Modèle ACG-EinP des TPEs

Les estimations des modules de compressibilité  $K$  et de cisaillement  $\mu$  des TPEs sont présentées aux figures C.1 et C.2 en fonction du taux de particules d'EPDM.

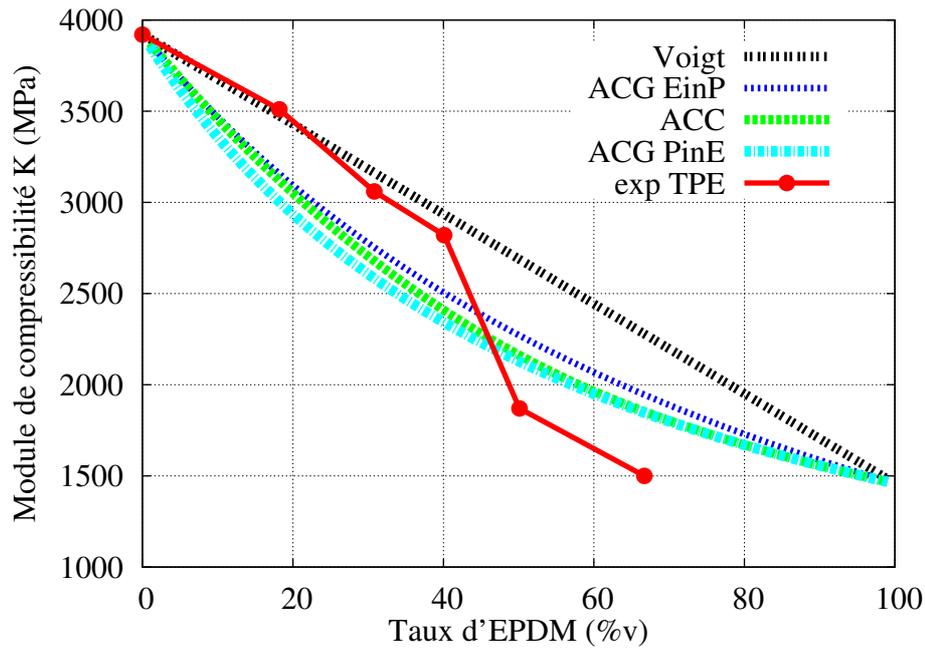


FIG. C.3 – Estimation du module de compressibilité  $K_{TPE}$  pour différentes approches.  $K_{PP}=3920\text{MPa}$ ,  $\mu_{PP}=710\text{MPa}$  et  $K_{EPDM}=1460\text{MPa}$ ,  $\mu_{EPDM}=12\text{MPa}$

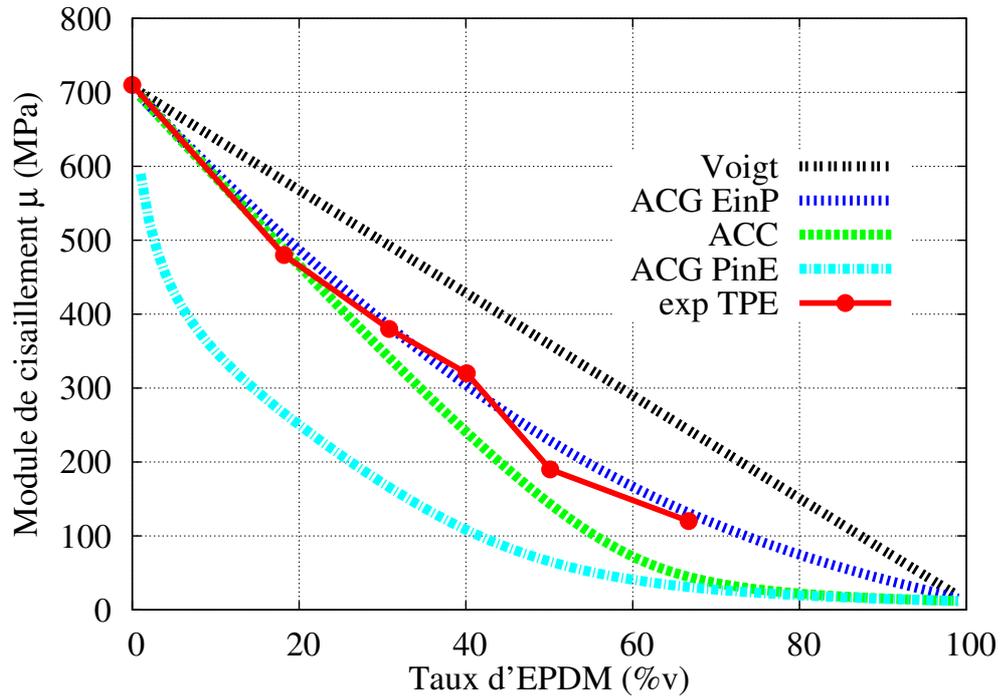


FIG. C.4 – Estimation du module de cisaillement  $\mu_{TPE}$  pour différentes approches.  $K_{PP}=3920\text{MPa}$ ,  $\mu_{PP}=710\text{MPa}$  et  $K_{EPDM}=1460\text{MPa}$ ,  $\mu_{EPDM}=12\text{MPa}$

