

N° d'ordre : 265

50376
1988
129

50376
1988
129

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

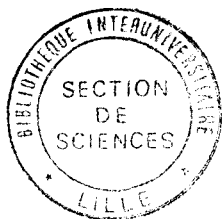
pour obtenir le titre de

DOCTEUR

Spécialité «Science des Matériaux»

par

Kathy PORZUCEK



APPROCHE METALLURGIQUE DE LA DEFORMATION NON ELASTIQUE DE MELANGES A BASE POLYPROPYLENE RENFORCES ELASTOMERE

Soutenue le 28 Septembr. 88 devant la Commission d'Examen

M. J.F.	PIERSON,	Directeur de Recherches ATOCHEM,	Président
M. B.	ESCAIG,	Professeur USTL Flandres Artois	Directeur de thèse
Mlle G.	COULON,	Maître de Conférences USTL Flandres Artois	Rapporteur
M. D.	FROELICH,	Professeur EAHP Strasbourg/ATOCHEM	Rapporteur
M. E.	PAPIRER,	Directeur de Recherches CNRS Mulhouse	Examineur
M. B.	MEURER,	Chargé de Recherches CNRS ICS Strasbourg	Examineur
M. J.M.	LEFEBVRE,	Chargé de Recherches CNRS USTL Flandres Artois	Examineur

SOMMAIRE

	page
♦ INTRODUCTION	3
♦ SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.....	7
♦ CHAPITRE 1 ANALYSE DE LA DEFORMATION PLASTIQUE DES POLYMERES SELON L'APPROCHE "METALLURGIQUE"	
I - Caractères généraux de la déformation.....	15
I - 1 Concept de défaut de type dislocation	
I - 2 Nature de l'écoulement plastique - Limite élastique -	
I - 3 Caractérisation de la déformation plastique	
II - Analyse de la déformation au seuil d'écoulement plastique.....	19
II - 1 Thermodynamique et cinétique de la déformation plastique	
II - 2 Expression de l'énergie libre d'activation ΔG_a	
III - Mesure du taux de consolidation plastique K.....	28
III - 1 Définition de K	
III - 2 Analyse de l'essai de relaxation simple de la contrainte	
III - 3 Analyse de l'essai de relaxations répétées de la contrainte	
III - 4 Calcul de K	
♦ CHAPITRE 2 MATERIAUX	
I - Généralités sur la structure du polypropylène.....	41
II - Matériaux étudiés.....	44
II - 1 Synthèse	
II - 2 Composition	
II - 3 Traitement thermique et taux de cristallinité	
II - 4 Morphologie du polypropylène	
III - Morphologie des alliages à base de PP.....	48
III - 1 Microtomie : description de la technique	
III - 2 Observation de la morphologie des alliages	

♦ CHAPITRE 3

PROCESSUS DE DEFORMATION AU SEUIL DE PLASTICITE DU
POLYPROPYLENE ET DE SES ALLIAGES

1ère PARTIE

ANALYSE THERMODYNAMIQUE DU SEUIL DE PLASTICITE

I - Procédures expérimentales.....	67
I - 1 Montage de déformation	
I - 2 Préparation des échantillons	
I - 3 Mesure des propriétés dynamiques (module et angle de perte)	
II - Résultats	71
II - 1 Contrainte d'écoulement plastique σ_y	
II - 2 Volume d'activation opérationnel V_0	
II - 3 Enthalpie et énergie d'activation, ΔH_0 et ΔG_a	
III - Analyse des résultats.....	79
III - 1 Commentaires des courbes $\Delta G_a(T)$	
III - 2 Cohérence de la détermination de $\Delta G_a(T)$	
III - 3 Commentaires des courbes $V_0(T)$	
III - 4 Origine moléculaire des températures critiques	
III - 5 Interprétation des résultats en dessous des températures critiques	
IV - Conclusion.....	90

2ème PARTIE

PROPOSITION D'UN MODELE DE DEFORMATION

I - Analyse des singularités observées sur $V_0(T)$	95
I - 1 Activation thermique de V_0 et de σ_y ; température athermique - cas général	
I - 2 Cas du polypropylène et de son alliage PP/PEHD/EPR (D)	

II - Les hypothèses du modèle de déformation.....	106
III - Vérification du modèle de déformation.....	107
III-1 Détermination expérimentale des températures athermiques	
III-2 Hauteur ΔH_{00} de la barrière d'énergie	
IV - Implications du modèle de déformation.....	118
IV-1 Mise en évidence de l'effet entropique	
IV-2 Cas de l'alliage intermédiaire PP/EPR (B)	
♦ CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	129
♦ ANNEXES	
<u>ANNEXE 1</u>	
Modélisation des courbes $\Delta H_0(T)$	133
<u>ANNEXE 2</u>	
Evaluation de la hauteur ΔG_0 de la barrière d'énergie - cas du polypropylène.....	135
<u>ANNEXE 3</u>	
Relation entre températures athermiques et mobilités moléculaires caractéristiques de la transition vitreuse.....	139
<u>ANNEXE 4</u>	
Evaluation de l'aptitude à la plasticité du polypropylène et de ses alliages.....	145
♦ BIBLIOGRAPHIE	155

Introduction

Les mélanges de polymères constituent une classe nouvelle de matériaux organiques obtenus par combinaison de deux ou plusieurs polymères.

Le marché de tels systèmes est considérable par suite de l'ajustement des propriétés qui peut être réalisé en variant la nature chimique et le degré d'hétérogénéité de ces mélanges.

Sur le plan fondamental, le développement de concepts de base pouvant guider la mise au point de nouveaux alliages présente un intérêt immédiat pour les objectifs industriels.

Dans ce contexte, les propriétés mécaniques demeurent cependant insuffisamment explorées.

Pour les matériaux à usage essentiellement mécanique, il importe notamment d'acquérir une compréhension plus approfondie des modes de déformation situés entre le stade élastique et le stade d'endommagement, c'est-à-dire du comportement non élastique (ou plastique).

Une connaissance systématique de l'influence des paramètres moléculaires et microstructuraux sur la déformation plastique, aux différentes échelles à considérer, apparaît indispensable.

Nous nous proposons, dans le cadre d'un contrat de programme* notifié entre le L.S.P.E.S. et la Société ATOCHEM, de caractériser la déformation plastique de mélanges du type "polypropylène (PP) + élastomère à base d'éthylène et de propylène (EPR)".

* Contrat 84-P-0719 - Action du Ministère de l'Industrie et de la Recherche.

Afin de situer notre étude dans l'ensemble des travaux publiés sur le PP et ses alliages, nous débutons ce mémoire par une synthèse bibliographique.

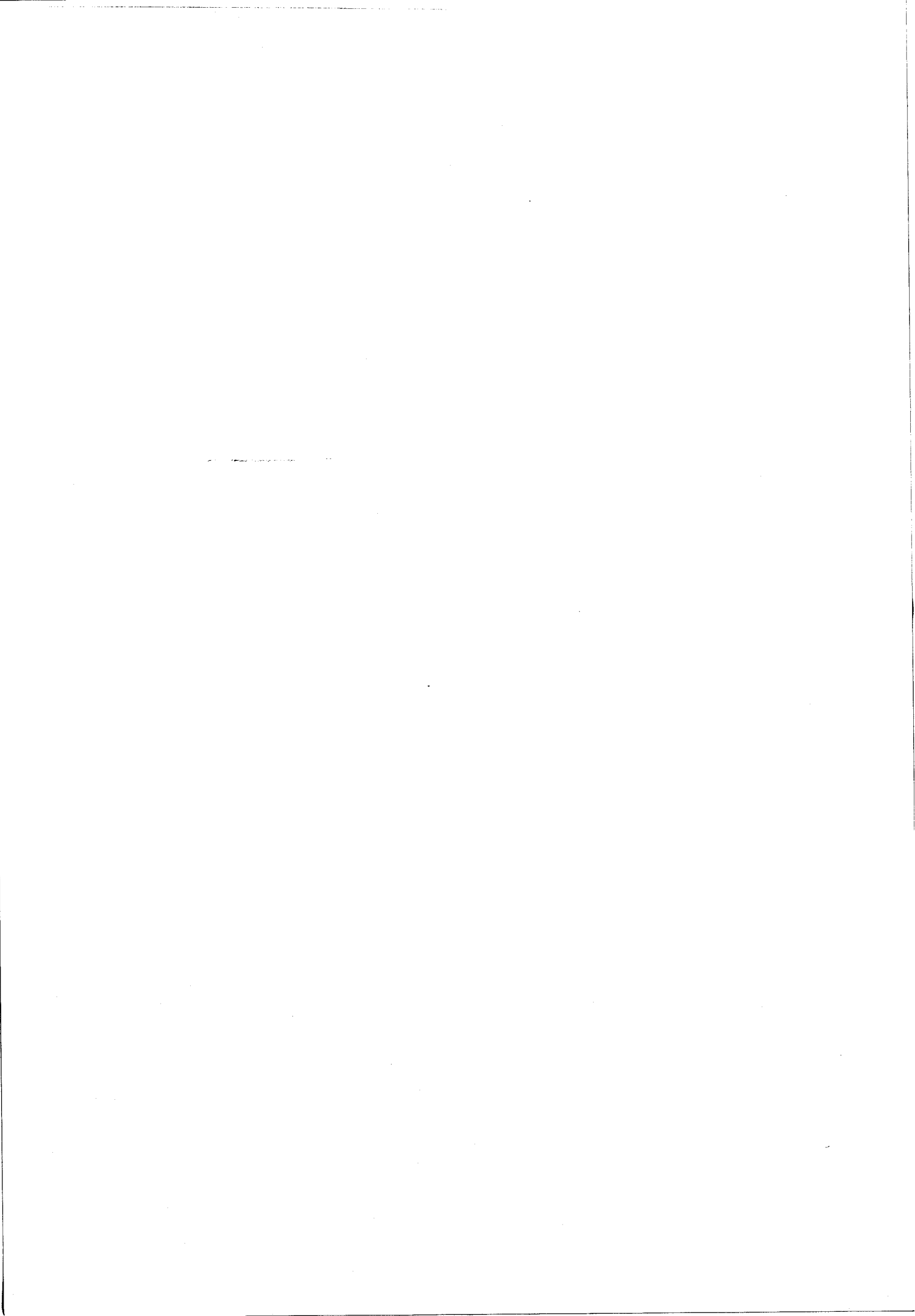
La démarche théorique adoptée pour caractériser la déformation plastique est fondée sur les concepts utilisés dans le cas des matériaux cristallins (concept de défaut de type "dislocation"). Cet aspect est traité dans le premier chapitre.

Nous consacrons le deuxième chapitre à la description des matériaux étudiés en insistant particulièrement sur la morphologie des alliages observée en microscopie électronique à transmission après cryo-ultramicrotomie.

Le troisième chapitre rend compte des processus de déformation impliqués au seuil de plasticité du polypropylène et de ses différents alliages (à taux variable d'EPR).

Nous proposons quelques éléments de réponse à l'interrogation suivante : est-il possible de prévoir le comportement plastique d'un mélange à partir de celui de sa matrice ?

Synthèse bibliographique



Les alliages à base de polypropylène ont fait l'objet de nombreuses recherches mais l'étude de leur déformation non élastique fait défaut dans la littérature, tout comme celle du polypropylène pur.

Nous proposons ci-dessous une brève synthèse des principaux types de travaux menés sur ces matériaux.

Les études relatives aux caractéristiques mécaniques du PP concernent principalement les propriétés en traction (avec observation de craquelures ou "crazes") [1-3], le comportement en fluage (avec description analytique du phénomène) [4] ou en sollicitation cyclique en traction-compression (avec observation de l'endommagement produit) [3,5,6]. Citons également les travaux de FRIEDRICH et de DUCKETT et ZIHLIF [7,8] qui ont déformé du polypropylène à basse température, par compression, afin de visualiser les bandes de glissement et d'étudier le mécanisme d'initiation de ces bandes.

En ce qui concerne les alliages à matrice polypropylène, nous mentionnons HO et SALOVEY qui se sont intéressés à l'influence des conditions de mise en oeuvre (temps de moulage par compression par exemple) sur la morphologie de la phase élastomère [9].

De nombreux auteurs ont cherché, une fois l'alliage fabriqué, à caractériser la morphologie des diverses phases en présence (taille, structure et dispersion des nodules d'élastomère dans le cas d'un composant élastomère dispersé). Les techniques adoptées sont les techniques usuelles d'observation, par microscopie optique ou électronique, alliées à des techniques plus spécifiques de préparation des échantillons telles que l'ultramicrotomie et/ou l'attaque chimique [10-12].

La recherche de corrélations entre les caractéristiques de la phase élastomère et les propriétés mécaniques finales de l'alliage a donné lieu à un grand nombre de publications.

Les propriétés mécaniques examinées sont principalement les propriétés choc et celles obtenues en traction (limite élastique, module, élongation à la rupture) [13-18].

Quelques études traitent des phénomènes de craquelures et de blanchiment induits par la traction.

L'existence d'une taille critique des particules de seconde phase au-delà de laquelle le processus de "crazing" peut se développer est mise en évidence [19].

KOJIMA montre que l'effet de blanchiment observé dans un alliage du type PP/PE/EPR est essentiellement lié à la phase EPR [20].

L'identification de la réponse mécanique dynamique d'alliages à base de PP a également conduit à quelques travaux.

Pour un alliage PP/EPDM, KARGER-KOCSIS et ses collaborateurs suggèrent une dépendance en température du facteur de perte mécanique parallèle à celle des paramètres K_c et G_c , caractéristiques du comportement en fracture [21].

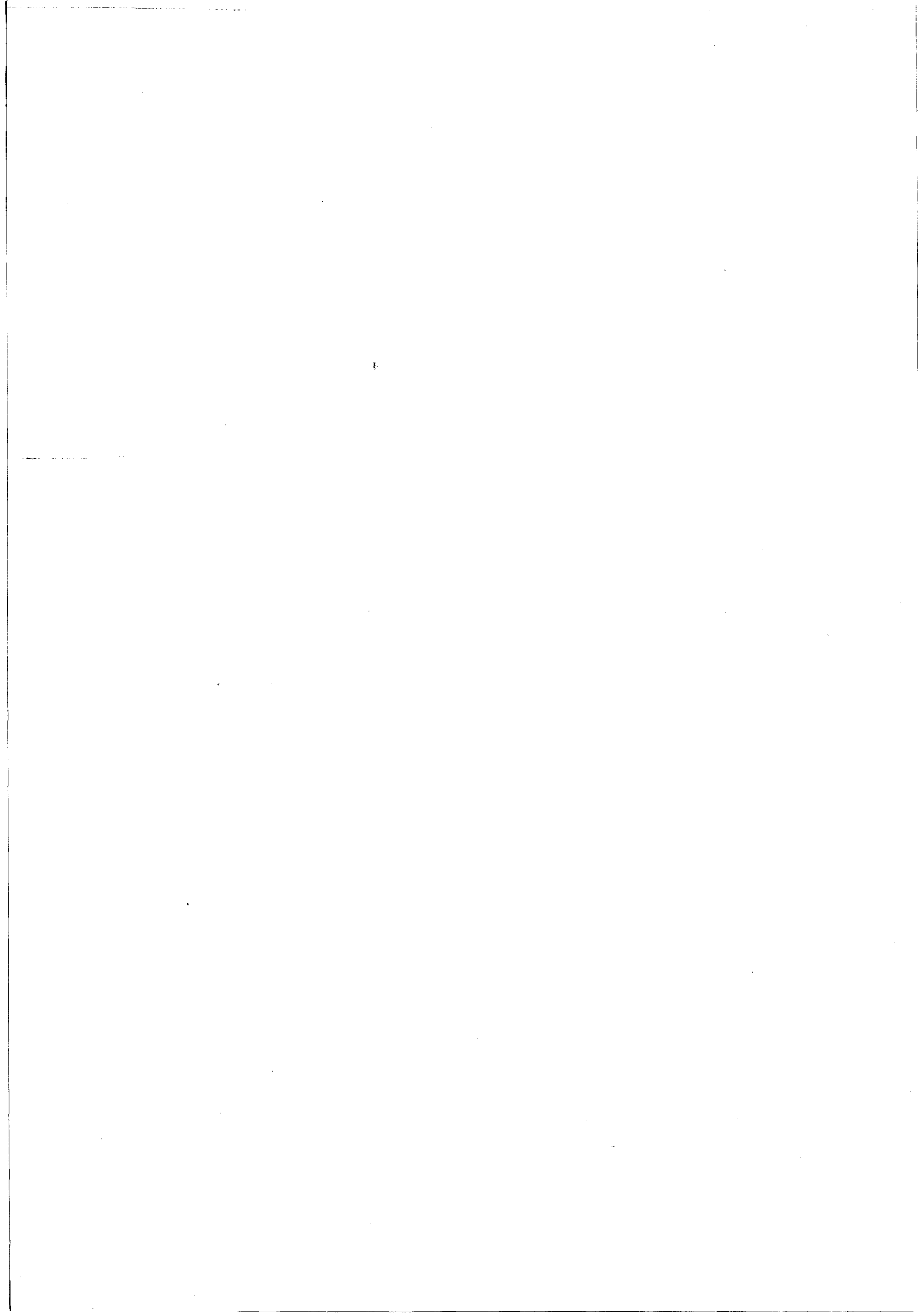
C. JOURDAN montre que l'analyse des spectres mécaniques dynamiques obtenus à très basses fréquences (10^{-2} à 1 Hz) sur un alliage PP/PEHD/EPR permet de déduire quantitativement la morphologie de l'alliage [22].

La présente approche vise à caractériser des alliages à base de PP en précisant le rôle de la structure et des mobilités moléculaires aux premiers stades de la déformation non élastique (ou plastique).

Notre démarche est décrite dans le premier chapitre de ce mémoire.

Chapitre 1

Analyse de la déformation
plastique des polymères
selon l'approche "métallurgique"



I - CARACTERES GENERAUX DE LA DEFORMATION

- I.1 - Concept de défaut de type dislocation
- I.2 - Nature de l'écoulement plastique - Limite élastique
- I.3 - Caractérisation de la déformation plastique

II - ANALYSE DE LA DEFORMATION AU SEUIL D'ECOULEMENT PLASTIQUE

- II.1 - Thermodynamique et cinétique de la déformation plastique
- II.2 - Expression de l'énergie libre d'activation ΔG_a

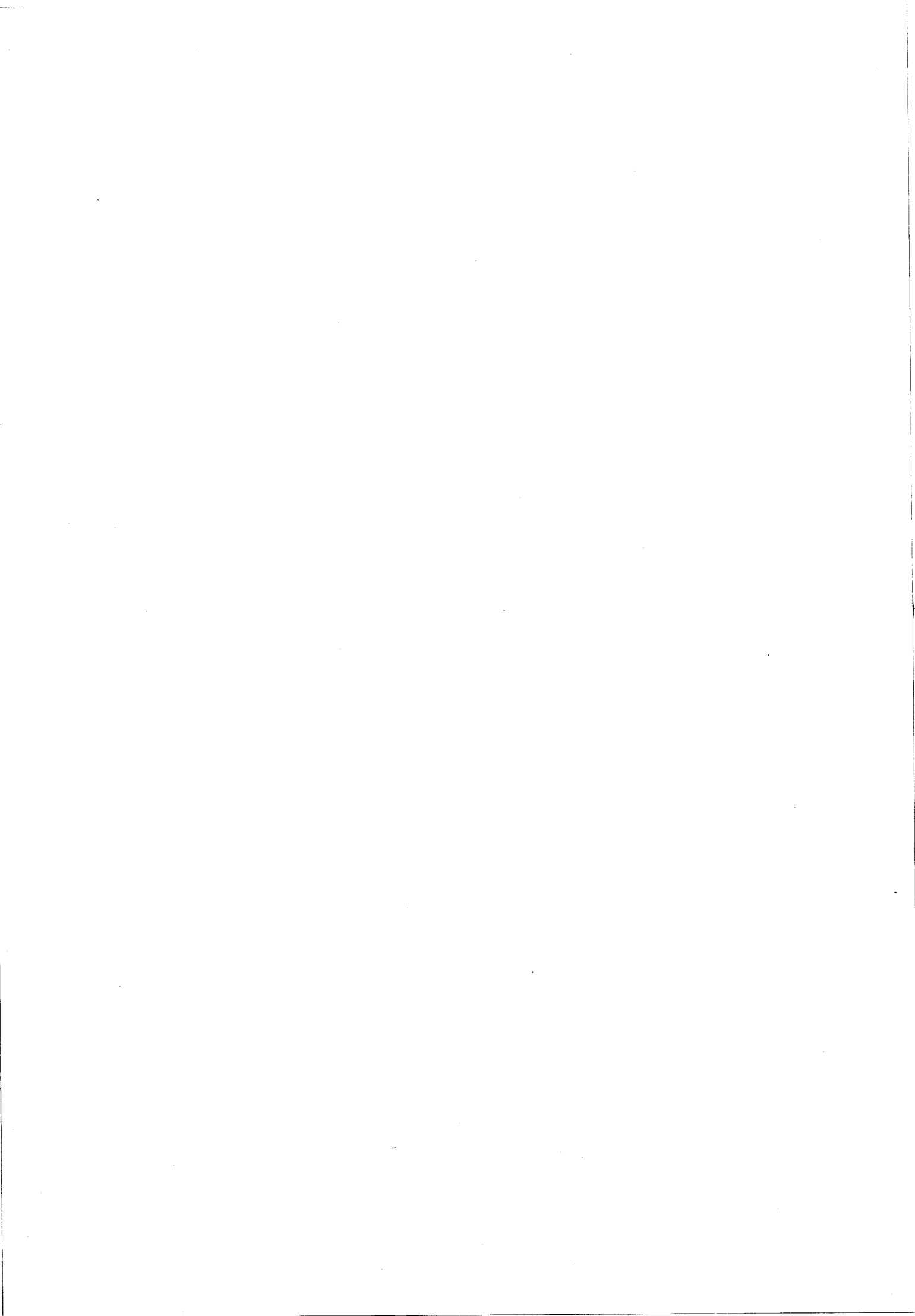
III - MESURE DU TAUX DE CONSOLIDATION PLASTIQUE K

- III.1 - Définition de K
- III.2 - Analyse de l'essai de relaxation simple de la contrainte
- III.3 - Analyse de l'essai de relaxations répétées de la contrainte
- III.4 - Calcul de K



Nous exposons dans ce premier chapitre les concepts physiques sur lesquels se fonde notre approche de la déformation plastique des polymères.

Nous décomposons le processus de la plasticité en deux phases successives (le stade pré-plastique et le stade d'écoulement plastique) et présentons les paramètres caractéristiques de ces deux étapes ainsi que leur méthode de détermination expérimentale.



I - CARACTERES GENERAUX DE LA DEFORMATION

De manière très générale, nous pouvons distinguer deux types de déformation : la déformation des solides et la déformation des liquides (fluides plus ou moins visqueux, élastomères).

Dans cette optique, le comportement de tous les solides est essentiellement similaire et ceci nous encourage à caractériser la déformation des polymères solides en adoptant le formalisme développé pour des matériaux bien connus tels les métaux (cristallins ou amorphes) ou les céramiques.

Nous choisissons donc d'analyser la déformation plastique des polymères suivant les concepts de la métallurgie physique.

Ces concepts reposent sur l'existence de défauts mobiles dans l'arrangement des chaînes macromoléculaires, analogues aux dislocations dans les métaux [23].

I.1 - Concept de défaut de type dislocation

L'application d'une sollicitation mécanique sur un matériau polymère induit une distorsion des chaînes macromoléculaires.

Aussi longtemps que le niveau de sollicitation reste suffisamment faible, ce processus s'effectue de manière instantanée, homogène et réversible, et la contrainte varie linéairement avec la déformation.

Cette étape correspond au stade élastique de la déformation.

Dans un essai de compression, lorsque la contrainte appliquée σ croît, le solide accomode la déformation par cisaillement. Ce cisaillement s'effectue en propageant des bandes le long d'interfaces de cisaillement. Le front d'une telle bande est décrit à l'échelle élémentaire comme un défaut linéaire dans l'arrangement des chaînes moléculaires, ou comme une dislocation de VOLTERRA ou de SOMIGLIANA [24,25].

La phase de germination de ces défauts correspond au stade pré-plastique de la déformation.

Dans ce domaine, un défaut (ou noyau de cisaillement) se nucléé sous l'action combinée de la contrainte et de la température, et se développe jusqu'à atteindre une taille critique V_c .

Au fur et à mesure que σ augmente, le processus de nucléation s'intensifie alors que simultanément les premiers défauts créés se propagent dans le matériau.

Lorsque le phénomène de propagation des défauts devient prépondérant par rapport au phénomène de nucléation, le matériau atteint le stade d'écoulement plastique, caractérisé par la contrainte d'écoulement plastique (ou limite élastique) σ_y .

Les bandes de cisaillement qui résultent des étapes de nucléation et de propagation des défauts sont observées en des endroits localisés du matériau. Le degré d'hétérogénéité de ces bandes dépend du passé thermo-mécanique de l'échantillon.

1.2 - Nature de l'écoulement plastique - Limite élastique -

Dans un polymère, les enchevêtrements physiques, les noeuds de réticulation ou encore les rigidités de chaînes constituent, à l'échelle locale, des obstacles à la propagation des défauts.

L'écoulement plastique repose alors sur l'hypothèse du franchissement, par les défauts ayant atteint la taille critique V_c , de ces obstacles localisés symbolisés par des barrières d'énergie.

Ce phénomène de propagation est activé par les fluctuations thermiques et par la contrainte, compte tenu du caractère très localisé des obstacles [25].

Ces franchissements répétés d'obstacles par les défauts aboutissent au développement de "paquets" localisés de micro-bandes de cisaillement, formant à leur tour de véritables bandes, et à un phénomène d'"avalanche" qui conduit au seuil de plasticité σ_y .

En résumé

La déformation plastique des matériaux polymères est appréhendée en termes de nucléation de défauts et de propagation de ces défauts par delà des obstacles localisés.

Suivant cette approche, la courbe contrainte-déformation (σ, ϵ) obtenue lors d'un essai de compression à vitesse de déformation constante $\dot{\epsilon}$ peut être décomposée en trois domaines comme l'indique la figure 1-1.

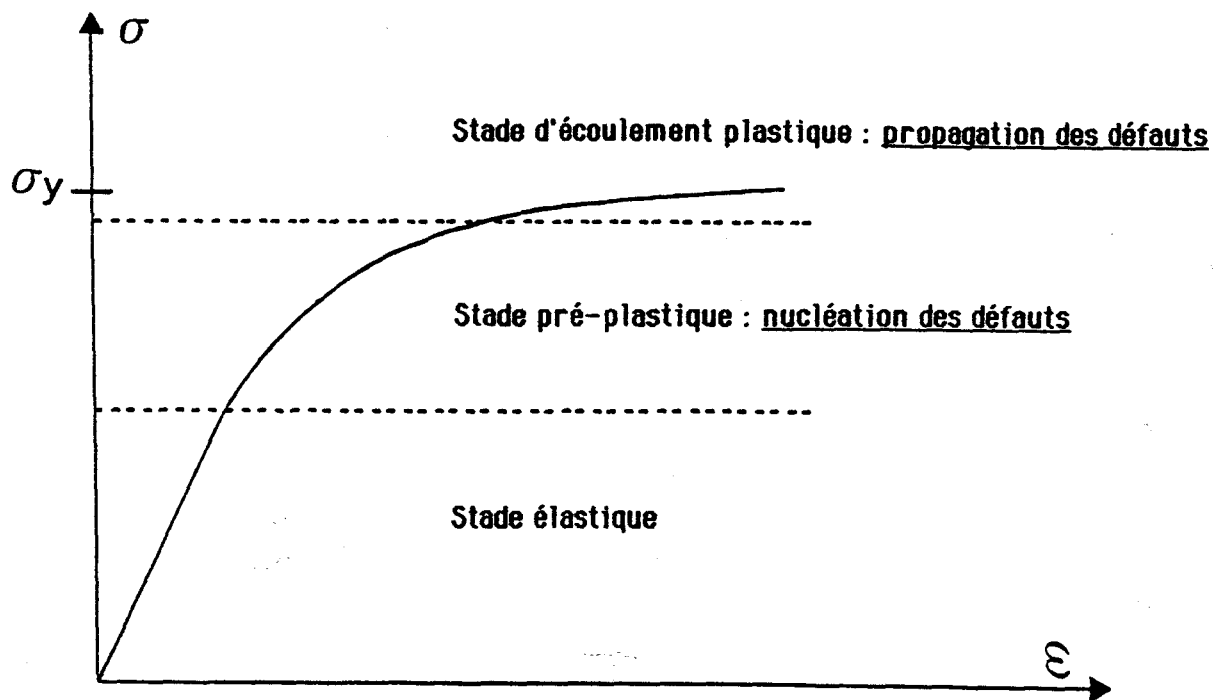


Figure 1-1 : Analyse de la courbe contrainte-déformation (σ, ϵ)

à $\dot{\epsilon} = \text{constante}$

Les techniques expérimentales issues de la métallurgie physique permettent de caractériser le stade pré-plastique et le stade d'écoulement plastique de la déformation.

I.3 - Caractérisation de la déformation plastique

◆ Dans le stade pré-plastique de la déformation, l'aptitude que présente le matériau à nucléer des germes de plasticité, c'est-à-dire à subir une déformation plastique, peut être évaluée. Cette caractérisation est obtenue par la mesure du taux de consolidation plastique K (cf. paragraphe III).

Des études antérieures ont mis en évidence des corrélations entre la valeur de K et des paramètres tels que le taux de réticulation de résines polyimides (PABM) [26], la présence de greffons d'élastomère dans une matrice polyester [27], le vieillissement physique du polyméthylméthacrylate (PMMA) [26].

La mesure du paramètre K est donc bien appropriée à sonder la mésostructure du matériau, c'est-à-dire l'échelle du millier d'Angströms ou du micromètre.

◆ Le seuil d'écoulement plastique σ_y est étudié par le biais de l'analyse thermodynamique de la déformation, largement utilisée dans le cas des métaux et adaptée aux polymères par ESCAIG [23].

L'objectif de l'analyse est l'identification des mécanismes de déformation mis en jeu au seuil de plasticité σ_y .

La démarche adoptée consiste à caractériser ces mécanismes par leur énergie libre d'activation ΔG_a d'une part, et par leur extension spatiale (le volume d'activation) d'autre part.

Suivant cette approche, le comportement à l'écoulement plastique de polymères monophasés - amorphes vitreux tels que le polystyrène atactique [28,29] ou le PMMA [29,30,31] et résines thermodures telles que les polyimides [26,32] ou les époxydes [33,34] - a pu être décrit par des mécanismes de déformation comparables à ceux rencontrés en métallurgie : le seuil d'écoulement plastique de ces matériaux est contrôlé par un mécanisme de glissement des dislocations, avec ou sans accommodation diffusionnelle à courte distance.

Ces travaux ont par ailleurs mis en évidence le caractère local de la déformation au seuil de plasticité (échelle de quelques dizaines d'Angströms).

Ce mémoire vise à déterminer dans quelles mesures ces méthodes de caractérisation de la déformation plastique s'appliquent à une matrice semi-cristalline (PP) et à des alliages à base de cette matrice.

Avant de répondre à ces questions, nous rappelons successivement l'aspect théorique

- de l'analyse thermodynamique de la déformation au seuil d'écoulement plastique
- de la mesure du taux de consolidation plastique K.

II - ANALYSE DE LA DEFORMATION AU SEUIL D'ECOULEMENT PLASTIQUE

Nous rendons compte dans cette partie de l'aspect thermodynamique et cinétique de la déformation au seuil de plasticité. Nous exprimons l'énergie libre d'activation de Gibbs ΔG_a et analysons la courbe $\Delta G_a(T)$ en précisant le type d'information qui peut en être déduit.

II.1 - Thermodynamique et cinétique de la déformation plastique

a) Formulation thermodynamique

Nous rappelons que c'est le caractère très localisé des défauts qui rend aisée l'activation thermique de leur propagation.

Dans le cas où le seuil d'écoulement plastique est gouverné par un processus de déformation thermiquement activé unique, la loi de comportement du matériau, à vitesse de déformation constante $\dot{\epsilon}$, s'écrit sous la forme simple d'une loi d'Arrhénius :

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 (\sigma - \sigma_i, T) \exp \frac{-\Delta G_a (\sigma - \sigma_i, T)}{kT} \quad (1 - 1)$$

L'analyse thermodynamique du seuil de plasticité permet de tester la validité de cette hypothèse [23,29,35].

Il importe de souligner que les temps caractéristiques des relaxations structurales dans l'état solide sont au moins supérieurs à 100 secondes [29], alors que les temps τ_{def} , typiques de l'événement élémentaire de déformation plastique thermiquement activée, sont de l'ordre ou inférieurs à 10^{-3} seconde [30]. Par conséquent, au seuil de plasticité, l'état du système peut être considéré comme un état de quasi-équilibre ; la modélisation de son comportement mécanique par les lois de la thermodynamique se justifie donc.

Nous explicitons ci-dessous les différents paramètres qui interviennent dans l'équation (1-1).

La contrainte appliquée σ peut s'écrire sous la forme de la somme de deux termes, la contrainte interne σ_i et la contrainte effective σ^* [23,25] :

$$\sigma = \sigma_i + \sigma^*(T, \dot{\epsilon}) \quad (1-2)$$

- la contrainte interne σ_i rend compte d'interactions élastiques à longue portée qui s'exercent sur les défauts de plasticité ; σ_i traduit donc l'arrangement des défauts issu de l'histoire thermo-mécanique subie par l'échantillon.

Par exemple, l'interface de mauvais accolement moléculaire laissée nécessairement dans le sillage de la ligne de dislocation de vecteur de Burgers \vec{b} et caractérisée par une énergie de surface γ exerce sur cette boucle une force de rappel γ/b par unité de longueur. Il est raisonnable d'assimiler cette force de rappel à σ_i : $\sigma_i = \gamma/b$ [25].

La contrainte interne σ_i est donc la plus petite valeur à laquelle la contrainte appliquée σ doit être égale pour qu'un défaut ait la possibilité de se propager.

L'énergie de surface γ étant directement proportionnelle au module de cisaillement μ du matériau, la dépendance en température de σ_i est analogue à celle de μ , c'est-à-dire très faible [25].

- la contrainte effective $\sigma^* = \sigma - \sigma_i$ représente par contre la composante thermiquement activée de la contrainte, c'est-à-dire la contrainte effectivement disponible lors du franchissement des obstacles locaux par le défaut.

Le facteur pré-exponentiel $\dot{\epsilon}_0$ contient la dépendance en contrainte et en température des termes de structure (densité, taille des germes de cisaillement...).

L'énergie libre d'activation de Gibbs ΔG_a , fonction de la contrainte effective σ^* et de la température, caractérise le processus élémentaire de la plasticité.

ΔG_a définit la barrière d'énergie représentative de l'obstacle localisé qui s'oppose à la propagation des défauts.

Les dérivées partielles de ΔG_a par rapport à la température et à la contrainte appliquée correspondent respectivement à l'entropie d'activation ΔS_a et au volume d'activation V_a :

$$\Delta S_a = - \left(\frac{\partial \Delta G_a}{\partial T} \right)_{P, \sigma, \text{structure}} \quad (1-3)$$

$$V_a = - \left(\frac{\partial \Delta G_a}{\partial \sigma} \right)_{P, T, \text{structure}} \quad (1-4)$$

En explicitant l'expression de ΔG_a et en la dérivant par rapport à la contrainte, SCHOECK a montré que le volume d'activation V_a représente le volume critique V_c du germe de cisaillement [36]. En d'autres termes, le volume V_a reflète l'extension spatiale de la zone où des unités monomères subissent des fluctuations thermiques cohérentes, capables de provoquer la propagation des défauts par delà les obstacles [23,37].

L'analyse thermodynamique de la déformation au seuil d'écoulement plastique donne donc accès à deux paramètres caractéristiques du mécanisme élémentaire de la plasticité :

- son énergie ΔG_a
- son extension spatiale V_c .

b) Formulation cinétique

La vitesse de déformation macroscopique $\dot{\epsilon}$, produite par le développement des germes critiques de cisaillement, peut s'exprimer à partir d'une formulation cinétique générale d'écoulements activés :

$$\dot{\epsilon} = N \epsilon_0 v_{\text{def}} \quad (1-5)$$

- N est égal au nombre de sites d'activation, c'est-à-dire au nombre de régions du matériau où un défaut est bloqué sur un obstacle.
- ϵ_0 représente la déformation élémentaire moyenne produite par chaque événement d'activation.
- v_{def} est la fréquence d'activation du processus élémentaire de franchissement des obstacles par les défauts ; v_{def} est égale au nombre de fois par unité de temps qu'un défaut réussit à vaincre un obstacle.

La fréquence v_{def} s'écrit sous la forme d'un produit de deux termes :

$$v_{\text{def}} = v_N \exp\left(\frac{-\Delta G_a}{kT}\right) \quad (1-6)$$

. Le terme v_N traduit la fréquence d'attaque de l'obstacle par un défaut.

Afin de tenir compte des vibrations corrélées des n segments contenus dans le volume critique V_c ($n < 10$), nous évaluons la fréquence v_N à $v_D/10$ où v_D est la fréquence de Debye (10^{13} s^{-1}) [35].

. Le terme $\exp(-\Delta G_a/kT)$ exprime la probabilité de passage d'un défaut par delà un obstacle.

II.2 - Expression de l'énergie libre d'activation ΔG_a

Afin de tester la validité de la loi de comportement donnée par l'équation (1-1), c'est-à-dire identifier la nature des mécanismes de déformation impliqués au seuil de plasticité, il nous faut déterminer l'énergie libre d'activation de Gibbs ΔG_a . Cette détermination a déjà fait l'objet de présentations détaillées [23,29,30,35]. Pour ne pas alourdir ce mémoire, nous ne rappelons donc que les principales équations.

L'énergie libre d'activation ΔG_a peut être déduite de l'expérience suivant deux méthodes :

a) Première méthode

- Expression de ΔG_a

ΔG_a s'exprime en fonction de l'enthalpie d'activation ΔH_a et de l'entropie d'activation ΔS_a suivant l'équation :

$$\Delta G_a = \Delta H_a - T \Delta S_a \quad (1-7)$$

Différentes sources de variation d'entropie sont possibles. La plus importante est attribuée à la variation du module de cisaillement μ avec la température . Cet effet provient de l'évolution du spectre de vibrations atomiques avec la température [37]. Le terme d'entropie correspondant ΔS_μ s'écrit [23,35] :

$$\Delta S_\mu = - \frac{1}{\mu} \frac{d\mu}{dT} \frac{\Delta H_a + \sigma V_a}{1 - \frac{T}{\mu} \frac{d\mu}{dT}}$$

L'équation (1-7) peut donc s'exprimer sous la forme suivante :

$$\Delta G_a \cong \Delta H_a - T \Delta S_\mu$$

soit :

$$\Delta G_a = \frac{\Delta H_a + \frac{T}{\mu} \frac{d\mu}{dT} \sigma_y V_a}{1 - \frac{T}{\mu} \frac{d\mu}{dT}} \quad (1-8)$$

- Relations entre les grandeurs théoriques ΔH_a et V_a et les grandeurs opérationnelles ΔH_o et V_o

L'enthalpie d'activation opérationnelle ΔH_o et le volume d'activation opérationnel V_o traduisent respectivement la sensibilité de la vitesse de déformation plastique à la température et à la contrainte :

$$\Delta H_o = kT^2 \left(\frac{\partial \text{Ln } \dot{\epsilon}_p}{\partial T} \right)_{\sigma, \text{structure}} = \Delta H_a + kT^2 \left(\frac{\partial \text{Ln } \dot{\epsilon}_o}{\partial T} \right)_{\sigma, \text{structure}} \quad (1-9)$$

$$V_o = kT \left(\frac{\partial \text{Ln } \dot{\epsilon}_p}{\partial \sigma} \right)_{T, \text{structure}} = V_a + kT \left(\frac{\partial \text{Ln } \dot{\epsilon}_o}{\partial \sigma} \right)_{T, \text{structure}} \quad (1-10)$$

Ces expressions de ΔH_o et V_o en fonction de ΔH_a et V_a s'obtiennent de manière directe en considérant l'équation de comportement (1-1) et les relations (1-3), (1-4) et (1-7).

Dans le cas simple où le facteur pré-exponentiel $\dot{\epsilon}_o$ ne dépend ni de la température, ni de la contrainte, la relation (1-8) devient :

$$\Delta G_a = \frac{\Delta H_o + \frac{T}{\mu} \frac{d\mu}{dT} \sigma_y V_o}{1 - \frac{T}{\mu} \frac{d\mu}{dT}} \quad (1-11)$$

L'enthalpie d'activation opérationnelle ΔH_o peut s'exprimer en fonction du volume d'activation V_o .

La vitesse de déformation plastique $\dot{\epsilon}_p$ ne dépendant que des seules variables σ et T , $d \text{Ln } \dot{\epsilon}_p$ s'écrit :

$$d \text{Ln } \dot{\epsilon}_p = \left(\frac{\partial \text{Ln } \dot{\epsilon}_p}{\partial \sigma} \right)_{T, \text{structure}} d\sigma + \left(\frac{\partial \text{Ln } \dot{\epsilon}_p}{\partial T} \right)_{\sigma, \text{structure}} dT$$

Dans le cas d'un essai de déformation à vitesse constante $\dot{\epsilon}_p$ et en utilisant les relations (1-9) et (1-10), nous obtenons l'expression de ΔH_o au seuil de plasticité :

$$\Delta H_o = -T V_o \left(\frac{d \sigma_y}{dT} \right)_{\dot{\epsilon}_p, \text{structure}} \quad (1-12)$$

La connaissance de V_o et de la dépendance en température de σ_y permet donc de calculer l'enthalpie d'activation ΔH_o .

Le volume d'activation opérationnel V_o , défini par la relation (1-10), est déduit d'un essai de relaxation de la contrainte appliquée mené au seuil de plasticité σ_y . Le principe de ce test est détaillé dans le paragraphe III consacré à la mesure du taux de consolidation plastique K . Nous montrons notamment que dans le cas d'une relaxation de contrainte à σ_y , V_o est tiré de la relation (1-21).

En résumé

La première méthode de détermination de l'énergie libre d'activation ΔG_a repose sur l'hypothèse d'un terme d'entropie ΔS_a essentiellement lié à la dépendance en température de la réponse élastique du matériau lors de l'événement élémentaire d'activation ($\Delta S_a \equiv \Delta S_\mu$).

Cette hypothèse permet d'exprimer ΔG_a en fonction d'un nombre réduit de paramètres tous accessibles expérimentalement (équation (1-11)).

b) Deuxième méthode

- Hypothèse

Dans le cas où le volume d'activation opérationnel V_o représente effectivement le "vrai" paramètre d'activation V_a , c'est-à-dire la dérivée de ΔG_a par rapport à la contrainte σ , l'énergie ΔG_a peut être obtenue à partir de l'intégration de la courbe $V_o(\sigma_y)$.

Cependant, une intégration directe de cette courbe est impossible puisque ΔG_a est fonction à la fois de la température et de la contrainte.

