

N° d'ordre: 4532

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

spécialité "Sciences des Matériaux"

par

Eric STANIEK

ETUDE DES MECANISMES DE DEFORMATION DU POLYPROPYLENE DANS UN COMPLEXE METAL-POLYMERE

Soutenance le 18 Juillet 1995 devant la commission d'examen

B. ESCAIG	Professeur U.S.T.Lille	Président
J.M HAUDIN	Professeur Ecole des Mines de Paris	Rapporteur
J.P. TROTIGNON	Professeur E.N.S.A.M. Paris	Rapporteur
R. SEGUELA	Chargé de Recherches C.N.R.S. U.S.T.Lille	Directeur de thèse
N. ALBEROLA	Professeur Université de Savoie Le Bourget du Lac	Examineur
B. FILLON	Pechiney, Centre de Recherches de Voreppe	Examineur
J.M LEFEBVRE	Directeur de Recherches C.N.R.S. U.S.T.Lille	Examineur

SOMMAIRE

INTRODUCTION	6
Chapitre I: MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES	
I.1. MATERIAUX UTILISES	10
I.2. ESSAIS MECANIQUES	11
I.2.1. Traction uniaxiale	11
I.2.1.a Montage conventionnel	11
I.2.1.b Extensométrie optique	13
I.2.2. Compression sous pression de confinement	15
I.2.2.a Préparation des échantillons	15
I.2.2.b Montage expérimental	16
I.2.3. Compression à pression atmosphérique	18
I.2.4. Relaxation des contraintes.	18
I.2.5. Essais dynamiques	20
I.2.6. Gallimètre	21
I.3. TECHNIQUES DE CARACTERISATION	22
I.3.1. Analyse enthalpique différentielle	22
I.3.2. Diffraction des rayons X aux grands angles	23
I.3.2.a Montage photographique	23
I.3.2.b Diffractomètre à détecteur courbe	24
I.3.3. Diffraction des rayons X aux petits angles	24
I.3.4. Microscopie électronique à balayage	25
I.3.5. Spectrométrie Infra-Rouge	25
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	26

Chapitre II:

LE POLYPROPYLENE

INTRODUCTION	29
II.1. GENERALITES SUR LE POLYPROPYLENE	30
II.1.1 Structure moléculaire	30
II.1.2 Structure cristalline	32
II.2. LES FORMES MONOCLINIQUE ET SMECTIQUE	33
II.2.1 Structure de la forme smectique du polypropylène	33
II.2.2 Considérations sur la transition smectique / α	40
RESUME	47
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	48

Chapitre III: CARACTERISATION DU COMPLEXE METAL-POLYMERE

INTRODUCTION	53
III.1 CARACTERISATION DU FILM DE POLYPROPYLENE DANS LE COMPLEXE DEFORME	54
III.1.1 Mesures de diffraction des rayons X aux grands angles	54
III.1.2 Analyse enthalpique différentielle	60
III.1.3 Mesures de diffraction des rayons X aux petits angles	62
III.1.4 Caractérisation en spectroscopie Infra -Rouge	63

III.2. INFLUENCE DE LA DEFORMATION SUR L'INTERFACE POLYMERE / METAL.	64
III.2.1. Considération sur la cohésion du complexe déformé	64
III.2.2 Microscopie Electronique à Balayage	65
RESUME	70

Chapitre IV: ETUDE MECANIQUE ET STRUCTURALE DU POLYPROPYLENE

INTRODUCTION	73
IV.1. MODIFICATION STRUCTURALE DU POLYPROPYLENE SMECTIQUE INDUITE PAR LA DEFORMATION PLASTIQUE.	73
IV.1.1. Mise en évidence en traction uniaxiale	73
IV.1.1.a Diffraction des rayons X aux grands angles	74
IV.1.1.b Analyse enthalpique différentielle	82
IV.1.1.c Diffraction des rayons X aux petits angles	83
IV.1.2. Mise en évidence sur Gallimètre	85
IV.1.2.a Diffraction des rayons X aux grands angles	85
IV.1.2.b Analyse enthalpique différentielle	86
IV.1.3. Discussion	87
IV.2. CARACTERISATION THERMO-MECANIQUE DU POLYPROPYLENE	91
IV.2.1. Analyse thermodynamique du seuil d'écoulement plastique	92
IV.2.2. Etude comparative des formes α et smectique du polypropylène	95
IV.2.2.a Traction uniaxiale	95
IV.2.2.b Caractérisation mécanique des matériaux déformés	99
IV.2.2.c Volume d'activation	100

IV.3. CONSIDERATION SUR LA DEFORMATION PLASTIQUE DU COMPLEXE METAL / POLYMERE	103
IV.3.1. Bilan des essais sur gallimètre	104
IV.3.1.a Influence de la forme allotropique utilisée	104
IV.3.1.b Influence de l'adhérence	105
IV.3.2. Estimation expérimentale de la température de l'étirage	106
IV.3.2.a Diffraction des rayons X aux grands angles	107
IV.3.2.b Analyse enthalpique différentielle	107
IV.3.2.c Diffraction des rayons X aux petits angles	108
RESUME	109
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	110

CHAPITRE V CRITERE DE PLASTICITE DU POLYPROPYLENE α

INTRODUCTION	115
V.1. NECESSITE D'ENVISAGER DES CRITERES DE PLASTICITE A DEUX PARAMETRES	116
V.1.1. Insuffisance des critères à un paramètre	116
V.1.2. Les critères à deux paramètres	118
V.2. COMPRESSION SOUS PRESSION DE CONFINEMENT	121
V.2.1. Les essais sous pression d'huile	121
V.2.2. Résultats expérimentaux	133
V.3. DISCUSSION	126
V.3.1. Calculs préliminaires	126
V.3.2. Confrontation aux résultats expérimentaux	134
V.3.3. Conclusion	135

V4. ACTIVATION THERMIQUE ET PRESSION DE CONFINEMENT	139
RESUME	141
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	142
CONCLUSIONS	144
ANNEXE	
Spectre de diffraction du polypropylène smectique étiré à différentes températures	147
INDEX DES AUTEURS CITES EN REFERENCE	153

INTRODUCTION

Les matériaux métal - polymère doivent leur essor actuel aux nombreuses applications qu'ils permettent dans des secteurs aussi variés que, l'emballage, l'automobile ou le sport. Dans le domaine de l'emballage alimentaire le rôle du polymère est d'ériger une barrière chimique permettant à la fois de garantir la pérennité du contenant, et de préserver la qualité alimentaire du contenu, l'essentiel des propriétés mécaniques de l'emballage étant assuré par le métal seul.

La compréhension des mécanismes élémentaires de la plasticité est une étape incontournable pour la modélisation des procédés de mise en oeuvre des polymères à l'état solide. Quand on soumet un complexe aluminium - polypropylène à un allongement dans le domaine des grandes déformations, le polymère et le métal se déforment harmonieusement malgré leurs propriétés mécaniques très différentes. Les phénomènes d'orientation, de transformation de phase, de durcissement, sont autant de facteurs par lesquels les comportements mécaniques des deux matériaux se distinguent. De plus, la thermo- et la piézo-dépendance de leurs propriétés plastiques sont aussi très différentes.

Partant de ce constat, l'objectif de ce travail est de contribuer à l'identification des mécanismes de déformation du complexe métalloplastique et de comprendre les raisons de son comportement mécanique dans le domaine des grandes déformations. A cet effet, nous nous proposons d'effectuer plus particulièrement la caractérisation des propriétés mécaniques et structurales du polypropylène.

Après une brève présentation au chapitre I des techniques expérimentales utilisées, et la synthèse des données bibliographiques au chapitre II, le chapitre III est consacré à la caractérisation structurale du polypropylène dans le complexe déformé à grande vitesse. Les propriétés mécaniques et structurales du polypropylène sont présentées et discutées au chapitre IV. Dans le chapitre V, nous montrons comment l'étude de la déformation du polypropylène sous pression de confinement hydrostatique permet de déterminer le critère le mieux adapté à décrire le comportement plastique du polypropylène.