Alors que les modules de cisaillement des TPEs sont correctement décrits par l'approche autocohérente généralisée, celle-ci a plus de difficultés à prédire les modules de compressibilité. En effet, les TPE4060 et TPE2575 sont en dehors des bornes. Cela peut être lié à la présence de porosités dans ces matériaux, à une difficulté de mesure du coefficient de Poisson ou à une modification importante de la structure du PP en présence de teneur élevée en EPDM.





# Modélisation micromécanique de composites thermoplastiques élastomères à matrice polypropylène

Thomas Parenteau - Université de Bretagne-Sud - LIMatB, rue de Saint-Maudé, BP 92116, 56321 Lorient Cedex

De part leur grande consommation et leur nature, les pièces en élastomère vulcanisé sont une source importante de déchets. Une des voies de revalorisation de ces matériaux est leur réutilisation sous forme de particules dans des composites à matrice polymère afin de diminuer leur rigidité et d'augmenter leur résistance aux chocs de faible énergie. Cette étude est ainsi née d'une collaboration entre le LIMatB et l'Institut für Allgemeinen Maschinenbau und Kunststofftechnik (IMK) de la Technische Universität Chemnitz (TUC), qui développe ce concept de matériaux mis en forme par des procédés d'injection classique.

L'objectif de cette étude est la caractérisation expérimentale et la modélisation du comportement mécanique de composites thermoplastiques élastomères (TPEs) ainsi que de ses constituants avant striction et à température ambiante. On peut ainsi espérer qu'une connaissance à priori des propriétés d'usage de ces composites permettrait d'optimiser la conception de pièces en TPE. Les TPEs sont composés d'une matrice en homopolymère polypropylène isotactique (PP) et de particules d'élastomère recyclées à base d'éthylène propylène diène monomère (EPDM). La nature complexe du PP, mise en évidence à travers différents moyens de caractérisation physico-chimique et mécanique, nous a incité à développer un modèle micromécanique, en distinguant dans ce polymère semi-cristallin, une phase amorphe et une phase cristalline. A partir d'un motif représentatif permettant d'estimer les propriétés élastiques du PP en fonction de son taux de cristallinité, un modèle micromécanique de type autocohérent généralisé est ensuite comparé à un modèle macroscopique plus simple pour décrire son comportement élastoviscoplastique. L'influence de la pression hydrostatique sur le comportement du PP est également étudiée par l'intermédiaire d'essais d'indentation instrumentés réalisés au LARMAUR (Université de Rennes 1). Cette spécificité a été prise en compte dans la loi d'écoulement viscoplastique de la phase cristalline, en simulant par approche inverse les essais d'indentation. Enfin, le modèle micromécanique du PP a été validé par la simulation d'essais de flexion quatre points. Dans le cas des TPEs, un modèle micromécanique a également été retenu afin d'optimiser les propriétés d'usage de ces matériaux en développement. La loi de comportement des TPEs est ainsi construite, via une démarche d'homogénéisation, à partir du comportement mécanique des particules d'EPDM et à l'aide de la loi macroscopique déterminée pour le PP. Identifié sur des essais de traction uniaxiale pour deux fractions volumiques de particules d'EPDM (40%w et 60%w), les prévisions du modèle micromécanique des TPEs sont ensuite analysées et comparées aux résultats d'essais de flexion et d'essais de traction sur d'autres formulations des composites. Les modèles développés ont été implantés dans le code « éléments finis » Abaqus afin de permettre le calcul de pièces industrielles et l'analyse des essais de flexion et d'indentation. A l'échelle des phases, ces analyses par « éléments finis » ont permis également de recalibrer la règle de transition d'échelle retenue pour décrire l'accommodation non linéaire des champs mécaniques entre les phases des modèles micromécaniques du PP et des TPEs.

**Mots clés :** thermoplastique élastomère, polymère semi-cristallin, caractérisation physico-chimique et mécanique, modélisation micromécanique, milieux hétérogènes et homogénéisation.