Pour résoudre ce problème, CAGNON propose la construction d'une fonction à une seule variable [37].

- Formalisme

CAGNON introduit la variable réduite τ définie par :

$$\tau(T) = \frac{\mu(0)}{\mu(T)} \sigma_y(T),$$

où $\mu(0)$ correspond au module de cisaillement au zéro absolu, et montre que

l'intégration de la courbe $V_o(\tau)$ donne directement ΔG_a :

$$\Delta G_a = \frac{\mu(T)}{\mu(0)} \int_{\tau}^{\tau(0)} V_o(\tau) d\tau \quad (1-13)$$

Afin de s'affranchir d'une extrapolation trop imprécise de τ au zéro absolu, ΔG_a est séparé en deux termes $A(T)$ et $B(T)$:

$$\Delta G_a(T) = A(T) + B(T)$$

soit :

$$\Delta G_a(T) = \frac{\mu(T)}{\mu(0)} \int_{\tau}^{\tau(T_m)} V_o(\tau) d\tau + \frac{\mu(T)}{\mu(0)} \int_{\tau(T_m)}^{\tau(0)} V_o(\tau) d\tau \quad (1-14)$$

T_m correspond à la température expérimentale minimale.

- $A(T)$ s'obtient par intégration directe de la courbe $V_o(\tau)$ de $\tau(T)$ à $\tau(T_m)$.
- $B(T)$ s'obtient en écrivant :

$$\frac{B(T)}{\mu(T)} = \frac{B(T_m)}{\mu(T_m)} \quad \text{et} \quad B(T_m) = \Delta G_a(T_m)$$

d'où nous tirons : $B(T) = \mu(T) \frac{\Delta G_a(T_m)}{\mu(T_m)}$.

$\Delta G_a(T_m)$ correspond à la valeur de ΔG_a obtenue à $T = T_m$ par la première méthode de détermination.

c) Commentaires sur la courbe $\Delta G_a(T)$

La méthode proposée par CAGNON permet d'obtenir ΔG_a indépendamment de l'équation (1-11) et de s'assurer ainsi de la signification physique de V_o en tant que paramètre d'activation.

Aussi longtemps que la quantité expérimentale V_0 a la signification physique du volume d'activation V_a , les deux déterminations de ΔG_a coïncident (relations (1-11) et (1-14)) et le terme $\dot{\epsilon}_0$ est indépendant de la contrainte. La dépendance en contrainte de la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}_p$ est donc essentiellement exponentielle.

L'équation (1-1) peut alors s'écrire sous la forme de l'équation (1-15) :

$$\Delta G_a (\sigma - \sigma_f, T) = kT \ln (\dot{\epsilon}_0 / \dot{\epsilon}_p) = \alpha kT \quad (1-15)$$

avec $\alpha = \text{constante}$.

Ainsi, la mise en évidence d'une variation linéaire de ΔG_a avec la température signifie que la relation (1-1) est vérifiée et que, par conséquent, le seuil d'écoulement plastique est gouverné par un processus de déformation thermiquement activé unique.

Ce mode de déformation est phénoménologiquement analogue au glissement des dislocations observé à basse température dans les matériaux cristallins [23].

En revanche, le désaccord entre les deux déterminations de ΔG_a indique que la dépendance en contrainte de $\dot{\epsilon}_p$ n'est plus renfermée de manière prépondérante dans le terme exponentiel de l'équation (1-1).

Indépendamment de la méthode choisie, la détermination de ΔG_a pose par ailleurs une question capitale pour la cohérence interne de l'analyse.

Le calcul de ΔG_a nécessite en effet la connaissance de la dépendance en température du module élastique de cisaillement μ . Cette quantité est obtenue par mesure dynamique à une fréquence donnée ν_{mod} .

La réponse élastique des polymères dépendant fortement de la fréquence, le problème est de choisir la fréquence à laquelle les mesures dynamiques doivent être réalisées.

Il a été montré dans la référence [30] que la dépendance en température de μ devait être considérée à la fréquence d'activation ν_{def} caractéristique du processus élémentaire de déformation plastique.

D'après l'équation (1-6), cette fréquence v_{def} est évaluée à partir de la valeur de α , telle que $\Delta G_a = \alpha kT$, par l'expression suivante :

$$v_{def} = 10^{12} \exp(-\alpha) \quad (1-16)$$

En pratique, la fréquence d'activation v_{def} est inconnue à priori. La mesure de $\mu(T)$ est donc menée à une fréquence d'essai arbitraire $v_{mod,1}$; une valeur α_1 est associée à cette analyse et la fréquence $v_{def,1}$ correspondante est calculée suivant la formule (1-16).

Dans le cas d'un accord correct entre $v_{mod,1}$ et $v_{def,1}$ ($v_{def,1}/v_{mod,1}$ inférieur à 10 typiquement), l'analyse quantitative de la courbe $\Delta G_a(T)$ est jugée significative.

Dans le cas contraire, l'analyse doit être recommencée à une autre fréquence v_{mod} , et ce processus itératif appliqué jusqu'à l'obtention d'une cohérence raisonnable entre les deux fréquences mises en jeu [30].

III - MESURE DU TAUX DE CONSOLIDATION PLASTIQUE K

Nous rappelons que le taux de consolidation plastique (ou non élastique) K caractérise l'aptitude du matériau à nucléer des défauts de plasticité, c'est-à-dire à se déformer plastiquement.

III.1 - Définition de K

Les défauts créés dans le stade pré-plastique de la déformation sont à l'origine du champ de contrainte interne σ_i . Cette contrainte interne σ_i s'amplifie au fur et à mesure que de nouveaux défauts naissent et tend à enrayer le processus de nucléation des germes de plasticité.

Le taux de consolidation plastique K est défini [23,26,27,38,39] par :

$$K = \frac{d \sigma_i}{d \epsilon_p} \quad (1-17)$$

D'après la relation (1-2), l'expression précédente se réécrit sous la forme :

$$K = \frac{d \sigma_i}{d \varepsilon_p} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon_p} \right)_{T, \dot{\varepsilon}_p} \quad (1-18)$$

Soit e la déformation plastique associée au développement complet d'un seul défaut. Un accroissement (dN) du nombre de ces défauts conduit à un accroissement de déformation plastique ($d \varepsilon_p$) égal à ($e dN$).

K devient donc :

$$K = \frac{1}{e} \left(\frac{dN}{d \sigma} \right)_{T, \dot{\varepsilon}_p}^{-1} \quad (1-19)$$

Le paramètre K est donc inversement proportionnel au nombre de défauts de plasticité créés par unité de contrainte : plus le matériau se déforme plastiquement, plus K est faible.

Ainsi, K tend vers zéro lorsque le seuil de plasticité σ_y est atteint.

Le taux de consolidation plastique K se mesure par deux essais différents couplés :

- un essai de relaxation simple de la contrainte
- un essai de relaxations répétées, du même décrement $\Delta \sigma_0$, de la contrainte.

Ces deux essais, menés sur deux échantillons différents, sont effectués dans le stade pré-plastique, au même taux de déformation plastique ε_p , c'est-à-dire pour une même sous-structure de défauts.

Nous proposons d'analyser brièvement les deux essais nécessaires à la détermination du paramètre K. Le lecteur se reportera aux références [26] et/ou [38] pour une présentation plus développée des calculs.

III.2 - Analyse de l'essai de relaxation simple de la contrainte

Cet essai permet d'accéder au volume d'activation opérationnel V_0 défini précédemment par l'équation (1-10).

Le principe de ce test de relaxation de la contrainte a été exposé initialement par GUIU et PRATT [40].

La procédure consiste, lors d'un essai de déformation à vitesse imposée, à maintenir constante la déformation totale de l'échantillon en arrêtant la traverse mobile de la machine de déformation : l'échantillon continue alors à se déformer par transfert de l'énergie élastique qu'il a emmagasinée en énergie plastique. La contrainte diminue donc avec le temps.

La figure 1-2 illustre cet essai.

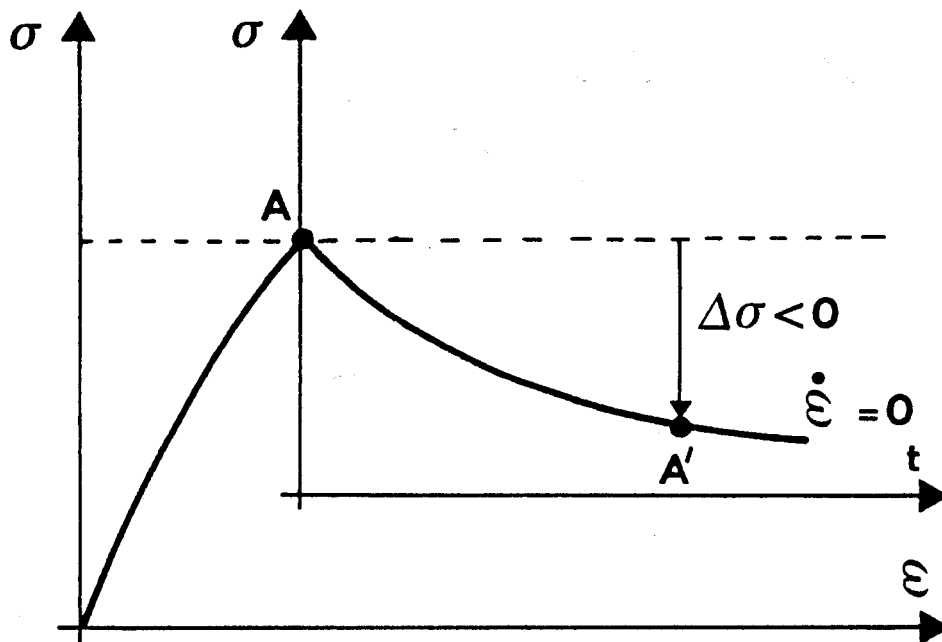


Figure 1-2 : Essai de relaxation simple de la contrainte

L'analyse de cet essai permet de découpler les composantes élastique et plastique de la déformation :

$$\dot{\epsilon} = 0 = \dot{\epsilon}_p + \dot{\epsilon}_{el} = \dot{\epsilon}_p + \dot{\sigma} / M \quad (1-20)$$

M représente le module élastique de l'ensemble "échantillon + machine".

Nous supposons que la vitesse de déformation plastique $\dot{\epsilon}_p$ s'écrit :

$$\dot{\epsilon}_p = \dot{\epsilon}_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_a}{kT}\right)$$

En effectuant le développement limité de $\dot{\epsilon}_p$ par rapport à la contrainte aux premiers instants de la relaxation, en injectant dans la formule obtenue le volume V_0 , en introduisant l'expression finale dans l'équation (1-20) et en intégrant entre les points A et A' (de 0 à t), nous obtenons la relation :

$$\Delta\sigma = \frac{-kT}{V_0} \text{Ln}\left(\frac{t}{c} + 1\right) \quad (1-21)$$

où c est une constante de temps égale à $\frac{kT}{M V_0 \dot{\epsilon}_p(A)}$.

La relation (1-21) ne tient cependant pas compte de la variation de la sous-structure de défauts (représentée par la contrainte interne σ_i) liée à la nucléation de défauts supplémentaires de A à A' pendant la relaxation de contrainte.

Nous pouvons montrer que pour traduire ce phénomène de durcissement structural en cours d'essai, la cinétique de relaxation de contrainte doit s'écrire :

$$\Delta\sigma = \frac{-kT}{V_0 \left(1 + \frac{K}{M}\right)} \text{Ln}\left(\frac{t}{c^*} + 1\right) \quad (1-22)$$

avec $c^* = \frac{kT}{M V_0 \left(1 + \frac{K}{M}\right) \dot{\epsilon}_p(A)}$

Un test de relaxation simple de la contrainte, mené dans le stade pré-plastique de la déformation, permet donc de déterminer la quantité $V_0 (1+K/M)$.

Expérimentalement, la variation du décrément $\Delta\sigma$ avec $\ln t$ est reportée ; chaque point est ensuite transformé en ajoutant une valeur constante c^* au temps t . La valeur de c^* est optimale lorsque la courbe obtenue est une droite. La quantité $V_0 (1+K/M)$ est calculée à partir de la pente de cette droite.

Le terme correctif $(V_0 K/M)$, qui reflète la variation de contrainte interne σ_i induite par la germination de défauts supplémentaires en cours de relaxation, est déduit de l'essai de relaxations répétées de la contrainte.

Avant de décrire ce type d'essai, signalons que le volume d'activation déterminé à partir d'un essai de relaxation de contrainte mené au seuil de plasticité σ_y correspond directement à V_0 ; en effet, le paramètre K est nul au seuil d'écoulement plastique. En d'autres termes, lors de l'analyse thermodynamique de σ_y du PP et de ses alliages, V_0 sera issu de l'équation (1-21).

III.3 - Analyse de l'essai de relaxations répétées de la contrainte

La relation (1-22) indique que le volume $V_0 (1+K/M)$ est inversement proportionnel à la quantité $\Delta\sigma$ relaxée. Le terme de durcissement K/M ralentit donc la cinétique de la relaxation.

La répétition, à partir du point A, d'un nombre donné de relaxations de contrainte, d'amplitude $\Delta\sigma_0$ fixée, accumule les effets dus au durcissement. Le temps nécessaire pour relaxer de $\Delta\sigma_0$ est donc de plus en plus long au fil des relaxations, comme le schématise la figure 1-3.

En choisissant le décrément $\Delta\sigma_0$ suffisamment faible pour que $(\Delta\sigma_0 V_0)$ soit très inférieur à (kT) , KUBIN a montré [41] que les intervalles de temps successifs Δt_N nécessaires pour relaxer de $\Delta\sigma_0$ suivent la loi suivante :

$$\Delta t_N = \Delta t_1 \exp \left[- (N-1) \frac{V_0 K}{M} \frac{\Delta\sigma_0}{kT} \right] \quad (1-23)$$

avec $\Delta\sigma_0 < 0$.

Le tracé de $\ln (\Delta t_N / \Delta t_1)$ en fonction de $(N-1)$ est une droite ; le terme $(V_0 K/M)$ est calculé à partir de la pente de cette droite.

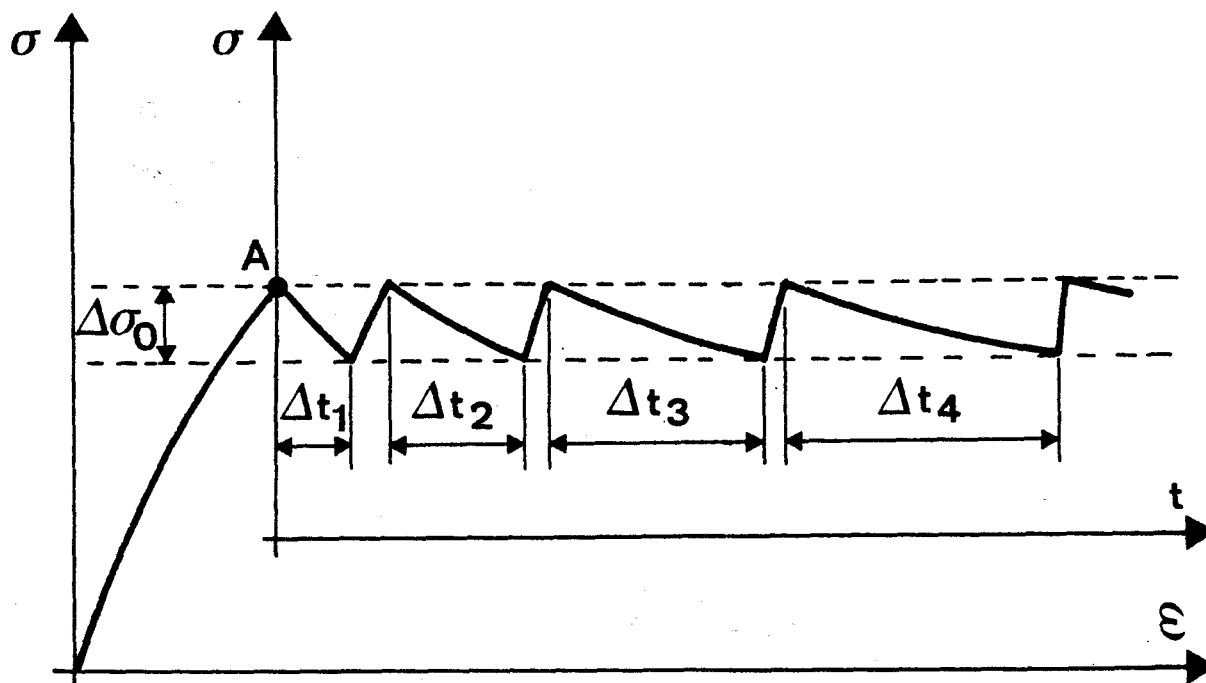


Figure 1-3 : Essai de relaxations répétées de la contrainte

III.4 - Calcul de K

A partir des valeurs des volumes $V_0(1+K/M)$ et $(V_0 K/M)$ déduites des tests de relaxation de la contrainte, nous obtenons le taux de consolidation plastique K en écrivant :

$$K = M \frac{V_0 \frac{K}{M}}{V_0 \left(1 + \frac{K}{M}\right) - V_0 \frac{K}{M}} \quad (1-24)$$

Dans le cadre de cette étude, nous présenterons en annexe des mesures préliminaires du paramètre K qui tentent de cerner l'influence d'une phase élastomère du type copolymère éthylène-propylène sur l'aptitude à la plasticité du polypropylène.



Chapitre 2

Matériaux



I - GENERALITES SUR LA STRUCTURE DU POLYPROPYLENE

II - MATERIAUX ETUDIES

- II.1 - Synthèse
- II.2 - Composition
- II.3 - Traitement thermique et taux de cristallinité
- II.4 - Morphologie du polypropylène

III - MORPHOLOGIE DES ALLIAGES A BASE DE PP

- III.1 - Microtomie : description de la technique
- III.2 - Observation de la morphologie des alliages



Nous débutons ce chapitre par quelques généralités concernant la structure du polypropylène.

Nous passons ensuite en revue les différents alliages à base de polypropylène examinés en précisant leur mode de synthèse, leur composition, leur cristallinité.

Nous présentons enfin la morphologie de ces alliages. Cette étape est précédée par une description de la technique de la cryo-ultramicrotomie.



I - GENERALITES SUR LA STRUCTURE DU POLYPROPYLENE

Nous avons délibérément choisi d'être très succincts et de ne pas nous étendre notamment sur l'arrangement cristallin du polypropylène.

Les références [42] et [43] fournissent une présentation plus approfondie de cet aspect du matériau.

Le polypropylène (PP) est une polyoléfine de formule obtenue par réaction d'addition du propylène.

$$\left[\begin{array}{c} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$$

Selon son mode de synthèse, le PP se trouve dans la configuration isotactique, syndiotactique ou atactique comme illustré sur la figure 2-1. Seules les formes isotactique et syndiotactique possèdent une phase cristalline.

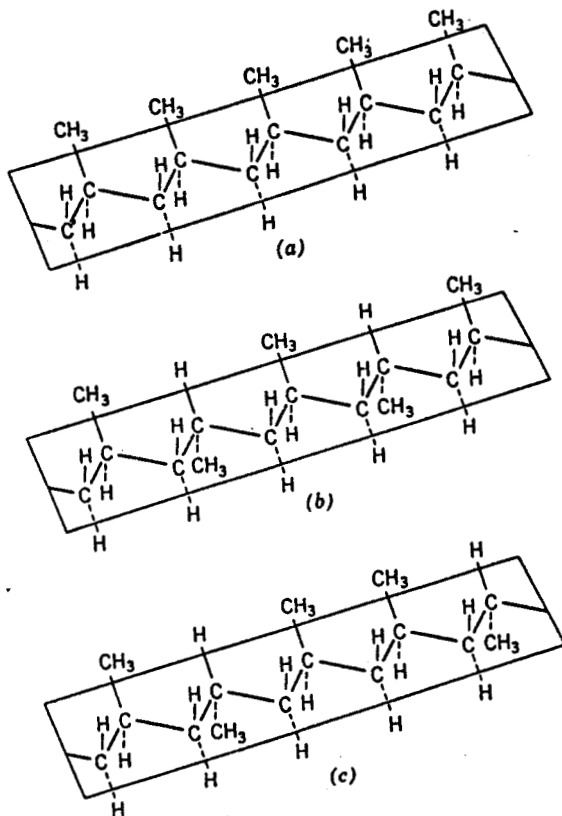


Figure 2-1 :

Polypropylène : disposition spatiale des groupements CH₃ dans la forme

(a) isotactique

(b) syndiotactique

(c) atactique

Le polypropylène est généralement obtenu par le procédé de catalyse ZIEGLER-NATTA. Il est alors fortement isotactique (environ 98 %) et a donc tendance à cristalliser lors de la mise en oeuvre. Son taux de cristallinité est compris entre 30 et 70 %.

Les liaisons covalentes carbone-carbone qui constituent la chaîne principale du polypropylène permettent un mouvement de rotation de cette chaîne. Ce mouvement est toutefois limité par l'encombrement stérique des groupements CH₃.

La configuration la plus stable de la molécule correspond au minimum d'énergie potentielle. Pour le PP, ce minimum correspond à une conformation en hélice 3₁, c'est-à-dire dont le pas comporte trois motifs monomères ; cette hélice est soit droite, soit gauche.

Lorsqu'un mélange de ces chaînes hélicoïdales est refroidi depuis l'état fondu, certaines molécules cristallisent.

Un système biphasé comprenant des zones cristallines et des zones non cristallines - ou amorphes - est ainsi obtenu.

La figure 2-2 schématise un tel système.

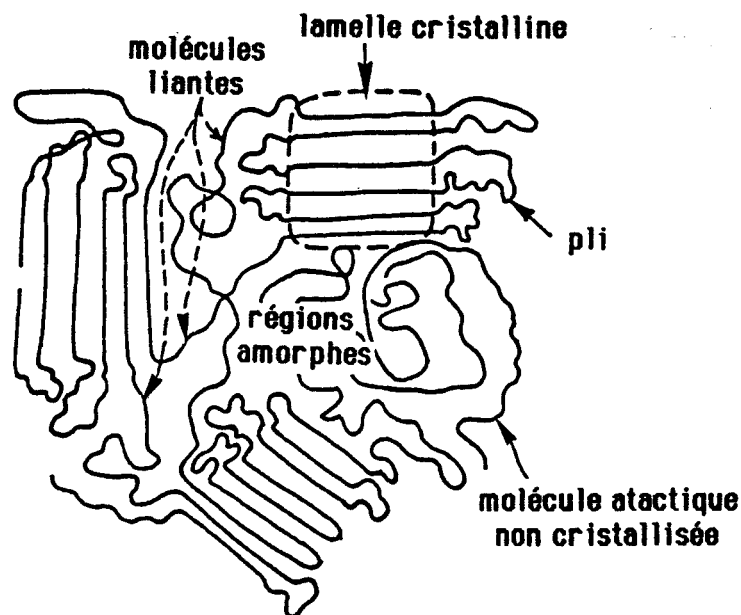


Figure 2-2 : Structure d'un système semi-cristallin

- les régions cristallines sont constituées de lamelles individuelles, formées par des molécules repliées sur elles-mêmes lors de la cristallisation ; les portions de chaînes qui contribuent à la fois aux domaines cristallin et amorphe sont les molécules "liantes" (tie molecules).

- les régions amorphes contiennent les molécules qui n'ont pas pu cristalliser (tacticité trop complexe, masse moléculaire particulière...).

D'un point de vue cristallographique, le polypropylène isotactique se présente sous trois formes :

- la forme monoclinique α , forme la plus stable et la plus compacte ;
- la forme hexagonale β , métastable et essentiellement obtenue à partir de l'état fondu entre 110°C et 130°C ; la forme β est notamment favorisée par la présence de gradients thermiques ;
- la forme triclinique γ , très rare, et obtenue dans des conditions très particulières (fortes pressions, refroidissement lent, bas poids moléculaires).

Lors de la cristallisation, si les conditions sont favorables (température suffisamment élevée, vitesse de cristallisation faible), les lamelles cristallines s'organisent en sphérolites en s'orientant radialement par rapport à un centre (figure 2-3).

La différence d'indice entre les directions radiale et tangentielle produit une biréfringence qui permet d'observer les sphérolites entre polariseurs croisés.

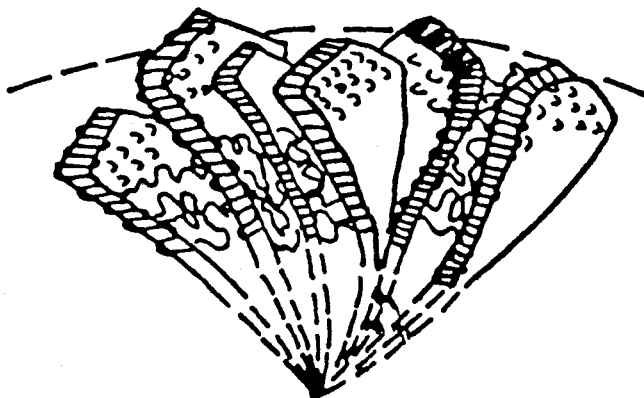


Figure 2-3 : Représentation schématique des lamelles formant le sphérolite

A l'intérieur d'un sphérolite, les lamelles cristallines s'arrangent suivant une architecture bien définie : l'axe de la molécule, \vec{c} , s'oriente perpendiculairement à chaque diamètre du sphérolite (figure 2-4).

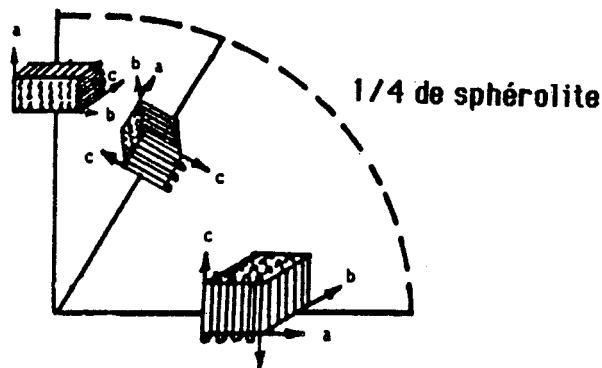


Figure 2-4 : Arrangement des lamelles cristallines dans un sphérolite

La fraction cristalline du polypropylène peut donc être décrite à trois échelles :

- l'échelle de la maille élémentaire (quelques Angströms)
- l'échelle de la lamelle (une centaine d'Angströms)
- l'échelle du sphérolite (quelques μm).

II - MATERIAUX ETUDIÉS

Le polypropylène et les mélanges à base de polypropylène étudiés sont fournis par le Centre d'Etude, de Recherche et de Développement d'ATOCHEM (CERD ATO - Serquigny).

II.1 - Synthèse

La chaîne de production des différents systèmes est schématisée sur la figure 2-5 :

- le système référencé A est le polypropylène pur, isotactique, obtenu par synthèse ZIEGLER-NATTA à l'aide de catalyseurs au titane. Ce procédé permet d'obtenir des produits à faible résidu catalytique. La masse moléculaire moyenne de ce PP est $\overline{M}_W = 280\ 000$.

- le produit référencé B est obtenu à partir du polypropylène A placé dans un post-réacteur en atmosphère de gaz éthylène. Un copolymère statistique éthylène-propylène EPR (ethylene - propylene random copolymer) est alors formé.

- le système C est obtenu par co-extrusion du produit B avec 4 % en poids d'un polyéthylène haute densité (PEHD), de densité 0.95.

- l'alliage final D provient de la co-extrusion de l'alliage C avec 12 % en poids d'un copolymère statistique EPR, obtenu par synthèse au vanadium.

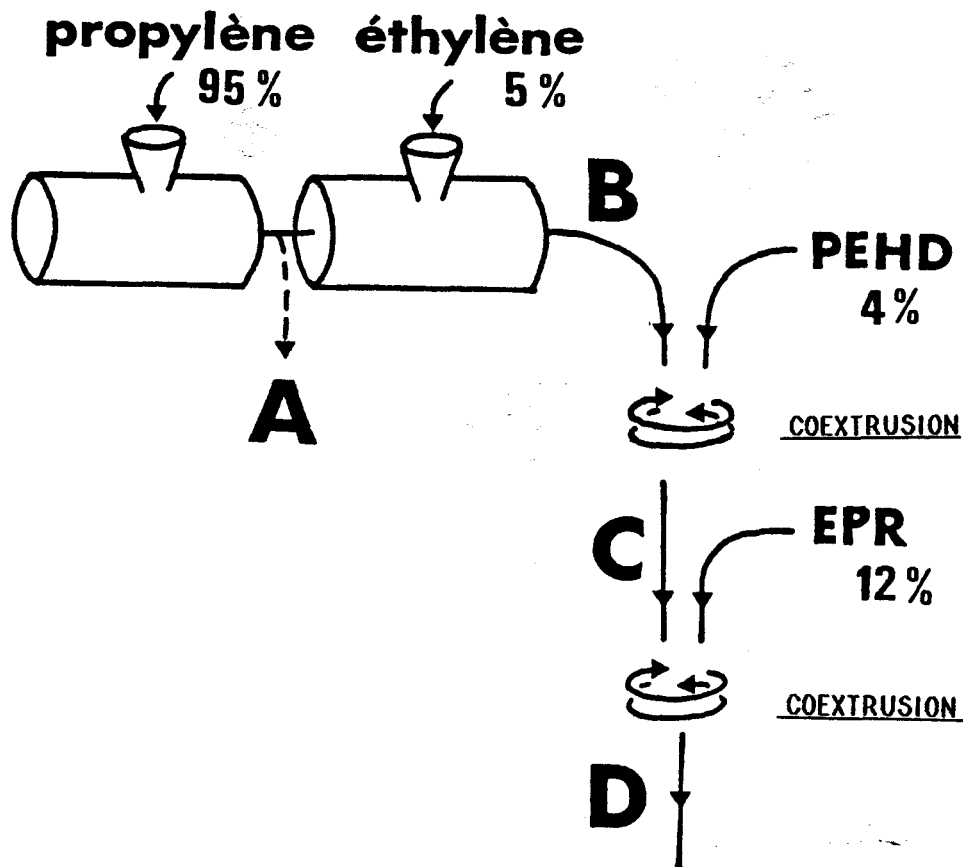


Figure 2-5 : Schéma de l'obtention des différents systèmes (% massiques)

Une fois synthétisés, les systèmes A, B, C et D sont moulés par injection sous la forme de "bougies" de 30 mm de diamètre et de 250 mm de longueur.

II.2 - Composition

Le tableau 2-1 rend compte de la composition en poids et en volume des matériaux A, B, C et D.

	% poids			
	% volume	PP	PEHD	EPR
A		100		
		100		
B		93.5		6.5
		93.2		6.8
C		89.8	4.0	6.2
		89.8	3.7	6.5
D		79.0	3.5	17.5
		78.5	3.2	18.3

Tableau 2-1

Ces données sont issues des travaux de C. JOURDAN* qui, dans le cadre de cette étude sur les systèmes hétérophasés à base de PP, a effectué la caractérisation des relaxations moléculaires des systèmes A, B, C et D par spectrométrie mécanique [44].

II.3 - Traitement thermique et taux de cristallinité

Pour pouvoir utiliser les résultats obtenus par C. JOURDAN en sollicitation dynamique sur les matériaux A, B, C et D, nous faisons subir aux échantillons à déformer un traitement thermique identique à celui proposé dans la référence [44], c'est-à-dire un recuit de 24 heures à 393 K sous air.

* Groupe d'Etudes de Métallurgie Physique et de Physique des Matériaux dirigé par J. PEREZ ; INSA - Lyon.

C'est en mesurant le frottement intérieur d'un échantillon de type A brut d'injection lors d'un cycle de montée-descente en température que C. JOURDAN a mis en évidence une évolution du matériau pendant l'essai. Les conditions du recuit ont été choisies de façon à "fixer" la morphologie du matériau avant les mesures (température de recuit supérieure à la température maximale atteinte lors des mesures ; durée du recuit supérieure à la durée des essais).

Les taux de cristallinité globale de chaque produit, après recuit, sont indiqués dans le tableau 2-II [44].

matériau	A	B	C	D
χ_c (%)	57.5	55.0	55.2	45.5

Tableau 2-II

II.4 - Morphologie du polypropylène

Quelques observations de la structure sphérolitique du polypropylène recuit ont été réalisées, dans notre laboratoire, entre polariseurs croisés. La photo 1 montre la morphologie typique obtenue.

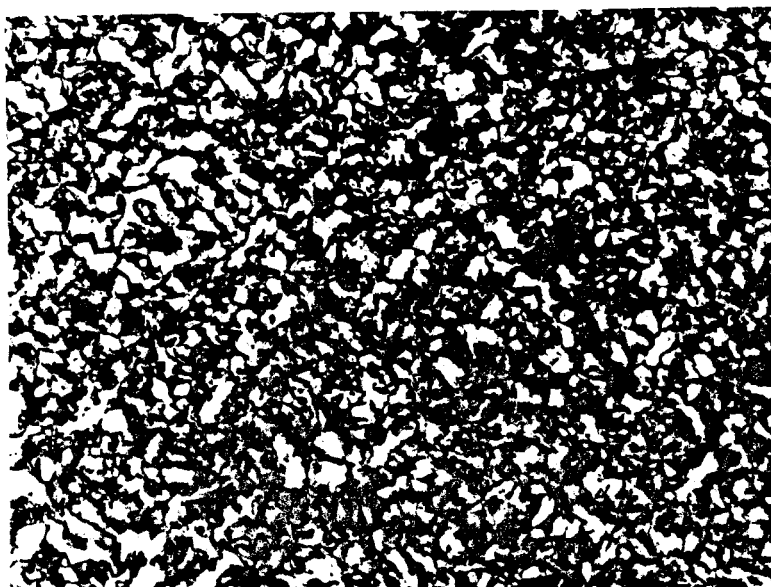


Photo 1 : Structure sphérolitique du PP recuit ;

100 μ m

Les sphérolites sont difficilement discernables car fortement imbriqués les uns dans les autres. Il est donc délicat de déduire avec précision leur taille ; nous pouvons cependant l'évaluer à 30 μm en nous basant sur les sphérolites qui apparaissent le plus distinctement.

Pour caractériser la morphologie des alliages à base de PP, nous menons des observations en microscopie électronique à transmission.

III - MORPHOLOGIE DES ALLIAGES A BASE DE PP

Des observations des alliages B, C et D en microscopie électronique à balayage, après cryo-fracture et extraction sélective de la phase EPR à l'heptane chaud, montrent que le PEHD et l'EPR se combinent pour former des inclusions à coeur de PEHD et couronne d'EPR. Ces observations, réalisées par le CERD d'ATOCHEM, sont présentées dans les travaux de C. JOURDAN [22,44].

C. JOURDAN confirme par ailleurs l'existence de cette morphologie à partir du calcul, basé sur le modèle de KERNER, des taux volumiques d'inclusion des systèmes B, C et D. Soulignons que ce type de structure a déjà été mentionné dans la littérature [10].

La microscopie électronique à transmission (MET) est une technique mieux appropriée à l'étude de la géométrie des phases en présence dans un alliage que la microscopie à balayage.

Nous nous proposons d'appliquer cette technique d'investigation de la structure d'un matériau aux alliages B (PP/EPR) et D(PP/PEHD/EPR). Notre objectif est de caractériser la phase élastomère EPR (taille, dispersion, structure des nodules).

Une observation directe en MET n'est toutefois possible que si l'épaisseur de l'échantillon est inférieure à 0.1 μm environ. Dans le cas des polymères, seule la microtomie convient pour obtenir de telles lames minces. De plus, le manque de périodicité à longue distance d'un polymère nécessite, pour une étude en MET, l'introduction d'un contraste artificiel dans le matériau.

Ces techniques de préparation des échantillons par microtomie et teinture sont largement employées en biologie [45]. Dans ce domaine, pour être découpés, les tissus sont généralement inclus dans une résine thermodure (époxyde, ébonite).

Dans le cas des alliages que nous étudions, nous disposons d'échantillons massifs et la phase d'inclusion n'est donc pas nécessaire.

Par contre, afin de découper des échantillons de dureté suffisante, les opérations de microtomie sont menées à basse température ; en pratique, nous portons les échantillons à une température inférieure à la température de transition vitreuse de l'élastomère EPR, située vers 170-180 K comme nous le montrons dans la suite de ce mémoire.

Avant de présenter la morphologie des alliages B et D observée en MET, nous décrivons la technique de la microtomie.

III.1 - Microtomie : description de la technique

Jusqu'au début de cette étude, la technique de la microtomie était totalement inexistante au laboratoire.

Le microtome dont s'est équipé le L.S.P.E.S., en 1985, correspond au modèle "Ultracut E", conçu et commercialisé par la Société Reichert-Jung ; le dispositif cryogénique est le modèle "FC 4D".

a) Principe d'un microtome

Nous proposons une présentation succincte d'une opération de découpe d'un échantillon en lames minces par microtomie.

Cette description est menée en supposant être dans les conditions optimales, tant au niveau de la préparation de l'échantillon qu'au niveau des différents réglages à effectuer sur le microtome.

Ces deux aspects ne sont cependant pas négligés et font l'objet plus loin de paragraphes spécifiques.

Le microtome dispose d'un support, sur lequel est positionné un couteau, et d'une tête située en face de ce couteau et sur laquelle vient se fixer le porte-échantillon ; la tête est elle-même supportée par un bras (figure 2-6).

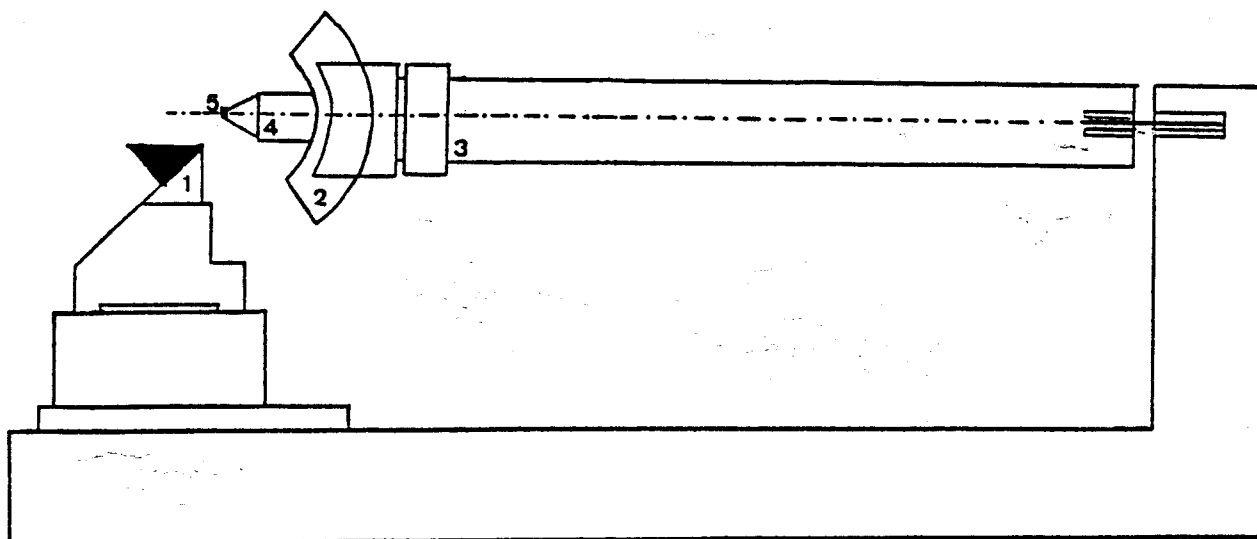


Figure 2-6 : Schématisation d'un microtome

1 : couteau ; 2 : tête ; 3 : bras ; 4 : porte-échantillon ; 5 : échantillon

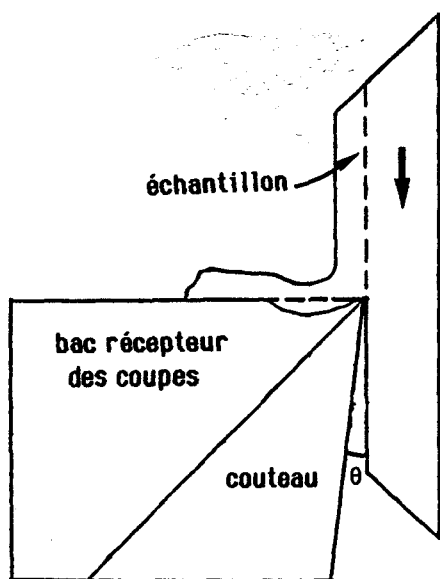
Avant de débuter la phase de découpe, l'échantillon, serré entre les mors du porte-échantillon, est placé au-dessus du niveau du couteau. Ce couteau est légèrement incliné d'un angle θ par rapport à la face de l'échantillon afin que le tranchant puisse entamer l'échantillon (figure 2-7).

Au cours de la découpe, le porte-échantillon est d'abord doté d'un mouvement de descente automatique, perpendiculairement au fil du couteau. Le passage de l'échantillon sur le tranchant se traduit par l'obtention d'une coupe (figure 2-7). Pour éviter que l'échantillon touche de nouveau le couteau lors de son mouvement ascendant, une rétraction vers l'arrière précède sa remontée.

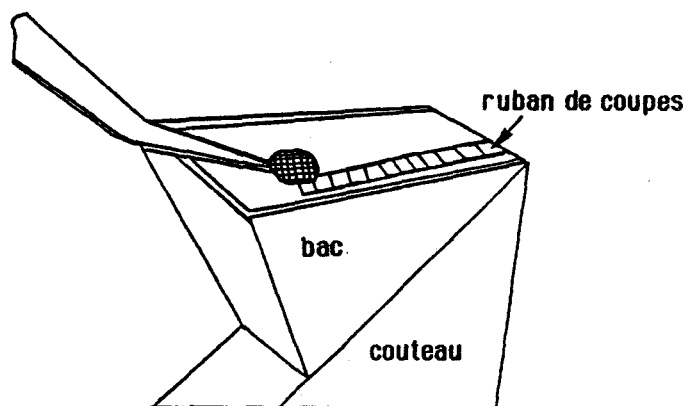
Avant de reprendre un cycle de va-et-vient vertical, le porte-échantillon est déplacé vers le couteau. Ce mouvement est assuré par une dilatation thermique du bras, fonction de l'épaisseur choisie pour les coupes.

Ce processus se répète de manière systématique et une coupe est obtenue à chaque passage du bloc-échantillon sur le couteau. Les coupes s'organisent sous la forme d'un ruban qui vient flotter sur un liquide contenu dans un bac fixé sur le couteau (figure 2-7).

Ces coupes sont ensuite recueillies directement sur des grilles de microscopie électronique (figure 2-8). Ces grilles sont séchées et peuvent être observées.



*Figure 2-7 :
Découpe d'une lame mince*



*Figure 2-8 :
Recueil des coupes à la surface
du liquide de flottaison*

Lors d'une découpe à température ambiante, le liquide de flottaison est de l'eau distillée ; il est important que cette eau soit parfaitement propre pour que les coupes ne soient pas contaminées par des impuretés.