Chapitre I

**MATERIAUX ET
METHODES
EXPERIMENTALES**

II.1. MATERIAUX UTILISES	10
II.2. ESSAIS MECANIQUES	11
II.2.1. Traction uniaxiale	11
II.2.1.a Montage conventionnel	11
II.2.1.b Extensométrie optique	13
II.2.2. Compression sous pression de confinement	15
II.2.2.a Préparation des échantillons	15
II.2.2.b Montage expérimental	16
II.2.3. Compression à pression atmosphérique	18
II.2.4. Relaxation des contraintes.	18
II.2.5. Essais dynamiques	20
II.2.6. Gallimètre	21
II.3. TECHNIQUES DE CARACTERISATION	22
II.3.1. Analyse enthalpique différentielle	22
II.3.2. Diffraction des rayons X aux grands angles	23
II.3.2.a Montage photographique	23
II.3.2.b Diffractomètre à détecteur courbe	24
II.3.3. Diffraction des rayons X aux petits angles	24
II.3.4. Microscopie électronique à balayage	25
II.3.5. Spectrométrie Infra-Rouge	25
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	26

I.1. MATERIAUX UTILISES

Le polypropylène que nous avons utilisé au cours de cette étude est un film de polypropylène smectique obtenu par extrusion en filière plate et coulé sur un cylindre maintenu à 30°C.

Ce film est utilisé pour l'élaboration d'un complexe métal-polymère bi-couche constitué d'aluminium pour la partie métallique (cf. Fig. I.1).

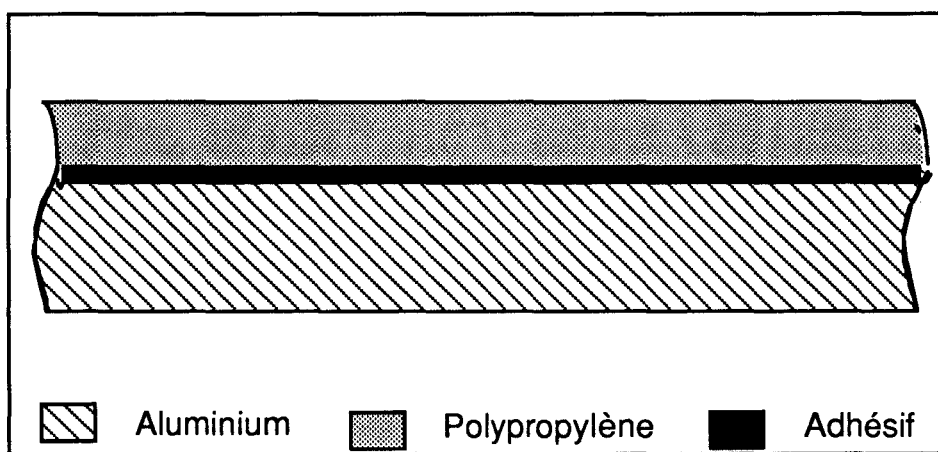


Figure I-1 Vue en coupe du complexe aluminium/polypropylène

Nous disposons de films de polypropylène smectique de 40 μ m et de 100 μ m d'épaisseur, et des complexes métal-polymère correspondants.

Pour les essais nécessitant des échantillons épais, nous avons utilisé un polypropylène Appryl 3020 GN3 mis en forme selon un protocole précisé ultérieurement (cf. § 1.2.2).

I.2. ESSAIS MECANQUES

Nous allons dans un premier temps présenter les différents essais mécaniques réalisés sur le polypropylène et sur le complexe aluminium/polypropylène.

I.2.1. Traction uniaxiale

I.2.1.a Montage conventionnel

Les essais de traction uniaxiale ont été réalisés sur une machine de table INSTRON modèle 1026 à entraînement mécanique, équipée de mors pneumatiques (mors inférieur fixe; mors supérieur monté sur cardan pour s'affranchir des problèmes d'alignement), et d'une enceinte thermostatée qui permet une régulation en température de $\pm 1^\circ$ C. La vitesse de déplacement de la traverse mobile peut varier de 0,5 mm/min à 800 mm/min.

L'essai est effectué à vitesse de traverse constante, c'est-à-dire que la vitesse de déformation, $\dot{\epsilon}$, varie en fait en fonction du taux de déformation, ϵ , suivant la relation:

$$\dot{\epsilon} = \frac{\dot{\epsilon}_0}{1 + \epsilon}$$

où $\dot{\epsilon}_0$ est la vitesse de déformation initiale.

Néanmoins, dans le domaine élastique, les taux de déformation étant relativement faibles, on pourra admettre que la vitesse de déformation est quasiment constante.

Le polypropylène est un matériau qui développe en traction une instabilité de déformation qui se traduit par l'apparition d'une striction (voir figure ci-dessous)

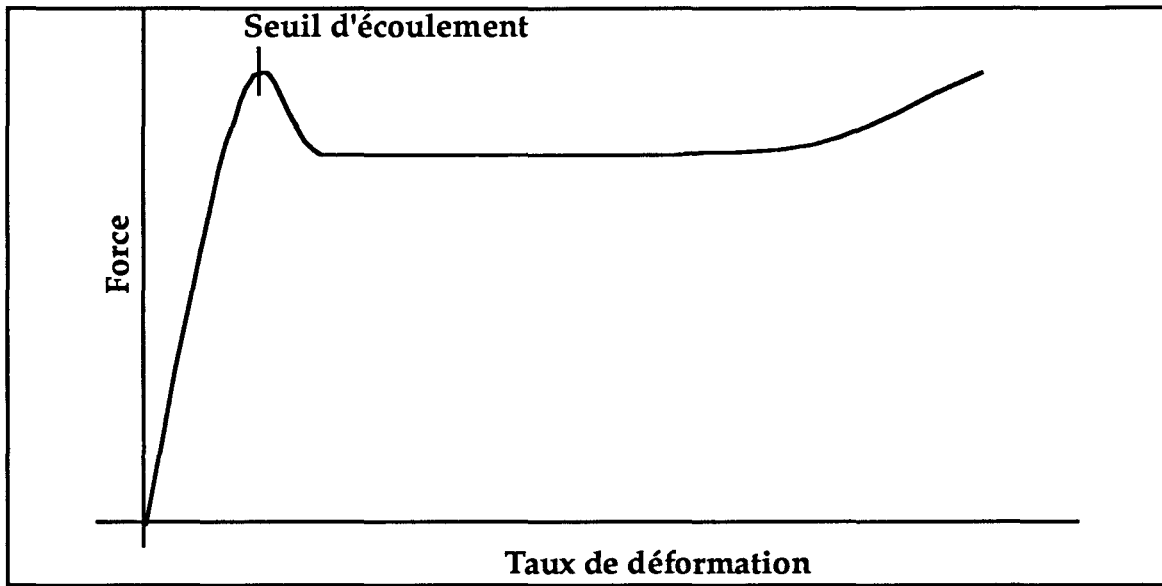


Figure I-1 Allure de la courbe de déformation en traction d'un matériau présentant une propagation de striction.

Le début de la plasticité coïncide avec l'apparition de la striction, de sorte que la contrainte au seuil d'écoulement σ_y correspond à la force maximale atteinte sur la courbe force déformation, F_{\max} . A ce point, la section de l'échantillon est encore égale (au coefficient de poisson près) à la section initiale de l'échantillon S_0 , de sorte qu'on peut écrire:

$$\sigma_y = \frac{F_{\max}}{S_0}$$

Nos essais en traction uniaxiale ont été réalisés sur des échantillons en forme d'haltère, découpés à l'aide d'un emporte pièce dans des films ou des plaques de polypropylène .

La contrainte au seuil d'écoulement plastique a été calculée comme indiqué ci-dessus à partir de la force maximale enregistrée, et les vitesses de déformation corrigées en fonction du taux de déformation au seuil d'écoulement.

Tous les essais ont été réalisés dans l'enceinte thermostatée, avec un temps de séjour de 10min avant déformation, pour permettre la stabilisation de la température de l'échantillon.

1.2.1.b Extensométrie optique

Afin de tester la validité des mesures de contrainte au seuil d'écoulement plastique effectuées avec le montage conventionnel, nous avons fait appel à une technique d'extensométrie optique [1] qui permet d'obtenir des courbes contrainte-déformation vraies.

Le principe de la mesure est schématisé sur la figure I-2.

Un système de caméras couplé à un système d'acquisition et de traitement d'image permet de suivre la déformation en mesurant les distorsions d'une cible préalablement marquée sur l'échantillon [2].