A basse température, les lames sont recueillies dans une solution à 40/60 de DMSO (dyméthylsulfoxyde) et d'eau distillée. Le couteau ne peut toutefois être porté à une température inférieure à -50°C ; le DMSO devient en effet visqueux à cette température.

Signalons que la littérature suggère parfois d'employer, comme liquide de recueil des coupes, une solution de glycol, utilisable jusqu'à -35°C [46].

b) Préparation de l'échantillon

Un échantillon de dimensions acceptables pour pouvoir être fixé dans le porte-échantillon (soit environ $5\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 2\text{ mm}$) est découpé dans le matériau à étudier.

Cet échantillon est ensuite taillé, sous une binoculaire, à l'aide d'une lame de rasoir, de façon à obtenir à son sommet un parallélépipède de 0.2 mm à 0.5 mm de côté (figure 2-9). Seule cette partie extrême de l'échantillon sera découpée.

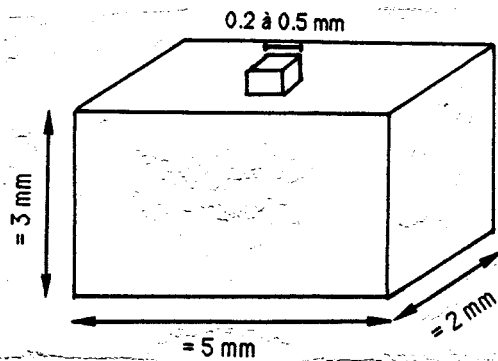


Figure 2-9 : Forme de l'échantillon

Pour ne pas qu'il fléchisse au contact du couteau, nous veillons à ce que le bloc de matière à couper ne soit pas trop haut. Les phénomènes de vibration lors de la découpe sont ainsi minimisés et les chances d'obtenir des lames d'épaisseur régulière augmentées.

D'autre part, pour que le train de coupes ne se torde pas sur le liquide de flottaison (risque de déchirure), mais défile au contraire perpendiculairement au tranchant du couteau, nous nous appliquons à tailler un bloc aux faces les plus parallèles possible.

c) Réglages et choix des paramètres de coupe

Nous énumérons ci-dessous les principaux réglages à réaliser sur l'appareil avant de débiter une série de coupes :

- orienter le couteau de façon à obtenir un parallélisme parfait entre le fil du couteau et l'aire d'attaque de l'échantillon ;
- équilibrer la course de l'échantillon de part et d'autre du tranchant ;
- établir un quasi-contact entre le couteau et le bloc à découper.

Trois paramètres de découpe, spécifiques au matériau étudié, sont ensuite à définir. Il s'agit de :

- l'angle d'inclinaison θ (figure 2-7)
- l'épaisseur des coupes
- la vitesse de coupe.

La détermination optimale de ces paramètres sous-entend évidemment de nombreux essais répétitifs.

Sur l'ultramicrotome utilisé, trois angles θ sont possibles (3° , 6° et 9°).

Deux types de coupes peuvent être obtenus : des coupes ultra-fines dont l'épaisseur varie en pratique entre 400 et 900 Å, et des coupes semi-fines dont l'épaisseur est supérieure à 0.1 μm .

La gamme de vitesses de découpe disponibles s'étend entre 0,1 mm/s et 90 mm/s. Le choix de la vitesse de coupe est déterminant dans la qualité de la lame mince.

En règle générale, il est préférable d'opérer à faible vitesse [45]. Chaque passage de l'échantillon sur le couteau s'accompagne en effet de vibrations entraînant des distorsions de l'échantillon. Couper à faible vitesse (inférieure à 3 ou 4 mm/s) permet au système de se "relaxer" entre deux coupes consécutives.

Une vitesse trop élevée conduit au contraire à une superposition des vibrations qui se traduit sur la lame mince par des variations d'épaisseur.

Toutefois, une vitesse excessivement faible est aussi à éviter car elle peut être à l'origine de variations de température entre deux découpes successives (cas de la cryo-ultramicrotomie). Elle peut également perturber le rythme des cycles de coupe et amener des irrégularités d'épaisseur.

Comme indiqué précédemment, nous menons la découpe des alliages à base de polypropylène B et D à une température inférieure aux températures de transition vitreuse des différentes phases en présence.

Le dispositif cryogénique dont est doté l'ultramicrotome "Ultracut E" assure de manière indépendante le refroidissement de l'échantillon, du couteau et de la chambre dans laquelle est logé le couteau. En pratique, le couteau est porté à une température supérieure à celle de l'échantillon ; les coupes peuvent ainsi se dilater sur le liquide de flottaison et les phénomènes de superposition sont ainsi limités.

III.2 - Observation de la morphologie des alliages

a) Conditions de découpe et d'observation

Les conditions expérimentales de découpe proposées ne doivent en aucun cas être considérées comme fiables à 100 %.

Les opérations d'ultramicrotomie, et en particulier de cryo-ultramicrotomie, sont en effet très délicates. Leur réussite dépend pour beaucoup de paramètres difficilement maîtrisables par le manipulateur (défaut ou poussière microscopique sur le fil du couteau, degré d'humidité ambiante,...).

Les alliages à base de PP sont découpés à une vitesse égale à 3 mm/s.

L'angle d'inclinaison θ entre le couteau et l'échantillon est de 6° .

Les températures du couteau, de l'échantillon et de la chambre sont respectivement de l'ordre de -30°C , -100°C et -110°C .

L'épaisseur des lames minces est voisine de 500 Å (valeur affichée sur l'appareil de commande).

Le couteau est un couteau de diamant "Diatome" de largeur utile égale à 1.2 mm, spécialement conçu pour la cryo-découpe.

Le liquide de recueil des coupes est une solution à 40/60 en volume de DMSO et d'eau distillée.

Les lames sont collectées sur des grilles de cuivre de 3 mm de diamètre et comprenant 200 trous. Soulignons que le maintien des coupes sur les grilles peut être amélioré par l'évaporation préalable sur ces grilles d'une fine couche de carbone. Cette solution n'a pas été envisagée dans le cas de nos matériaux.

Les observations sont menées sur un microscope électronique à transmission "Philips EM 300", sous une tension de 80 kV.

b) Procédure de marquage des nodules d'élastomère EPR

Dans un polymère, le seul moyen d'observer une phase élastomère dans une matrice par microscopie électronique à transmission consiste à faire appel aux procédés de teinture sélective d'une phase par rapport à l'autre.

Lorsque l'élastomère est insaturé, il est possible de le teinter sélectivement par le tétraoxyde d'osmium Os O_4 . Cette technique a été proposée par ANDREWS et STUBBS au début des années soixante [47] et largement appliquée ensuite à l'examen de la morphologie de systèmes multi-phasés. Nous citerons bien sûr KATO pour ses études sur l'ABS [48,49], THOMAS pour ses travaux sur le polystyrène [50], SPERI et PATRICK pour leurs recherches sur des alliages du type PP/EPDM [16].

Cette technique de teinture repose sur la réaction entre Os O_4 et les doubles liaisons insaturées carbone-carbone de l'élastomère.

Dans le cas des alliages à base de PP, cette méthode classique de teinture par Os O₄ ne peut être appliquée puisque la phase EPR est une phase saturée. Elle a néanmoins été testée. En effet, des auteurs ont constaté que le tétraoxyde d'osmium pouvait, dans certains cas de systèmes saturés, créer un contraste permettant des observations en MET [51,52]. L'origine de ce contraste est plus attribuée à une absorption préférentielle du tétraoxyde d'osmium par l'élastomère qu'à une véritable réaction chimique.

Dans le cas des alliages B et D, la teinture par Os O₄ ne s'est pas révélée fructueuse.

Nous avons alors expérimenté une méthode proposée par R. SPITZ - que nous tenons à remercier pour sa collaboration - du Laboratoire des Matériaux Organiques de Vernaison (LMO).

Ce procédé consiste à marquer les particules d'EPR en y introduisant des atomes lourds par le biais d'une réaction de gonflement assurée par un solvant. Le solvant est le tétrahydrofurane (THF) ; l'élément lourd est un sel de Zirconium (Zr) (Z = 40).

Après plusieurs essais de teinture que nous ne détaillerons pas dans ce mémoire (solutions THF/Zr de concentration différente en atomes lourds, temps de teinture différents), nous sommes parvenus à mettre au point une méthodologie de teinture qui donne lieu à un marquage correct des nodules d'EPR par rapport à la matrice de polypropylène.

Cette procédure consiste à maintenir les échantillons pendant cinq jours dans une solution obtenue en dissolvant 0.3 g de sel de Zirconium dans 10 ml de tétrahydrofurane. Les échantillons subissent ce traitement juste avant d'être microtomés.

c) Résultats

Les clichés 2, 3 et 4 présentent la morphologie caractéristique de l'alliage référencé B (PP + 6.5 % EPR).

Les clichés 5, 6 et 7 rendent compte de celle de l'alliage référencé D (PP + 17.5 % EPR + 3.5 % PEHD).

MORPHOLOGIE
DE L'ALLIAGE "B"

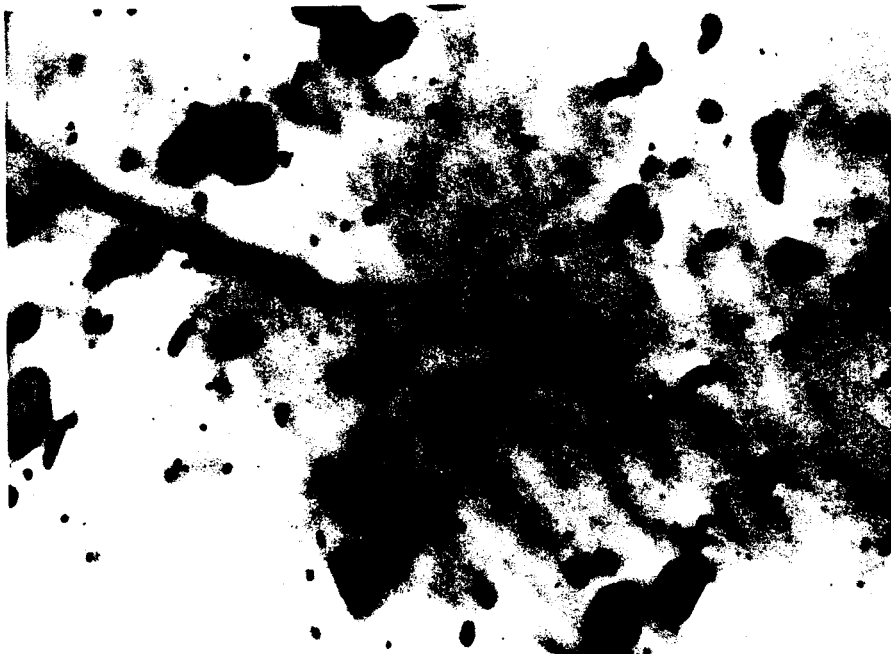


Photo 2

1 μ m



Photo 3

1 μ m

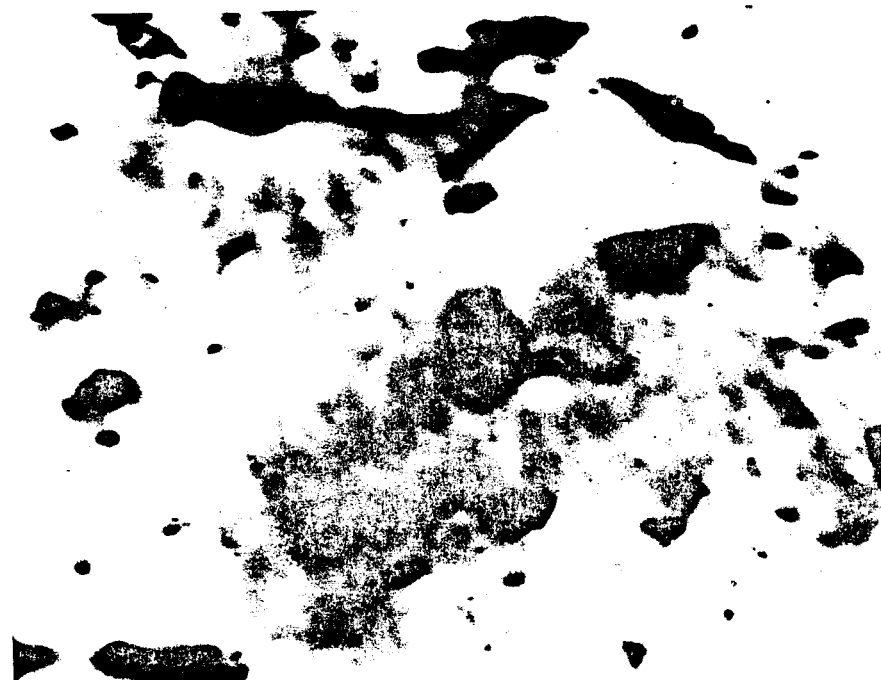


Photo 4

1 μ m

MORPHOLOGIE
DE L'ALLIAGE "D"

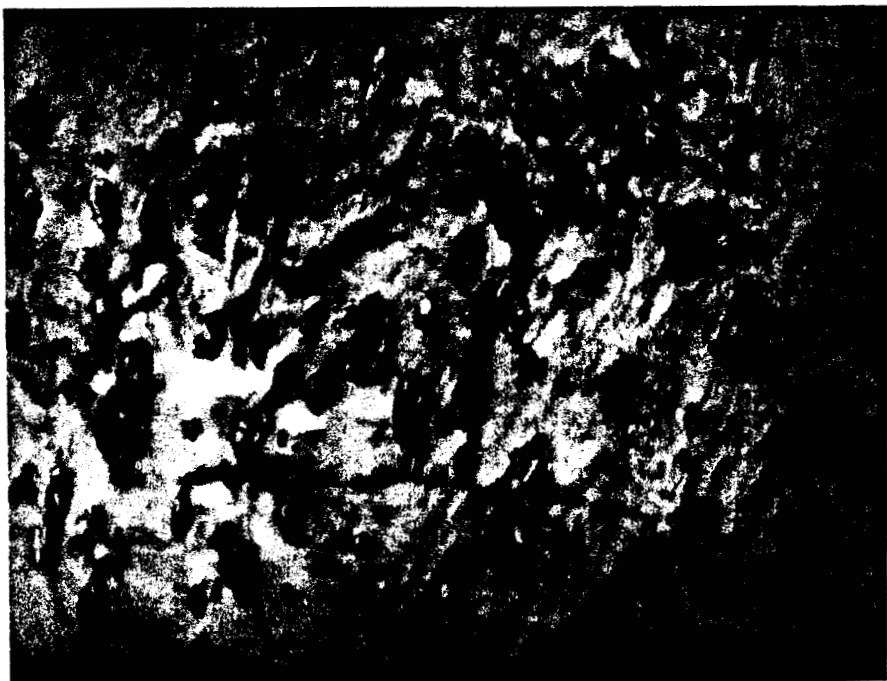


Photo 5

—
1 μm

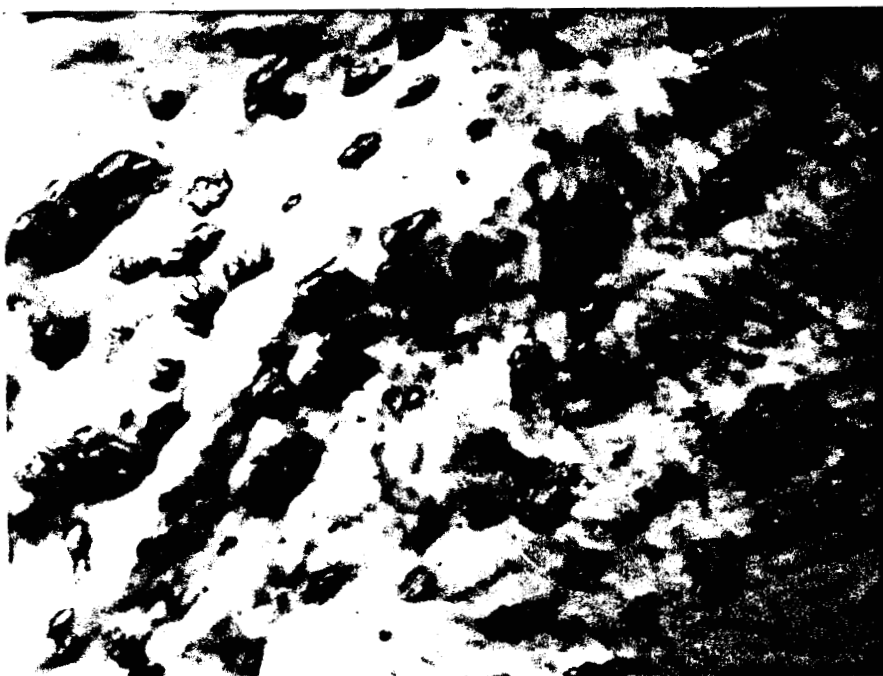


Photo 6

—
1 μm

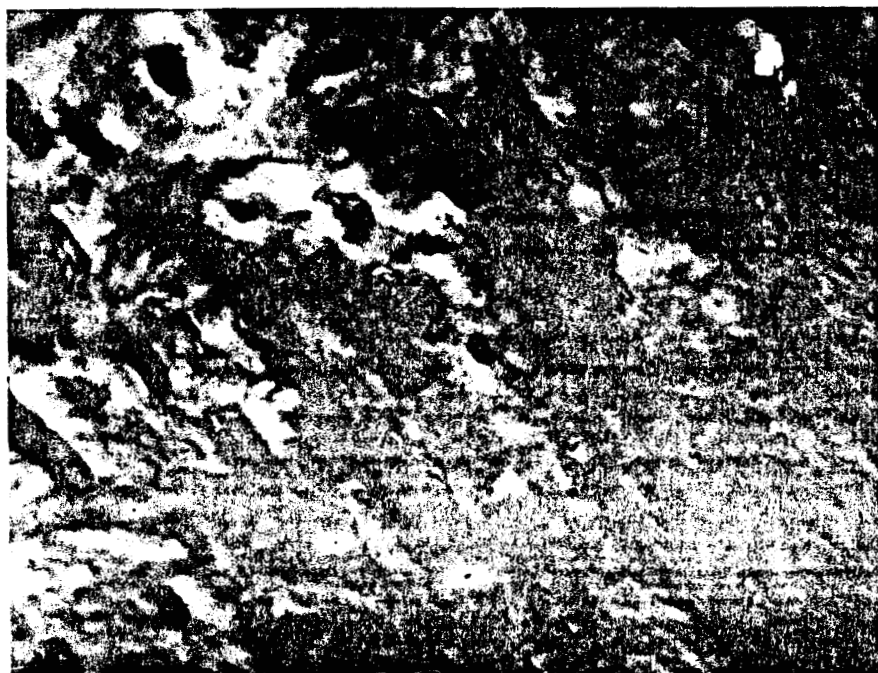


Photo 7

—
1 μm

La nature semi-cristalline de la matrice polypropylène gêne l'observation des nodules de seconde phase en limitant notamment la netteté des clichés obtenus.

Globalement, l'alliage ternaire D possède une structure plus perturbée que l'alliage B.

Dans le système B, les nodules d'EPR ont une forme plutôt régulière et nous distinguons correctement leur contour. En revanche, dans l'alliage D, les nodules ont plus tendance à s'agglutiner comme l'indiquent les flèches sur les micrographies. De plus, ils sont tous allongés dans la même direction ; ce phénomène est beaucoup moins prononcé dans le matériau B.

La découpe des lames minces étant menée à basse température, nous attribuons cette élongation des particules à l'existence d'un fort gradient de cisaillement lors de la mise en oeuvre plutôt qu'à un effet exclusivement induit pas la procédure de découpe. Notons qu'il nous est toutefois impossible d'affirmer que la préparation d'échantillons par cryo-ultramicrotomie n'entraîne aucune distorsion de leur structure initiale.

La photographie 8 confirme l'hypothèse précédente. Ce cliché montre la morphologie de l'alliage D moulé par injection sous la forme de plaquettes de dimensions 100 mm x 100 mm x 2 mm. Les particules d'EPR sont beaucoup moins distordues que dans le cas du moulage sous la forme de "bougies". Ceci illustre bien l'importance des conditions de mise en oeuvre sur la morphologie du matériau.



Photo 8 :
Morphologie de
l'alliage D injecté sous
forme de plaquettes
(2 mm d'épaisseur)

1 μ m
—

Pour déterminer la taille des particules d'élastomère, nous n'examinons que les nodules dont les frontières sont parfaitement discernables. Dans le cas de l'alliage D, nous considérons comme taille d'une particule allongée sa plus grande longueur.

Les histogrammes présentés sur la figure 2-10 rendent compte de la répartition des tailles de nodules obtenue suivant ces critères.

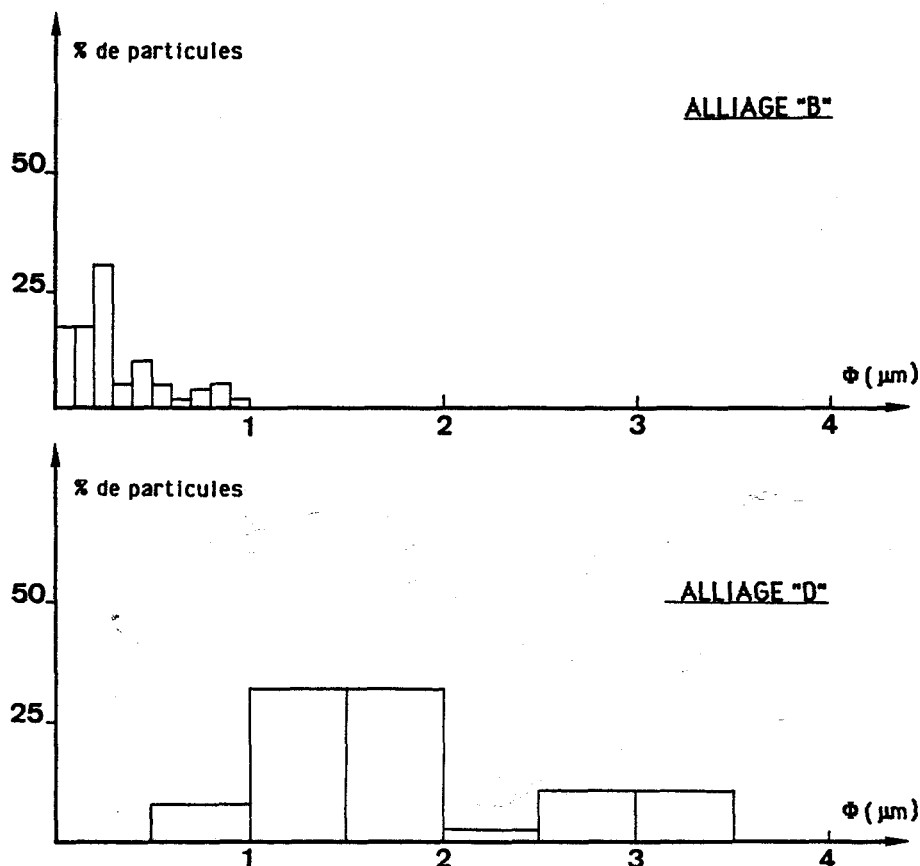


Figure 2-10 : Répartition de la taille des nodules d'EPR dans les alliages à base de PP

- dans l'alliage B, plus de 60 % des particules d'EPR ont une taille inférieure à 0.3 μm.
- dans l'alliage D, plus de 60 % des particules d'EPR ont une taille comprise entre 1 et 2 μm.

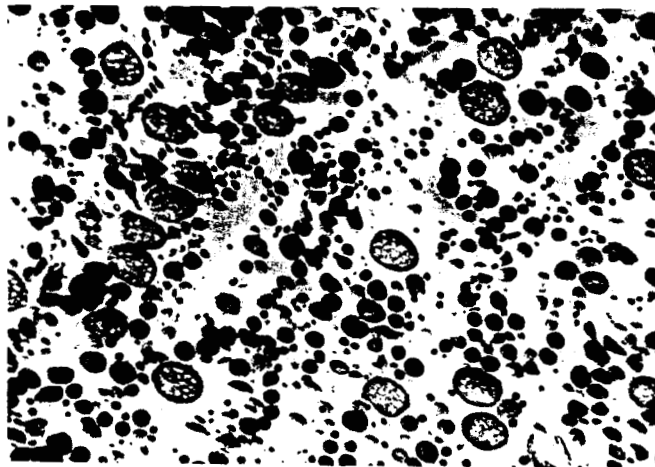
La figure 2-10 indique également un plus large éventail de tailles dans le cas du système D : la dimension des particules d'élastomère varie entre 0.5 μm et 3.5 μm. Dans l'alliage B, la répartition est plus homogène (< 1 μm).

d) Conclusion

L'observation en microscopie électronique à transmission de lames minces préparées par cryo-ultramicrotomie fournit des informations sur la taille, la forme, la répartition des nodules d'EPR dans les alliages à base de polypropylène.

La morphologie initiale des alliages étudiés (présence d'une phase cristalline, nodules déjà déformés par la mise en oeuvre) ne permet pas de mettre en évidence l'endommagement structural engendré localement par un essai de compression (décohésions ? microfissures ?).

Pour mener à bien une étude fondamentale visant à caractériser l'effet d'une sollicitation par compression uniaxiale sur la morphologie d'un système hétérophasé, il semble souhaitable de choisir un alliage "idéal" tel que celui présenté sur le cliché 9.



0.5 μm



Photo 9 : Morphologie typique de l'ABS (acrylonitrile butadiène styrene) teinté par Os O₄, découpé à l'ambiante

L'alliage ABS apparaît bien adapté à l'étude précédente : sa matrice n'est pas cristalline, sa phase élastomère se teinte par le tétraoxyde d'osmium et sa découpe en lames minces peut être réalisée à température ambiante.

Chapitre 3

Processus de déformation
au seuil de plasticité du
polypropylène et de ses alliages



Ce chapitre est constitué de deux parties.

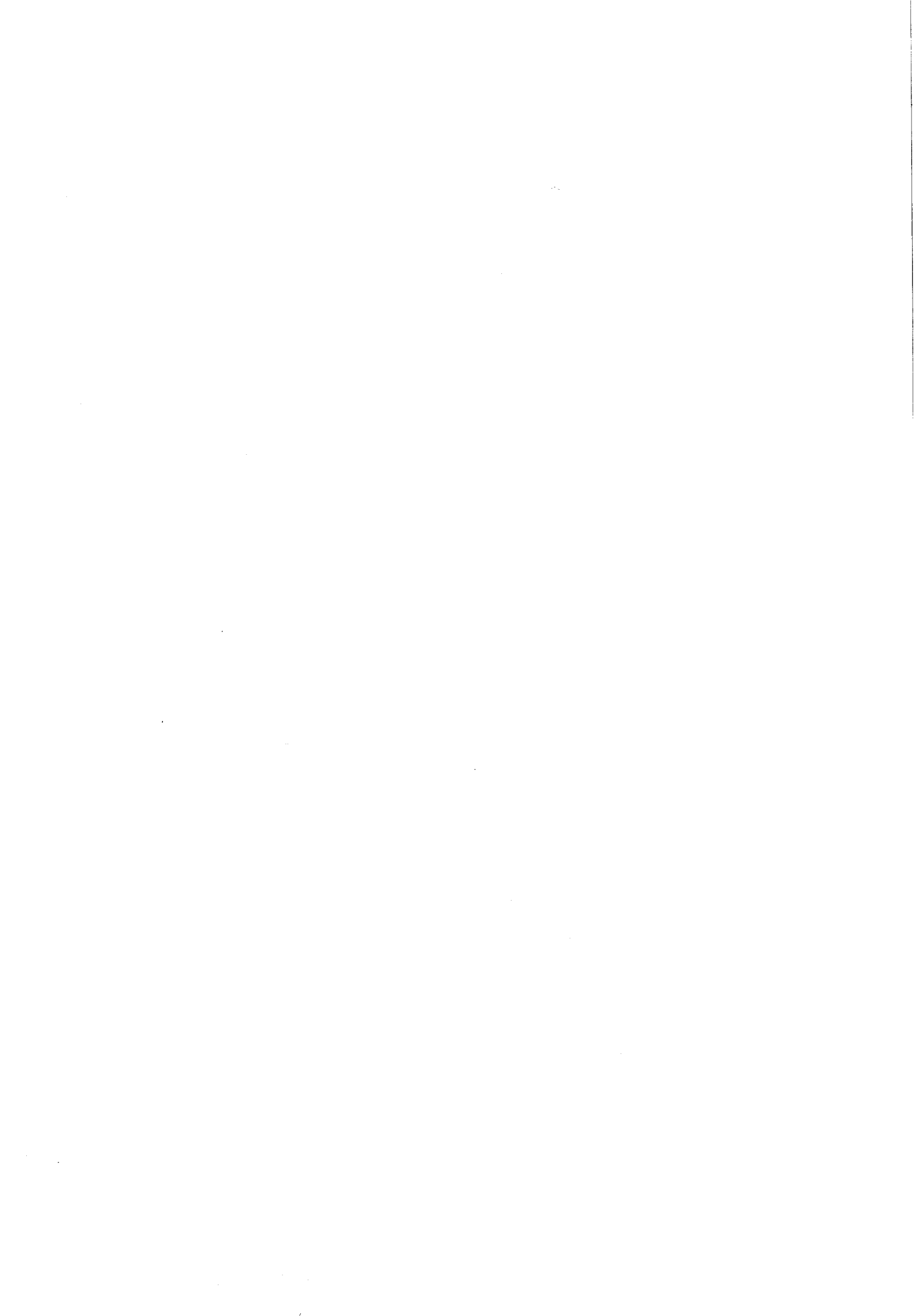
La première est consacrée à l'analyse thermodynamique du seuil de plasticité du polypropylène pur et de l'alliage ternaire PP/PEHD/EPR référencé D*.

Les résultats obtenus mettent en évidence des températures particulières au-delà desquelles la courbe $\Delta G_a (T)$ ne fournit plus d'information fiable sur l'énergie du mécanisme élémentaire de la plasticité.

Dans la seconde partie, nous cherchons à expliquer cette limitation de l'analyse en examinant l'évolution avec la température du volume d'activation opérationnel V_0 .

A partir de l'allure de la courbe $V_0 (T)$ pour le PP et l'alliage D, nous proposons une interprétation du comportement au stade d'écoulement plastique des deux matériaux dans tout l'intervalle de température balayé.

* Dans la suite du texte, nous adoptons la dénomination "alliage" pour nous référer à cet alliage ternaire D.



PREMIERE PARTIE

ANALYSE THERMODYNAMIQUE DU SEUIL DE PLASTICITE

I - PROCEDURES EXPERIMENTALES

- I.1 - Montage de déformation
- I.2 - Préparation des échantillons
- I.3 - Mesure des propriétés dynamiques (module et angle de perte)

II - RESULTATS

- II.1 - Contrainte d'écoulement plastique σ_y
- II.2 - Volume d'activation opérationnel V_o
- II.3 - Enthalpie et énergie d'activation, ΔH_o et ΔG_a

III - ANALYSE DES RESULTATS

- III.1 - Commentaires des courbes ΔG_a (T)
- III.2 - Cohérence de la détermination de ΔG_a (T)
- III.3 - Commentaires des courbes V_o (T)
- III.4 - Origine moléculaire des températures critiques
- III.5 - Interprétation des résultats en dessous des températures critiques

IV - CONCLUSION



I - PROCEDURES EXPERIMENTALES

I.1 - Montage de déformation

Les essais de compression sont menés sur une machine de déformation INSTRON, à une vitesse de déformation constante $\dot{\epsilon}$ égale à $4.5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Cette vitesse correspond à un déplacement de la traverse de la machine de 20 μm par minute.

Les essais sont réalisés dans une gamme de température allant de 77 K à 293 K.

Le montage de déformation utilisé, spécialement adapté à ces températures, a été conçu par Ph. FRANCOIS, ingénieur C.N.R.S. Ce montage, de rigidité égale à 3700 MPa quelle que soit la température, garantit une compression uniaxiale de l'échantillon parfaitement guidée. Il est par ailleurs suffisamment compact pour être introduit dans un cryostat à azote liquide. La stabilité thermique du dispositif est assurée à $\pm 0.5^\circ\text{C}$; le thermocouple est placé dans le voisinage immédiat de l'échantillon (figure 3-1).

I.2 - Préparation des échantillons

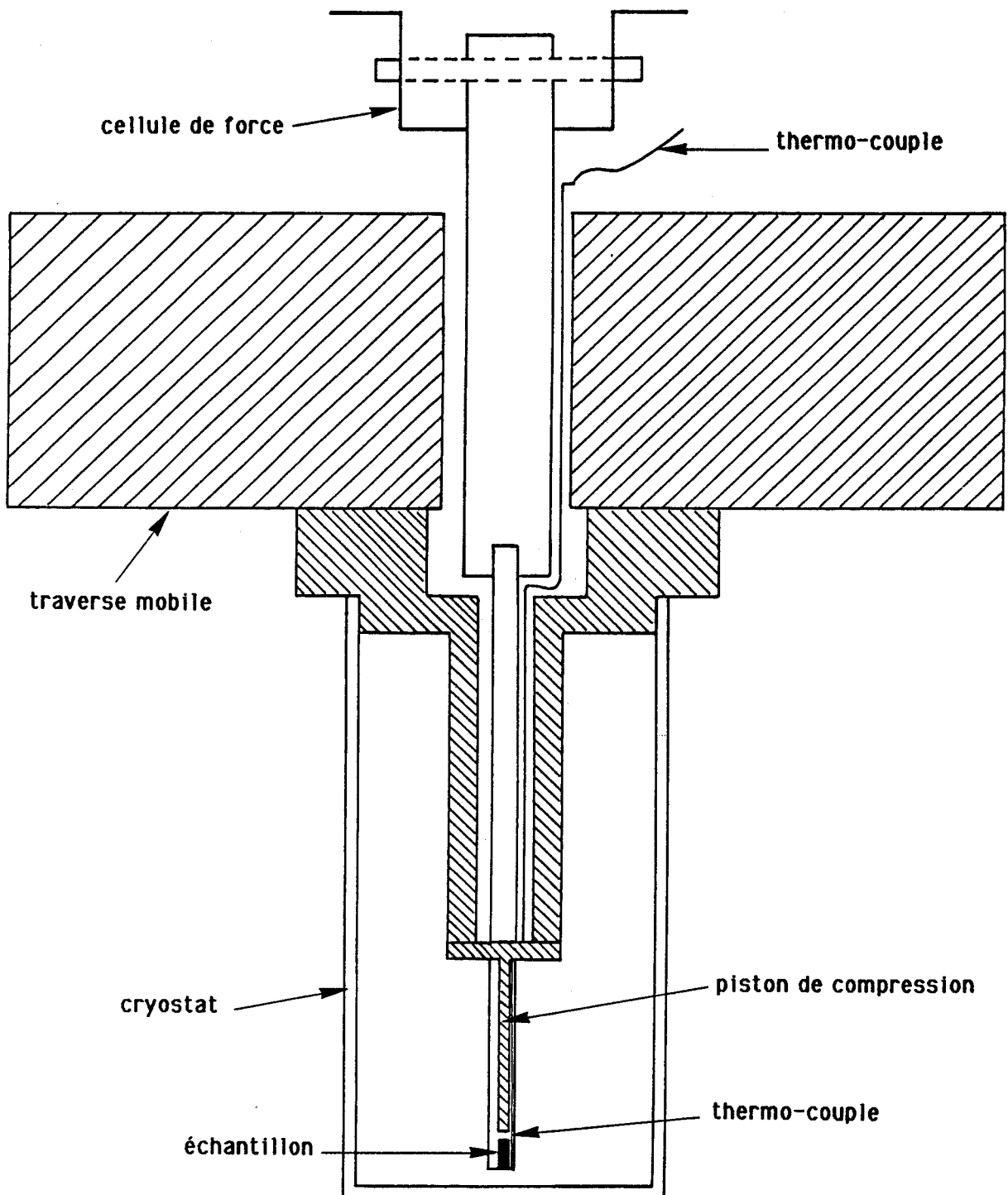
Les échantillons déformés sont des échantillons cylindriques usinés au laboratoire dans les "bougies" fournies par ATOCHEM (chapitre 2). Ces échantillons de 4 mm de diamètre sont initialement découpés à une longueur de 9 mm environ, puis polis mécaniquement jusqu'à une longueur de 7.3 mm. Une attention particulière est apportée à la phase de polissage de façon à obtenir des faces bien parallèles.

Les échantillons subissent ensuite un recuit sous air à 393 K pendant 24 heures (chapitre 2).

I.3 - Mesure des propriétés dynamiques (module et angle de perte)

Ces mesures en sollicitation dynamique ont été réalisées au laboratoire sur un visco-élasticimètre Métravib. Les fréquences testées sont les fréquences extrêmes accessibles sur l'appareil, soit 7.8 Hz et 1 KHz. La gamme de température balayée s'étend de 160 K à 340 K.

L'échantillon est porté à basse température grâce à un dispositif qui injecte un flux d'azote gazeux froid dont la température est régulée par une résistance électrique. Ce système assure une stabilité thermique de $\pm 0.5^\circ\text{C}$.



*Figure 3-1 : Montage de déformation ;
les zones hachurées correspondent aux éléments mobiles du montage*

Une sollicitation cyclique en traction-compression (déplacement de 1 μm) est imposée à des échantillons cylindriques de 7 mm de diamètre et de 30 mm de longueur, à température et fréquence données. La raideur dynamique K de l'échantillon et l'angle de perte δ s'affichent directement sur l'appareil. Le module d'Young E est ensuite calculé par la formule suivante :

$$E = K F_f \frac{1}{S_e} \cos \delta \quad (3-1)$$

Le terme F_f est un facteur de forme qui s'exprime en fonction des dimensions de l'échantillon et qui est très proche de l'unité :

$$F_f = \frac{1}{1 + 2 \left(\frac{S_e}{S_l} \right)^2}$$

$S_e = \Pi D^2/4$ est la surface excitée de l'échantillon

$S_l = \Pi D l$ est la surface latérale de l'échantillon

D = diamètre de l'échantillon

l = longueur de l'échantillon.

La précision sur la mesure de E est estimée à 5 %.

D'après la théorie de l'élasticité linéaire, la connaissance du module d'Young E permet, dans le cas d'un corps isotrope, d'accéder au module de cisaillement μ en appliquant la relation :

$$\mu = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (3-2)$$

où ν est le coefficient de Poisson du matériau.

La figure 3-2 rend compte de la dépendance en température du logarithme népérien du module d'Young E , mesuré à 1 KHz, sur le polypropylène et l'alliage ternaire à base de PP.

La pente de ces courbes est égale à la quantité $1/E \frac{dE}{dT}$, soit encore $1/\mu \frac{d\mu}{dT}$, nécessaire au calcul de l'énergie libre d'activation ΔG_a (chapitre 1).

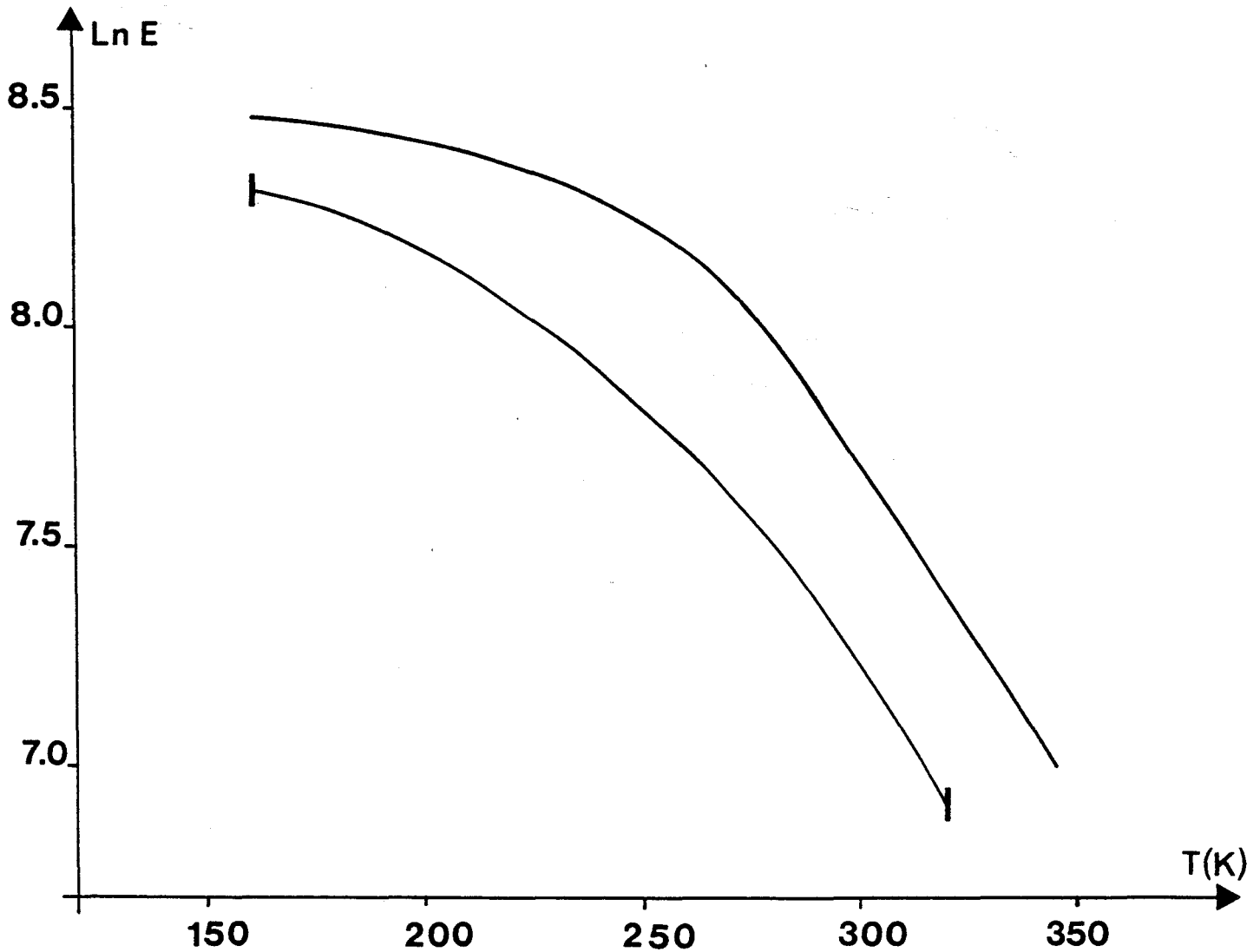


Figure 3-2 : Variation du module d'Young E avec la température à 1 KHz ; E en MPa

— PP ; —|— alliage (D)

II - RESULTATS

Nous débutons ce paragraphe en présentant la dépendance en température de la contrainte d'écoulement plastique σ_y et du volume d'activation opérationnel V_0 pour le polypropylène et l'alliage ternaire D ; les critères de détermination expérimentale de ces paramètres d'activation sont préalablement précisés.

Nous rendons compte ensuite de la variation avec la température de l'enthalpie libre d'activation ΔH_0 et de l'énergie libre d'activation ΔG_a pour les deux matériaux.