Nous avons utilisé pour cet essai une cible constituée d'un trait oblique dans la partie centrale de l'échantillon qui est rétrécie en forme de sablier de rayon de courbure 58 mm et de 5 mm de largeur minimale, de manière à pouvoir contrôler le lieu d'apparition de la striction. Le taux de déformation est calculé en fonction de la variation de l'angle de la cible due à l'apparition de la striction au cours de sa formation. Cette technique nous permet en outre de connaître avec exactitude la section de l'échantillon, et on peut ainsi connaître la contrainte vraie et la déformation vraie de l'échantillon au cours de la formation de la striction.

La mesure de la force est transmise par la machine de déformation Instron de manière numérique vers le système d'acquisition.

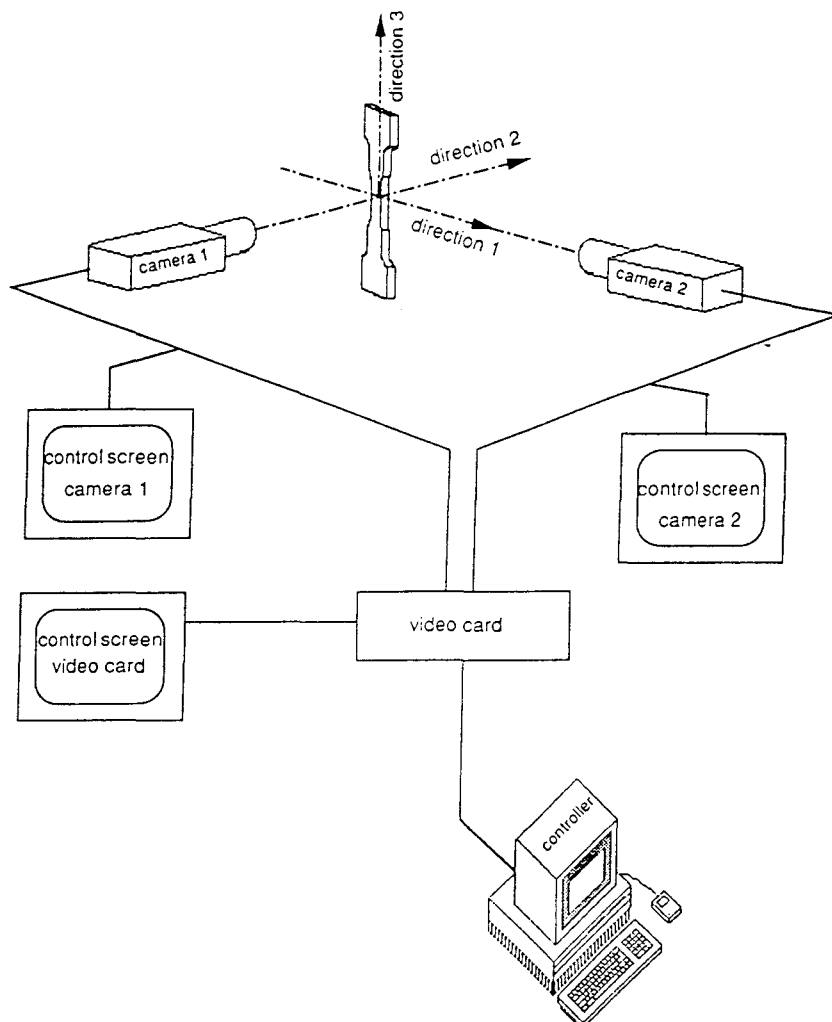


Figure I-2 Schéma de principe du montage de mesure de déformation par extensométrie optique.

Les courbes contrainte-déformation obtenues par ce système de mesure ne présentent plus de crochet de traction et permettent de déterminer avec précision la contrainte au seuil d'écoulement.

Nous avons comparé les valeurs ainsi obtenues sur le polypropylène α , avec les valeurs déterminées par le montage de déformation conventionnel. Les écarts entre les deux types de détermination ne dépassent pas 1 à 2 %.

Nous nous contenterons par conséquent du montage conventionnel pour déterminer les valeurs de la contrainte au seuil d'écoulement.

1.2.2. Compression sous pression de confinement

Afin d'étudier l'influence de la pression de confinement sur le comportement plastique du polypropylène, nous avons utilisé un montage de déformation développé au laboratoire, permettant de déformer un échantillon en compression sous une pression isostatique pouvant aller jusqu'à 3000 bars. L'intérêt de ces mesures effectuées sous pression de confinement est qu'elles permettent, comme nous le verrons au chapitre V, de rechercher le critère de plasticité le mieux adapté pour décrire le comportement mécanique du polypropylène.

1.2.2.a Préparation des échantillons

Les essais de compression sous pression de confinement nécessitent la réalisation d'échantillons cylindriques. Etant donné la difficulté à obtenir ces échantillons par usinage, nous avons opté pour le moulage.

Le moule utilisé est un tube de verre de silice d'un diamètre intérieur de 6mm, placé dans un four sous vide muni d'un piston. La température de moulage de 195°C a été choisie de manière à ce que la viscosité du polymère fondu ne soit pas trop importante, tout en limitant les risques de dégradation thermique. Le polymère est maintenu sous vide à cette température pendant 15 min, afin d'évacuer l'air dissout, puis le piston est enfoncé de manière à compacter la matière. L'échantillon est maintenu sous vide et sous charge pendant 15 min supplémentaires, avant de laisser descendre la température à la vitesse de refroidissement naturel du four, soit environ 5°C/min.

Cette méthode de préparation permet d'obtenir des échantillons totalement exempts de bulles, et de caractéristiques morphologiques constantes.

Après démoulage, les échantillons sont soigneusement polis de manière à obtenir des faces bien parallèles. La dimension des échantillons utilisés est de 15mm de hauteur, et 6mm de diamètre.

1.2.2.b Montage expérimental

Les premiers essais de compression sous pression de confinement ont été réalisés sur un montage inspiré de la machine de Grigg's [3] qui utilise le plomb comme milieu piézo-conducteur. Des problèmes de reproductibilité des mesures nous ont conduits à développer le montage expérimental décrit ci-dessous (fig. I-3), et qui utilise un milieu de confinement fluide.

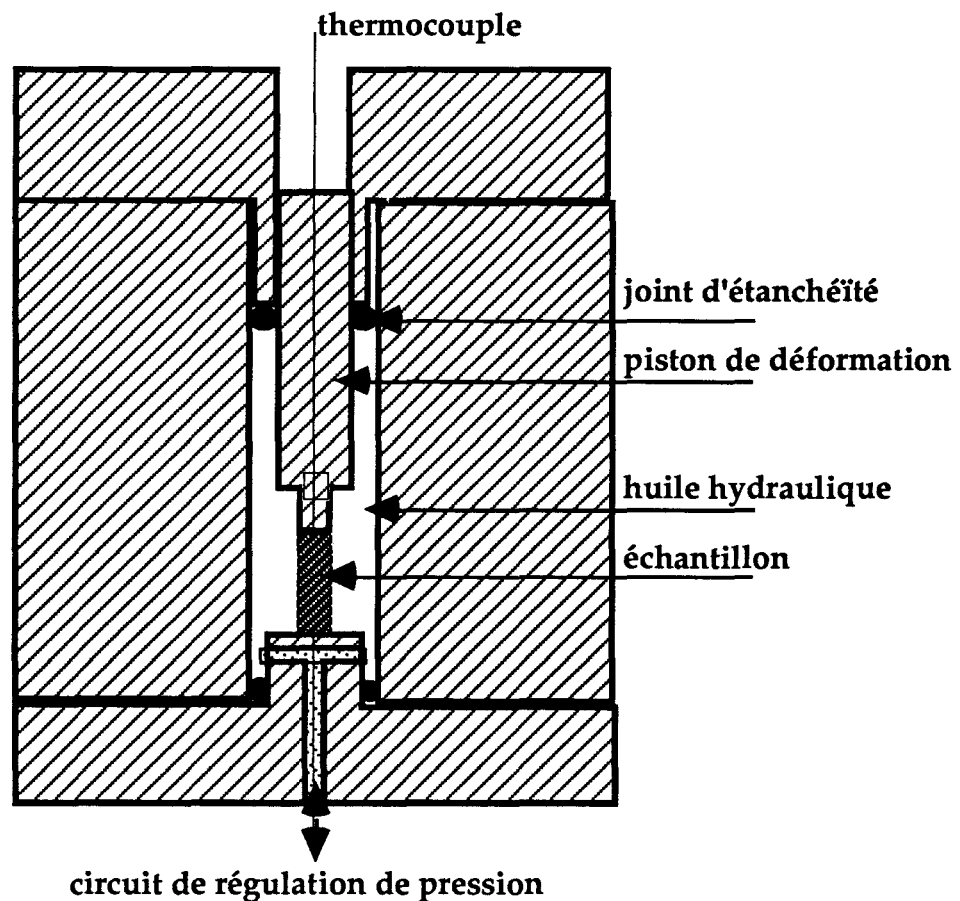


Figure I-3 Montage de compression sous pression de confinement en milieu liquide.