II.1 - Contrainte d'écoulement plastique σ_y

a) Détermination de σ_y

Dans le cas du polypropylène et de son alliage, les courbes contrainte-déformation (σ, ϵ) présentent un palier après le stade pré-plastique, quelle que soit la température (figures 3-3a et 3-3b).

L'existence de ce plateau signifie qu'il n'y a pas de phénomène de consolidation plastique au-delà du seuil de plasticité de ces matériaux.

Nous constatons par ailleurs que le taux de déformation totale ϵ relatif au début du palier correspond au point à partir duquel le volume d'activation opérationnel V_0 , mesuré tout au long de la courbe (σ, ϵ), ne varie plus (ou peu).

Cet effet est illustré sur la figure 3-4 dans le cas du PP déformé à 275 K.

Il a été montré, lors d'études menées sur des cristaux, qu'à partir du point où V_0 se stabilise, la sous-structure de défauts au sein du matériau reste constante [53].

Au seuil de plasticité σ_y , le processus de propagation des défauts devient prédominant par rapport au processus de nucléation et la sous-structure de défauts peut effectivement être considérée comme constante.

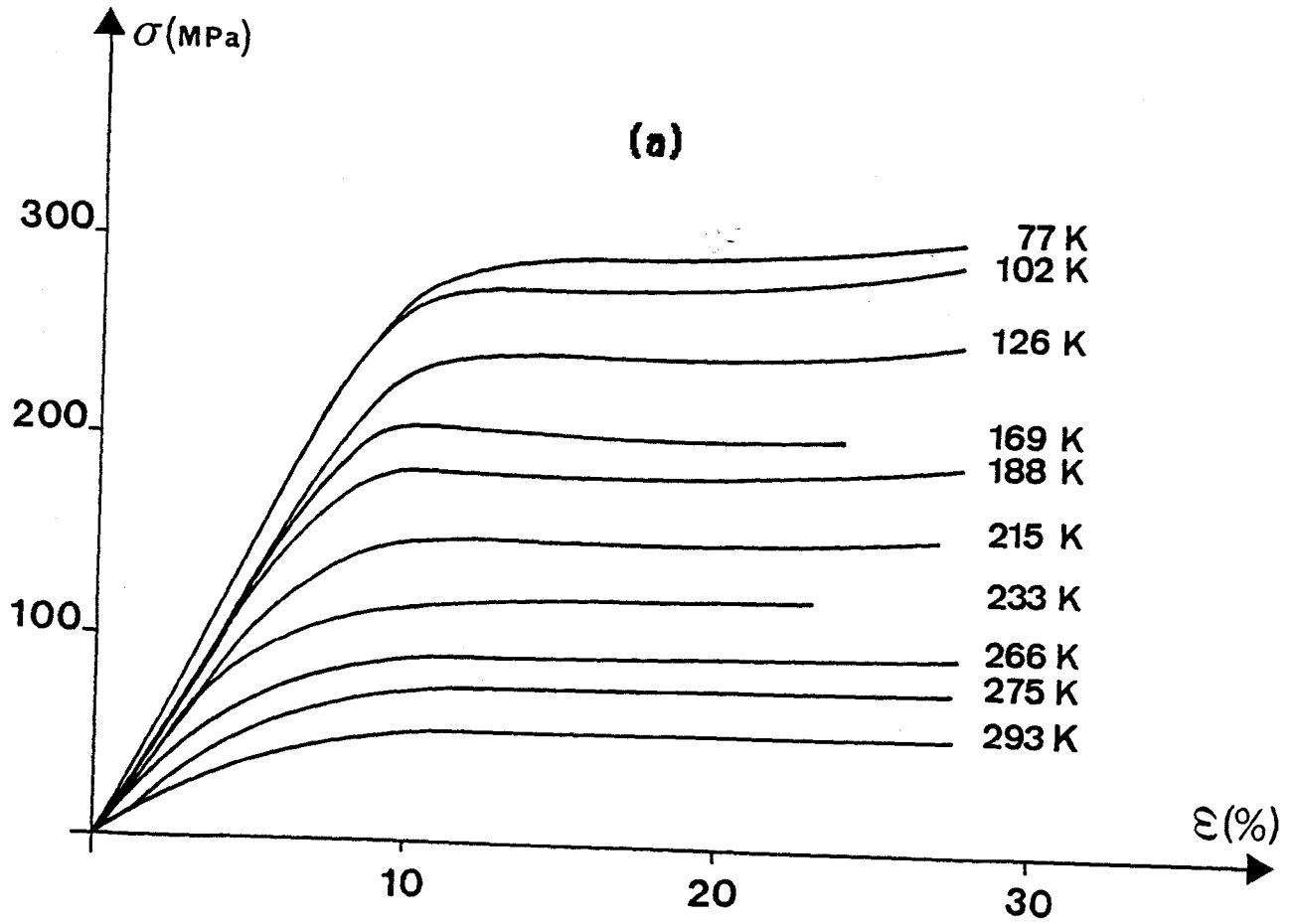
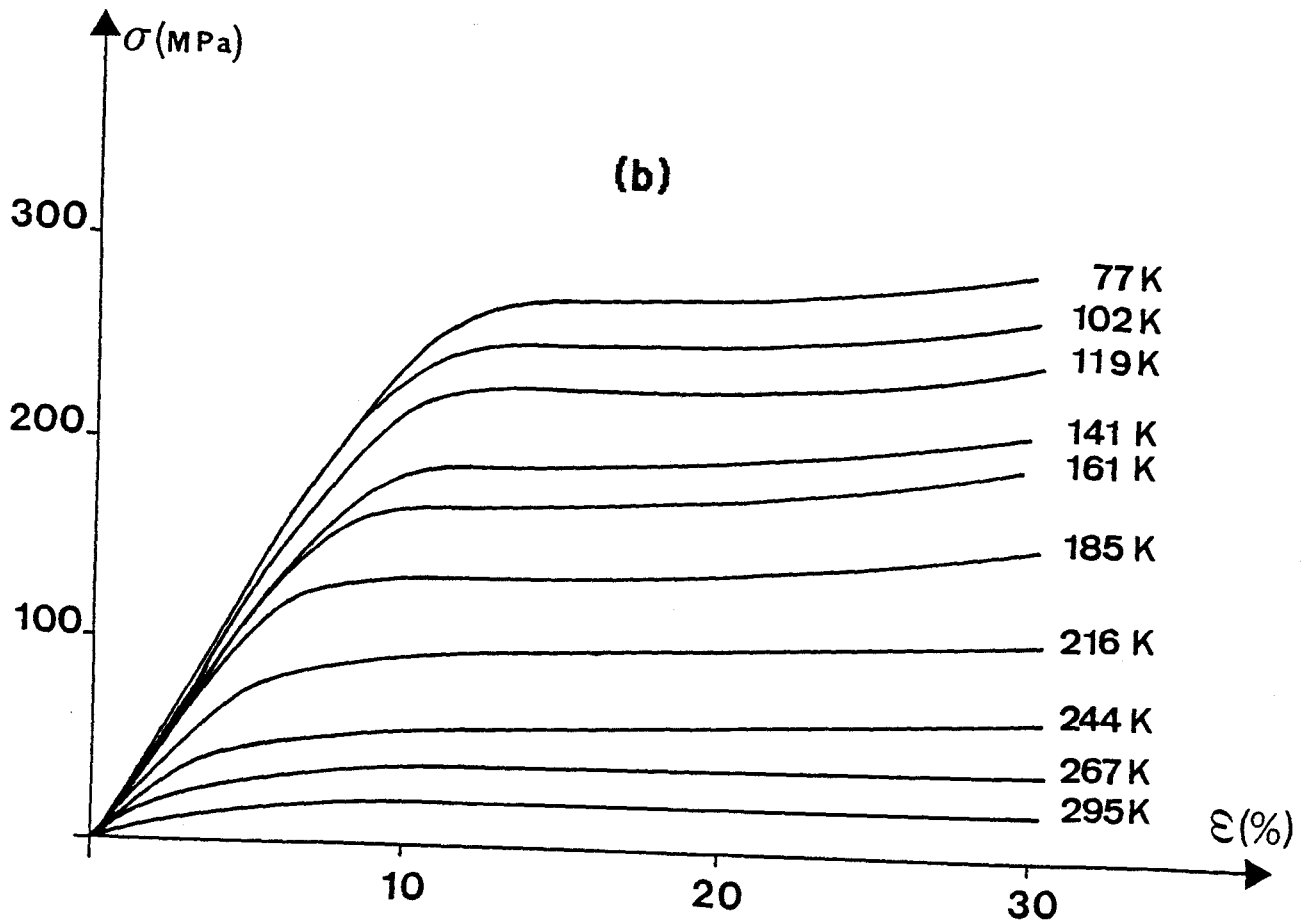


Figure 3-3 : Courbes contrainte-déformation (σ, ϵ)

(a) : PP

(b) : alliage (D)



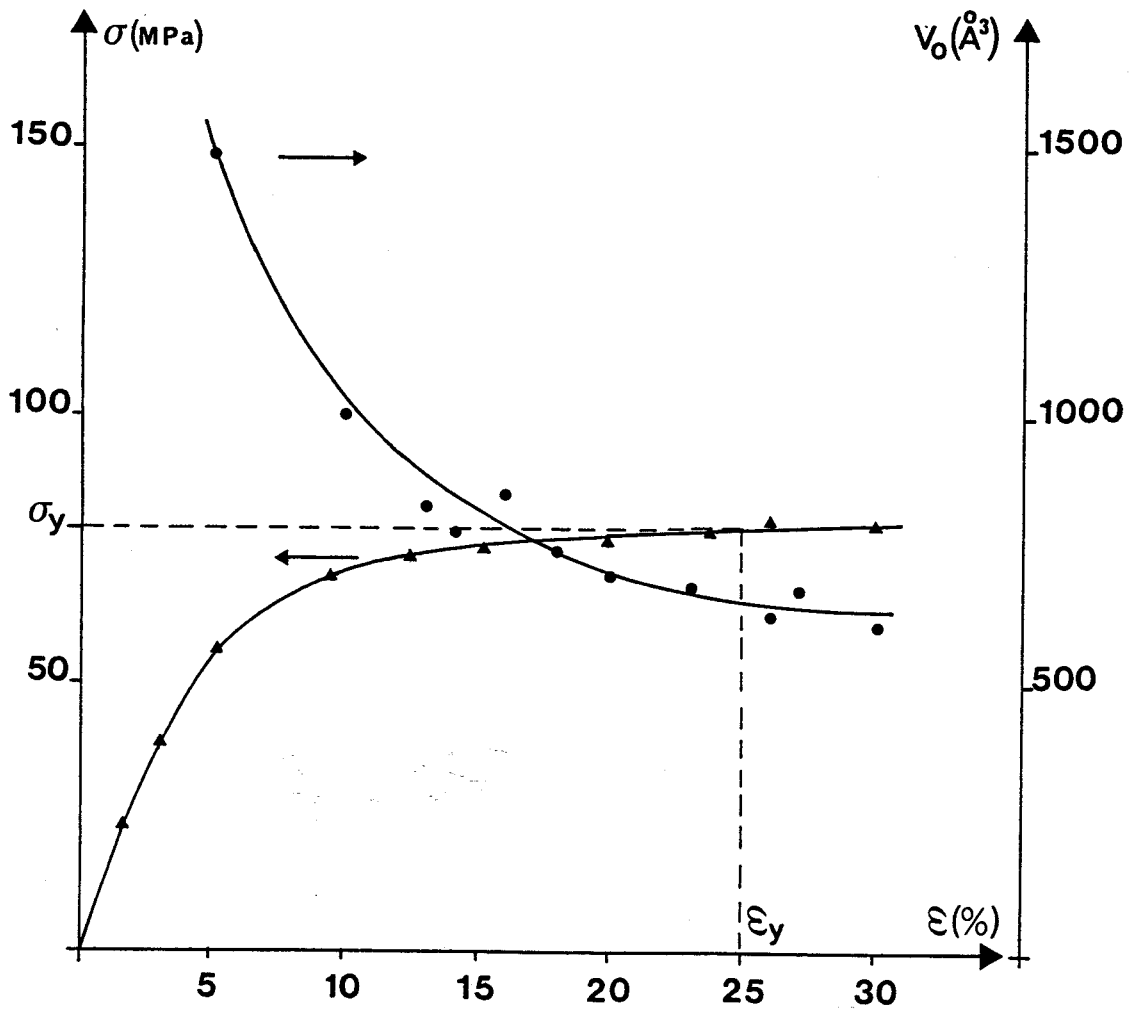


Figure 3-4 : Variation de la contrainte σ et du volume d'activation opérationnel V_0 avec le taux de déformation ; cas du PP à $T = 275 \text{ K}$.

Nous disposons ainsi, par la mesure de $V_0(\epsilon)$, d'une définition opérationnelle de σ_y [28,31].

En conclusion, pour le PP et son alliage, la valeur du palier de la courbe (σ, ϵ) définit sans ambiguïté, à une température donnée, le seuil de plasticité σ_y .

b) Dépendance en température de σ_y

L'évolution avec la température de la contrainte d'écoulement plastique σ_y pour le PP et l'alliage à base de PP est reportée sur la figure 3-5.

Pour les deux matériaux, σ_y diminue fortement avec la température. A titre indicatif, lorsque la température passe de 130 K à 230 K, σ_y décroît :

- de 250 MPa à 130 MPa pour le polypropylène (facteur $\cong 2$)
- de 210 MPa à 75 MPa pour l'alliage (facteur $\cong 3$).

Sur toute la gamme de température explorée, σ_y est plus faible dans l'alliage que dans le PP pur.

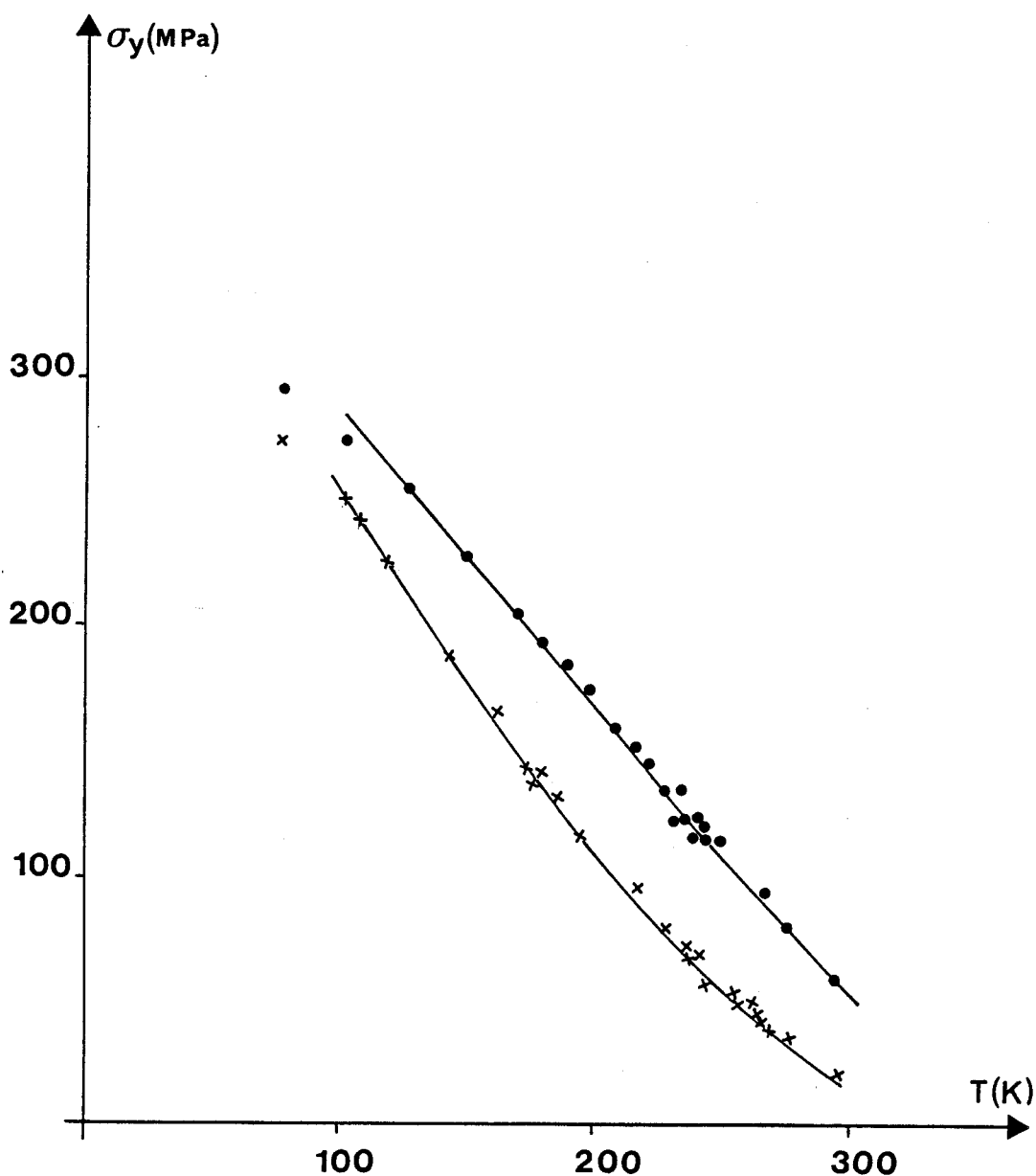


Figure 3-5 : Variation de la contrainte d'écoulement plastique σ_y avec la température

(●) PP ; (×) alliage (D)

11.2 - Volume d'activation opérationnel V_0

a) Détermination de V_0

Comme détaillé dans le chapitre 1, le volume d'activation opérationnel V_0 est mesuré expérimentalement par un essai de relaxation de la contrainte appliquée σ . Cet essai est mené au stade d'écoulement plastique σ_y et le décrément de contrainte $\Delta\sigma$ lors de la relaxation vérifie donc l'équation (1-21).

La valeur de V_0 est obtenue par un dépouillement informatisé du test de relaxation, mis au point par Ph. FRANCOIS. Pour un temps de dépouillement de la relaxation choisi par l'expérimentateur, le programme calcule la valeur optimale de la constante c telle que $\Delta\sigma$ varie linéairement avec $\ln(t+c)$; V_0 est ensuite déduit de la pente de la droite obtenue (chapitre 1).

Pour les deux matériaux étudiés et dans toute la gamme de température, nous remarquons que le volume V_0 varie avec le temps de dépouillement de la relaxation, jusqu'à atteindre une valeur quasi-constante au-delà de 300 secondes environ.

Le critère adopté consiste à analyser la relaxation de contrainte sur une durée égale à 9 fois la constante de temps c . Ce choix est raisonnable puisque la valeur de V_0 correspond alors, pour les deux systèmes et à toute température, à la valeur stabilisée.

La figure 3-6 présente les courbes obtenues à 238 K et à 275 K ; la flèche sur chaque courbe indique le point associé à $9c$.

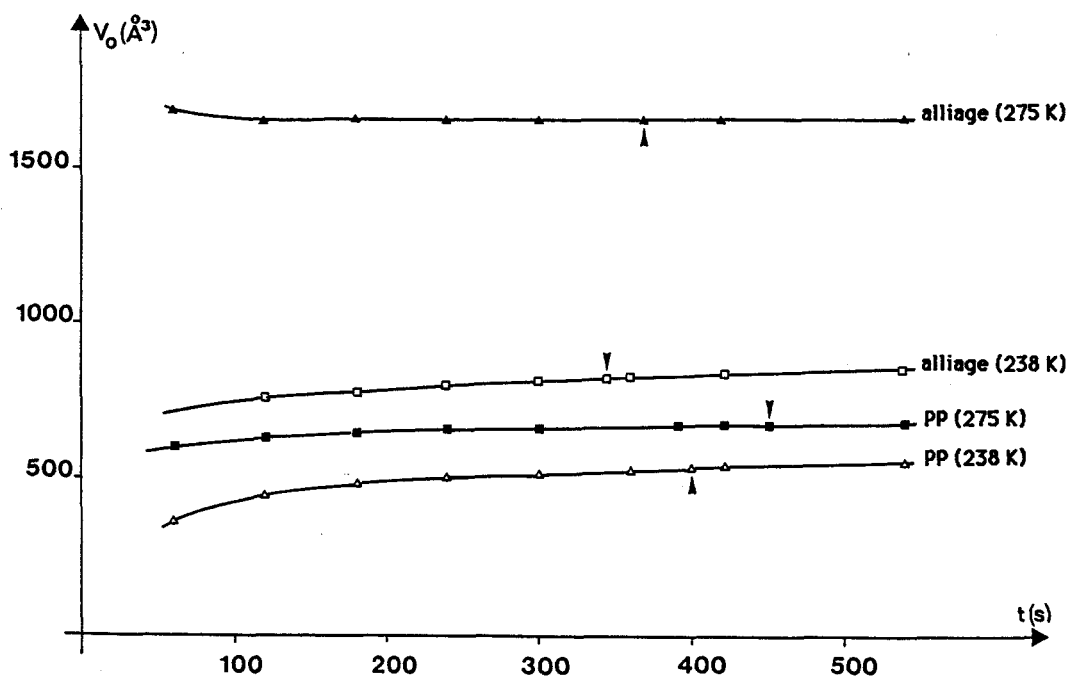
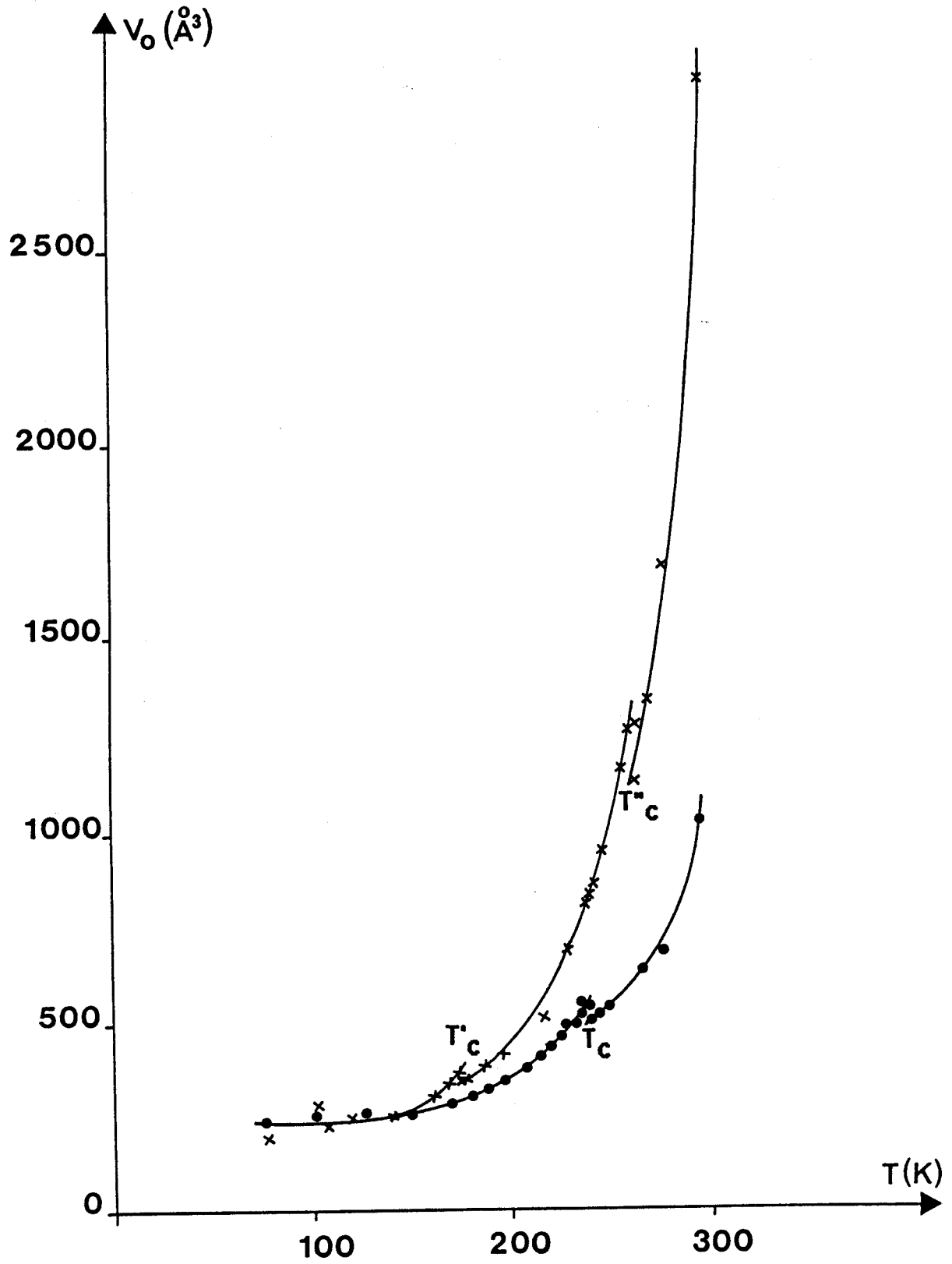


Figure 3-6 : Variation de V_0 avec le temps de dépouillement de la relaxation



*Figure 3-7 : Variation du volume d'activation V_0 avec la température
(●) PP ; (×) alliage (D)*

b) Dépendance en température de V_0

La figure 3-7 présente la variation avec la température de $V_0(\sigma_y)$ pour le PP et son alliage.

Trois singularités sont mises en évidence sur ces courbes :

- à $T_c \cong 240$ K pour le PP
- à $T'_c \cong 175$ K
pour l'alliage
- à $T''_c \cong 255$ K

Nous constatons d'autre part que les deux tracés se confondent dans le domaine des très basses températures ($T < 150$ K). La valeur commune de V_0 est de l'ordre de 250 \AA^3 .

II.3 - Enthalpie et énergie d'activation. ΔH_0 et ΔG_a

a) Cas du polypropylène

La figure 3-8 montre l'évolution avec la température :

- de l'enthalpie d'activation opérationnelle ΔH_0 , déterminée d'après l'équation (1-12). La pente ($d\sigma_y/dT$) est calculée, en chaque point expérimental, en la tangente à la courbe $\sigma_y (T)$.
- de l'énergie libre d'activation de Gibbs ΔG_a , obtenue par les deux méthodes de détermination (équations (1-11) et (1-14)).

La fréquence de mesure du module E est $\nu_{\text{mod}} = 1$ KHz.

Les valeurs numériques de $E(0)$, T_m et $\Delta G_a (T_m)$ introduites dans l'équation (1-14) sont respectivement égales à 5325 MPa, 169 K et 0.198 eV.

Les valeurs de E à basse température (< 160 K) sont extrapolées à partir de la figure 3-2.

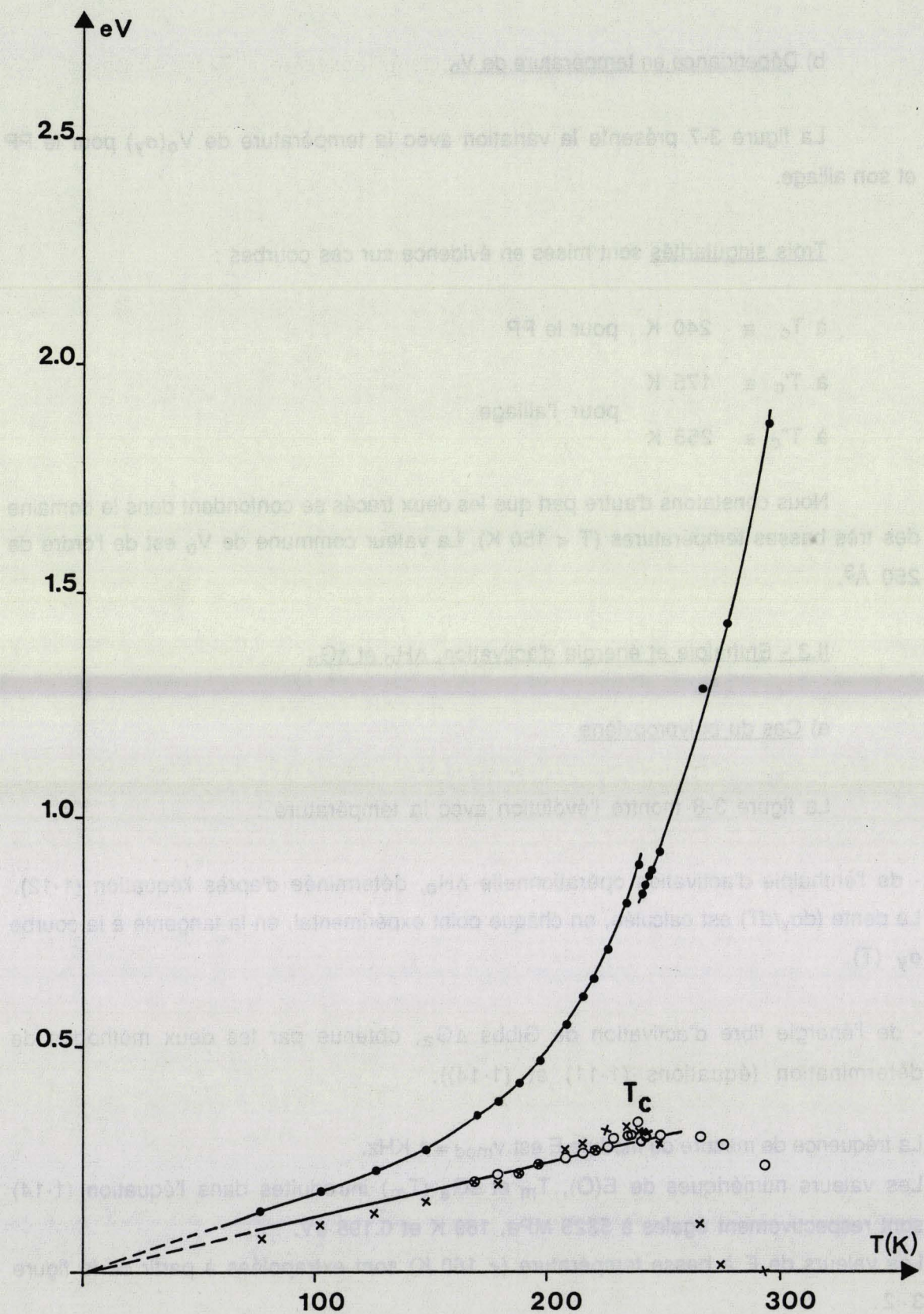


Figure 3-8 : Variation avec la température de l'enthalpie d'activation ΔH_0 (●) et de l'énergie libre d'activation ΔG_a (× 1ère méthode ; ○ 2ème méthode) pour le PP

La courbe $\Delta H_0 (T)$ amplifie la singularité observée à $T_c \cong 240 \text{ K}$ sur $V_0(T)$ (figure 3-7).

Cette température T_c est également déterminante dans l'évolution avec la température de l'énergie d'activation ΔG_a :

- jusqu'à T_c , les deux déterminations de ΔG_a coïncident.

Les valeurs de ΔG_a varient linéairement avec la température et la courbe passe par l'origine. ΔG_a s'écrit donc : $\Delta G_a = \alpha kT$; la pente α est égale à 14.

- au-delà de T_c , les deux déterminations de ΔG_a ne concordent plus.

b) Cas de l'alliage

Dans le cas de l'alliage ternaire (PP/PEHD/EPR), les variations avec la température de l'enthalpie d'activation ΔH_0 et de l'énergie d'activation ΔG_a (avec le module E mesuré à $v_{\text{mod}} = 1 \text{ KHz}$) sont reportées sur la figure 3-9.

La courbe $\Delta H_0 (T)$ se décompose en trois portions, de part et d'autre des températures $T'_c \cong 175 \text{ K}$ et $T''_c \cong 255 \text{ K}$ déjà mises en évidence sur $V_0 (T)$ (figure 3-7).

Les valeurs de ΔG_a , déterminées suivant les équations (1-11) et (1-14), s'accordent jusqu'à T'_c environ. La courbe commune est une droite passant par l'origine : $\Delta G_a = \alpha kT$ avec une pente α évaluée à 14, comme dans le cas du polypropylène pur.

A titre indicatif, les valeurs de $E(O)$, T_m et $\Delta G_a (T_m)$ valent respectivement pour l'alliage : 5115 MPa, 102 K et 0.128 eV (équation (1-14)).

III - ANALYSE DES RESULTATS

Nous résumons dans ce paragraphe les informations issues de l'analyse thermodynamique de la déformation plastique et relatives au mécanisme de déformation élémentaire impliqué au seuil de plasticité.

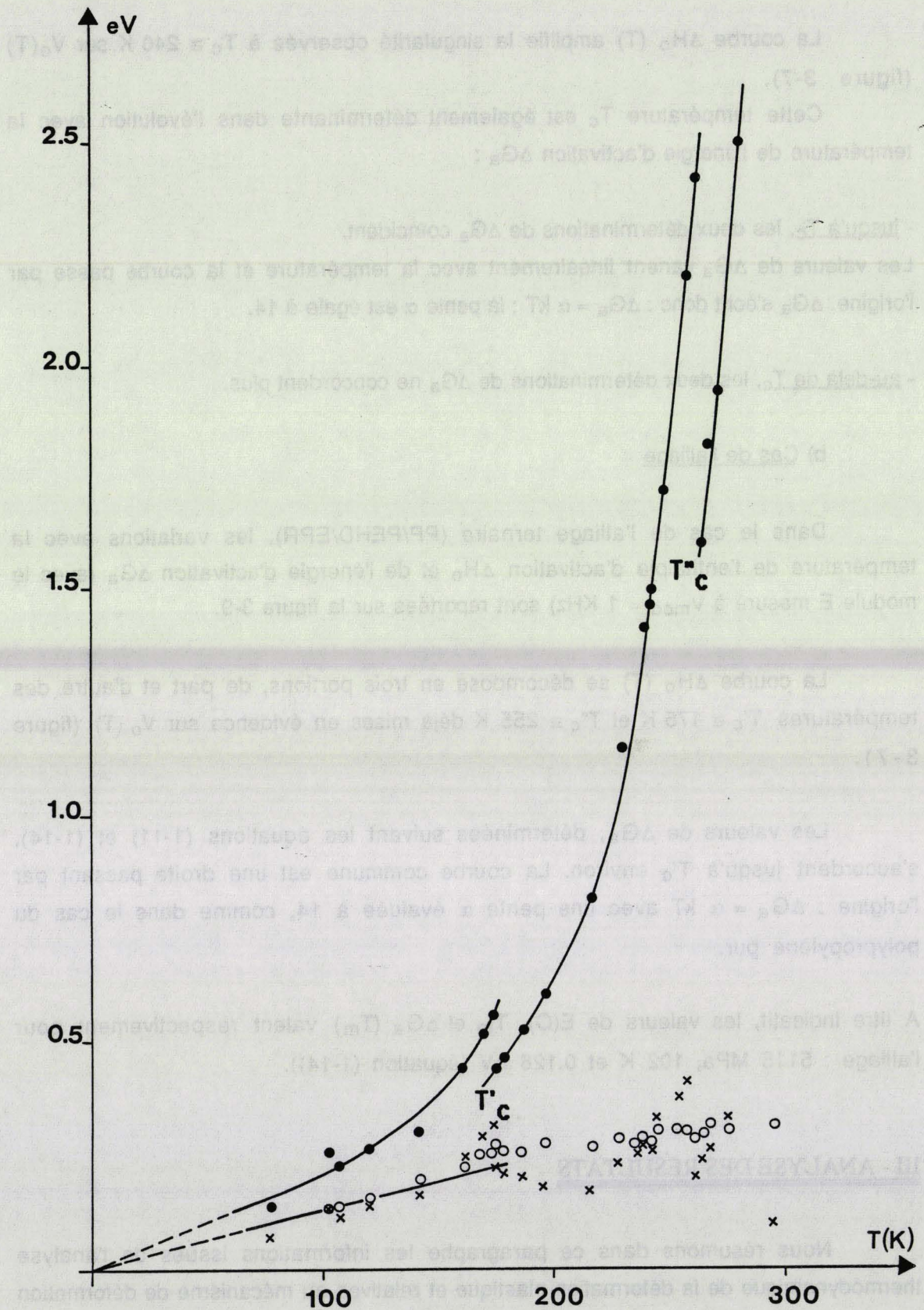


Figure 3-9 : Variation avec la température de l'enthalpie d'activation ΔH_0 (●) et de l'énergie libre d'activation ΔG_a (× 1ère méthode ; ○ 2ème méthode) pour l'alliage (D)

Nous calculons la fréquence d'activation v_{def} du processus mis en jeu au stade d'écoulement plastique des deux matériaux testés.

Nous recherchons ensuite l'origine moléculaire des températures critiques mises en évidence sur les courbes expérimentales $V_o(T)$, $\Delta H_o(T)$ et $\Delta G_a(T)$.

L'interprétation de ces résultats nous conduit à formuler les questions auxquelles l'analyse thermodynamique usuelle du seuil de plasticité ne permet pas de répondre.

III.1 - Commentaires des courbes $\Delta G_a(T)$

◆ Jusqu'à $T_c \cong 240$ K dans le PP et $T'_c \cong 175$ K dans l'alliage

L'accord entre les deux déterminations de l'énergie libre d'activation ΔG_a (équations (1-11) et (1-14)) signifie que :

- le volume d'activation opérationnel V_o représente effectivement le "vrai" volume d'activation V_a , c'est-à-dire la dérivée de ΔG_a par rapport à la contrainte. En d'autres termes, d'après l'équation (1-10), le facteur pré-exponentiel $\dot{\epsilon}_o$ de la loi de comportement (1-1) est indépendant de la contrainte σ . La dépendance en contrainte de $\dot{\epsilon}_p$ est donc essentiellement exponentielle.

D'autre part, l'obtention pour $\Delta G_a(T)$ d'une droite passant par l'origine ($\Delta G_a = \alpha kT$) indique que :

- le seuil de plasticité du polypropylène et de son alliage est régi par un mécanisme de déformation thermiquement activé unique.

De plus, il est à rappeler que la pente α est la même pour les deux matériaux ($\alpha = 14$). L'événement élémentaire de la plasticité est donc caractérisé par la même énergie dans le PP et son alliage.

◆ Au-delà de T_c dans le PP et de T'_c dans l'alliage

La divergence entre les deux calculs de ΔG_a ne permet plus de tirer de conclusions concernant ce paramètre d'activation.

III.2 - Cohérence de la détermination de ΔG_a (T)

a) Position du problème

Comme nous l'avons détaillé dans le chapitre 1 (section II.2.c), une détermination quantitative cohérente des valeurs de l'énergie libre d'activation ΔG_a n'est obtenue que si la fréquence ν_{mod} de mesure du module élastique est de l'ordre de la fréquence d'activation ν_{def} du processus élémentaire de déformation.

La fréquence ν_{def} est calculée à partir de la pente α de la courbe ΔG_a (T) selon l'équation :

$$\nu_{\text{def}} = 10^{12} \exp(-\alpha)$$

Dans le cas du PP et de son alliage, nous trouvons :

$$\nu_{\text{def}} \cong 830 \text{ KHz} .$$

Cette fréquence ν_{def} est largement supérieure à la fréquence ν_{mod} (1 KHz). Bien que la variation de ΔG_a avec la température ne soit pas à remettre en cause qualitativement, la mesure cohérente de cette énergie requiert de disposer de valeurs du module à une fréquence ν_{mod} très supérieure au KHz [30].

Ce type de problème a déjà été rencontré lors de travaux antérieurs menés au laboratoire* [28,32,33].

Dans le cas du PP et de son alliage, nous pouvons accéder à la fréquence d'activation ν_{def} indépendamment de la procédure proposée dans [30].

* Notons que la répétition de tels résultats a incité le L.S.P.E.S. à s'équiper d'un dispositif de mesures dynamiques par ultra-sons (fréquences supérieures au Mégahertz). La phase de mise au point de cette technique a été conduite par Ph. FRANCOIS ; les premières mesures fiables, réalisées sur le PP, ont été obtenues lors de la rédaction de ce mémoire.

La solution consiste à exploiter des mesures du module de cisaillement μ réalisées à très basses fréquences (10^{-2} , 10^{-1} et 1 Hz). Ces mesures ont été effectuées par C. JOURDAN sur une micro-machine de torsion ; la gamme de température balayée s'étend de 100 K à 380 K environ [44].

b) Détermination de la fréquence d'activation v_{def}

Pour chacun des deux matériaux testés, nous calculons la dépendance en température de l'énergie libre d'activation de Gibbs ΔG_a , en injectant successivement dans l'équation (1-11) les valeurs de μ mesurées à 10^{-2} , 10^{-1} , 1 et 7.8 Hz ; nous rappelons que la mesure à 7.8 Hz est menée sur le visco-élasticimètre Métravib.

Soulignons qu'à chaque fréquence la courbe $\Delta G_a (T)$ obtenue est une droite passant par l'origine, jusqu'à T_c dans le polypropylène et T'_c dans l'alliage, et que la pente α de cette droite est la même pour les deux matériaux comme à la fréquence de 1 KHz.

Les valeurs de α et de v_{def} correspondant à chaque fréquence v_{mod} sont reportées dans le tableau 3-1.

v_{mod} (Hz)	α	v_{def} (KHz)	$\ln v_{mod}$	$\ln v_{def}$
10^{-2}	11.0	16702	-4.60	16.63
10^{-1}	11.3	12373	-2.30	16.33
1	11.6	9166	0	16.03
7.8	12.3	4552	2.05	15.33
10^3	14.0	831	6.91	13.63

Tableau 3-1

L'évolution de la fréquence ν_{def} avec la fréquence ν_{mod} est présentée sur la figure 3-10 sous la forme d'une courbe Log-Log.

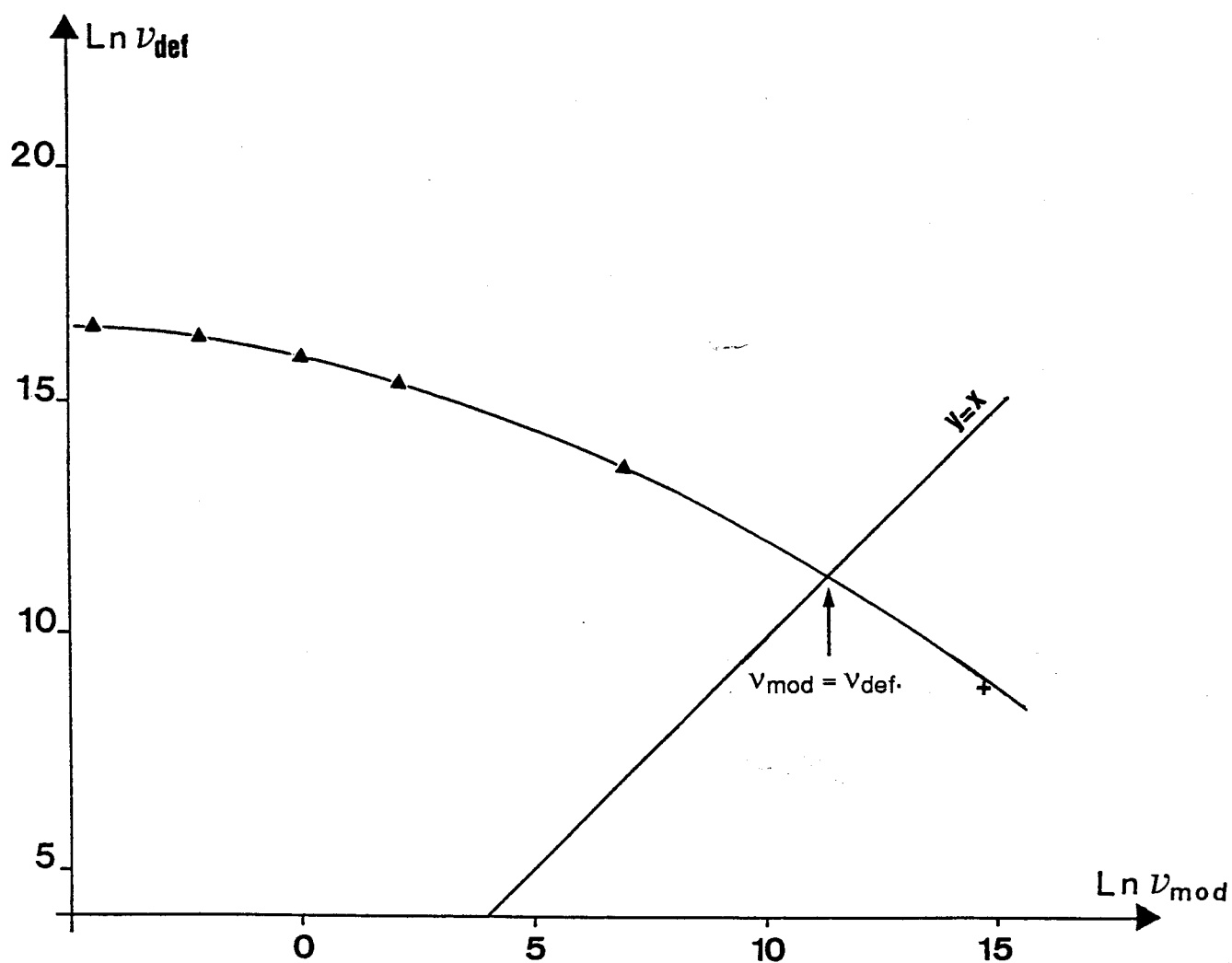


Figure 3-10 : Evolution de la fréquence d'activation ν_{def} avec la fréquence ν_{mod} de mesure du module pour le PP et son alliage (D)

+ point complémentaire obtenu à 2,25 MHz sur le PP (ultra-sons)

Nous cherchons à déterminer, à partir de la figure 3-10, la fréquence v_{mod} telle que $v_{\text{mod}} = v_{\text{def}}$.

Pour éviter d'extrapoler la courbe "manuellement" jusqu'à ce qu'elle intercepte la droite d'équation " $y = x$ ", nous effectuons un ajustement polynomial de cette courbe. Nous montrons qu'elle se décrit correctement par un polynôme de degré 2.

Numériquement, nous obtenons :

$$y = (-1,59 \cdot 10^{-2}) x^2 - 0,22 x + 15,93$$

avec $x = \text{Ln } v_{\text{mod}}$ et $y = \text{Ln } v_{\text{def}}$.

Cette équation est vérifiée avec la condition " $y = x$ " pour :

$$v_{\text{mod}} = v_{\text{def}} \cong 85 \text{ KHz}$$

Il est à signaler que la détermination de la fréquence v_{def} par extrapolation se révèle à posteriori tout à fait valide.

En effet, elle est confirmée par la première série de mesures de module réalisée au laboratoire sur le PP par sollicitation ultra-sonique ($v_{\text{mod}} = 2.25 \text{ MHz}$), entre 173 K et 303 K ; la courbe $E(T)$ obtenue à cette haute fréquence est présentée dans l'annexe 2 sur la figure 2/1.

A la fréquence de 2.25 MHz, nous effectuons le calcul de l'énergie libre d'activation ΔG_a et montrons que ΔG_a s'écrit : $\Delta G_a = 18.8 \text{ kT}$. La fréquence v_{def} associée à cette droite est 6.84 KHz. Nous constatons que ce point complémentaire est en bon accord avec l'ajustement proposé (figure 3-10).

La connaissance de la fréquence d'activation v_{def} commune au PP et à son alliage permet de déterminer, à partir de l'équation (1-16), la "vraie" pente α telle que $\Delta G_a = \alpha \text{ kT}$. Nous trouvons : $\alpha = 16.3$.

Nous sommes donc en mesure d'estimer, dans l'intervalle de température où $\Delta G_a = \alpha \text{ kT}$, les valeurs réelles de l'énergie libre d'activation ΔG_a . En d'autres termes, nous connaissons précisément l'énergie caractéristique de l'événement élémentaire de déformation plastique dans le PP et son alliage.

III.3 - Commentaires des courbes $V_0(T)$

L'examen des courbes $V_0(T)$ fournit un autre paramètre caractéristique du processus élémentaire de la plasticité, à savoir son extension spatiale V_c (chapitre 1).

Comme le montre la figure 3-7, en dessous de 150 K environ, le volume d'activation opérationnel V_0 est constant et a la même valeur pour le PP et l'alliage à base de PP.

Dans cette gamme de température, l'analyse thermodynamique du seuil de plasticité montre que V_0 s'identifie au volume d'activation V_a et qu'il rend donc compte de la taille critique V_c du germe de cisaillement.

Nous rappelons d'autre part que la plasticité développée au sein d'un polymère soumis à un test de compression uniaxiale à vitesse de déformation constante se manifeste par l'apparition de bandes de cisaillement. Ces bandes de cisaillement, plus ou moins diffuses, se situent approximativement dans les plans de scission maximale.

Dans le cas du polypropylène et de son alliage, les clichés 10 et 11 illustrent très nettement cette situation.

Les bandes sont effectivement localisées à 45° environ de l'axe de compression. La contrainte résolue qui agit dans une de ces bandes est donc deux fois plus faible que la contrainte de compression appliquée. Par conséquent, les valeurs du volume d'activation V_0 portées sur la figure 3-7 doivent être multipliées par deux.

Le volume critique V_c est ainsi évalué à 500 Å³.

Cette valeur représente le volume d'environ six unités monomères de polypropylène [54]. Ce résultat confirme la forte localisation de l'événement élémentaire de déformation plastique dans les polymères, déjà mise en évidence dans les cas du PS, du PMMA et du PEMA [29].

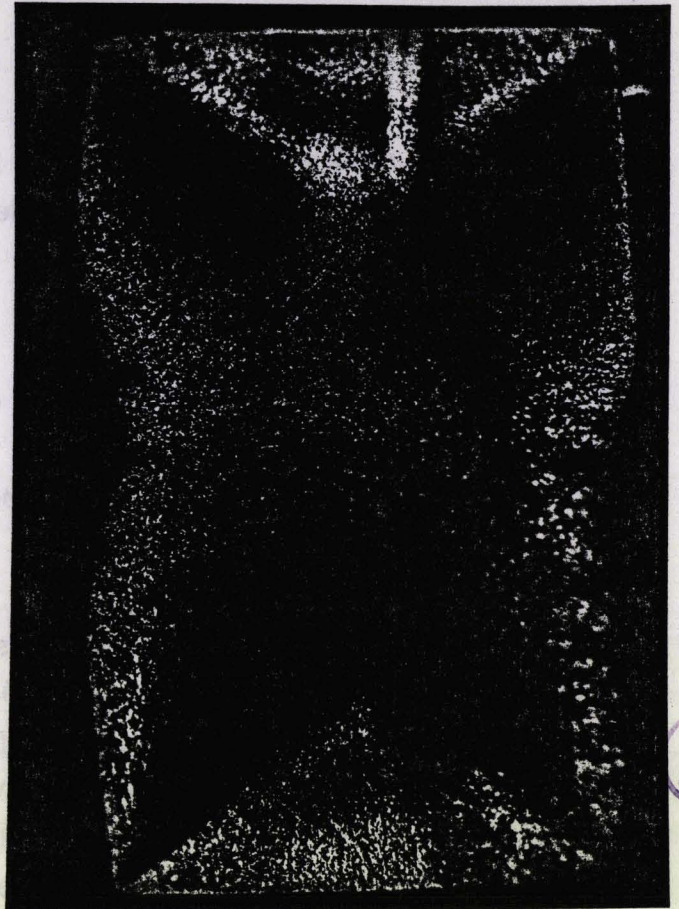
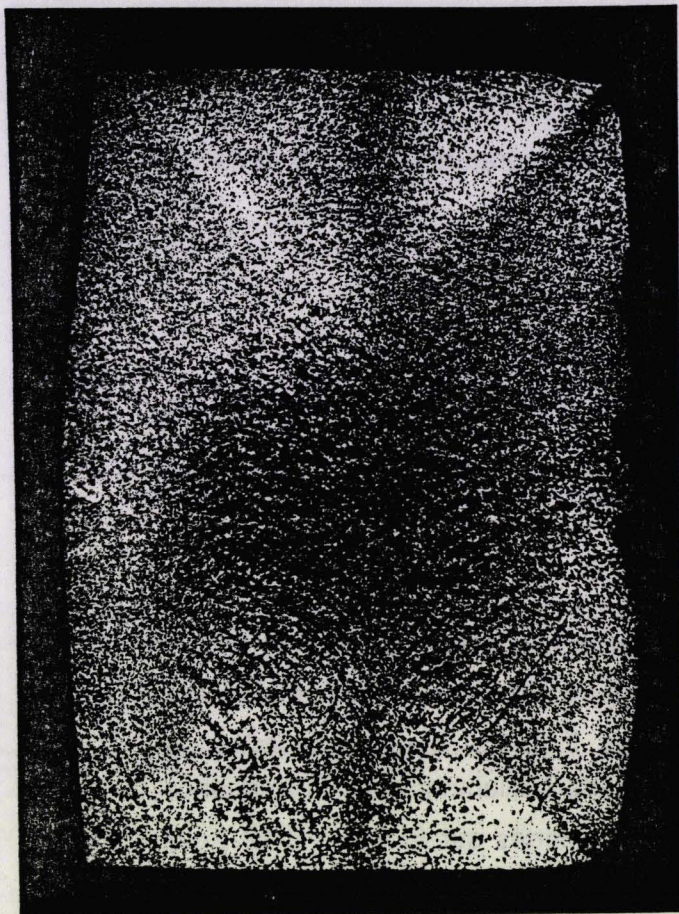


Photo 10 : Bandes de glissement
dans le PP à $T = 140 \text{ K}$

Photo 11 : Bandes de glissement
dans l'alliage D à $T = 200 \text{ K}$

1 mm

axe
de compression

Les photos 10 et 11 ont été réalisées en microscopie optique entre polariseur et analyseur croisés (microscope Zeiss).

Les échantillons ont été comprimés jusqu'à 30 % de déformation totale.

Avec une scie Isomet pourvue d'une lame diamantée, une lamelle de $200 \mu\text{m}$ d'épaisseur a été découpée au milieu de chaque échantillon et parallèlement à l'axe de compression.

L'observation est effectuée après polissage métallographique et obtention d'une épaisseur voisine de $100 \mu\text{m}$.

III.4 - Origine moléculaire des températures critiques

La figure 3-11 présente l'évolution avec la température de la tangente de l'angle de perte ($\text{tg } \delta$), mesurée à 1 KHz, pour le polypropylène pur et son alliage.

Nous constatons que :

- la température $T_c \cong 240$ K correspond au pied basse température du pic de transition vitreuse de la phase amorphe du polypropylène.

De même, dans l'alliage :

- la température $T'_c \cong 175$ K s'associe au début de la transition vitreuse de la phase EPR.

- la température $T''_c \cong 255$ K est la composante basse température de la transition vitreuse de la phase polypropylène.

La figure 3-11 rend compte de résultats obtenus à une fréquence de 1 KHz alors que la fréquence d'activation ν_{def} a été estimée à 85 KHz pour les deux matériaux.

Toutefois, sur un intervalle de fréquences inférieur à deux décades, la localisation du pied des pics de transition vitreuse varie faiblement avec la fréquence ainsi que l'illustrent les résultats de B.E. READ [55] reportés sur la figure 3-12 ; ces résultats sont présentés à la fréquence de 85 KHz sur un polypropylène similaire à celui fourni par ATOCHEM ($d = 0.906$; $\chi_c \cong 65$ %).

III.5 - Interprétation des résultats en dessous des températures critiques

La connaissance de l'origine moléculaire des températures critiques

$$\begin{array}{lll} T_c & \cong & 240 \text{ K} \quad \text{pour le polypropylène} \\ T'_c & \cong & 175 \text{ K} \\ & & \text{pour l'alliage PP + PEHD + EPR} \\ T''_c & \cong & 255 \text{ K} \end{array}$$

nous éclaire sur les résultats obtenus à basse température par le biais de l'analyse thermodynamique du seuil d'écoulement plastique.

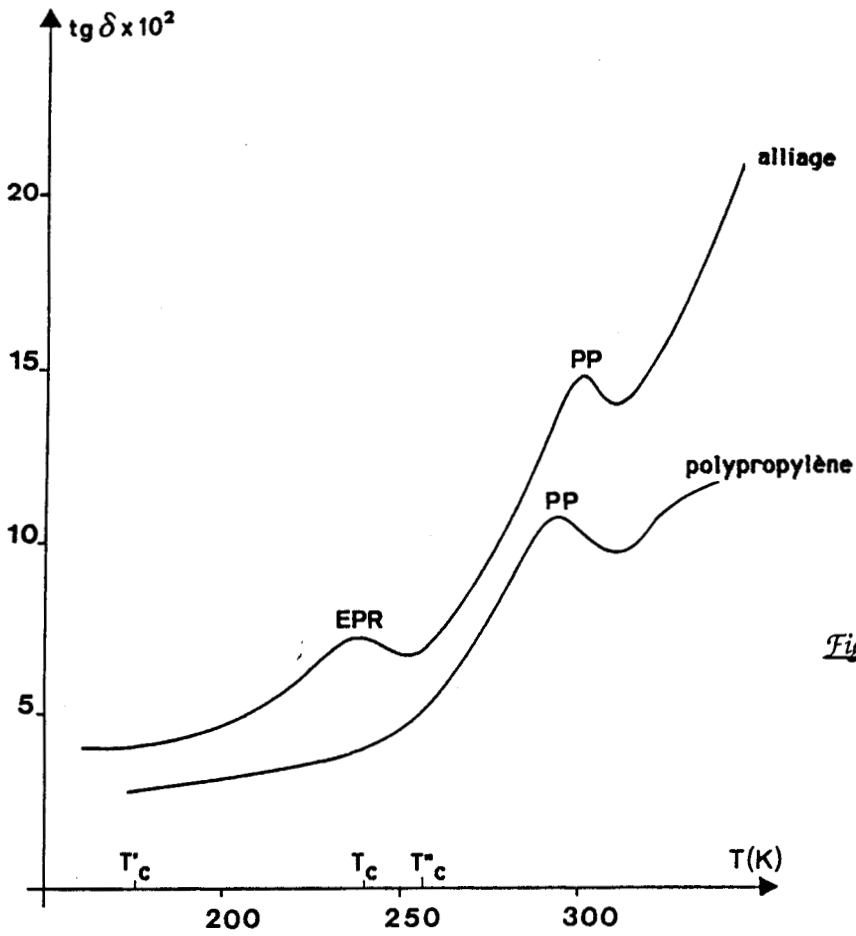


Figure 3-11 : Variation de l'angle de perte δ avec la température, à 1 KHz, pour le PP et son alliage (D)

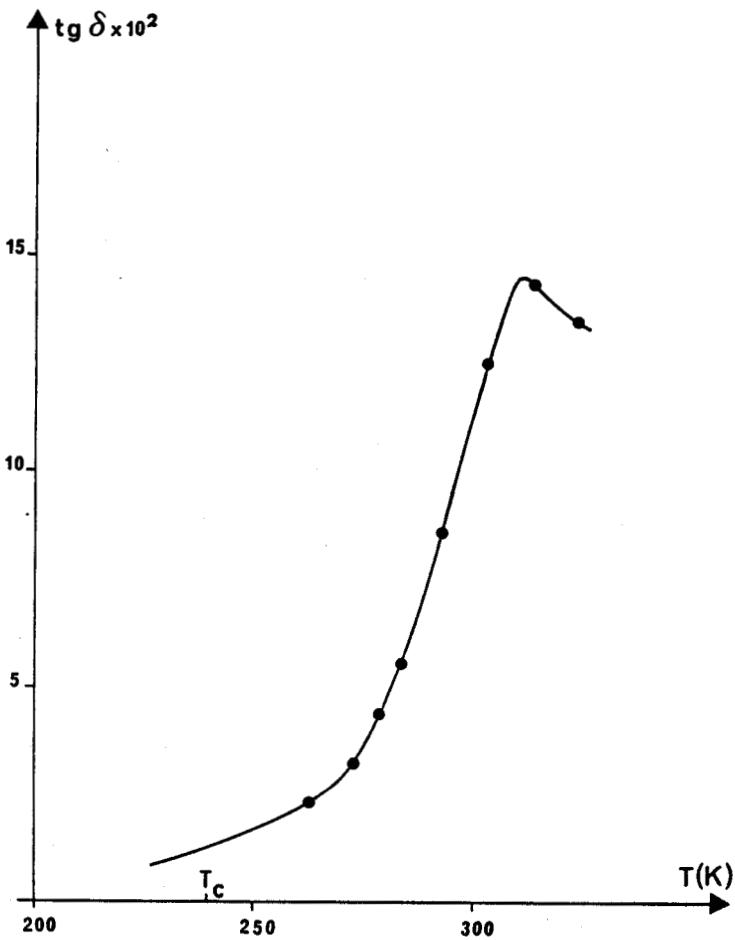


Figure 3-12 : Variation de l'angle de perte δ avec la température pour un polypropylène, à 85 KHz (données de B.E. READ [55])

Trouver que l'énergie de l'événement élémentaire de déformation plastique (ΔG_a) est identique pour les deux matériaux aussi longtemps que la température est inférieure à T'_c se justifie par le fait que, dans ce domaine de température, les phases amorphes des deux systèmes sont dans des états vitreux comparables.

Cet argument est conforté par l'obtention du même volume critique V_c pour le PP et son alliage. L'extension spatiale du mécanisme élémentaire de plasticité est donc elle aussi insensible à la présence de la phase EPR (vitreuse).

Il est essentiel d'insister sur le point suivant de notre analyse : l'interprétation précédente des résultats sous-entend que la déformation plastique est essentiellement contrôlée par la nucléation et la propagation de germes de plasticité dans la phase amorphe des matériaux.

En effet, ces phénomènes se déroulent plus difficilement dans les zones amorphes (du fait de l'absence de périodicité cristalline) que dans les lamelles cristallines où la propagation de dislocations est énergétiquement plus aisée.

Avant de conclure la première partie de ce chapitre, soulignons que l'analyse thermodynamique du seuil de plasticité de l'alliage ternaire n'a pas du tout mis en évidence la présence du PEHD. Le faible pourcentage massique de PEHD (3.5 %) et le fait qu'il soit "noyé" dans les nodules d'EPR expliquent sans doute cet effet.

IV - CONCLUSION

Lorsque la phase amorphe du polypropylène et la phase EPR sont toutes deux dans des états vitreux, le seuil d'écoulement plastique du PP pur et de son alliage est gouverné par la propagation, dans les parties amorphes respectives des deux matériaux, du même germe élémentaire de plasticité (même énergie ΔG_a , même taille V_c).

La mise en évidence d'une variation linéaire des valeurs de ΔG_a avec la température indique que le mécanisme de déformation impliqué au seuil de plasticité des deux matériaux est thermiquement activé.

L'analyse thermodynamique de la déformation plastique ne permet cependant pas d'évaluer de manière directe, c'est-à-dire en observant la courbe $\Delta G_a (T)$, comment les modifications structurales liées à l'apparition des températures de transition vitreuse des phases en présence influent sur l'événement élémentaire de plasticité :

- ces restructurations moléculaires modifient-elles la hauteur de l'obstacle localisé que doit franchir le défaut ?
- affectent-elles le champ de contraintes internes σ_i au sein duquel se propage ce défaut ?

Pour répondre à ces questions, il est clair qu'il nous faut d'abord déterminer la nature des singularités mises en évidence sur les courbes $V_0 (T)$.

Ce sont en effet ces singularités qui, amplifiées sur les courbes $\Delta H_0 (T)$, entraînent les divergences observées sur les courbes $\Delta G_a (T)$ aux températures critiques T_c et T'_c .

Connaître l'origine de ces singularités est donc capital pour la compréhension des mécanismes de déformation qui régissent la plasticité au-delà des températures critiques.

Nous résolvons ce problème dans la deuxième partie de ce chapitre.

Les conclusions que nous tirons nous permettent d'interpréter nos résultats en proposant un modèle de déformation.

DEUXIEME PARTIE

PROPOSITION D'UN MODELE DE DEFORMATION

I - ANALYSE DES SINGULARITES OBSERVEES SUR $V_0(T)$

- I.1 - Activation thermique de V_0 et de σ_y ; température athermique - cas général
- I.2 - Cas du polypropylène et de son alliage PP/PEHD/EPR (D)

II - LES HYPOTHESES DU MODELE DE DEFORMATION

III - VERIFICATION DU MODELE DE DEFORMATION

- III.1 - Détermination expérimentale des températures athermiques
- III.2 - Hauteur ΔH_{00} de la barrière d'énergie

IV - IMPLICATIONS DU MODELE DE DEFORMATION

- IV.1 - Mise en évidence de l'effet entropique
- IV.2 - Cas de l'alliage intermédiaire PP/EPR (B)

I - ANALYSE DES SINGULARITES OBSERVEES SUR $V_o(T)$

Nous examinons l'évolution avec la température du volume d'activation opérationnel V_o dans le cas général où aucune singularité n'est observée.

L'analyse de cette courbe est mise en parallèle avec la dépendance en température de la contrainte d'écoulement plastique σ_y et de la contrainte interne σ_i .

Nous définissons alors le concept de "température athermique T_a " et présentons les méthodes expérimentales de détermination de ce paramètre.

Les données relatives au polypropylène et à son alliage sont traitées dans ce cadre.

1.1 - Activation thermique de V_o et de σ_y ; température athermique - cas général

Rappelons que la loi de comportement du matériau au seuil de plasticité s'écrit, à vitesse de déformation constante :

$$\dot{\epsilon}_p = \dot{\epsilon}_o \exp\left(\frac{-\Delta G_a}{kT}\right) \quad (3-3) \text{ identique à (1-1)}$$

et que le volume d'activation opérationnel V_o est défini par :

$$V_o = kT \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}_p}{\partial \sigma}\right)_{T, \sigma_i} \quad (3-4) \text{ identique à (1-10)}$$

D'autre part, la hauteur ΔG_o de la barrière d'énergie locale qui s'oppose à la propagation d'un défaut de plasticité s'écrit sous la forme de la somme de deux termes :

$$\Delta G_o = \Delta G_a + (\sigma_y - \sigma_i) V_a \quad (3-5)$$

- l'énergie libre d'activation de Gibbs ΔG_a représente l'énergie fournie à un germe de plasticité par les fluctuations thermiques.

- la quantité $(\sigma_y - \sigma_i) V_a$ correspond à l'énergie d'origine mécanique fournie par la contrainte effective $\sigma^* = \sigma_y - \sigma_i$.

Compte tenu de l'équation (3-5), la relation (3-3) se réécrit :

$$\dot{\epsilon}_p = \dot{\epsilon}_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_0}{kT}\right) \exp\left[\frac{(\sigma_y - \sigma_i)V_a}{kT}\right] \quad (3-6)$$

Ecrire cette expression sous-entend que le défaut, une fois un obstacle franchi, ne revient pas à sa position initiale (pas de saut en retour), mais conserve au contraire sa nouvelle position d'équilibre jusqu'à ce qu'il ait de nouveau suffisamment d'énergie pour passer l'obstacle suivant.

Cette configuration correspond au cas des fortes contraintes effectives.

Il est supposé que la hauteur ΔG_0 de la barrière d'énergie liée à l'obstacle localisé est peu affectée par la contrainte et la température [56].

Au fur et à mesure que la température augmente, ΔG_a croît et corrélativement le travail ($\sigma^* V_a$) fourni par la contrainte effective diminue, en accord avec l'équation (3-5).

Lorsque σ^* devient faible ($\sigma_y \rightarrow \sigma_i$), la probabilité d'un saut en retour du défaut ne peut plus être négligée [57] et l'expression (3-6) doit être remplacée par :

$$\dot{\epsilon}_p = \dot{\epsilon}_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_0}{kT}\right) \left[\exp\frac{(\sigma_y - \sigma_i)V_a}{kT} - \exp\frac{-(\sigma_y - \sigma_i)V_a}{kT} \right] \quad (3-7)$$

Les termes exponentiels entre crochets expriment successivement pour un défaut la probabilité d'un saut vers l'avant et celle d'un saut en arrière.

L'équation (3-7) peut s'écrire : $\dot{\epsilon}_p \equiv \text{sh} \frac{(\sigma_y - \sigma_i)V_a}{kT}$

Lorsque la contrainte ($\sigma_y - \sigma_i$) devient suffisamment faible, une linéarisation du sinus hyperbolique conduit à :

$$\dot{\epsilon}_p \equiv \dot{\epsilon}_0 \frac{(\sigma_y - \sigma_i)V_a}{kT} \exp\left(\frac{-\Delta G_0}{kT}\right) \quad (3-8)$$

En supposant que $\dot{\epsilon}_0$, ΔG_0 et V_a soient indépendants de la contrainte*, le volume d'activation opérationnel V_0 défini par la relation (3-4) s'exprime alors de manière directe sous la forme de l'équation (3-9):

$$V_0 \equiv \frac{kT}{\sigma_y - \sigma_i} \quad (3-9)$$

Cette expression indique que V_0 tend vers l'infini lorsque σ_y tend vers la valeur de la contrainte interne σ_i . Ce cas de figure est obtenu pour une température particulière notée T_a .

D'après la relation (3-5), à $T = T_a$, le défaut n'a plus besoin de l'énergie fournie par la contrainte effective σ^* pour franchir un obstacle.

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 1, la contrainte interne σ_i peut s'écrire : $\sigma_i = A \mu$ où μ représente le module élastique de cisaillement.

Ainsi, à partir de la température T_a , la variable réduite (σ_y/μ) garde une valeur constante A et est donc indépendante de la température.

Par abus de langage, la température T_a telle que :

$$\begin{aligned} \sigma_y &= \sigma_i \\ \Delta G_0 &= \Delta G_a \\ V_0 &\rightarrow \infty \end{aligned}$$

est appelée "température athermique".

Les figures 3-13, 3-14 et 3-15 illustrent cette présentation.

Au delà de T_a , le fait que la quantité (σ_y/μ) reste constante alors que la température augmente est en contradiction avec l'hypothèse initiale d'un franchissement, sous l'action conjointe de la température et de la contrainte, des obstacles localisés par les défauts.

Quand $\sigma_y \rightarrow \sigma_i$, l'expression (3-5) est un développement limité de ΔG_a au voisinage de ΔG_0 : $\Delta G_a = \Delta G_0 - V_a \sigma^$ avec $-V_a = (\partial \Delta G_a / \partial \sigma)_{\sigma^*=0}$; dans ce cas, V_a correspond à $(V_a)_{\sigma^*=0}$ et ne dépend donc plus de la contrainte.

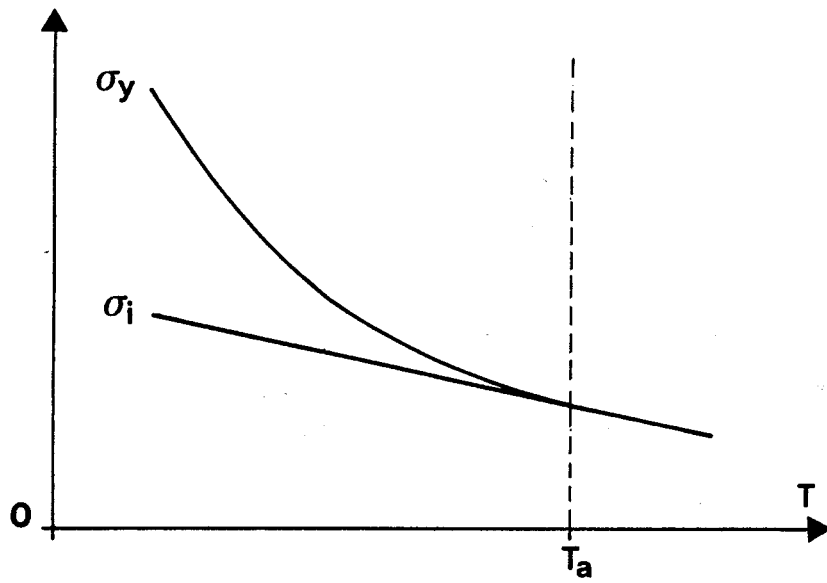


Figure 3-13 :
Température athermique T_a
et contrainte d'écoulement
plastique σ_y

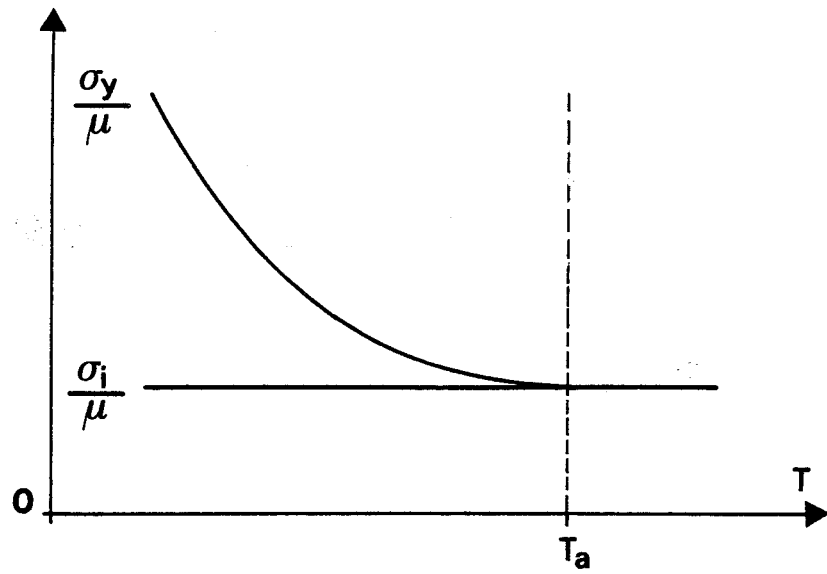


Figure 3-14 :
Température athermique T_a
et contrainte réduite (σ_y/μ)

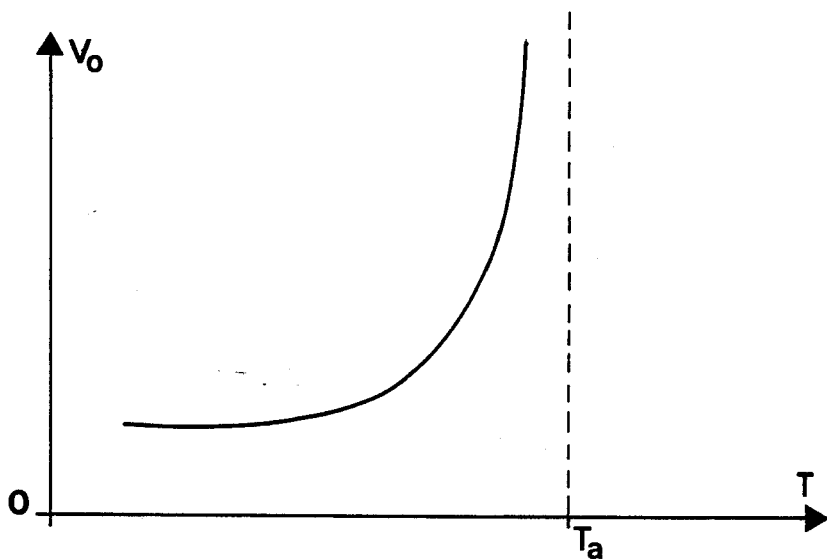


Figure 3-15 :
Température athermique T_a
et volume d'activation
opérationnel V_0

Ainsi, dès que la température athermique T_a est franchie :

- la contrainte appliquée σ_y ne rend plus compte du franchissement d'obstacles localisés ; σ_y ne sert plus qu'à vaincre le champ de contraintes internes σ_i qui règne au sein du matériau et ne concerne donc plus que des effets à longue portée ($\sigma_y = \sigma_i$).
- les fluctuations thermiques seules suffisent pour que les défauts se propagent et franchissent les obstacles ($\Delta G_o = \Delta G_a$). L'obstacle localisé est devenu "transparent" pour le défaut.

Il est donc clair que la déformation plastique n'est plus un processus thermiquement activé au delà de la température athermique T_a . Le seuil de plasticité ne peut plus être caractérisé par le biais d'une analyse thermodynamique telle que celle développée précédemment.

En ce sens, la connaissance de T_a est essentielle car elle délimite le domaine de température où un mécanisme thermiquement activé est susceptible de contrôler le seuil d'écoulement plastique.

Le tracé de l'évolution avec la température de la variable réduite (σ_y/μ) devrait permettre de déduire à la fois la température athermique T_a et la contrainte athermique σ_i (figure 3-14).

Cette courbe dépend toutefois de la fréquence par l'intermédiaire du module élastique de cisaillement μ . La détermination quantitative de T_a et de σ_i n'est possible en toute rigueur que lorsqu'il y a concordance entre la fréquence de mesure de μ (ν_{mod}) et la fréquence d'activation du processus élémentaire de déformation plastique (ν_{def}) (chapitre 1).

La courbe $V_o(T)$ constitue un meilleur outil pour accéder à la valeur de la température athermique. En effet, à vitesse de déformation constante $\dot{\epsilon}$, le paramètre V_o ne dépend pas de la fréquence.

Il apparaît toutefois délicat de définir avec précision, sur la figure 3-15, la température à laquelle le volume d'activation V_o tend vers l'infini.



Il est beaucoup plus aisé de déduire la valeur de T_a de la variation avec la température de la quantité λ définie par :

$$\lambda = \frac{kT}{V_o} = \left(\frac{\partial \sigma_y}{\partial \text{Ln } \dot{\epsilon}_p} \right)_{T, \sigma_i} \quad (3-10)$$

Le terme λ reflète la sensibilité de la contrainte d'écoulement à la vitesse de déformation plastique.

L'évolution de λ avec la température est représentée sur la figure 3-16 ; sur cette figure est également reportée la courbe $V_o(T)$.

L'extrapolation de la courbe $\lambda(T)$ à $\lambda = 0$ permet de déterminer la valeur de la température athermique T_a .

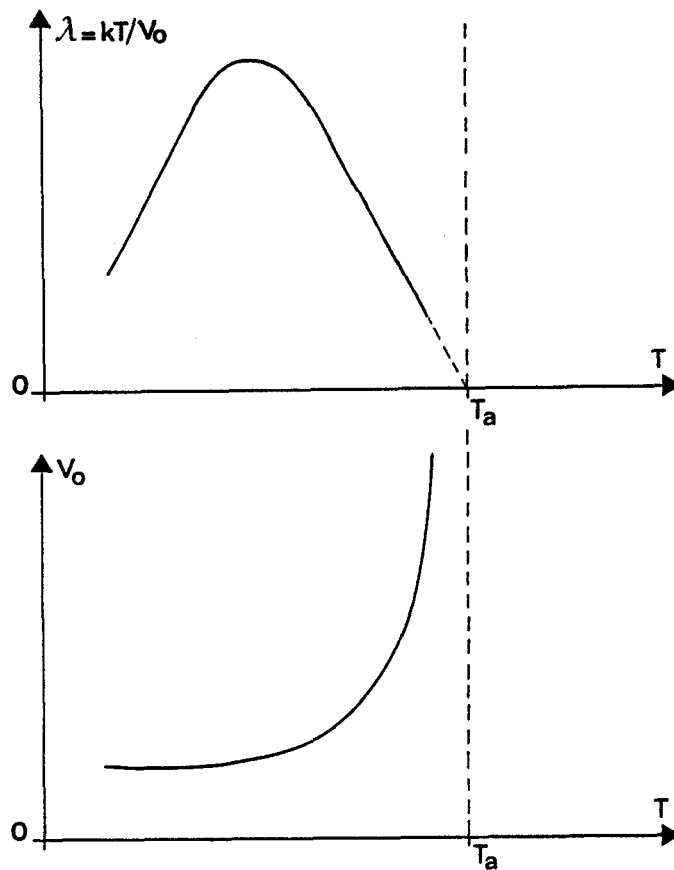


Figure 3-16 : Détermination de T_a à partir de $\lambda(T)$ et de $V_o(T)$

La contrainte athermique σ_i s'obtient directement en écrivant :

$$\sigma_i = \sigma_y(T = T_a)$$

Le profil de la courbe $\lambda(T)$ s'explique aisément à partir de l'équation (3-10) :

- à basse température, le volume V_0 est quasi constant ; λ augmente donc avec la température de manière linéaire.

- à température plus élevée, l'accroissement de V_0 avec la température l'emporte dans l'expression de λ , et λ diminue.

La détermination de la température athermique T_a par l'analyse de la courbe $\lambda(T)$ a été initialement appliquée dans le cas des métaux [58] puis étendue au cas des polymères [23].

Soulignons enfin que l'accord entre la valeur de T_a déduite de la courbe $\lambda(T)$ et celle issue de la courbe $\sigma_y/\mu(T)$ offre une vérification de la validité du choix de la fréquence ν_{mod} .

Nous examinons dans le paragraphe suivant les courbes $V_0(T)$ relatives au polypropylène et à son alliage.

I-2. Cas du polypropylène et de son alliage

Dans le cas du polypropylène, la figure 3-17 schématise l'évolution avec la température du volume d'activation V_0 .

A basse température, V_0 est pratiquement constant. Quand la température augmente, V_0 croît puis amorce une divergence. Cette divergence, tracée en pointillés fins, serait obtenue à la température athermique $T_{a,1}$. Elle n'est cependant pas mise en évidence puisque la variation de V_0 avec T présente une discontinuité à la température critique T_c inférieure à $T_{a,1}$.

Pour interpréter cette observation, nous proposons de décrire la courbe $\sigma^*(T)$ suivant le modèle de la figure 3-18.

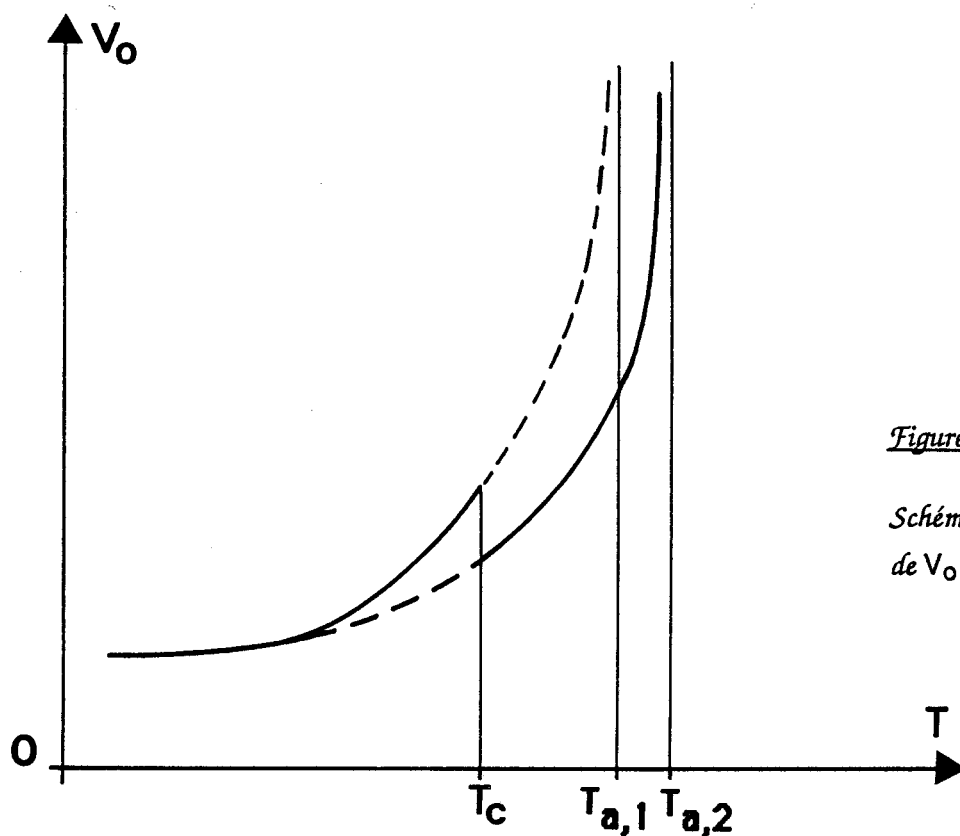


Figure 3-17:

Schématisation de la variation de V_0 avec T pour le PP

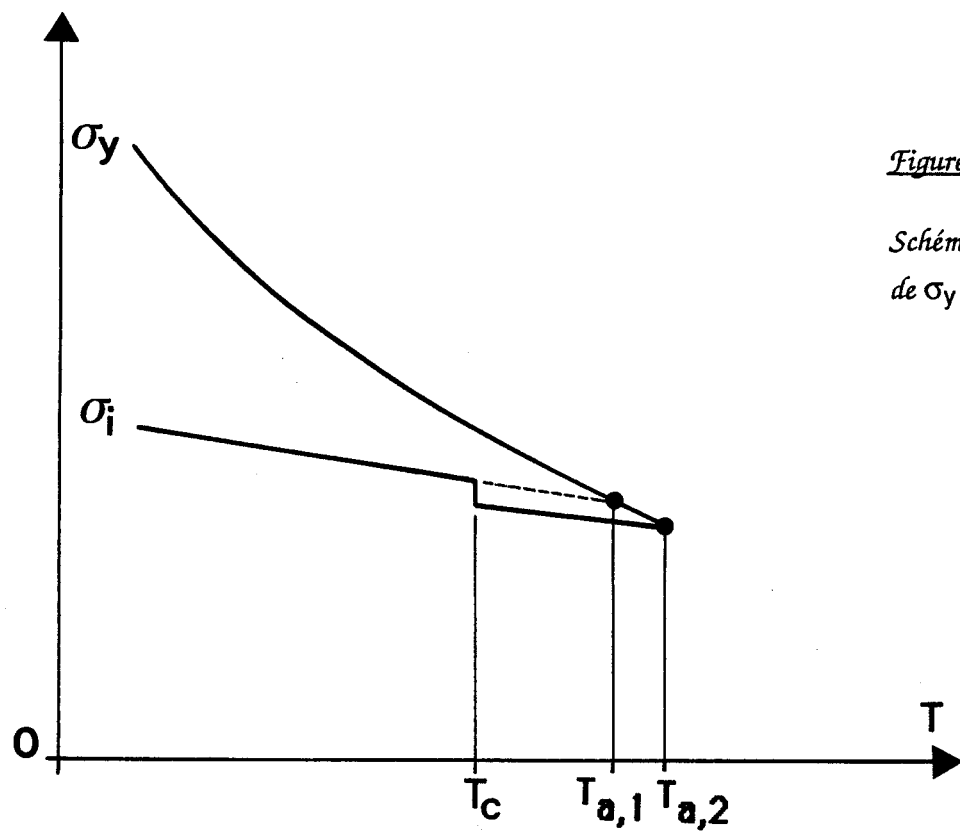


Figure 3-18:

Schématisation de la variation de σ_y et de σ_i avec T pour le PP

- à $T < T_c$

A très basse température, la contrainte effective σ^* est suffisamment élevée pour que la loi de comportement du matériau au seuil de plasticité soit traduite correctement par l'équation (3-6).