L'échantillon est placé dans une enceinte métallique remplie d'une huile hydraulique, dans laquelle coulisse le piston de compression. La pression est appliquée au fluide au moyen d'une pompe manuelle, reliée au montage par l'intermédiaire d'une canalisation aménagée dans le socle. L'étanchéité est assurée par des joints à lèvres de Teflon graphité, qui permettent de réduire les frottements.

L'ensemble, équipé d'un collier chauffant est ensuite placé dans une machine de déformation Instron type 8075, dont la traverse mobile est reliée au piston de compression.

Le protocole de déroulement des essais est le suivant: le piston est d'abord mis au contact de l'échantillon, puis on monte lentement en pression, tout en suivant l'évolution de la force de réaction du piston. Cette force augmente dès que les frottements bague-piston sont vaincus. On arrête la montée en pression pour mettre la cellule en température. La température est mesurée au voisinage de l'échantillon au moyen d'un thermocouple introduit dans le piston. Dès que la température de consigne est atteinte, on reprend la montée en pression jusqu'à la valeur souhaitée. On laisse alors la température et la pression se stabiliser pendant une demi heure.

Au cours de l'essai de compression, la pression tend à augmenter du fait du déplacement du piston à l'intérieur de la cellule. On doit alors compenser cet effet au moyen de la pompe, afin que la pression de confinement reste constante.

Les déplacements sont mesurés au moyen d'un capteur de déplacement de type L.V.D.T., placé au niveau du piston de compression.

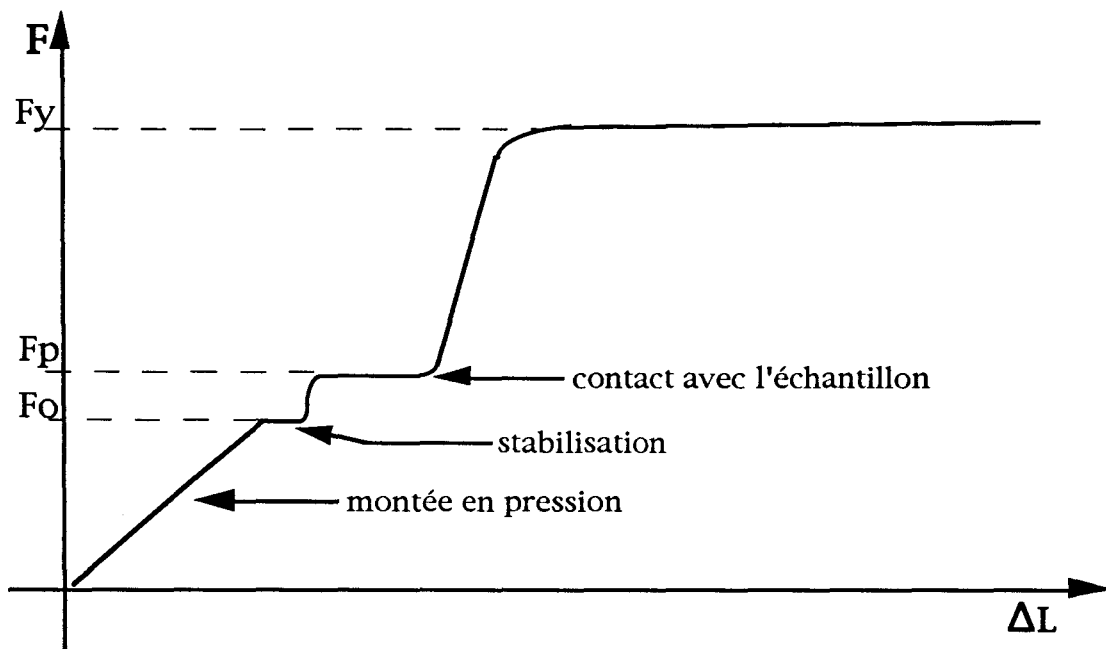


Figure I-4 Allure de la courbe force -déplacement enregistrée au cours d'un essai sous pression de confinement à température ambiante.

La figure I-4 illustre le cas d'un essai de compression sous pression de confinement à température ambiante. Lors de la montée en pression, la force augmente jusqu'à F_0 , qui correspond à la réaction du milieu de confinement sur le piston moins la valeur de la force de frottement; après stabilisation, quand on commence à enfoncer le piston, on doit vaincre les frottements, et la force augmente jusqu'à F_p , qui correspond exactement à la résultante des forces de pression sur le piston de compression. Dès que l'échantillon est au contact, on mesure alors la force nécessaire à sa déformation, F_y étant la valeur de la force au seuil d'écoulement plastique.

La méthode de dépouillement de ce type d'essais sera détaillée au chapitre V.

I.2.3. Compression à pression atmosphérique

Les essais de compression à pression atmosphérique ont été réalisés sur une machine de déformation Instron type 8075, avec des échantillons préparés par moulage suivant la procédure décrite précédemment.

La régulation en température est assurée par un four à collier chauffant et un régulateur relié à un thermocouple placé au voisinage immédiat de l'échantillon.

Un soin particulier est apporté à la phase d'alignement des pistons de compression et au parallélisme des faces de l'échantillon.

I.2.4. Relaxation des contraintes.

Lors d'un essai de déformation (en traction ou en compression), si on arrête le déplacement de la traverse, on constate que la force mesurée décroît en fonction du temps. Cette décroissance de la contrainte peut être expliquée par le fait que la composante plastique de la déformation continue à augmenter en raison de la propagation de défauts de plasticité. Il en résulte une relaxation de la contrainte agissant sur le matériau.

Ces essais de relaxation de contrainte nous permettent d'accéder au volume d'activation du processus d'écoulement plastique [4,5] en mesurant la décroissance de la contrainte en fonction du temps.

Le fait que la déformation totale reste constante se traduit par les relations suivantes:

$$\Delta \epsilon_p + \Delta \epsilon_{el} = 0 \qquad \Delta \epsilon_p = -\frac{\Delta \sigma}{M}$$

où $\Delta \epsilon_p$ et $\Delta \epsilon_{el}$ sont respectivement les incréments de déformation plastique et élastique, $\Delta \sigma$ la variation de la contrainte, et M le module élastique de l'association machine-échantillon, que l'on peut approximer au seul module élastique de l'échantillon du fait de la grande rigidité du montage.

Si on admet que la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}_p$ peut être exprimée par une loi d'Arrhénius du type

$$\dot{\epsilon}_p = \dot{\epsilon}_0 \exp\left(-\frac{\Delta G - \sigma V^*}{kT}\right)$$

où ΔG et V sont respectivement l'énergie et le volume d'activation, alors, si A est le point où l'on a arrêté la traverse, et A' un point quelconque sur la courbe de relaxation, on peut écrire:

$$\frac{\dot{\epsilon}_p(A')}{\dot{\epsilon}_p(A)} = \exp\left[-\frac{V^*[\sigma(A') - \sigma(A)]}{kT}\right]$$

En posant $\Delta \sigma = \sigma(A') - \sigma(A)$ et en utilisant l'expression de $\Delta \epsilon_p$, on obtient

$$\Delta \sigma = \frac{kT}{V^*} \ln\left(\frac{\Delta \dot{\sigma}}{M}\right)$$

après intégration, on obtient finalement:

$$\boxed{\Delta \sigma = -\frac{kT}{V^*} \ln\left(1 + \frac{t}{C}\right)}$$

où la constante de temps est égale à

$$\boxed{C = \frac{kT}{MV^* \dot{\epsilon}_p(A)}}$$

Cette expression permet de calculer le volume d'activation par ajustement itératif de la constante C.

Notons que le volume ainsi obtenu est en fait un volume opérationnel, néanmoins, si on travaille à microstructure constante, c'est-à-dire à nombre de défauts constant (ce qui est vérifié au tout début de la relaxation), le volume calculé est égal au volume d'activation.

Pour les essais de relaxation de contrainte que nous avons effectués en traction, nous avons choisi d'arrêter la traverse au moment de l'apparition de la striction, qui correspond au maximum de la force, c'est-à-dire juste au début du domaine plastique.

1.2.5. Essais dynamiques

On peut caractériser un matériau en étudiant sa réponse à une sollicitation cyclique; ces essais dynamiques sont réalisées dans le domaine élastique, en mesurant le déphasage entre la sollicitation et la réponse du matériau, ainsi que le module élastique du matériau.

Lorsqu'ils sont réalisés à une fréquence fixe en faisant varier la température, ces essais permettent de mettre en évidence des transitions, qui correspondent à l'activation de mobilités moléculaires ^(6,7). Ceci se traduit par la présence d'un pic sur la courbe de variation de l'angle de perte en fonction de la température. Dans le cas de la transition vitreuse, cette variation de l'angle de perte s'accompagne d'une chute importante du module élastique.

Les essais dynamiques ont été réalisés en traction cyclique sur un analyseur Rheometrics RSA II, à différentes fréquences et pour la gamme de températures (-70°C;+130°C).

I.2.6. Gallimètre

Le gallimètre [8] est un dispositif expérimental destiné à l'origine aux essais tribologiques. Nous avons utilisé ce dispositif pour déformer des échantillons de complexe aluminium / polypropylène.

Le principe est décrit sur le schéma de la figure I-5. L'éprouvette est placée sur un support métallique relié à un vérin. Ce support est placé entre deux cylindres. Le cylindre inférieur est libre de tourner sur lui même, alors que le cylindre supérieur est fixe et contient un sabot indenteur. Les axes des deux cylindres sont reliés par un bâti qui permet d'appliquer un effort de serrage. Une fois l'effort de serrage ajusté, on met en mouvement l'ensemble support-échantillon au moyen du vérin.

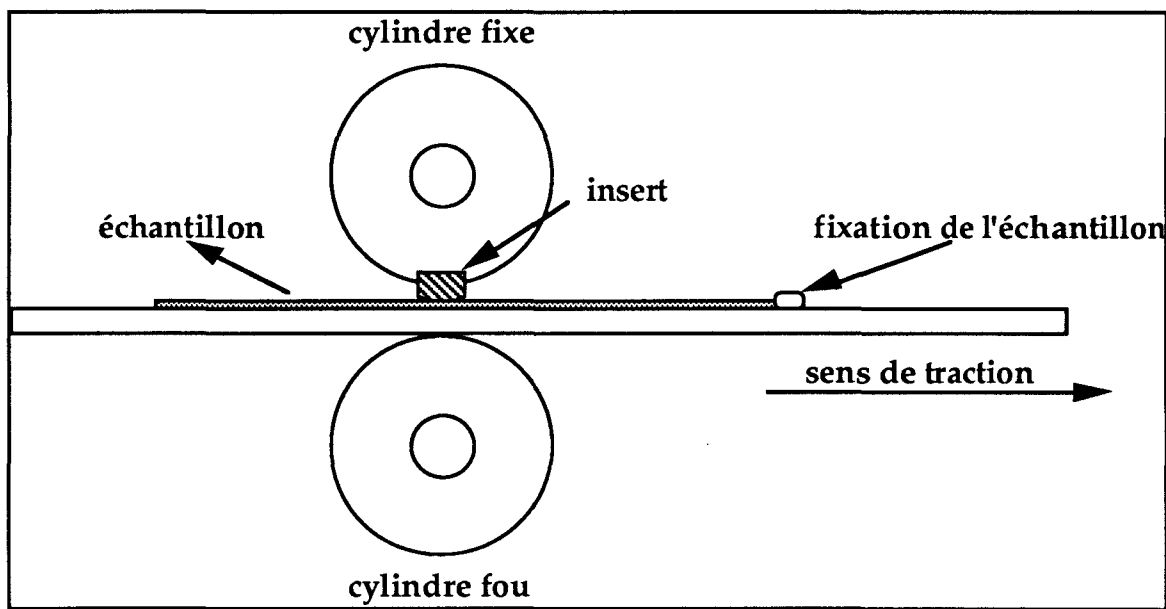


Figure I-5 Schéma de principe du fonctionnement du gallimètre.

Le taux de déformation dépend uniquement de l'effort de serrage exercé sur le complexe. Des taux de déformation élevés peuvent être atteints en effectuant plusieurs passes successives. La vitesse de déplacement du vérin est de 30 mm/s.

La déformation sur gallingmètre nécessite l'apport d'un lubrifiant. Nous avons utilisé un lubrifiant hydrosoluble porté à une température de 40°C

I.3. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Nous présentons ici les méthodes que nous avons utilisées pour caractériser le polypropylène du point de vue structural.

I.3.1. Analyse enthalpique différentielle

L'analyse enthalpique différentielle (A.E.D.) consiste à mesurer le surcroît d'énergie à fournir à un échantillon placé dans un four pour le maintenir à la même température qu'un four de référence au cours d'une montée en température à vitesse donnée.

Cette technique permet de mesurer la température de fusion ou de cristallisation d'un composé, ainsi que l'enthalpie de la transition associée. Elle permet aussi de mettre en évidence des transformations allotropiques ou une transition vitreuse.

Nous avons effectué nos mesures sur un calorimètre Perkin Elmer DSC 7 série delta, à une vitesse de chauffe de 20K/min.

Les échantillons de 5 mg environ sont pesés avec une précision de 10^{-4} avant d'être sertis dans des capsules d'aluminium. Ils sont ensuite placés dans l'un des fours du calorimètre, le four de référence contenant une capsule identique vide.

Le taux de cristallinité d'un échantillon peut être déterminé à partir du rapport de son enthalpie spécifique de fusion à l'enthalpie spécifique de fusion d'un cristal parfait de dimension infinie. Pour le polypropylène, cette dernière est de 184,2 J/g [9].

1.3.2. Diffraction des rayons X aux grands angles

La figure de diffraction des rayons X aux grands angles d'un polymère cristallin dépend de sa structure et de son orientation. La loi de Bragg relie l'angle de diffraction à la distance inter-réticulaire des plans diffractants.

Dans cette étude, nous avons utilisé deux méthodes d'analyse par diffraction.

1.3.2.a Montage photographique

La première méthode utilise un montage photographique en transmission sur cliché plan de type Laue.

L'échantillon est placé derrière un collimateur ponctuel de 0,3mm de diamètre, et le film photosensible est situé à 5cm de l'échantillon. La source de rayons X utilisée est un tube Siemens à anticathode de cuivre d'une puissance de 1,5 kW qui fournit une radiation polychromatique. On sélectionne la raie d'émission Cu K α au moyen d'un filtre de nickel.

La distance échantillon-film est d'environ 50 mm, et le temps moyen de pose d'une journée, mais dépend de l'épaisseur de l'échantillon

I.3.2.b Diffractomètre à détecteur courbe

La deuxième technique employée utilise un procédé de comptage numérique du nombre de photons.

L'échantillon est monté sur un support tournant, situé au centre d'un détecteur courbe INEL CPS 120 couvrant une plage angulaire de $2\theta=120^\circ$ sur une hauteur de 8mm. Le rayon de courbure du détecteur est de 225mm. Le comptage des photons s'effectue au moyen d'un analyseur multicanaux.

La source de rayons X utilisée est la même que pour le procédé photographique, mais cette fois la longueur d'onde est sélectionnée par un monochromateur à cristal courbé.

On obtient directement le spectre d'intensité diffractée en fonction de l'angle de diffraction sous forme numérique. L'intérêt de cette technique réside dans sa résolution nettement supérieure à celle de la méthode photographique, et dans les temps de pose qui sont fortement réduits. L'inconvénient de cette méthode réside dans le fait qu'elle ne permet qu'un balayage équatorial, ce qui constitue un problème dans le cas d'une texture orientée.