Lorsque la température augmente et s'approche de T_c , σ^* diminue et il devient logique de tenir compte des éventuels sauts en retour des défauts mobiles (équation (3-7)).

V_0 s'écrit alors $V_0 \cong kT/\sigma_y - \sigma_i$, ce qui rend compte de l'amorce de la divergence.

- à $T = T_c$

D'après l'expression précédente du volume opérationnel, la chute de V_0 observée à T_c provient nécessairement d'une augmentation du dénominateur ($\sigma_y - \sigma_i$).

Puisque σ_y diminue avec la température, cette augmentation doit être liée à une décroissance de la contrainte interne σ_i , plus marquée que celle de σ_y .

La figure 3-18 illustre ce phénomène.

- à $T > T_c$

Dès que la température critique T_c est franchie, l'augmentation de σ^* nous ramène à une situation analogue au régime de basse température (équation (3-6)).

Par conséquent, au delà de T_c , la courbe $V_0(T)$ se situe dans le prolongement de celle obtenue à basse température.

Au fur et à mesure que la température augmente, la contrainte σ^* subit de nouveau une décroissance continue. Parallèlement, le volume d'activation V_0 croît régulièrement.

Puisqu'aucune autre température critique n'est mise en évidence dans le polypropylène, la divergence de V_0 à la température athermique $T_{a,2}$ est observée expérimentalement.

Dans le cas de l'alliage à base de PP, la courbe $V_0(T)$ présente successivement aux températures T'_c et T''_c deux singularités attribuées à des chutes du champ de contraintes internes $\bar{\sigma}_i$ (figures 3-19 et 3-20).

Trois températures athermiques notées $T_{a',0}$, $T_{a',1}$ et $T_{a',2}$ sont alors définies.

En résumé

Pour le polypropylène et l'alliage PP/PEHD/EPR (noté D), la mesure du volume d'activation opérationnel V_0 à partir d'essais de relaxation de la contrainte menés au seuil de plasticité σ_y montre que le comportement de V_0 en fonction de la température est ponctué de singularités.

Ces singularités sont imputées à des chutes du champ de contrainte interne moyen $\bar{\sigma}_i$.

L'étape suivante de l'analyse consiste à corrélérer les changements intervenant dans $\bar{\sigma}_i$ aux phénomènes moléculaires qui apparaissent aux températures critiques.

A partir de cette information, nous énonçons les hypothèses du modèle de déformation envisagé pour rendre compte du processus de déformation plastique dans le polypropylène et son alliage, pour toute la gamme de température balayée.

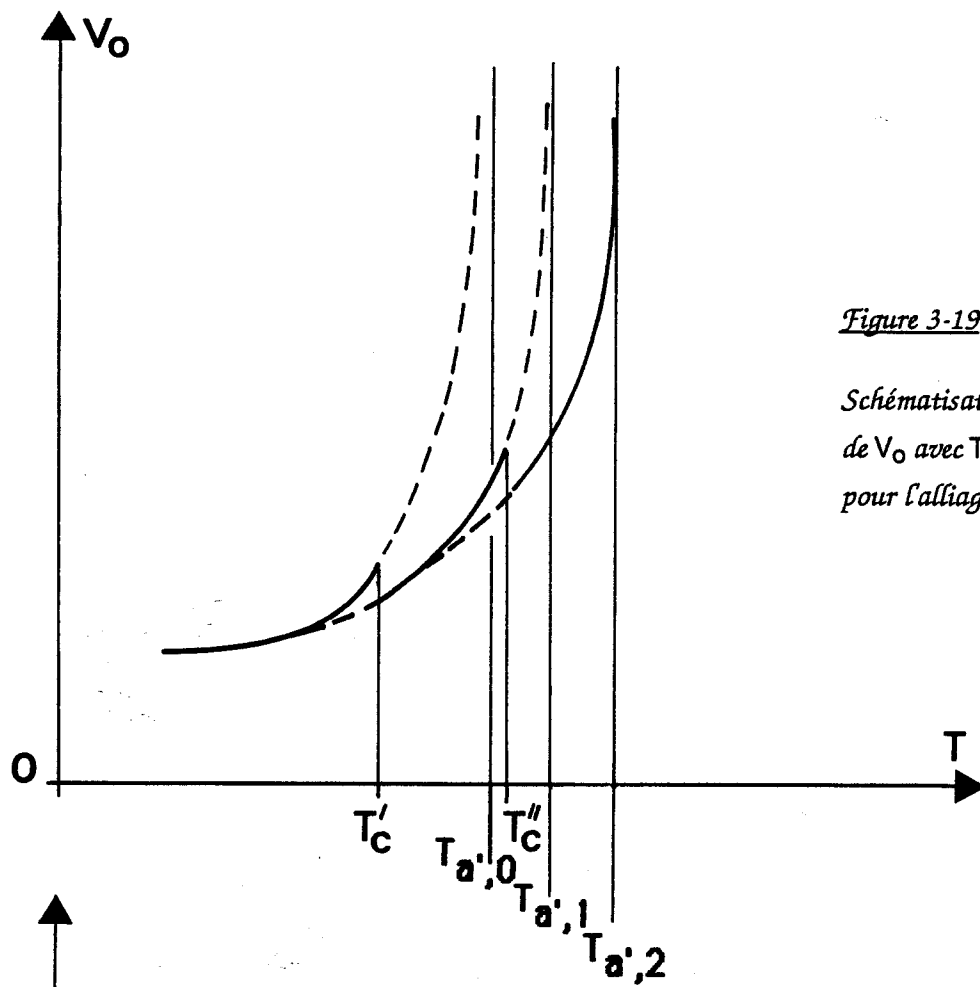


Figure 3-19 :

Schématisation de la variation de V_0 avec T pour l'alliage à base de PP (D)

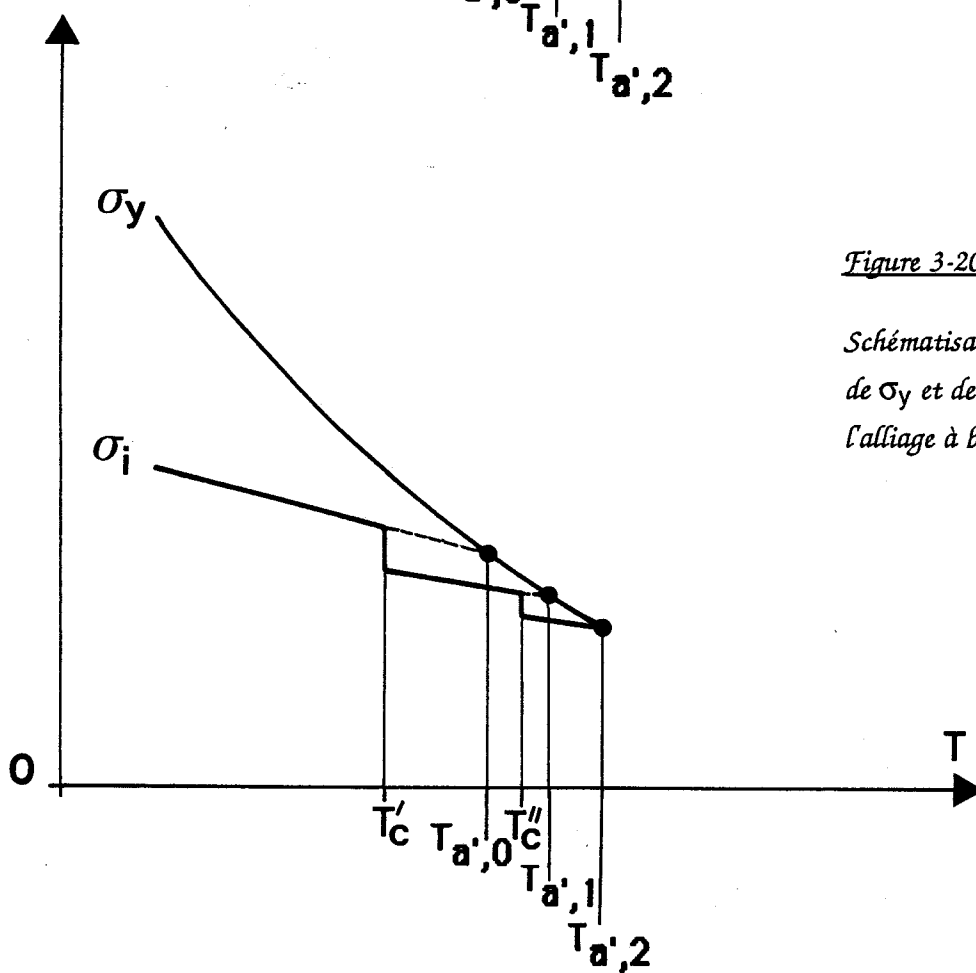


Figure 3-20 :

Schématisation de la variation de σ_y et de σ_i avec T pour l'alliage à base de PP (D)

II - LES HYPOTHESES DU MODELE DE DEFORMATION

Rappelons l'origine moléculaire des températures critiques $T_c = 240$ K, $T'_c = 175$ K et $T''_c = 255$ K (1ère partie de ce chapitre).

T_c et T''_c correspondent aux températures du début du pic de transition vitreuse de la phase amorphe PP dans le polypropylène pur et dans son alliage respectivement.

T'_c s'identifie dans l'alliage à la composante basse température du pic de transition vitreuse de la phase dispersée EPR.

Dès que T_c et T''_c sont franchies, des mobilités moléculaires commencent donc à se libérer au sein de la phase amorphe du polypropylène, dans le PP pur et dans l'alliage respectivement.

De même, à partir de T'_c , la phase EPR passe progressivement d'un état vitreux à un état caoutchoutique.

Ces modifications structurales entraînent des relaxations de concentrations de contrainte au sein des matériaux.

Ces effets se traduisent par une diminution des interactions élastiques à longue portée s'exerçant sur un défaut de plasticité : le champ de contrainte interne moyen $\bar{\sigma}_i$ chute.

Le modèle de déformation que nous suggérons repose sur l'hypothèse que la chute de $\bar{\sigma}_i$ est le seul effet induit par les réarrangements structuraux liés à l'apparition des mobilités moléculaires.

En d'autres termes, nous supposons que le mécanisme élémentaire local de la déformation plastique n'est pas affecté par l'introduction de ces mobilités.

Notons que l'analyse thermodynamique du seuil de plasticité a permis de caractériser cet événement élémentaire (détermination de ΔG_a et de V_c) et a montré qu'il était le même dans les deux matériaux.

Afin de décrire le comportement au seuil d'écoulement plastique du polypropylène et de son alliage PP/PEHD/EPR, nous proposons le modèle de déformation suivant :

- sur toute la gamme de température explorée, c'est-à-dire indépendamment de l'état des phases en présence, le seuil de plasticité du polypropylène et de son alliage est contrôlé par la propagation, dans les phases amorphes des différents constituants, du même germe élémentaire de plasticité.

La barrière d'énergie locale qui s'oppose à la propagation de ce défaut est donc identique dans les deux matériaux.

- l'introduction de mobilités moléculaires (apparition des transitions vitreuses) n'affecte que le champ de contrainte interne moyen $\bar{\sigma}_i$ au sein duquel évolue ce défaut.

Explicitons ces deux hypothèses.

Les défauts, décrits comme des micro-bandes de cisaillement mobiles à travers les chaînes du polymère, traversent aisément les régions cristallines compte tenu de leur périodicité à longue distance.

En revanche, lorsqu'ils abordent une zone amorphe, la situation est plus complexe :

(i) Ces défauts rencontrent sur leur parcours des enchevêtrements de chaînes à l'origine d'obstacles localisés de hauteur ΔH_{00} .

(ii) Ces défauts laissent dans leur sillage une interface de mauvais accolement moléculaire responsable de la contrainte de rappel σ_i .

Ainsi, postuler que seul le champ de contrainte interne $\bar{\sigma}_i$ est modifié par la présence de mobilités moléculaires revient à dire que ces mobilités relaxent essentiellement les interfaces de mauvais accolement, c'est-à-dire les empilements moléculaires d'énergie trop élevée.

III - VERIFICATION DU MODELE DE DEFORMATION

Afin de vérifier la validité du modèle de déformation précédent, nous évaluons la hauteur de la barrière d'énergie localisée qui gouverne la propagation des défauts de plasticité dans le PP et dans l'alliage D.

Cette barrière est caractérisée par son énergie ΔG_0 définie par la relation (3-5). La quantité ΔG_0 peut également s'exprimer sous la forme :

$$\Delta G_0 = \Delta H_{00} - T \Delta S_0 \quad (3-11)$$

où ΔH_{00} et ΔS_0 représentent respectivement les contributions enthalpique et entropique.

L'absence de données expérimentales autocohérentes pour l'énergie libre d'activation de Gibbs ΔG_a au delà des températures critiques nous empêche de déduire ΔG_0 de l'expression (3-5)*.

La composante enthalpique ΔH_{00} de la barrière est plus facilement accessible. En effet, ΔH_{00} s'écrit :

$$\Delta H_{00} = \Delta H_0 + (\sigma_y - \sigma_i) V_a \quad (3-12)$$

où l'enthalpie d'activation opérationnelle ΔH_0 , qui s'identifie à la "vraie" enthalpie d'activation ΔH_a , est calculable à toute température par l'équation (1-12).

De plus, la détermination de ΔH_0 ne fait intervenir aucun paramètre fonction de la fréquence ν_{def} de l'événement élémentaire de déformation.

La relation (3-12) indique que la valeur de ΔH_0 considérée à $\sigma_y = \sigma_i$, c'est-à-dire à $T = T_a$, correspond à la hauteur ΔH_{00} recherchée.

III-1. Détermination expérimentale des températures athermiques

Pour déterminer les températures athermiques du polypropylène et de son alliage, nous traçons la dépendance en température du terme $\lambda = kT/V_0$.

a) Cas du polypropylène

La figure 3-21 permet de visualiser simultanément la variation avec la température de λ et du volume d'activation opérationnel V_0 .

La singularité observée sur la courbe $V_0(T)$ à $T_c \cong 240$ K se retrouve nettement sur le tracé $\lambda(T)$. Le profil particulier de cette courbe, par comparaison avec celui de la figure 3-16, définit deux températures athermiques notées $T_{a,1}$ et $T_{a,2}$.

* Nous proposons dans l'annexe 2 une évaluation de ΔG_0 pour le PP limitée à $T < T_c$.

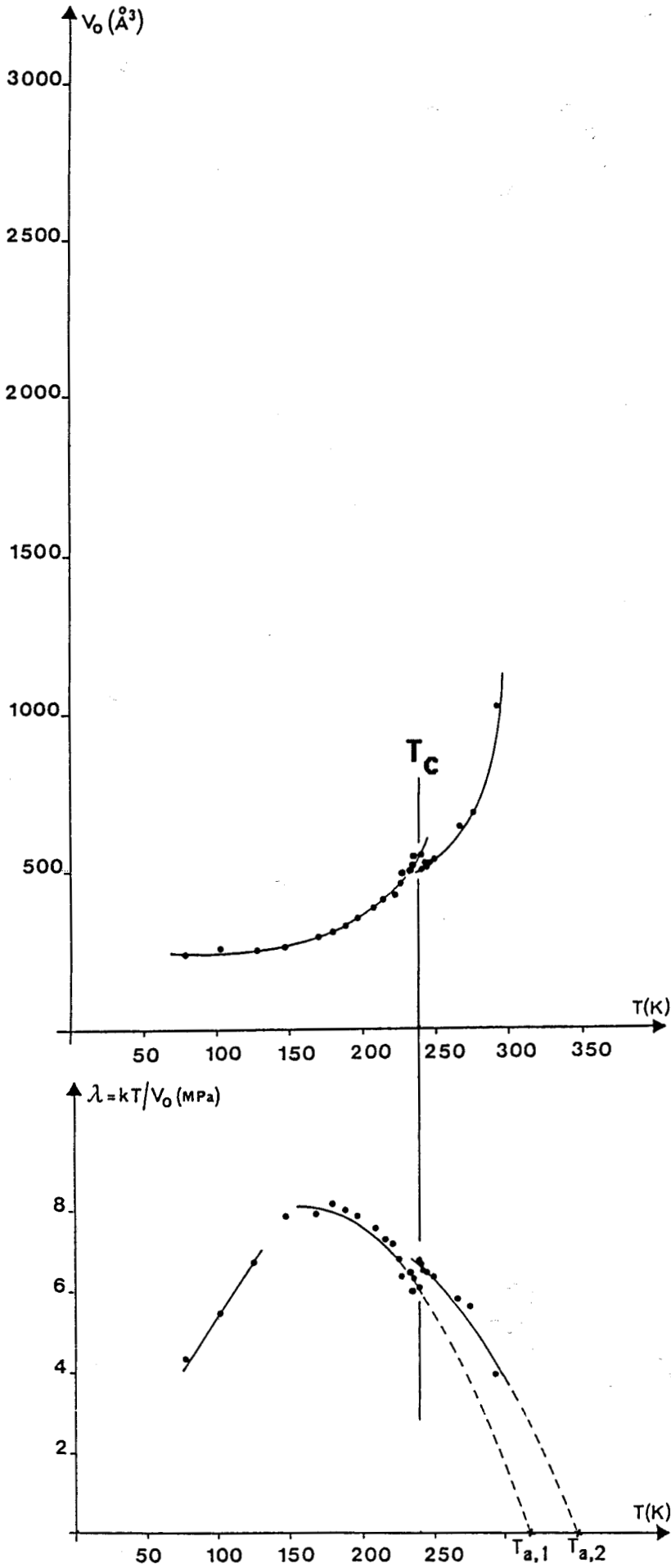


Figure 3-21

*Variation avec la température
du volume d'activation
opérationnel V_0 et de
 $\lambda = kT/V_0$ pour le PP*

Afin de minimiser l'erreur sur la détermination de ces températures, inévitablement induite par une extrapolation manuelle de la courbe $\lambda(T)$ jusque sur l'axe des températures, nous attribuons une formulation analytique à chaque portion de courbe.

a-1. Modélisation de la courbe $\lambda(T)$

En utilisant un programme de régression polynomiale, nous constatons que chaque partie de la courbe $\lambda(T)$, de part et d'autre de T_c , se décrit correctement par une expression du type :

$$\lambda = a T^2 + b T$$

Cette expression n'est toutefois pas valable à très basse température.

En effet, à T inférieure à 150 K environ, le volume V_0 ne varie pas avec la température : la quantité $\lambda = kT/V_0$ est donc directement proportionnelle à la température.

Numériquement, nous obtenons :

$$\text{à } 150 \text{ K} < T < T_c \quad \lambda = - 3,21 \cdot 10^{-4} T^2 + 10,22 \cdot 10^{-2} T \quad (3-13)$$

$$\text{à } T_c < T \quad \lambda = - 2,50 \cdot 10^{-4} T^2 + 8,77 \cdot 10^{-2} T \quad (3-14)$$

La modélisation proposée se déduit de deux relations empiriques [59, 60] :

- l'une explicitant la relation "volume opérationnel - contrainte" :

$$(i) \quad \frac{1}{V_0} = \frac{\sigma_y - \sigma_a}{B}$$

où σ_a correspond à la valeur de la contrainte interne σ_i à la température athermique T_a ,

- l'autre considérant la variation linéaire de la contrainte avec T :

$$(ii) \quad \sigma_y - \sigma_a = \alpha T + \beta$$

En combinant ces deux expressions, nous obtenons :

$$\frac{kT}{V_0} = \frac{k\alpha}{B} T^2 + \frac{k\beta}{B} T = a T^2 + b T$$

Examinons la validité des équations (i) et (ii) dans le cas du PP.

L'évolution de $1/V_0$ avec la contrainte d'écoulement plastique σ_y est reportée sur la figure 3-22.

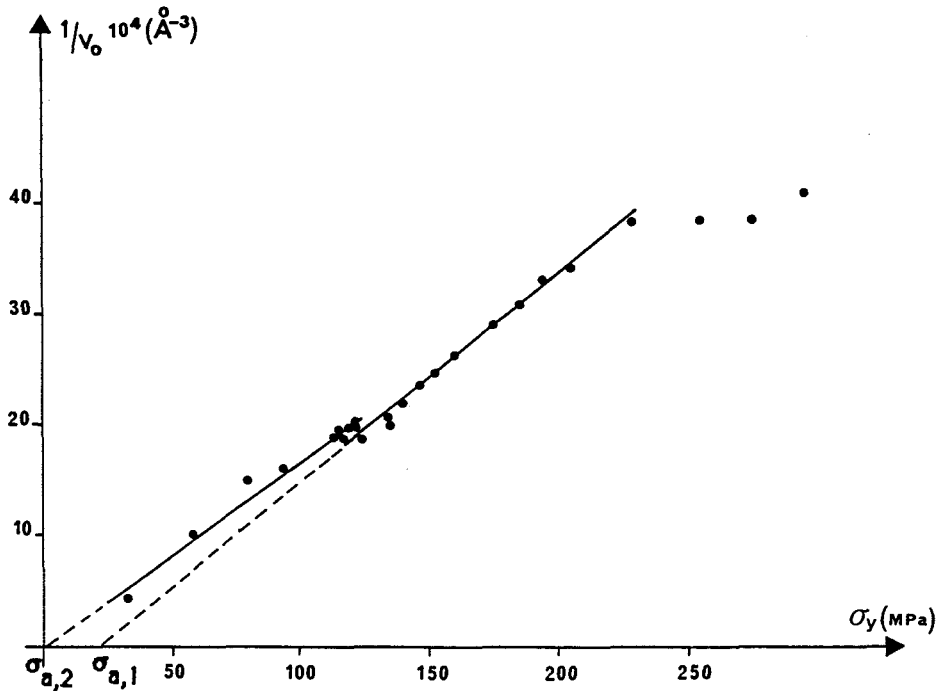


Figure 3-22 : Variation de l'inverse du volume d'activation opérationnel V_0 avec la contrainte d'écoulement plastique σ_y pour le PP

Nous obtenons deux droites de part et d'autre d'une contrainte voisine de 120 MPa. En consultant la courbe $\sigma_y(T)$ du PP (figure 3-5), nous vérifions que cette contrainte s'associe à la température $T_c = 240$ K.

Les trois points expérimentaux correspondant aux contraintes les plus élevées ne s'alignent pas avec les autres, mais forment, aux erreurs expérimentales près, un plateau. Cet effet est lié à la constante de V_0 à basse température, c'est-à-dire à haute contrainte.

L'intersection de chaque droite avec l'axe des abscisses détermine les contraintes internes athermiques $\sigma_{a,1}$ et $\sigma_{a,2}$ relatives aux températures athermiques $T_{a,1}$ et $T_{a,2}$ respectivement :

$$\sigma_{a,1} \cong 22 \text{ MPa}$$

$$\sigma_{a,2} \cong 1 \text{ MPa}$$

La variation linéaire avec la température de la contrainte $(\sigma_y - \sigma_{a,1})$ pour $150 \text{ K} < T < T_c$, et de la contrainte $(\sigma_y - \sigma_{a,2})$ pour $T > T_c$ découle de celle de σ_y observée dans ces gammes de température (figure 3-5).

En conclusion, au delà de 150 K environ, les relations (i) et (ii) sont simultanément vérifiées.

a-2. Valeurs des températures athermiques

En imposant $\lambda = 0$ dans les équations (3-13) et (3-14), nous accédons aux valeurs des températures athermiques $T_{a,1}$ et $T_{a,2}$ définies sur la figure 3-21 :

$$T_{a,1} = 318 \text{ K}$$

$$T_{a,2} = 351 \text{ K}$$

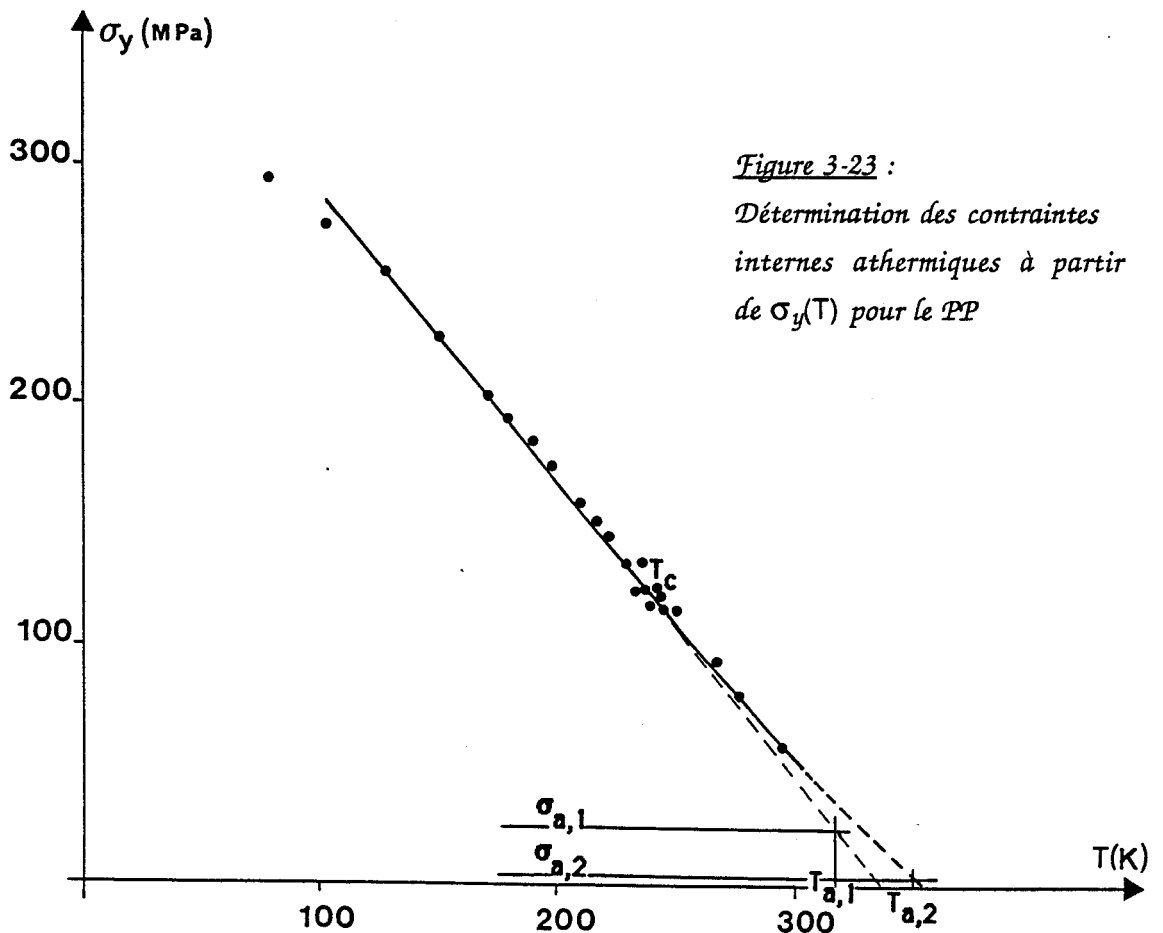
Comme nous l'avons précédemment signalé, une fois les températures athermiques connues, les contraintes internes athermiques $\sigma_{a,1}$ et $\sigma_{a,2}$ peuvent être déduites de la courbe $\sigma_y(T)$.

Nous devons toutefois exploiter cette courbe en tenant compte de l'existence de la température critique T_c , comme indiqué sur la figure 3-23.

L'extrapolation jusqu'à $T_{a,1}$ de la portion de courbe située en dessous de la température T_c conduit à une contrainte athermique $\sigma_{a,1}$ égale à 24 MPa.

De même, nous évaluons la contrainte athermique $\sigma_{a,2}$ à environ 2 MPa.

Ces valeurs de contrainte s'accordent parfaitement avec celles issues de la courbe $\frac{1}{V_0} (\sigma_y)$.



*Figure 3-23 :
Détermination des contraintes
internes athermiques à partir
de $\sigma_y(T)$ pour le PP*

b) Cas de l'alliage

La dépendance en température de la quantité $\lambda = kT/V_0$ dans le cas de l'alliage fait également apparaître très nettement les singularités mises en évidence sur le tracé $V_0(T)$ aux températures T'_c et T''_c (figure 3-24).

b-1. Modélisation de la courbe $\lambda(T)$

Comme précédemment, nous pouvons réaliser l'ajustement des différentes branches de la courbe $\lambda(T)$ par des polynômes de degré 2 sans terme constant, excepté dans le domaine des très basses températures où la courbe $\lambda(T)$ est une droite.

b-2. Valeurs des températures athermiques

Les températures athermiques définies dans l'alliage sont :

$$T_{a',0} = 246 \text{ K}$$

$$T_{a',1} = 285 \text{ K}$$

$$T_{a',2} = 317 \text{ K}$$

Comme dans le cas du polypropylène pur, le profil des courbes $1/V_0(\sigma_y)$ et $(\sigma_y - \sigma_a)(T)$ justifie à posteriori la modélisation de $\lambda(T)$.

A partir de la variation avec σ_y de $1/V_0$, nous déduisons les valeurs des contraintes internes athermiques (figure 3-25) :

$$\sigma_{a',0} = 28 \text{ MPa}$$

$$\sigma_{a',1} = 16 \text{ MPa}$$

$$\sigma_{a',2} = 2 \text{ MPa}$$

Les valeurs de ces contraintes sont en accord avec celles lues sur la courbe $\sigma_y(T)$ suivant la figure 3-26.

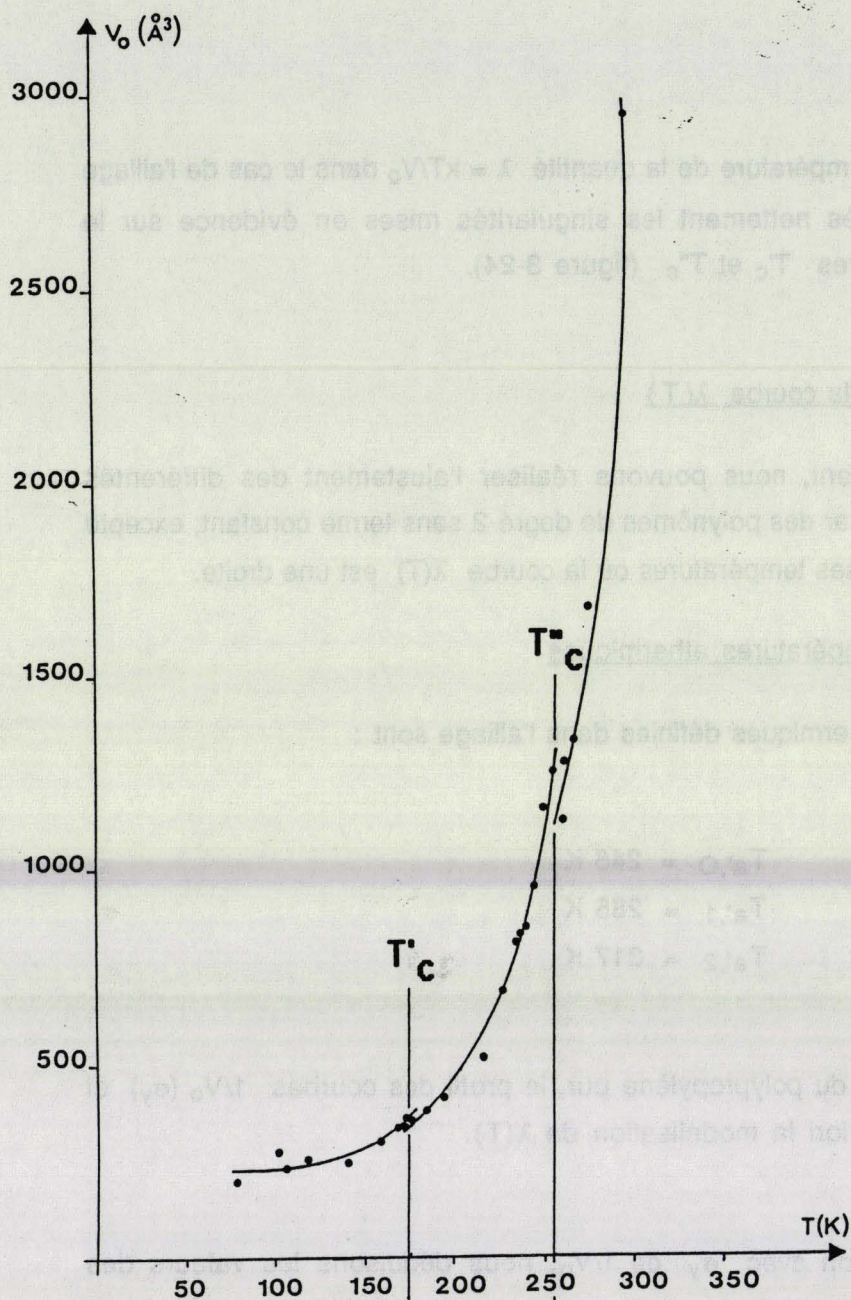
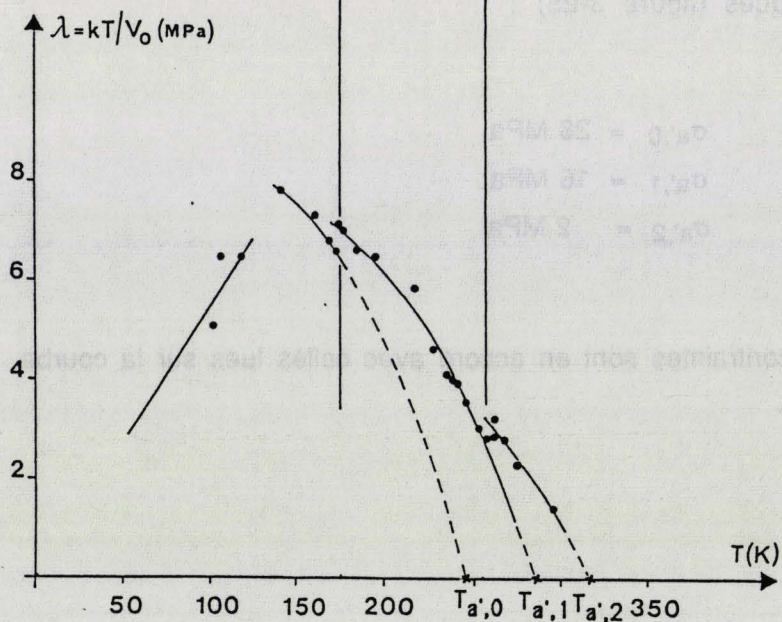


Figure 3-24 :

Variation avec la température du volume d'activation opérationnel v_0 et de $\lambda = kT/v_0$ pour l'alliage (D)



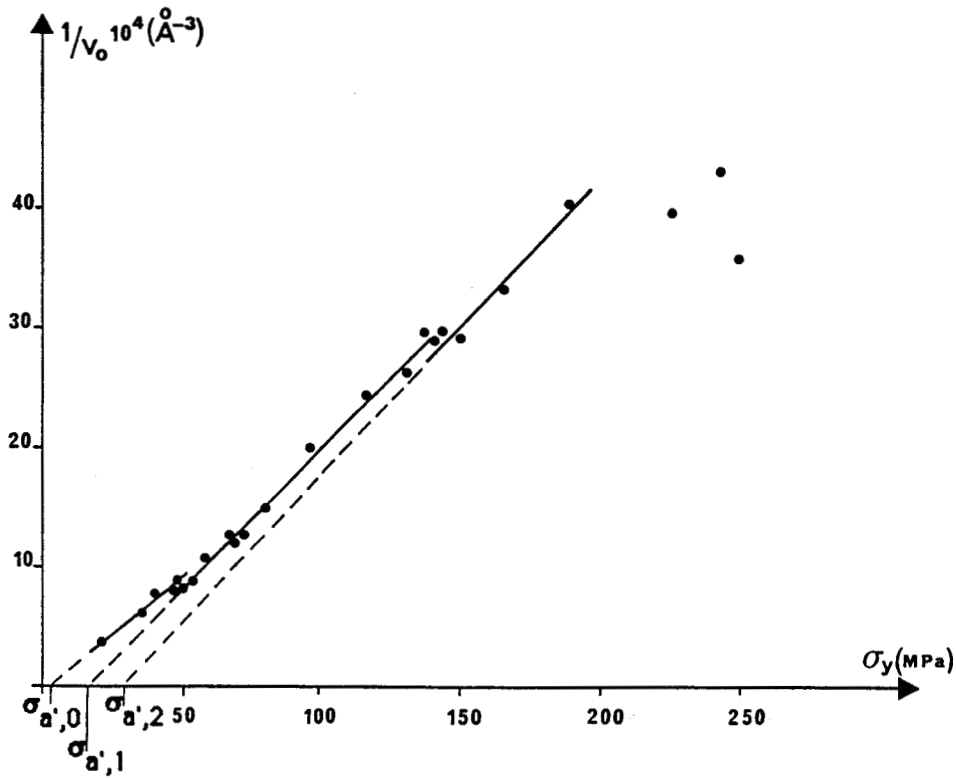


Figure 3-25 : Variation de l'inverse du volume d'activation opérationnel V_0 avec la contrainte d'écoulement plastique σ_y pour l'alliage (D)

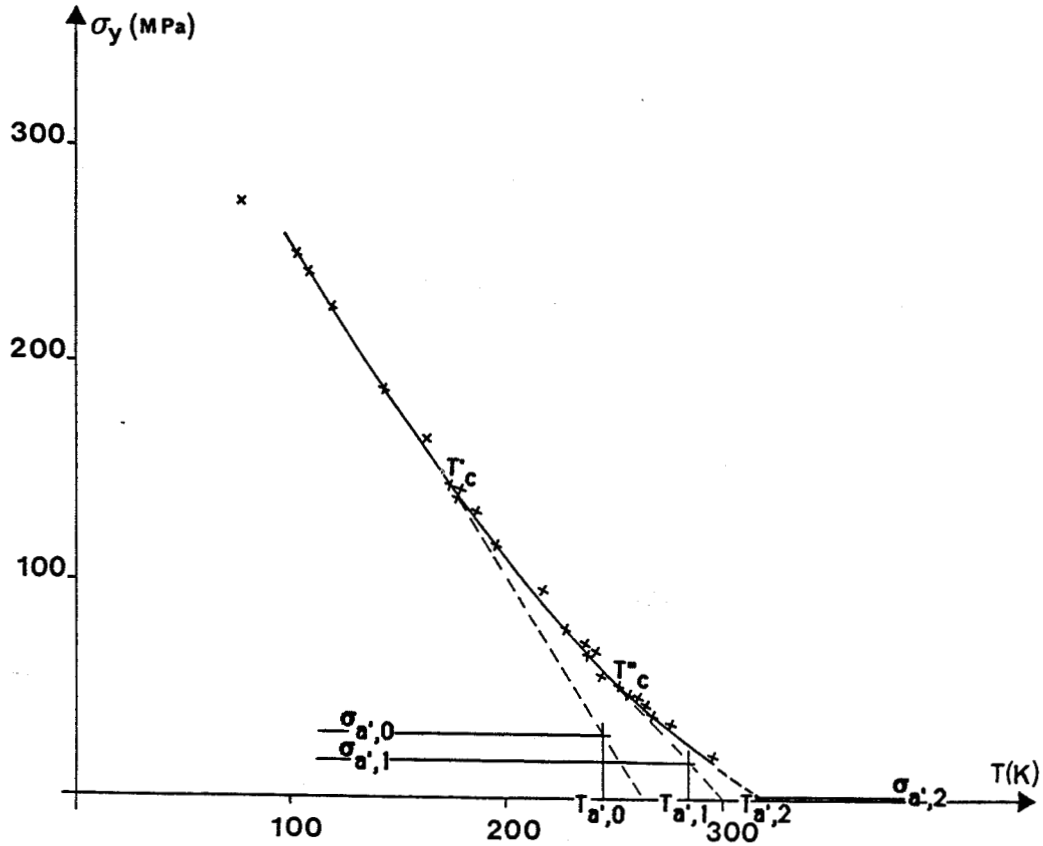


Figure 3-26 : Détermination des contraintes internes athermiques à partir de $\sigma_y(T)$ pour l'alliage (D)

En guise de résumé à ce paragraphe, nous rappelons dans le tableau 3-II les valeurs numériques des températures athermiques définies dans le polypropylène et dans son alliage, ainsi que celle des contraintes internes athermiques correspondantes.

	domaine de T°	T° athermique (K)	σ athermique (MPa) d'après 1/V ₀ (σ _γ)	σ athermique(MPa) d'après σ _γ (T)
PP	T < T _c	T _{a,1} = 318	σ _{a,1} = 22	σ _{a,1} = 24
	T > T _c	T _{a,2} = 351	σ _{a,2} = 1	σ _{a,2} = 2
ALLIAGE D	T < T' _c	T _{a',0} = 246	σ _{a',0} = 28	σ _{a',0} = 28
	T' _c < T < T'' _c	T _{a',1} = 285	σ _{a',1} = 16	σ _{a',1} = 17
	T > T'' _c	T _{a',2} = 317	σ _{a',2} = 2	σ _{a',2} = 1

Tableau 3-II

III-2. Hauteur ΔH₀₀ de la barrière d'énergie

La hauteur ΔH₀₀ de l'obstacle localisé est définie par la valeur de l'enthalpie d'activation opérationnelle ΔH₀ déterminée dans le polypropylène à la température athermique T_{a,1}, soit ΔH₀₀ = ΔH₀ (318 K).

L'extrapolation jusqu'à T_{a,1} des données expérimentales ΔH₀(T) pour T < T_c (par régression polynomiale de degré 7 - cf. Annexe 1) est présentée sur la figure 3-27.

Nous obtenons :

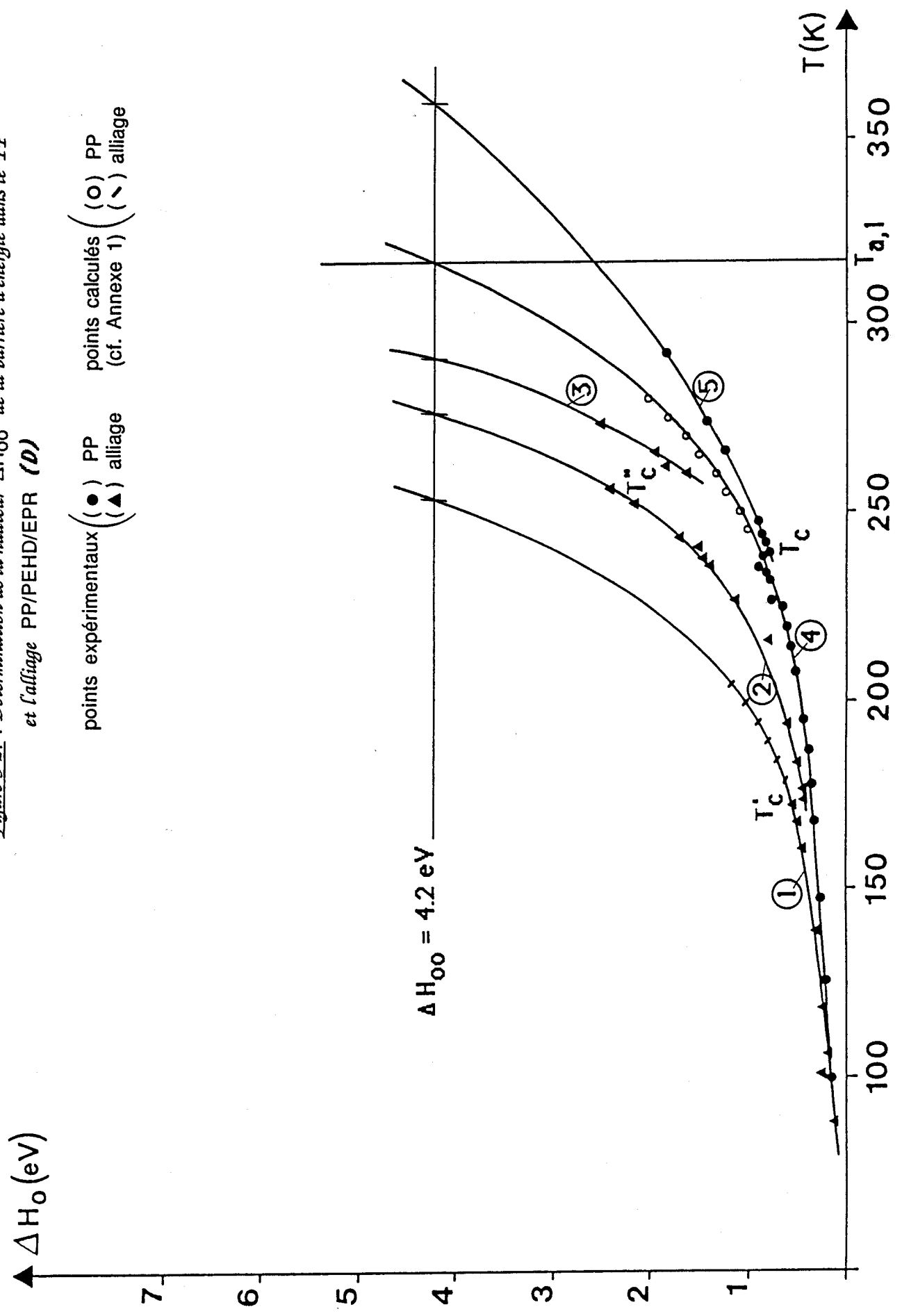
$$\Delta H_{00} = \Delta H_0 (318 \text{ K}) \cong 4.2 \text{ eV}$$

L'extrapolation jusqu'à cette valeur de ΔH₀₀ des autres portions de courbes ΔH₀(T) définit des températures notées T_{b,i} telles que :

$$\Delta H_0 (T_{b,i}) = \Delta H_{00}$$

Ces températures sont comparées aux températures athermiques T_{a,i} dans le tableau 3-III.

Figure 3-27 : Détermination de la hauteur ΔH_{00} de la barrière d'énergie dans le PP et l'alliage PP/PEHD/EPR (D)



points expérimentaux (●) PP (▲) alliage
points calculés (○) PP (▽) alliage
(cf. Annexe 1)

	domaine d'extrapolation	$T_{b,i}$ t.q : $\Delta H_o (T_{b,i}) \cong 4.2 \text{ eV}$	$T_{a,i}$
PP	$T > T_c$	361 K	351 K
ALLIAGE	$T > T'_c$	292 K	317 K
	$T'_c < T < T''_c$	278 K	285 K
D	$T < T'_c$	255 K	246 K

Tableau 3-III

L'accord entre les deux séries de valeurs apparaît tout à fait satisfaisant, ce qui confirme nos hypothèses : la hauteur ΔH_{oo} de l'obstacle localisé est identique dans le polypropylène et son alliage et indépendante de la température.

IV - IMPLICATIONS DU MODELE DE DEFORMATION

IV-1. Mise en évidence de l'effet entropique

Nous venons de montrer que sur tout l'intervalle de température exploré :

$$(\Delta H_{oo})_{PP} = (\Delta H_{oo})_{Alliage} \quad (3-15)$$

Considérons les portions de courbes $\Delta H_o(T)$ notées (2) et (4) sur la figure 3-27 et relatives, dans l'alliage et le PP pur, au mécanisme agissant jusqu'à la température de transition vitreuse de la matrice PP.

D'après l'équation (3-11), l'égalité précédente devient :

$$(\Delta G_o)_{PP} + T_{a,1} (\Delta S_o)_{PP} = (\Delta G_o)_{Alliage} + T_{a,1} (\Delta S_o)_{Alliage} \quad (3-16)$$

A la température athermique $T_{a,1}$, la contribution énergétique ΔG_o à la hauteur de l'obstacle dans le polypropylène s'écrit d'après l'expression (3-5) :

$$(\Delta G_o)_{PP} = \alpha k T_{a,1}$$

Nous exprimons de même la hauteur de la barrière d'énergie libre dans l'alliage par :

$$(\Delta G_0)_{\text{Alliage}} = \alpha k T_{a',1} ,$$

ce qui revient à extrapoler la partie linéaire de la courbe $\Delta G_a(T)$ obtenue de manière auto-cohérente entre $T = 0 \text{ K}$ et T'_c (figure 3-9).

L'équation (3-16) est donc équivalente à :

$$T_{a,1} (\alpha k + \Delta S_0)_{\text{PP}} = T_{a',1} (\alpha k + \Delta S_0)_{\text{Alliage}} \quad (3-17)$$

De la connaissance expérimentale de $T_{a,1}$ (318 K) et $T_{a',1}$ (285 K), nous déduisons :

$$(\Delta S_0)_{\text{Alliage}} \equiv 1.1 (\Delta S_0)_{\text{PP}} + 0.1 \alpha k$$

Le décalage observé entre les températures athermiques $T_{a,1}$ et $T_{a',1}$ provient donc d'une différence dans les effets entropiques entre le polypropylène pur et son alliage.

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 1, la principale contribution à l'entropie d'activation dans un polymère résulte de la variation avec la température des constantes élastiques du matériau, et en l'occurrence du module de cisaillement μ .

Nous proposons de transcrire l'information précédente relative aux entropies en termes d'évolution de μ avec la température.

L'entropie ΔS_a s'écrit :

$$\Delta S_a = -x (\Delta G_a + (\sigma_y - \sigma_i) V_a) \quad \text{avec} \quad x = \frac{1}{\mu} \frac{d\mu}{dT}$$

d'où nous tirons :

$$(\Delta S_0)_{\text{PP}} = - (x)_{\text{PP}} (\alpha k T_{a,1})$$

$$(\Delta S_0)_{\text{Alliage}} = - (x)_{\text{Alliage}} (\alpha k T_{a',1})$$

L'équation (3-17) devient donc :

$$T_{a,1} (1 - (x)_{\text{PP}} T_{a,1}) = T_{a',1} (1 - (x)_{\text{Alliage}} T_{a',1}) \quad (3-18)$$

L'expression (3-18) implique que la température athermique $T_{a',1}$ peut se déduire de la connaissance de la variation avec la température de $T(1-xT)$ pour les deux matériaux et de la température athermique $T_{a,1}$ relative à la matrice de PP.

Les courbes $T(1-xT) = f(T)$ représentées sur la figure 3-28 sont tracées à la fréquence de 1 KHz.

Bien que la fréquence d'activation du processus de déformation plastique ait été évaluée à 85 KHz dans le PP et son alliage, ceci ne devrait pas mettre en cause la validité de nos conclusions. En effet, la fréquence ne devrait affecter, par l'intermédiaire du module μ , que la valeur numérique de la quantité $T(1-xT)$ et probablement pas la position relative des courbes.

La valeur de la température $T_{a',1}$ (292 K) déterminée graphiquement à partir de $T_{a,1}$ se révèle en excellent accord avec la valeur expérimentale déduite précédemment de la figure 3-24 (285 K).

En conclusion

Le décalage observé expérimentalement entre les températures athermiques $T_{a,1}$ et $T_{a',1}$, définies dans le polypropylène et dans son alliage respectivement, provient d'une différence dans les entropies d'activation de chaque matériau.

Nous montrons que cet effet se visualise bien sur les courbes qui reflètent l'évolution avec la température de la quantité $T(1-xT)$, où x est un paramètre fonction du module élastique de cisaillement μ .

Ainsi, la connaissance des spectres mécaniques dynamiques $\mu(T)$ du polypropylène et de son alliage et la connaissance du comportement plastique de la matrice polypropylène (en particulier la connaissance de la température athermique) permettent de prédire le comportement plastique de l'alliage.

Il serait intéressant de relier le décalage entre les deux températures athermiques correspondantes dans le PP et dans l'alliage D à la composition de cet alliage.

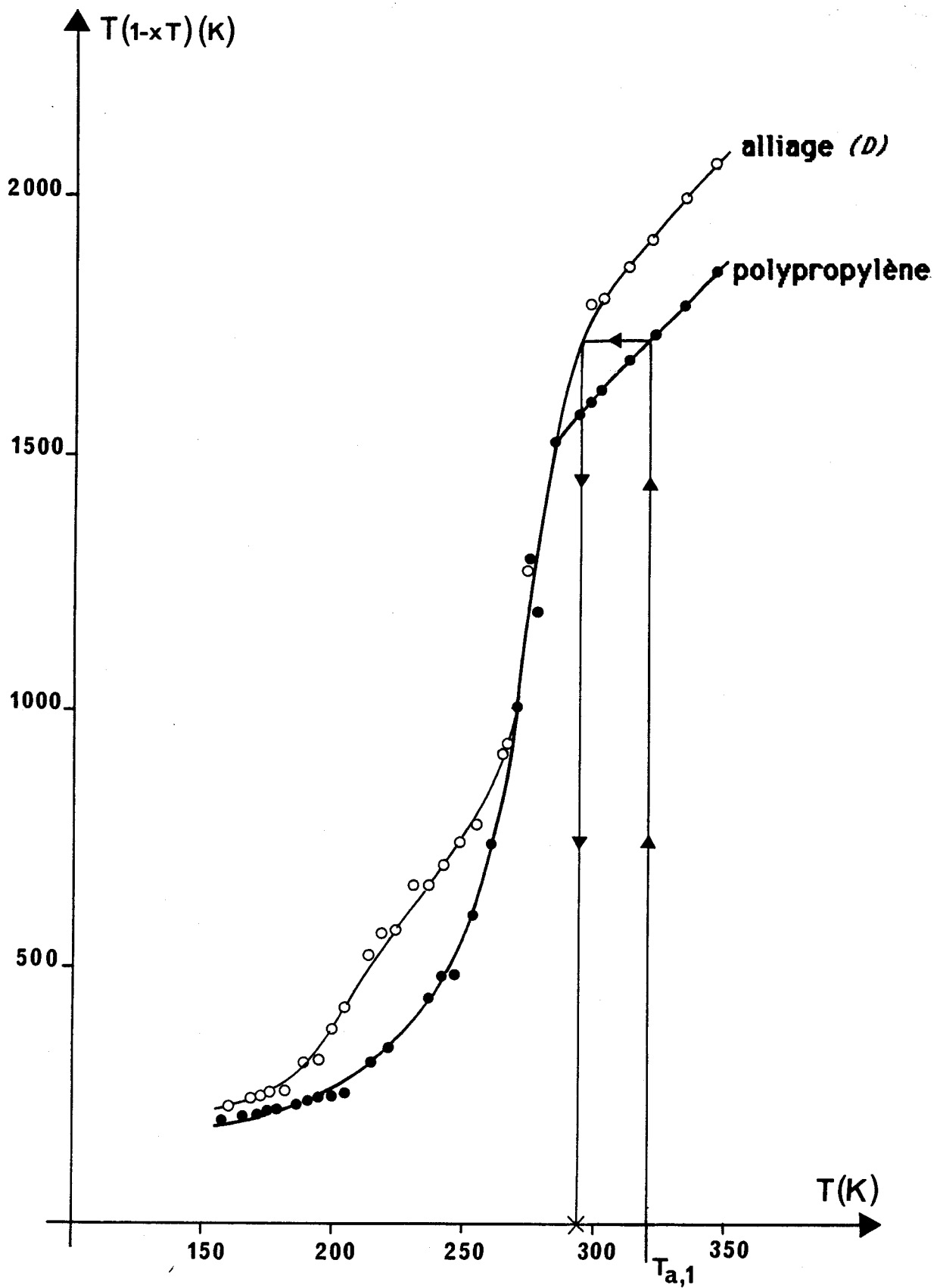


Figure 3-28 : Détermination de la température athermique de l'alliage suivant l'équation (3-18)

IV-2. Cas de l'alliage intermédiaire PP/EPR

Dans ce paragraphe, nous validons le modèle de déformation précédent en l'appliquant à l'alliage binaire PP/EPR (référéncé B).

La figure 3-29 présente en parallèle les variations avec la température du volume d'activation opérationnel V_0 et du terme $\lambda = kT/V_0$ pour cet alliage.

Comme dans le cas du système ternaire PP/PEHD/EPR, ces courbes font apparaître deux singularités situées à :

$$T'_c \cong 175 \text{ K}$$

$$T''_c \cong 255 \text{ K}$$

Des mesures mécaniques dynamiques montrent que ces deux températures s'identifient respectivement à la température du début du pic de transition vitreuse de la phase EPR et à la composante basse température du pic relatif au PP.

Afin de déterminer précisément les valeurs des températures athermiques $T_{a'',0}$, $T_{a'',1}$ et $T_{a'',2}$, nous modélisons la courbe $\lambda(T)$ en suivant une démarche analogue à celle adoptée dans le cas du PP pur et de l'alliage ternaire D.

Numériquement, nous obtenons :

$$T_{a'',0} = 254 \text{ K}$$

$$T_{a'',1} = 299 \text{ K}$$

$$T_{a'',2} = 337 \text{ K}$$

L'évolution avec la température de l'enthalpie d'activation opérationnelle ΔH_0 calculée par la relation (1-12) est reportée sur la figure 3-30.

En suivant la même procédure d'extrapolation des différentes portions de courbe $\Delta H_0(T)$ que dans le cas du PP et de l'alliage ternaire D, et en se plaçant à la valeur de ΔH_{00} déterminée dans ces deux matériaux, soit $\Delta H_{00} = 4.2 \text{ eV}$, nous définissons trois températures notées $T_{b'',0}$, $T_{b'',1}$ et $T_{b'',2}$.

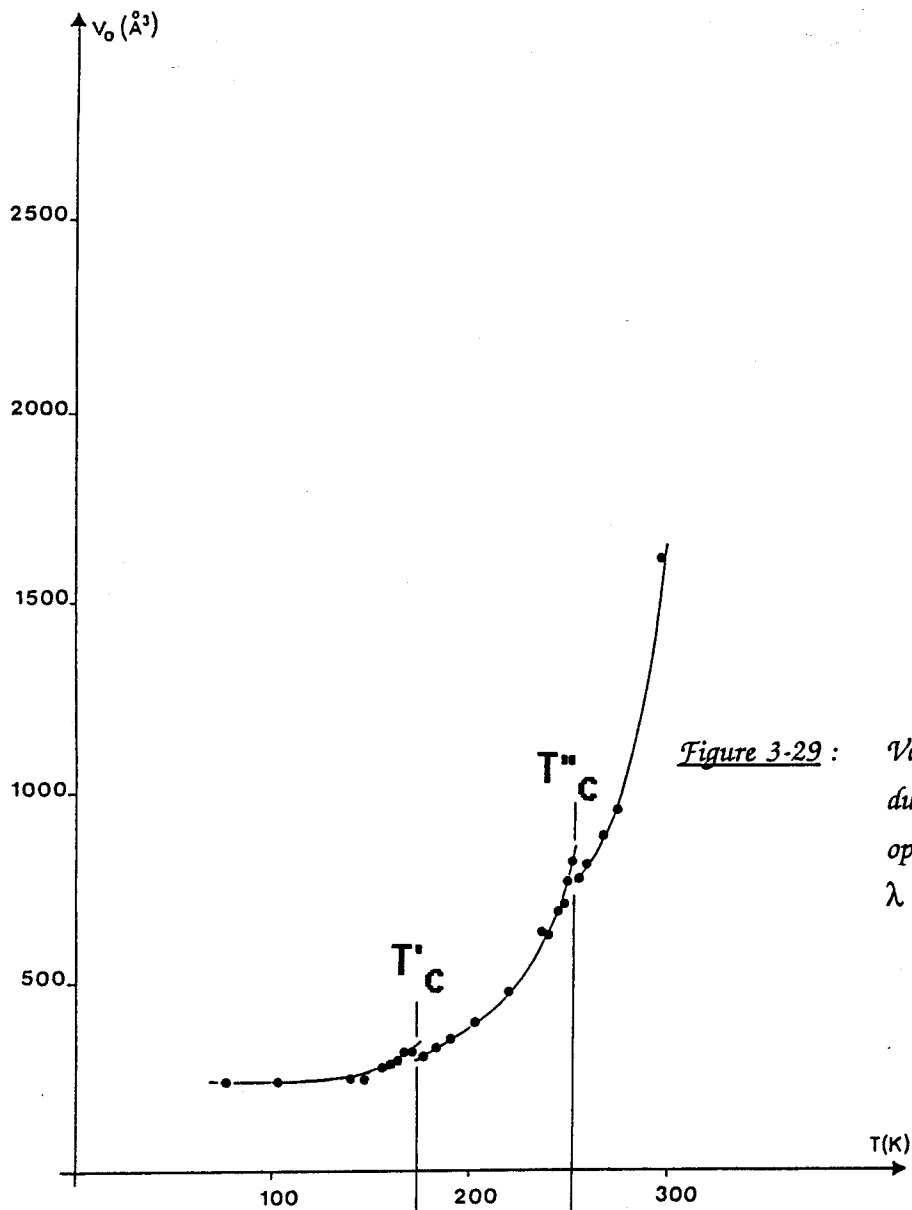
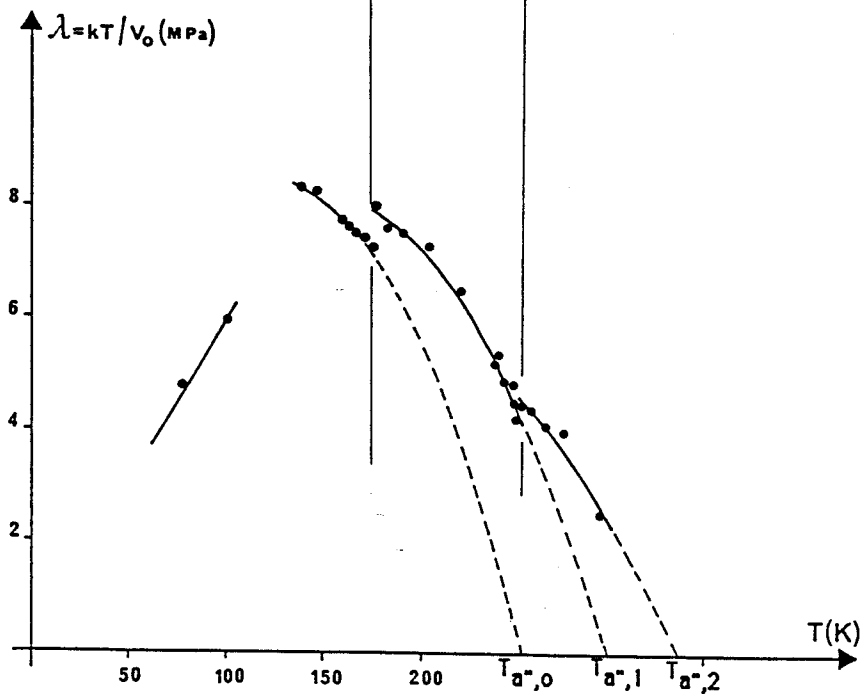
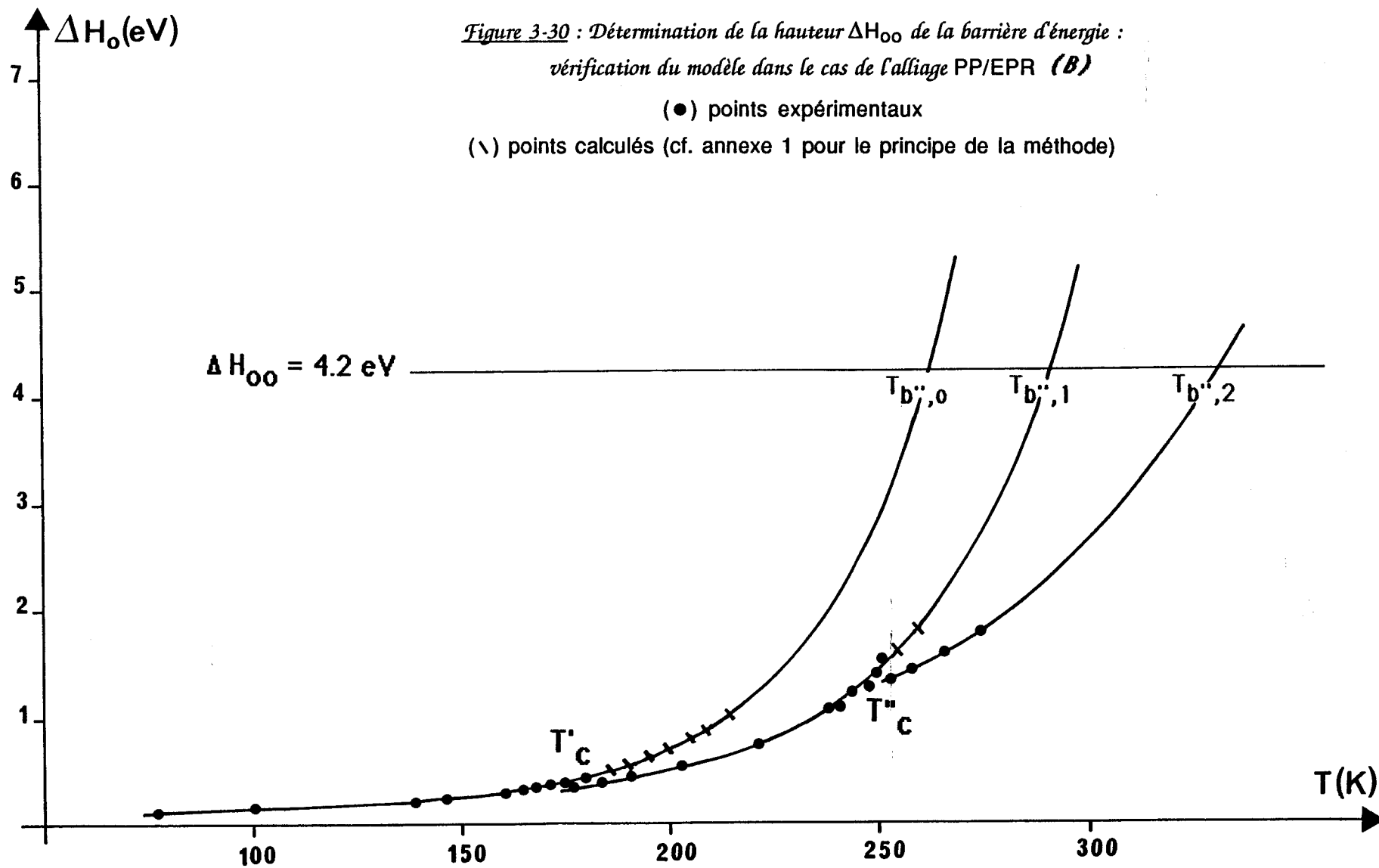


Figure 3-29 : Variation avec la température du volume d'activation opérationnel V_0 et de $\lambda = kT/V_0$ pour l'alliage PP/EPR (B)





*Figure 3-30 : Détermination de la hauteur ΔH_{00} de la barrière d'énergie :
vérification du modèle dans le cas de l'alliage PP/EPR (B)*

(●) points expérimentaux

(\times) points calculés (cf. annexe 1 pour le principe de la méthode)

Dans l'hypothèse du modèle de déformation introduit précédemment, ces températures devraient correspondre aux températures athermiques déterminées sur la figure 3-29.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 3-IV.

	domaine d'extrapolation	$T_{b,i}$ t.q : $\Delta H_0(T_{b,i}) = 4.2eV$	$T_{a,i}$
ALLIAGE PP/EPR B	$T < T'_c$	263 K	254 K
	$T'_c < T < T''_c$	293 K	299 K
	$T''_c < T$	333 K	337 K

Tableau 3-IV

Comme dans le cas du PP pur et de l'alliage PP/PEHD/EPR (cf. tableau 3-III) l'accord entre les températures athermiques $T_{a,i}$ et les températures $T_{b,i}$ est tout à fait correct.

En conclusion, l'analyse du seuil de plasticité de l'alliage binaire PP/EPR essentiellement axée sur la détermination des températures athermiques confirme la validité du modèle de déformation suggéré.



Conclusion
et perspectives



Nous caractérisons dans ce travail la déformation non élastique de mélanges thermoplastique (PP) - élastomère suivant une approche du type "métallurgie physique".

Cette démarche envisage d'un point de vue phénoménologique la nucléation et la propagation de micro-bandes de cisaillement par delà des obstacles localisés.

Nous établissons sans ambiguïté la corrélation entre les mobilités moléculaires disponibles à température et fréquence données et les singularités observées dans la dépendance en température des paramètres caractéristiques du mécanisme élémentaire de déformation plastique.

Ce résultat met l'accent sur l'importance de l'identification et de la compréhension au niveau moléculaire des propriétés élastiques dynamiques des matériaux polymères.

L'introduction du concept de "température athermique T_a " permet de contourner les limitations de l'analyse thermodynamique conventionnelle du seuil de plasticité.

En particulier, la mise en évidence dans le PP et ses mélanges d'un mécanisme local unique caractérisé par la hauteur de sa barrière d'énergie autorise la quantification des phénomènes entropiques résultant de l'effet d'alliage.

La décroissance du paramètre T_a quand on passe du PP à ses différents alliages signifie que l'obstacle localisé qui contrôle la plasticité devient d'autant plus rapidement "transparent" pour le défaut que le contenu en phase élastomère est élevé.

Ce point suggère le rôle prépondérant des zones d'interphase matrice - élastomère dans le mécanisme de plasticité. Cette hypothèse est confortée par la diminution du taux de consolidation plastique K avec le pourcentage de seconde phase (nucléation de la plasticité plus aisée).

La plus grande mobilité locale supposée dans les régions d'interphase pourrait s'interpréter en admettant qu'une faible proportion de chaînes de copolymère éthylène - propylène riches en propylène soit diluée dans la matrice (présence d'une interphase diffuse).

La combinaison des différents concepts développés nous permet d'envisager la prédiction du comportement plastique d'un mélange donné, étant connus celui de sa matrice et le spectre mécanique dynamique des deux matériaux.

Dans la perspective d'une optimisation des compositions des mélanges polymères, les études à venir devraient confirmer l'intérêt majeur de la connaissance des paramètres K (aptitude à la nucléation de la plasticité) et T_a (température limite d'action d'un mécanisme local de plasticité) pour l'évaluation des propriétés d'usage : comportement en fatigue, fluage dynamique ou vieillissement physique, tenue au choc.

Annexes

ANNEXE 1

MODELISATION DES COURBES $\Delta H_0(T)$

Les modélisations des différentes portions de courbe $\Delta H_0(T)$, numérotées de (1) à (5) sur la figure 3-27, dérivent de celles proposées précédemment pour décrire les courbes $\lambda(T)$.

Considérons le cas de la courbe $\Delta H_0(T)$ relative au polypropylène et localisée en dessous de la température T_c (référence (4)).

Nous avons établi et justifié l'expression suivante de $\lambda(T)$:

$$\lambda(T) = \frac{kT}{V_0} = aT^2 + bT$$

Nous tirons de cette équation l'enthalpie d'activation opérationnelle ΔH_0 :

$$\Delta H_0(T) = -T V_0 \left(\frac{d \sigma_y}{dT} \right) = -\frac{kT}{aT+b} \left(\frac{d \sigma_y}{dT} \right) \quad (1/1)$$

Connaissant les valeurs numériques des coefficients a et b et de la quantité $(d \sigma_y / dT)$, nous pouvons calculer la dépendance en température de ΔH_0 .

La validité de la fonction définie par (1/1) est toutefois limitée. En effet, lorsque la température s'approche de la température athermique $T_{a,1}$, le volume d'activation V_0 tend vers l'infini alors que simultanément la pente $(d \sigma_y / dT)$ tend vers zéro. Nous obtenons donc pour ΔH_0 une forme mathématique indéterminée. Physiquement, ΔH_0 tend cependant vers une valeur finie ΔH_{00} à la température athermique.

Afin de déterminer cette valeur, nous fixons la limite supérieure de la validité de l'expression (1/1) à $(T_{a,1} - 40 \text{ K})$, soit 280 K environ.

Entre $T_c = 240 \text{ K}$ et 280 K, nous calculons selon l'équation (1/1) les valeurs de ΔH_0 associées à huit températures relevées tous les cinq degrés.

L'étape suivante consiste à modéliser la courbe bâtie sur l'ensemble des points ainsi disponibles (points expérimentaux figurés par le symbole ● et points calculés figurés par le symbole ○).

La modélisation la plus fidèle est assurée par un polynôme de degré 7. La connaissance des paramètres de ce polynôme permet de déterminer quantitativement la hauteur ΔH_{00} de l'obstacle localisé.

La même démarche est suivie dans le cas de l'alliage D lors de l'extrapolation de la portion de courbe $\Delta H_0(T)$ numérotée ① sur la figure 3-27. Les points ajoutés, entre $T'_c = 175 \text{ K}$ et $(T_{a',0} - 40 \text{ K}) \cong 205 \text{ K}$, sont représentés par le symbole \ . La fonction polynomiale finalement choisie est de degré 6.

Nous n'avons pas appliqué le raisonnement précédent aux parties de courbe référencées ② et ⑤. En effet, ces courbes présentent un profil tel qu'il est possible de tenter un ajustement polynomial direct sans qu'il soit nécessaire d'ajouter des points pour augmenter la précision. A titre indicatif, les branches ② et ⑤ sont décrites par des polynômes de degré 5.

Seule la courbe ③ n'est pas modélisée mathématiquement. Nous ne disposons en effet que de quatre températures expérimentales, ce qui ne permet pas une description mathématique précise. La courbe présentée sur la figure 3-27 est tracée manuellement.

ANNEXE 2

EVALUATION DE LA HAUTEUR ΔG_0 DE LA BARRIÈRE

D'ENERGIE - CAS DU POLYPROPYLENE

La hauteur de la barrière d'énergie localisée qui contrôle la propagation des défauts de plasticité a été exprimée comme suit :

$$\Delta G_0 = \Delta G_a + (\sigma_y - \sigma_i) V_a \quad (2/1) \text{ identique à (3-5)}$$

Dans le cas du polypropylène pur, nous avons montré que, jusqu'à $T_c \cong 240$ K, l'énergie libre d'activation de Gibbs ΔG_a s'écrit $\Delta G_a = 16.3$ kT à la fréquence d'activation $\nu_{def} = 85$ KHz.

Afin de déterminer, dans cette même gamme de température, le travail fourni au défaut par la contrainte effective, il nous faut connaître la dépendance en température de la contrainte interne σ_i .

L'hypothèse de la proportionnalité entre σ_i et le module de cisaillement μ suggérée précédemment (chapitre 1) permet de calculer la contrainte interne σ_i à chaque température en écrivant :

$$\sigma_i(T) = \mu(T) \frac{\sigma_i(T_{a,1})}{\mu(T_{a,1})} = E(T) \frac{\sigma_i(T_{a,1})}{E(T_{a,1})} \quad (2/2)$$

où $T_{a,1}$ correspond à la première température athermique définie dans le PP.

Une détermination quantitative de la hauteur ΔG_0 nécessite la détermination de $\sigma_i(T)$, et donc de $E(T)$, à la fréquence ν_{def} .

La figure 2/1 rend compte de l'évolution avec la température du module d'Young E aux fréquences de 1 KHz et de 2.25 MHz pour le PP.

Sur cette figure sont également reportés les points expérimentaux acquis à 2.25 MHz par B.E. READ [55]. Ces résultats sont en très bon accord avec ceux obtenus dans notre laboratoire.

A partir des données relatives à toutes les fréquences testées, nous déduisons par interpolation la courbe $E(T)$ à la fréquence $\nu_{\text{def}} = 85 \text{ KHz}$; cette courbe est ensuite extrapolée dans le domaine des basses températures.

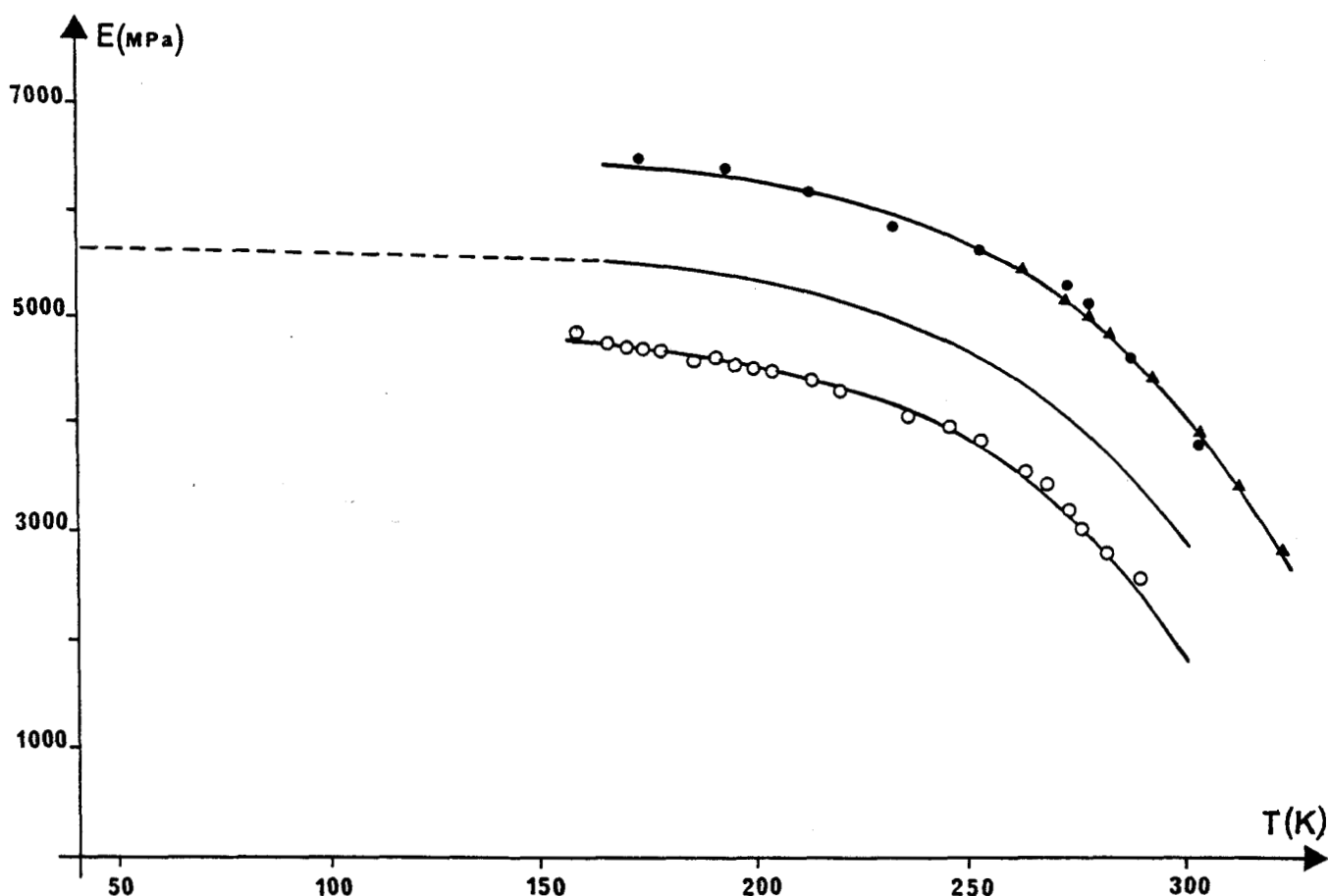


Figure 2/1 : Variation avec la température du module E pour le PP

- $\nu = 2.25 \text{ MHz}$ (notre étude)
- ▲— $\nu = 2.25 \text{ MHz}$ (d'après READ [55])
- $\nu = 1 \text{ KHz}$ (notre étude)
- — $\nu = 85 \text{ KHz}$ (interpolation)

Sachant que :

$$T_{a,1} = 318 \text{ K}$$

$$\sigma_{a,1} = 23 \text{ MPa (Tableau 3-II, chapitre 3)}$$

$$E(T_{a,1}) = 1750 \text{ MPa}$$

la relation (2/2) devient : $\sigma_i(T) = 13.1 \cdot 10^{-3} E(T)$

et permet une détermination directe de la variation de σ_i avec la température.

En attribuant à V_a la valeur du volume d'activation opérationnel V_o , nous sommes donc en mesure de calculer la quantité $(\sigma_y - \sigma_i) V_a$ à chaque température et d'accéder ainsi à la dépendance en température de ΔG_o à la fréquence v_{def} .

La figure 2/2 présente la variation avec la température de ΔG_o et ΔG_a .

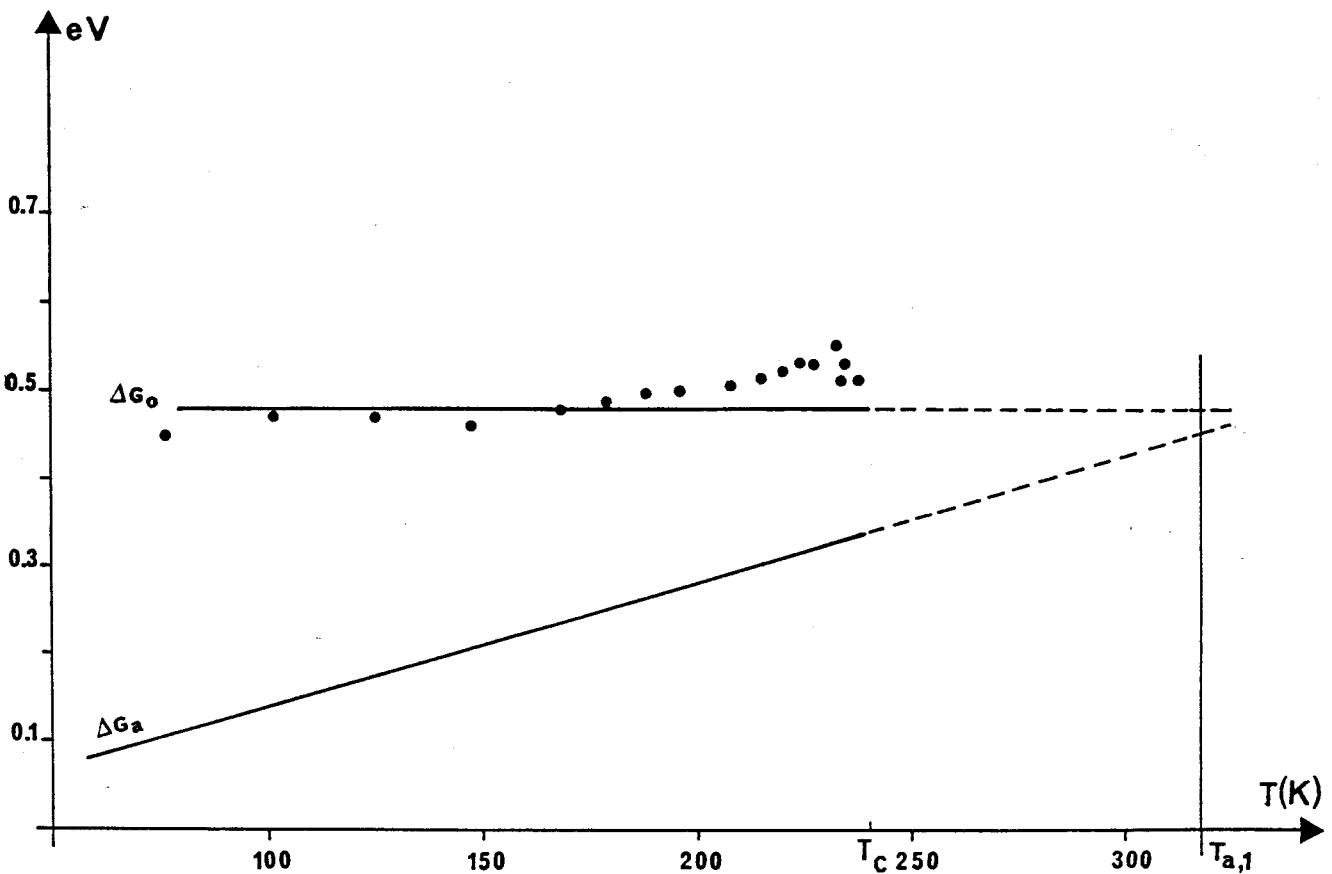


Figure 2/2 : Variation avec la température de l'énergie libre d'activation de Gibbs ΔG_a et de la hauteur ΔG_o de la barrière à la fréquence v_{def} pour le PP

Nous pouvons attribuer à ΔG_0 une valeur sensiblement constante* :

$$\Delta G_0 \cong 0.5 \text{ eV}$$

L'accroissement observé au delà de 200 K environ peut s'expliquer par le fait que le volume d'activation opérationnel V_0 ne représente plus seulement le véritable volume d'activation V_a (figure 3-7), mais intègre sans doute déjà une faible dépendance en contrainte du facteur $\dot{\epsilon}_0$ (équation (1-10)).

L'accord entre $\Delta G_0 \cong 0.5 \text{ eV}$ et $\Delta G_a(T_{a,1}) = \alpha k T_{a,1} \cong 0.45 \text{ eV}$ est tout à fait satisfaisant et conforte a posteriori nos hypothèses quant à :

- (i) la valeur numérique de la fréquence d'activation ν_{def}
- (ii) la valeur numérique de la température athermique $T_{a,1}$
- (iii) la construction de $\sigma_i(T)$ à partir de $E(T)$.

Dans le cas des mélanges à base de PP, le manque de données expérimentales ne nous permet pas d'adopter la même démarche pour évaluer $\Delta G_0(T)$.

* Il faut rappeler qu'aucun argument théorique précis ne justifie une quelconque faible dépendance de ΔG_0 en température et en contrainte.

ANNEXE 3

RELATION ENTRE TEMPERATURES ATHERMIQUES
ET MOBILITES MOLECULAIRES CARACTERISTIQUES DE LA
TRANSITION VITREUSE

Dans le cas du polypropylène, le tracé de la courbe $\lambda(T)$ définit deux températures athermiques $T_{a,1}$ et $T_{a,2}$ (figure 3-21).