I.3.3. Diffraction des rayons X aux petits angles

La diffraction des rayons X aux petits angles est une méthode qui permet de caractériser l'arrangement et la taille des cristaux, puisque dans ce cas, les entités diffractantes ne sont plus les plans réticulaires des cristaux, mais les lamelles cristallines elles-mêmes. En effet, à des angles de Bragg inférieurs à 1° , correspondent des distances de Bragg de quelques dizaines de nanomètres caractéristiques de la période d'empilement des cristaux lamellaires

Le montage expérimental utilisé est le même que celui de la méthode photographique de diffraction aux grands angles, mais avec une distance échantillon-film de 40cm. En outre, le banc de diffraction est placé sous vide, de manière à limiter la diffusion par l'air du faisceau diffracté.

I.3.4. Microscopie électronique à balayage

Les observations en microscopie électronique ont été réalisées sur un microscope à balayage Cambridge Stereoscan modèle 250 MK3 pour des tensions d'accélération de 1 à 40 kV. Le caractère non conducteur nous impose de métalliser les échantillons. Cette métallisation est effectuée par dépôt de carbone dans un évaporateur sous vide, ou à l'or dans un évaporateur sous flux d'argon. Cette deuxième méthode permet d'obtenir des dépôts homogènes de faible épaisseur pour une meilleure résolution.

I.3.5. Spectrométrie Infra-Rouge

Les mesures en Infra-rouge ont été effectuées en transmission sur un spectromètre Perkin-Elmer à transformée de Fourier modèle 882.

Les échantillons sont des films minces de 20 μ m d'épaisseur environ, ne donnant pas lieu à saturation des bandes d'absorption utilisées.

Références Bibliographiques

- [1] **P. FRANCOIS, J.M. GLOAGEN, B HUE, J.M. LEFEBVRE.**
J. Phys. III France. , 4, 321, (1994)
- [2] **P. FRANCOIS, V. GAUCHER, R. SEGUOLA.**
J. Phys. Condens. Matter , 6, 8959, (1994)
- [3] **P. FRANCOIS, A. LEFEBVRE, G. VANDERSCHEAVE.**
Phys. Stat. som.(a) , 109, 187, (1988)
- [4] **B. ESCAIG.**
Ann. Phys. , v.3, 207, (1978)
- [5] **B. ESCAIG.**
*in "Plastic Deformation of Amorphous and Semi-crystalline Materials"
Les Editions de Physique, les Ulis,, 187, (1982)*
- [6] **R.F. BOYER.**
"Encyclopedia of Polymer Science and Technology", J. Wiley , (1977)
- [7] **R.H. BOYD.**
Polymer , 26, 323, (1976)
- [8] **O. LEBAIGUE, P. DENEUVILLE, J. COURBON.**
Rapport CRV N° 2742 ,(1991)
- [9] **D.W. VAN KREVELEN.**
"Properties of Polymers", Elsevier, Amsterdam (1976)

Chapitre II

LE POLYPROPYLENE

INTRODUCTION	29
I.1. GENERALITES SUR LE POLYPROPYLENE	30
I.1.1 Structure moléculaire	30
I.1.2 Structure cristalline	32
I.2. LES FORMES MONOCLINIQUE ET SMECTIQUE	33
I.2.1 Structure de la forme smectique du polypropylène	33
I.2.2 Considérations sur la transition smectique / α	40
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	48

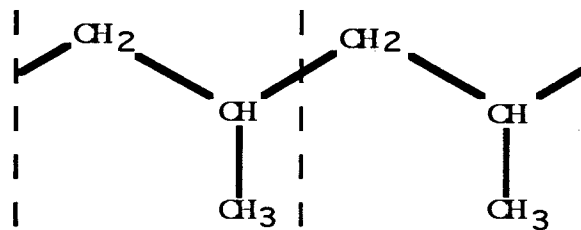
Après une brève présentation du polypropylène et de ses différentes formes structurales, nous effectuons une synthèse de la bibliographie concernant la variété allotropique mésomorphe du polypropylène isotactique dite forme smectique, qui est utilisée dans l'élaboration du complexe métalloplastique présenté au chapitre I.

Nos résultats expérimentaux sont confrontés à ces données bibliographiques, et nous permettent de contribuer à la compréhension du comportement thermique et structural de la forme smectique du polypropylène.

II.1. GENERALITES SUR LE POLYPROPYLENE

II.1.1 Structure moléculaire

Le polypropylène est un polymère de la famille des polyoléfines obtenu par polyaddition du propylène $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ selon un enchaînement essentiellement tête-à-queue:



Les carbones étant hybridés sp^3 , les liaisons covalentes simples d'un carbone forment un tétraèdre; de fait, on peut obtenir différents stéréo-isomères (isomérisie de position) qui sont à l'origine de la notion de tacticité.

Suivant la position des groupements latéraux par rapport au plan de la chaîne carbonée principale représentée en zig-zag planaire, on distingue trois types d'isomères:

- Polypropylène **isotactique (iPP)**:

Les groupements méthyle (CH_3) sont tous situés du même côté de la chaîne. (fig. II-1-a)

- Polypropylène **syndiotactique (sPP)**:

Les groupements méthyle sont situés alternativement de part et d'autre de la chaîne. (fig. II-1-b)

- Polypropylène **atactique (aPP)**:

Les groupements méthyles sont disposés de manière aléatoire par rapport à la chaîne. (fig. II-1-c)

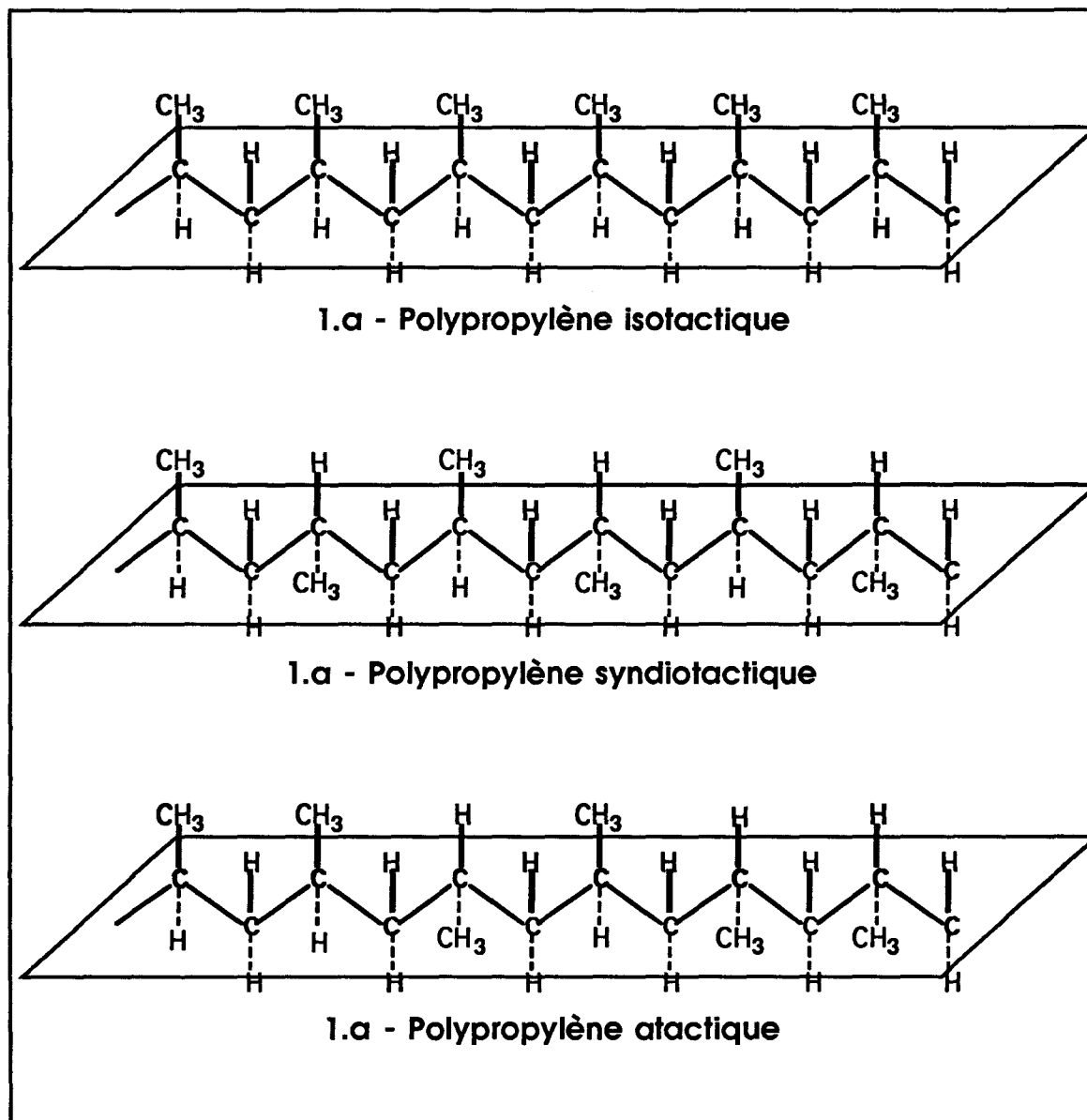


Figure II-1: Répartition spatiale des groupements méthyles latéraux pour les différents types de polypropylène

La tacticité est fixée de manière irréversible lors de la synthèse, par les conditions de polymérisation et les catalyseurs utilisés. C'est donc une caractéristique intrinsèque du matériau, qui n'est pas susceptible d'évoluer (par exemple au cours d'un processus de déformation, ou d'un traitement thermique).

Par exclusion stérique des groupements latéraux, la conformation de chaîne la plus stable de l'iPP est hélicoïdale: c'est une hélice de type **3₁**, c'est-à-dire à trois motifs monomères par pas d'hélice (trois motifs monomères et un pas d'hélice sont nécessaires pour retrouver une position équivalente, définissant un paramètre de maille cristalline), ce qui correspond à des angles de rotation de 120° autour des liaisons C-C (Fig. II-2).

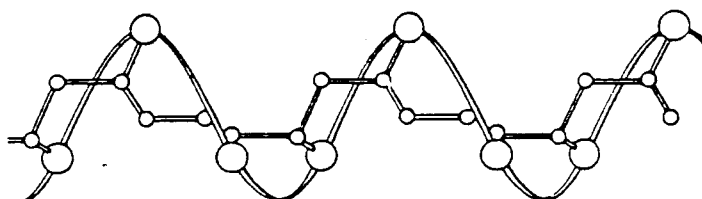


Figure II-2 Conformation de l'hélice **3₁** du PP isotactique

Dans le cas du sPP, la conformation stable est l'hélice **4₁**. Une conformation en zigzag planaire, moins stable, a également été mise en évidence.

Les polypropylènes **isotactique** et **syndiotactique**, obtenus grâce à des catalyseurs Ziegler-Natta, sont les seuls susceptibles de s'arranger suivant un édifice cristallin, du fait de la régularité de la répartition spatiale des groupements latéraux. Le polypropylène **atactique** n'est pas apte à cristalliser de par le caractère aléatoire de cette répartition.

II.1.2 Structure cristalline

Selon les conditions d'élaboration, on peut rencontrer le polypropylène isotactique et syndiotactique sous différentes formes cristallines ⁽¹⁾:

- Pour le **polypropylène isotactique**, on distingue trois variétés allotropiques:
 - La forme α , monoclinique, est la forme la plus stable, elle est obtenue par refroidissement lent à partir du fondu ⁽²⁾.
 - La forme β , hexagonale, moins stable, obtenue par trempe à 100°C à partir du fondu ⁽¹⁾, dont l'apparition peut être favorisée par les conditions de mise en oeuvre (vitesse de cisaillement élevée, gradient thermique important ⁽³⁾).
 - La forme γ , triclinique, peu stable, qui nécessite des fortes pressions lors de la cristallisation ⁽⁴⁾.

L'iPP peut également se présenter sous une forme paracristalline métastable, dite forme "**smectique**", et qui s'obtient par trempe à partir du fondu en couches minces sur un substrat à une température comprise entre 200K et 293K ⁽⁵⁻⁸⁾.

- Le **polypropylène syndiotactique** cristallise dans un réseau orthorhombique ⁽⁹⁾.

Polypropylène isotactique		
α monoclinique	$a=6,65\text{\AA}; b=20,96\text{\AA}; c=6,50\text{\AA}; \beta=99,2^\circ$	0,946 g/cm ³
β hexagonal	$a=b=12,75\text{\AA}; c=6,35\text{\AA}$	0,922 g/cm ³
γ triclinique	$a=b=6,38\text{\AA}; c=6,33\text{\AA}$	0,939 g/cm ³
Polypropylène syndiotactique		
orthorhombique	$a=14,50\text{\AA}; b=5,60\text{\AA}; c=7,40\text{\AA}$	0,93 g/cm ³

Tableau II-3 Données cristallographiques du polypropylène [10]

II.2. LES FORMES MONOCLINIQUE ET SMECTIQUE

II.2.1 Structure de la forme smectique du polypropylène

La forme **smectique** du polypropylène isotactique est connue depuis 1959 ^(5,6), mais sa nature est encore aujourd'hui l'objet de discussions. L'appellation "smectique" a été attribuée en raison du profil de diffraction des rayons X aux grands angles (fig. II-3) qui présente deux raies dont une très large, analogue à celle que l'on peut observer pour une substance cristal liquide smectique. Notons qu'il s'agit là d'un abus de langage, puisque le polypropylène **smectique** n'est **en aucun cas** un cristal liquide.

Depuis sa découverte, la forme smectique a été décrite par différents auteurs tour à tour comme une forme paracristalline, un **condis** cristal ⁽¹¹⁾ (**con**formationnel **dis**ordered cristal), modification smectique ⁽⁵⁾, et plus simplement forme smectique ⁽¹²⁾. Ces nombreuses appellations reflètent bien la difficulté rencontrée pour décrire et interpréter les données concernant cette variété allotropique. Il apparaît donc nécessaire à ce stade de faire le point des connaissances sur la forme **smectique** du polypropylène.

La forme smectique se caractérise par:

- un spectre de diffraction des rayons X aux grands angles présentant deux raies, centrées à des angles de Bragg 2θ de 15° et 22° ⁽¹³⁻¹⁶⁾; la première raie étant très étalée. (fig. II-3)
- l'analyse enthalpique différentielle (fig. II-4) révèle la présence de plusieurs pics: un endotherme vers 70°C , immédiatement suivi d'un exotherme vers 110°C , et enfin un endotherme vers 170°C ⁽¹⁷⁾.

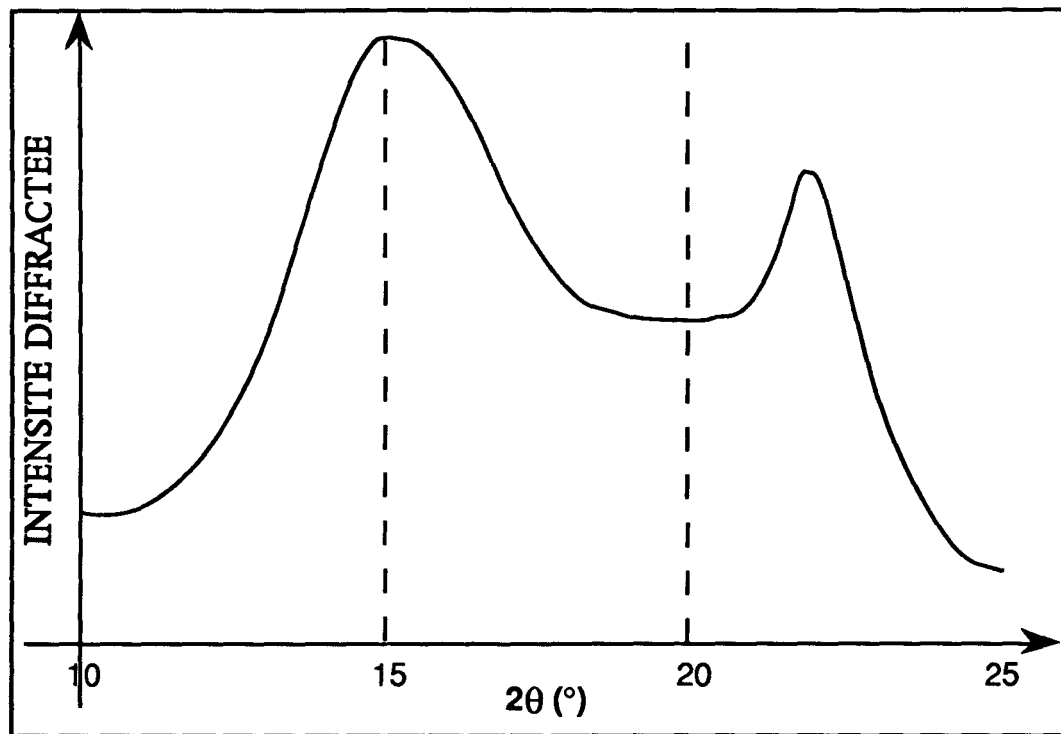


Figure II-3 Profil de diffraction des rayons X aux grands angles de la forme smectique du polypropylène .