La température $T_{a,1}$ est caractéristique du phénomène de glissement dans le PP amorphe ; elle se déduit des points expérimentaux situés en dessous de la température critique T_c .

Nous avons montré que T_c annonce l'apparition des mobilités moléculaires liées au processus de transition vitreuse de la phase amorphe du polypropylène.

Compte tenu de ce résultat, pour discuter de la localisation de $T_{a,1}$ par rapport à la température de transition vitreuse T_G , il importe que cette dernière soit déterminée à la fréquence d'activation ν_{def} du processus de déformation élémentaire mis en jeu au seuil de plasticité (85 KHz).

Pour accéder à la valeur de T_G à la fréquence ν_{def} , il nous faut connaître la dépendance en fréquence de cette température.

Nous supposons que la relaxation β du PP, c'est-à-dire la transition vitreuse, peut se décrire par une loi du type WILLIAMS-LANDEL-FERRY.

Cette loi empirique rend compte de l'évolution des temps de relaxation τ avec la température dans la zone de transition vitreuse [61].

Elle s'exprime sous la forme suivante :

$$\log \frac{\tau(T)}{\tau(T_0)} = \frac{-A(T-T_0)}{B+(T-T_0)} = \log \frac{\nu(T_0)}{\nu(T)} \quad (3/1)$$

où A et B sont des constantes fonction de la valeur choisie pour la température de référence T_0 .

Lorsque la température T_0 correspond à la température de transition vitreuse T_G , l'équation (3/1) devient :

$$\log \frac{\nu_G}{\nu} = \frac{-A(T-T_G)}{B+(T-T_G)} \quad (3/2)$$

Dans cette expression, T_G correspond à la température ($T_G \text{ max}$) du maximum du pic de transition vitreuse mesurée à la fréquence de référence ν_G et T correspond à la valeur ($T_G \text{ max}$) mesurée à une fréquence donnée ν .

La figure 3/1 reporte pour le polypropylène pur la dépendance en température de la tangente de perte $\text{tg } \delta$ pour des fréquences variant de 10^{-2} Hz à 10^3 Hz.

Pour chaque fréquence, la valeur de $T_G \text{ max}$ est évaluée ; les résultats sont indiqués dans le tableau 3/1.

Nous choisissons comme fréquence de référence ν_G la plus petite fréquence disponible ; l'équation (3/2) s'écrit alors :

$$\log \frac{10^{-2}}{\nu} = \frac{-A(T - 270)}{B+(T - 270)} \quad (3/3)$$

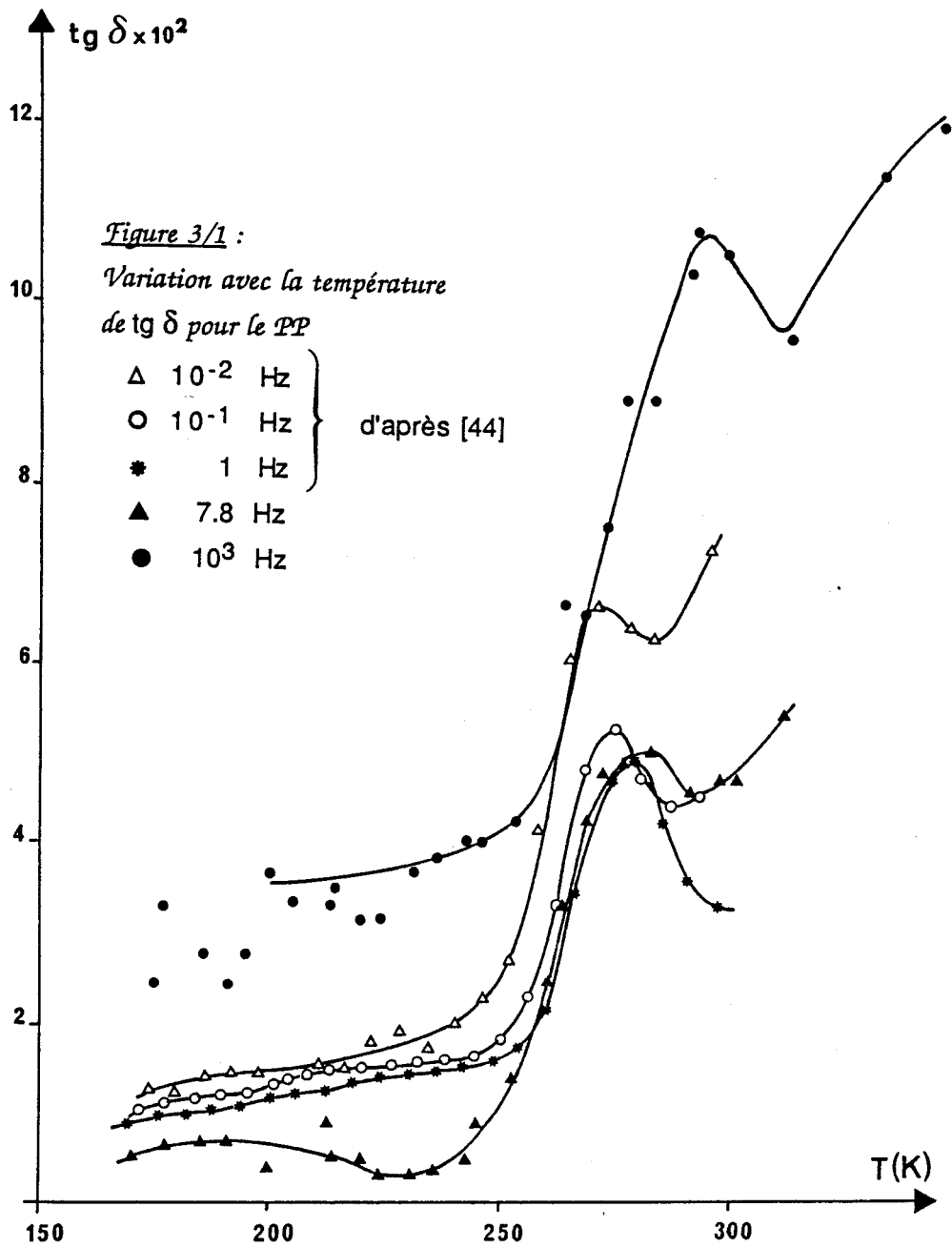
L'ajustement de cette équation aux données du tableau 3/1 conduit pour A et B aux valeurs suivantes :

$$A = 14.9 \quad ; \quad B = 47.5$$

soit à :

$$\log \nu = \frac{12.9 T - 3578}{T - 222.5} \quad (3/4)$$

Remarquons que les valeurs trouvées pour les coefficients A et B sont proches des valeurs standard données dans la littérature pour une large variété d'amorphes purs ($A = 17.4$; $B = 51.6$).



ν (Hz)	T_G max (K)
10^{-2}	270
10^{-1}	273
1	278
7.8	281
10^3	294

Tableau 3/1

L'évolution avec la température de $\log v$ est présentée sur la figure 3/2.

Cette courbe permet une détermination directe de la valeur de T_G max à la fréquence v_{def} :

$$T_G \text{ max} = 311 \text{ K à } v_{def} = 85 \text{ KHz}$$

Nous constatons que les valeurs de la température athermique $T_{a,1}$ (318 K) et de T_G max sont voisines.

Ce résultat est confirmé par les données fournies par READ [55].

READ décrit la courbe $\log v(T)$ relative au PP par l'expression suivante du type VOGEL-FULCHER [62] : $\log v = 11.3 - \frac{470}{T-233}$.

Selon cette équation, la température associée à v_{def} vaut 307 K (au lieu de 311 K à partir de notre courbe) ; la différence entre les deux températures est inférieure à 2 %.

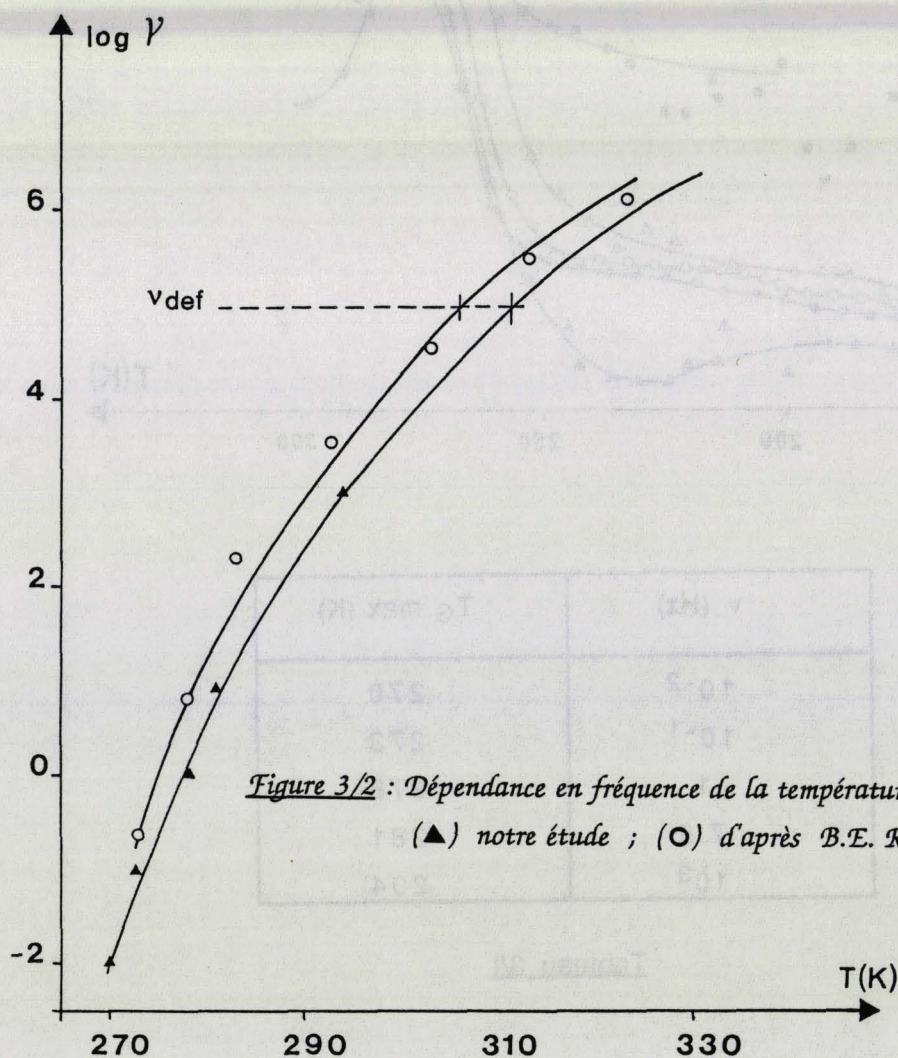


Figure 3/2 : Dépendance en fréquence de la température de transition vitreuse du PP
(▲) notre étude ; (○) d'après B.E. READ [55]

La figure 3/3 illustre la variation avec la fréquence de la température du maximum du pic de transition vitreuse relatif à la phase EPR de l'alliage à base de PP(D).

L'équation de cette courbe est obtenue à partir d'un raisonnement analogue à celui suivi dans le cas du PP pur et s'écrit :

$$\log v = \frac{12.9 T - 2834}{T - 164.5} \quad (3/5)$$

Notons que les coefficients A et B de la loi W.L.F. sont identiques à ceux calculés pour le pic du polypropylène.

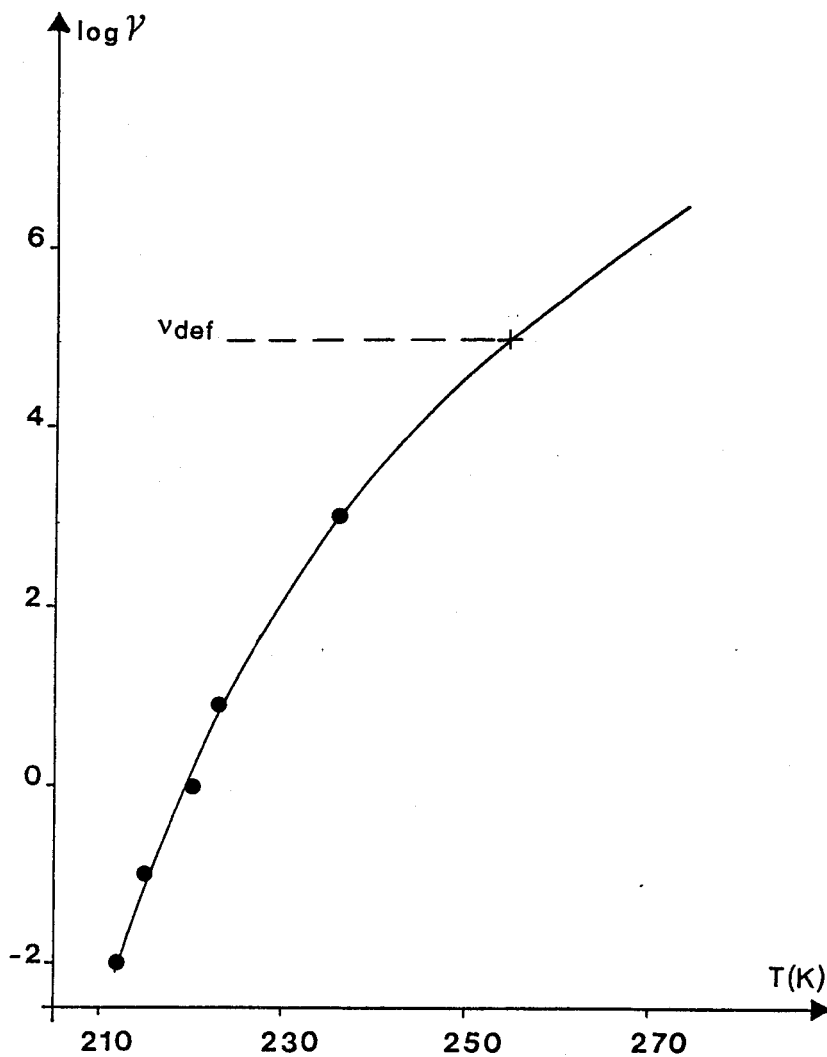


Figure 3/3 : Dépendance en fréquence de la température de transition vitreuse de l'EPR dans l'alliage (D)

A la fréquence ν_{def} (85 KHz) s'associe d'après l'équation (3/5) une température égale à 254 K.

Cette température est très proche de la température athermique $T_{a',o}$ (246 K) identifiée dans l'alliage.

Nous montrons donc que la température athermique $T_{a,1}$ déterminée dans le polypropylène pur est voisine de la température du maximum du pic de transition vitreuse de la phase PP évaluée à la fréquence d'activation ν_{def} .

De même, dans l'alliage, la température athermique $T_{a',o}$ s'apparente à la température du maximum du pic vitreux de la phase EPR déterminée à la même fréquence ν_{def} .

Par contre, il est important de noter que cette coïncidence entre $T_{a,1}$ et $T_{a',o}$ et les $T_G \text{ max}$ respectifs ne se retrouve pas quand nous comparons la température de transition vitreuse du PP dans l'alliage à la température athermique $T_{a',1}$.

En fait, il n'y a pas lieu de relier $T_{G,i}$ à $T_{a,i}$. En effet, la première température est à associer à des mouvements corrélés de grande amplitude sur les chaînes amorphes, alors que la seconde température est caractéristique d'un obstacle local, même si le type de mouvement impliqué localement pour franchir cet obstacle est précurseur de la transition vitreuse.

Au stade actuel de notre démarche, il suffit de souligner que l'évolution de T_a dans les différents mélanges rend compte d'effets entropiques.

ANNEXE 4

EVALUATION DE L'APTITUDE A LA PLASTICITE
DU POLYPROPYLENE ET DE SES ALLIAGES

Notre objectif est de déterminer l'effet de l'adjonction d'une phase élastomère sur l'aptitude à la déformation plastique du polypropylène vitreux.

Dans cette optique, nous évaluons le taux de consolidation plastique K du PP et des trois alliages à base de PP (B, C, D) proposés par ATOCHEM. Rappelons que la mesure du paramètre K offre une caractérisation du stade de la déformation plastique contrôlé principalement par le processus de nucléation des défauts de plasticité (chapitre 1).

-A- Conditions des mesures

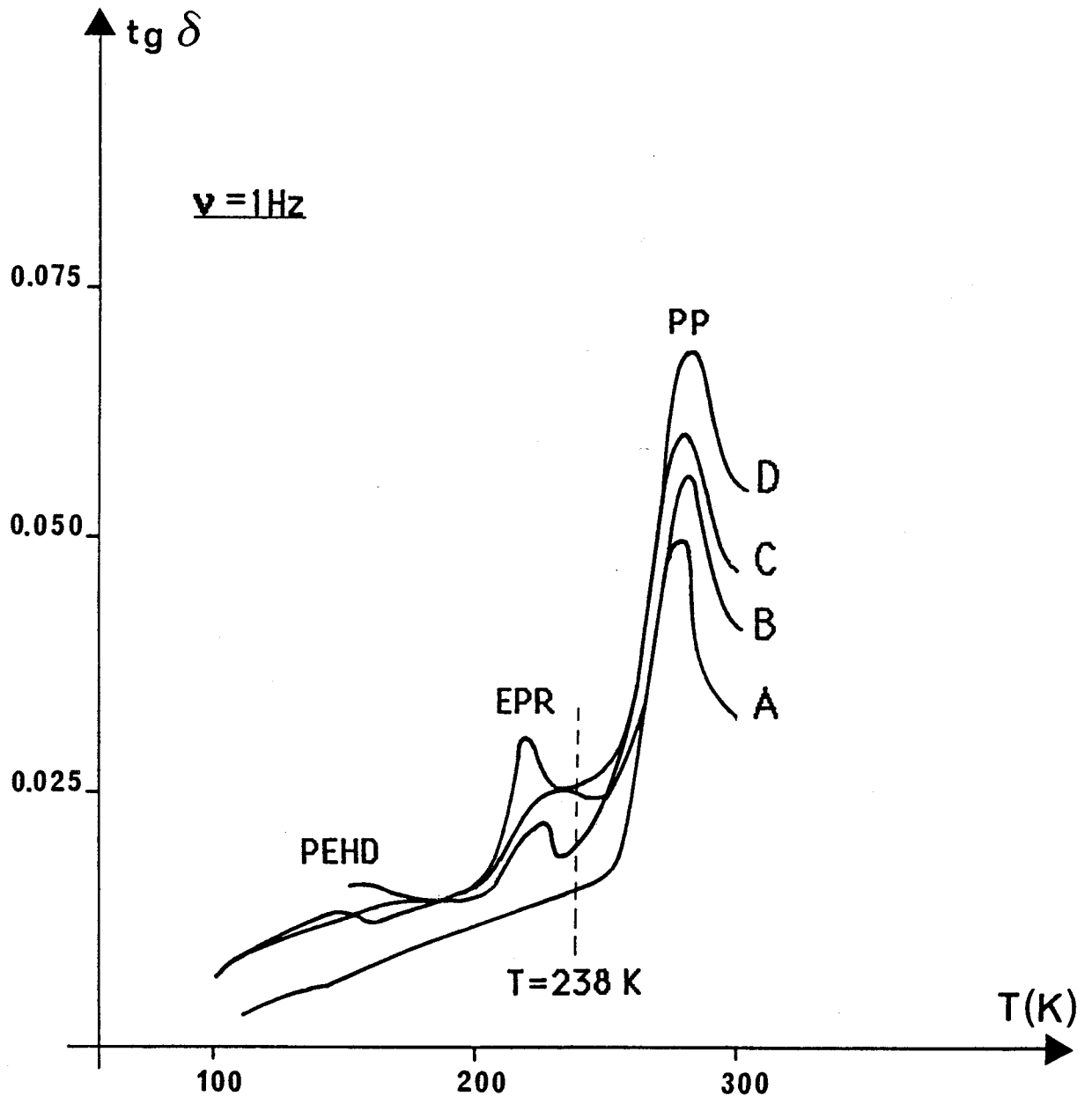
Les mesures de K sont menées à la température de 238 K. Comme le montre la figure 4/1, la phase amorphe PP est vitreuse et les phases PEHD et EPR sont caoutchoutiques à cette température.

Les procédures expérimentales (montage de déformation, préparation des échantillons) sont identiques à celles décrites dans le chapitre 3.

Comme mentionné dans la partie théorique, une mesure de K nécessite une relaxation simple de la contrainte combinée à une série de relaxations répétées. Ces deux essais débutent, dans le stade pré-plastique, au même taux de déformation plastique ϵ_p .

Cette valeur de ϵ_p est choisie de façon à ce que le terme K rende essentiellement compte du processus de nucléation des défauts de plasticité.

En pratique, la valeur de ε_p fixée correspond à un niveau de contrainte σ tel que le rapport (σ/σ_y) soit inférieur à 0.8 environ ; au-delà, le phénomène de propagation des défauts devient en effet prédominant par rapport au processus de nucléation.



*Figure 4/1 : Localisation des transitions vitreuses des phases
PP, EPR et PEHD dans les matériaux A, B, C et D [44]*

La figure 4/2 rend compte de l'évolution avec le rapport (σ/σ_y) du taux de déformation plastique ϵ_p pour les quatre matériaux testés, à $T = 238$ K.

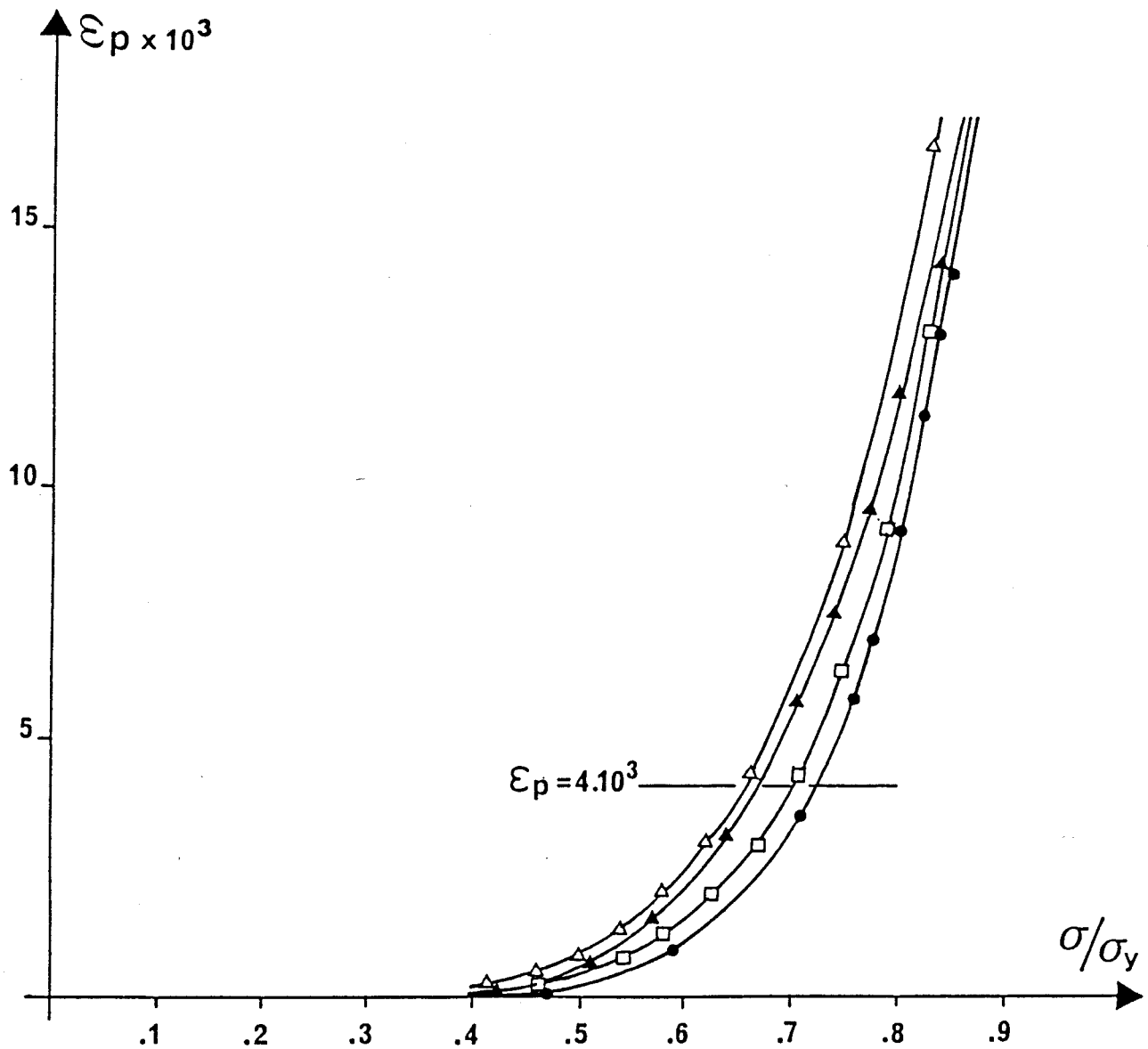


Figure 4/2 : Evolution de ϵ_p avec (σ/σ_y)

(\blacktriangle) A ; (\square) B ; (\triangle) C ; (\bullet) D

A la vue de la figure 4/2, nous choisissons de réaliser les mesures de K à $\epsilon_p = 4.10^{-3}$. Pour chaque matériau, cette valeur correspond à un rapport σ/σ_y voisin de 0.7.

La mesure du taux de consolidation plastique K est pilotée par micro-ordinateur.

Lors de l'essai de compression, au fur et à mesure de la montée en force, un programme (établi par Ph. FRANCOIS) calcule la quantité $\varepsilon_p = \varepsilon - \sigma/M$ où M est le module élastique de l'ensemble "échantillon + machine".

Lorsque le pourcentage de déformation plastique ε_p fixé par l'expérimentateur est atteint, le test de relaxation de la contrainte (simple ou répétée) débute.

Nous dépouillons les relaxations simples de la contrainte sur une durée égale à 9 fois la constante de temps c^* .

Les relaxations répétées, d'un décrement de contrainte $\Delta\sigma_0 = 0.8$ MPa, sont exploitées pour $(N-1)$ compris entre 4 et 10 (chapitre 1).

Chaque essai est reproduit cinq fois, sur des échantillons différents.

-B- Résultats et discussion

Nous reportons dans le tableau 4/1 les valeurs de la quantité (K/M) et du taux de consolidation plastique K , obtenues à $\varepsilon_p = 4.10^{-3}$ et à $T = 238$ K pour les quatre matériaux considérés.

La figure 4/3 montre l'évolution de K et du module M avec le pourcentage total d'inclusions contenues dans les alliages ; cette figure amène les commentaires suivants :

- le taux de consolidation plastique K diminue très nettement avec la teneur en phase élastomère : K chute de plus de 70 % entre le PP et l'alliage ternaire D.
- la valeur de K se stabilise à partir d'un taux d'inclusions voisin de 15 %.
- la chute du module d'élasticité M avec le contenu en inclusions est moins marquée que celle de K .

MATERIAU	K/M	K(MPa)	M(MPa)
A	2.00	4500 ± 900	2250 ± 70
B	1.45	2945 ± 590	2030 ± 60
C	1.15	2255 ± 450	1960 ± 60
D	0.75	1267 ± 250	1690 ± 50

Tableau 4/1

Les erreurs relatives sur la mesure de K et de M sont estimées à 20 % et 3 % respectivement.

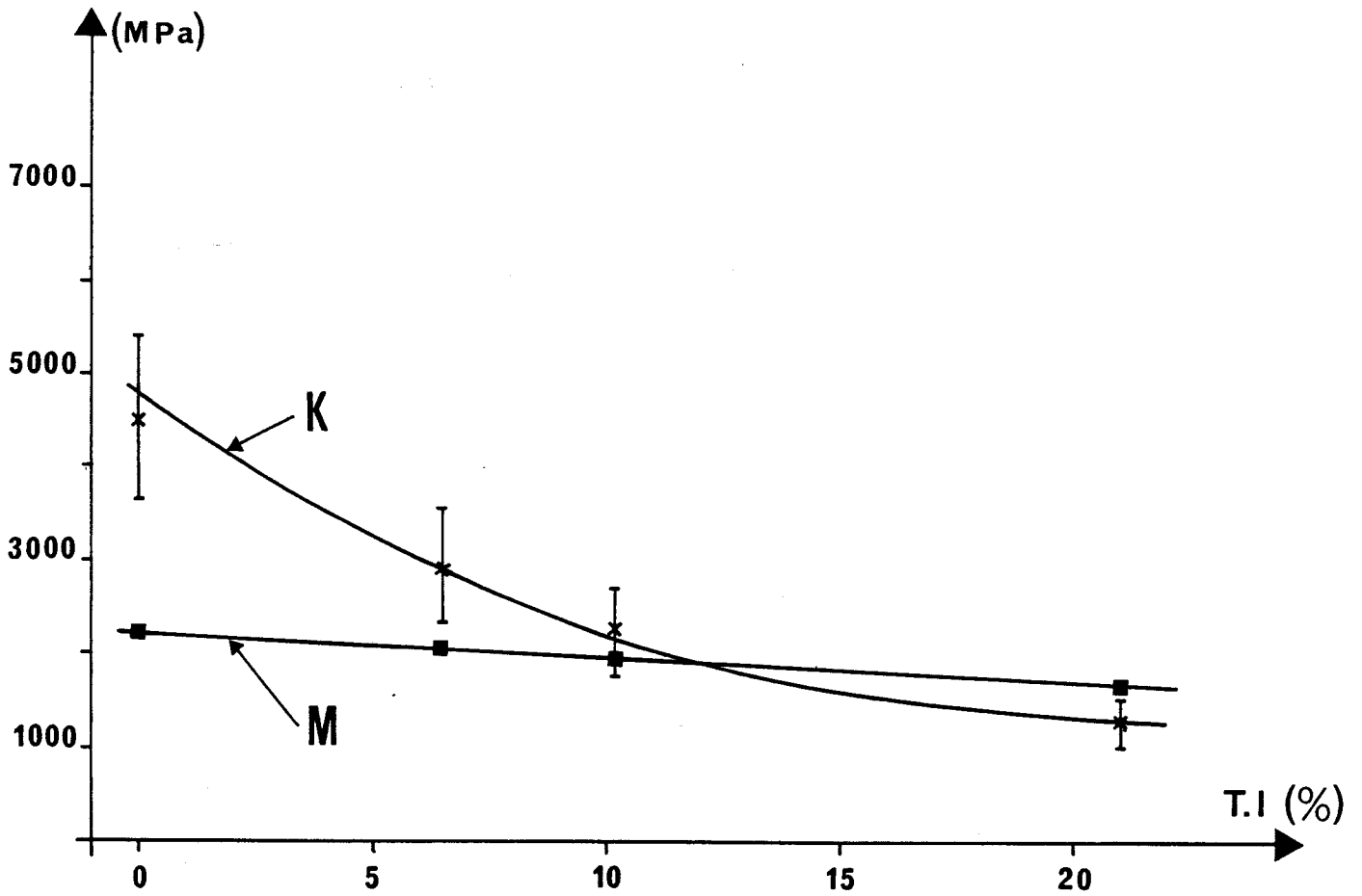


Figure 4/3 : Variation de K et de M avec le taux d'inclusions T.I. ; $T = 238$ K

L'adjonction d'une phase dispersée élastomère à une matrice de PP vitreuse conduit donc à un matériau qui offre une meilleure aptitude à la plasticité tout en conservant un module d'élasticité comparable.

Cette amélioration semble optimale dès que le taux d'inclusions de seconde phase atteint 15 % environ.

L'augmentation de la capacité du PP à se déformer plastiquement après alliage avec une phase élastomère dispersée est en accord avec l'existence de concentrations de contrainte autour de particules incluses dans une matrice [63, 64, 65].

GOODIER montre que le facteur de concentration de contrainte, indépendant de la taille des particules, est maximum à l'équateur de la particule et varie de 1 à 2 suivant le rapport des modules et des coefficients de Poisson de la particule et de la matrice [63].

Aussi les défauts ou micro-bandes de cisaillement se nucléent-ils préférentiellement au voisinage des particules de seconde phase (K diminue).

Ceci a déjà été observé lors d'études menées sur des matériaux renforcés par des particules rigides :

- DEKKERS et HEIKENS montrent que les bandes de cisaillement induites par la déformation plastique dans un polycarbonate chargé de billes de verre se forment de manière privilégiée près des billes [66].
- la présence de 2 % de billes de verre dans une résine polystyrylpyridine (PSP) fait chuter K de 20 à 30 % suivant la température [34].

L'implication majeure qui découle des mesures de pré-plasticité est que l'événement élémentaire de déformation au seuil de plasticité de mélanges à base de PP prend naissance dans la phase polypropylène amorphe au voisinage des nodules.

Ainsi, l'important effet entropique observé dans le stade de propagation des germes de plasticité (chapitre 3) concernerait la zone d'interphase EPR - matrice.

Il est alors raisonnable d'envisager qu'une faible fraction de copolymère propylène/éthylène soit diluée dans les chaînes amorphes du polypropylène.

En ce qui concerne l'examen de la phase de nucléation de la déformation plastique dans les alliages, deux développements ultérieurs nous semblent dignes d'intérêt :

- comparer l'influence sur K de la présence d'une seconde phase rigide à celle d'une phase élastomère
- suivre l'évolution de K avec la température et la corréler aux transitions thermo-mécaniques (relaxations moléculaires α , β) caractéristiques des mélanges.



Bibliographie

- [1] H.G. OLF, A. PETERLIN, *Macromolécules* 6 (1973) 470.
- [2] H.G. OLF, A. PETERLIN, *J. Polym. Sci. - Polym. Phys.* 12 (1974) 2209.
- [3] F. ZOK, D.M. SHINOZAKI, *J. Mat. Sci.* 22 (1987) 3995.
- [4] P.J. DIXON-STUBBS, *J. Mat. Sci.* 16 (1981) 389.
- [5] D.M. SHINOZAKI, G.W. GROVES, *J. Mat. Sci.* 8 (1973) 71.
- [6] D.M. SHINOZAKI, C.M. SARGENT, *J. Mat. Sci. - Letters* 15 (1980) 1054.
- [7] K. FRIEDRICH, *J. Mat. Sci. - Letters* 15 (1980) 258.
- [8] R.A. DUCKETT, A.M. ZIHLIF, *J. Mat. Sci. - Letters* 9 (1974) 171.
- [9] W.J. HO, R. SALOVEY, *Polym. Eng. Sci.* 21 (1981) 839.
- [10] F.C. STEHLING, T. HUFF, C.S. SPEED, G. WISSLER, *J. Appl. Polym. Sci.* 26 (1981) 2693.
- [11] J. KARGER-KOCSIS, A. KALLO, V.N. KULEZNEV, *Acta Polym.* 32 (1981) 578.
- [12] J. KARGER-KOCSIS, L. KISS, V.N. KULEZNEV, *Polym. Comm.* 25 (1984) 122.
- [13] R.E. ROBERTSON, D.R. PAUL, *J. Appl. Polym. Sci.* 17 (1973) 2579.
- [14] L. D'ORAZIO, R. GRECO, E. MARTUSCELLI, G. RAGOSTA, *Polym. Eng. Sci.* 23 (1983) 489.
- [15] K.C. DAO, *J. Appl. Polym. Sci.* 27 (1982) 4799.
- [16] W.M. SPERI, G.R. PATRICK, *Polym. Eng. Sci.* 15 (1975) 668.
- [17] R. GRECO, C. MANCARELLA, E. MARTUSCELLI, G. RAGOSTA, *Polymer* 28 (1987) 1929.

- [18] J. KARGER-KOCSIS, A. KALLO, A. SZAFNER, G. BODOR, Zs. SENYEI, *Polymer* 20 (1979) 37.
- [19] B.Z. JANG, D.R. UHLMANN, J.B. VANDER SANDE, *Polym. Eng. Sci.* 25 (1985) 643.
- [20] M. KOJIMA, *J. Macr. Sci. - Phys. B* 19 (1981) 523.
- [21] J. KARGER-KOCSIS, L. KISS, V.N. KULEZNEV, *Acta Polym.* 33 (1982) 14.
- [22] C. JOURDAN, J.Y. CAVAILLE, M. GLOTIN, J.F. PIERSON, I.U.P.A.C. *Polymers Symposium, Jérusalem, Août 1987.*
- [23] B. ESCAIG, "Plastic Deformation of Amorphous and Semi-Crystalline Materials" édité par B. ESCAIG et C. G'SELL, *Les Editions de Physique, Les Ulis*, (1982) p. 187.
- [24] J.C.M. LI, "Metallic Glasses", A.S.M. *Metals Park, Ohio*, (1978) p. 224.
- [25] B. ESCAIG, *Polym. Eng. Sci.* 24 (1984) 737.
- [26] C. BULTEL, *Thèse de 3ème cycle, Université de Lille I* (1982).
- [27] G. COULON, J.M. LEFEBVRE, B. ESCAIG, *Polymer Bull.* 12 (1984) 399.
- [28] J.P. CAVROT, J. HAUSSY, J.M. LEFEBVRE, B. ESCAIG, *Mat. Sci. Eng.* 36 (1978) 95.
- [29] J.M. LEFEBVRE, *Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Université de Lille I* (1982).
- [30] J.M. LEFEBVRE, B. ESCAIG, *J. Mat. Sci.* 20 (1985) 438.
- [31] J. HAUSSY, J.P. CAVROT, B. ESCAIG, J.M. LEFEBVRE, *J. Polym. Sci. - Polym. Phys.* 18 (1980) 311.
- [32] J.M. LEFEBVRE, G. COULON, C. BULTEL, B. ESCAIG, *Mat. Sci. Eng.* 84 (1986) 17.

- [33] X. CAUX, G. COULON, B. ESCAIG, *Polymer* 29 (1988) 808.
- [34] X. CAUX, Thèse de l'Université de Lille I (1986).
- [35] B. ESCAIG, J.M. LEFEBVRE, *Rev. de Phys. Appl.* 13 (1978) 285.
- [36] G. SCHOECK, *Phys. Stat. Sol.* 8 (1965) 499.
- [37] M. CAGNON, "Dislocations et déformation plastique", Les Editions de Physique (1979) p. 53.
- [38] J.M. LEFEBVRE, C. BULTEL, B. ESCAIG, *J. Mat. Sci.* 19 (1984) 2415.
- [39] G. COULON, J.M. LEFEBVRE, B. ESCAIG, *J. Mat. Sci.* 21 (1986) 2059.
- [40] F. GUIU, P.L. PRATT, *Phys. Stat. Sol.* 6 (1964) 111.
- [41] L.P. KUBIN, *Phil. Mag.* 30 (1974) 705.
- [42] F. KHOURY, E. PASSAGLIA, "Treatise of solid state chemistry", vol. 3, Plenum Press, New-York, (1976), p. 335.
- [43] R.J. SAMUELS, "Structured polymer properties", John Wiley and sons, (1974).
- [44] C. JOURDAN, Thèse de l'INSA de Lyon (1987) et communications privées.
- [45] M.H. HAYAT, "Principles and Techniques of Electron Microscopy - Biological Applications", vol. 1, Van Nostrand Reinhold Company, New-York, (1970).
- [46] S.Y. HOBBS, General Electric Report 80 CRD 025 (1980).
- [47] E.H. ANDREWS, J.M. STUBBS, *J. Roy. Micros. Soc.* 82 (1964) 221.
- [48] K. KATO, *J. Electr. Micros.* 14 (1965) 220.
- [49] K. KATO, *Polym. Eng. Sci.* 7 (1967) 38.
- [50] D.A. THOMAS, *J. Polym. Sci. - Polym. Symp.* 60 (1977) 189.

- [51] N.C. WATKINS, D. HANSEN, *Textile Research J.* 38 (1968) 388.
- [52] D. STEFAN, H. LAVERNE WILLIAMS, *J. Appl. Polym. Sci.* 18 (1974) 1451.
- [53] J. CRAMPON, J.L. FARVACQUE, J.C. DOUKHAN, B. ESCAIG, *Phys. Stat. Sol.* 24 (1974) 167.
- [54] D.W. VAN KREVELEN, "Properties of polymer", Elsevier Scientific Publishing Company (1976) p. 53.
- [55] B.E. READ, National Physical Lab., U.K., communication privée (1988).
- [56] U.F. KOCKS, A.S. ARGON, M.F. ASHBY, "Thermodynamics and kinetics of slip", *Progress in Mat. Sci.* 19 (1975).
- [57] J.P. POIRIER, "Plasticité à haute température des solides cristallins", Editions Eyrolles, Paris, (1976) p. 91.
- [58] J.P. COTTU, J.P. PEYRADE, P. CHOMEL, P. GROH, *Acta Metall.* 19 (1971) 895.
- [59] H.L. PREKEL, H. CONRAD, "Dislocation dynamics", Mac Graw-Hill (1968) p. 431.
- [60] T. SUREK, M.J. LUTON, J.J. JONAS, *Phys. Stat. Sol.* 57 (1973) 647.
- [61] N.G. Mac CRUM, B.E. READ, G. WILLIAMS, "Anelastic and dielectric effects in polymeric solids", Wiley, London, (1967).
- [62] G.P. JOHARI, *ibid* [23] p. 109.
- [63] J.N. GOODIER, *J. Appl. Tech. Trans. ASME* 11 (1933) 39.
- [64] V.A. MATONIS, *Polym. Eng. Sci.* 9 (1969) 100.
- [65] T. RICCO, A. PAVAN, F. DANUSSO, *Polym. Eng. Sci.* 18 (1978) 774.
- [66] M.E.J. DEKKERS, D. HEIKENS, *J. Mat. Sci.* 19 (1984) 3271.



Ce travail caractérise l'évolution avec la température du comportement mécanique en compression du polypropylène et de mélanges à base de PP renforcés par une phase élastomère EPR. La déformation non élastique y est envisagée en termes de nucléation et de propagation de défauts de cisaillement par delà des obstacles localisés.

Aussi longtemps que les phases amorphes du PP et de ses mélanges sont dans des états vitreux, l'analyse thermodynamique de la déformation montre que l'événement élémentaire local impliqué au seuil de plasticité de ces matériaux est thermiquement activé et caractérisé par les mêmes paramètres d'activation.

Les singularités observées dans la dépendance en température du volume d'activation sont reliées au déblocage des mobilités moléculaires associées aux processus de transition vitreuse des phases PP et EPR.

L'existence de ces singularités nous conduit à développer le concept de "température athermique" qui se révèle être un outil essentiel dans l'analyse : il permet de montrer que l'enthalpie de la barrière représentative des obstacles localisés est identique dans le PP et ses alliages sur toute la gamme de température étudiée.

La distinction "Polypropylène-Mélanges" provient donc de phénomènes entropiques qui se manifestent dans l'évolution de la réponse élastique du polymère avec la température.

Ce résultat permet de prédire le comportement en plasticité d'un mélange donné, connaissant celui de sa matrice et la dépendance en température du module élastique dynamique des deux matériaux.

Mots-clefs : Polypropylène - Mélange de polymères -
Déformation plastique - Transition vitreuse -
"Température athermique" - Contrainte interne.