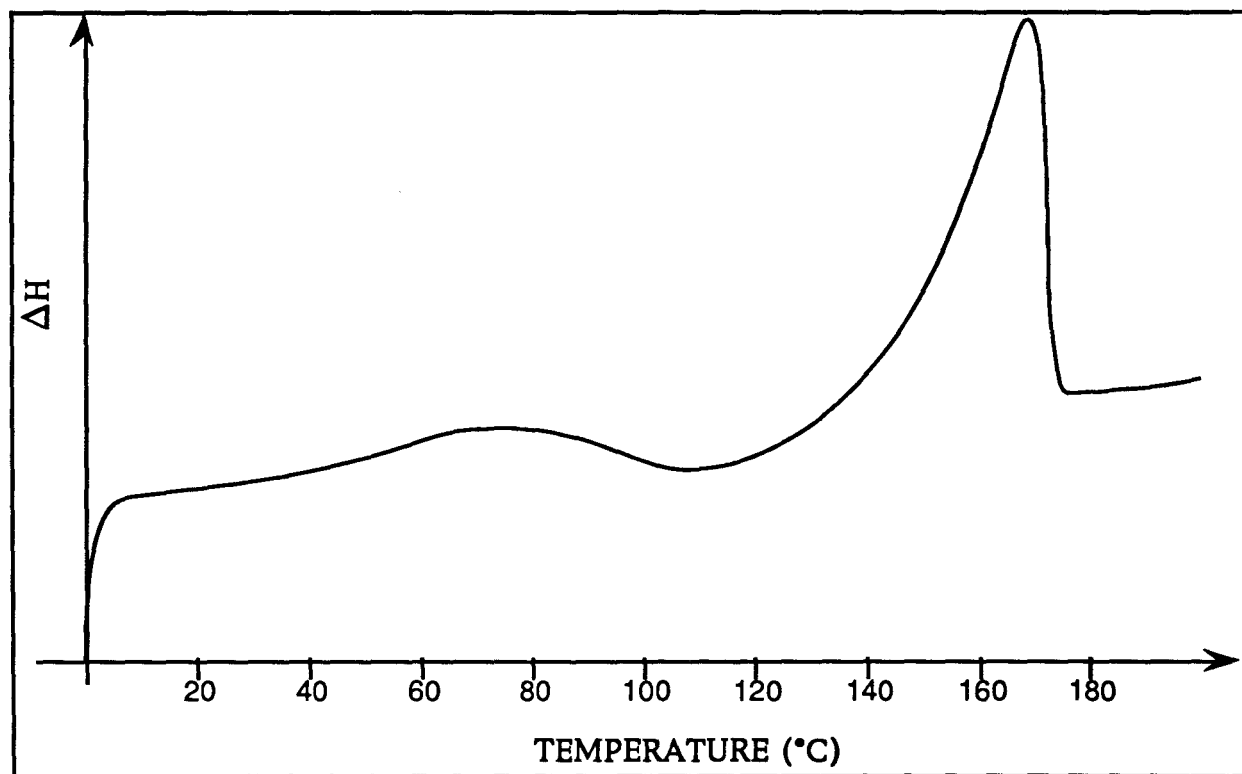


Figure II-4 Thermogramme d'analyse enthalpique différentielle d'un échantillon de polypropylène smectique. Vitesse de balayage de $20^\circ\text{C}/\text{mn}$

- une propriété intéressante ⁽¹⁸⁾ de la forme smectique, est sa bonne ductilité à température ambiante, contrairement à la forme monoclinique qui se montre fragile.

Pour pouvoir interpréter ces propriétés, il est intéressant de les comparer aux données concernant la forme α du polypropylène isotactique, dont l'analyse enthalpique différentielle (fig. II-5) montre un endotherme de fusion pour une température proche de 170°C, et le spectre de diffraction des rayons X aux grands angles (fig. II-6) est constitué de trois raies fines pour des angles de Bragg compris entre 14° et 20°, et un doublet centré à $2\theta \approx 22^\circ$.

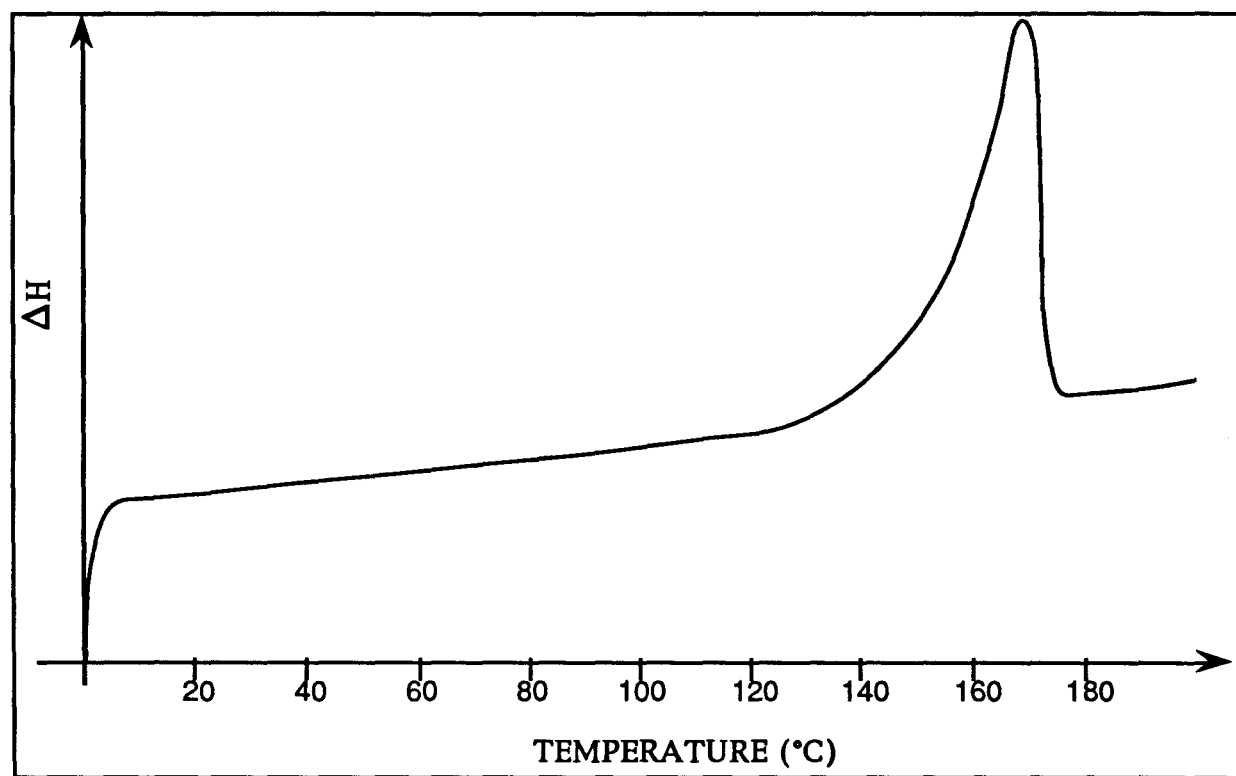


Figure II-5 Thermogramme d'analyse enthalpique différentielle d'un échantillon de polypropylène α . Vitesse de balayage de 20°C/mn

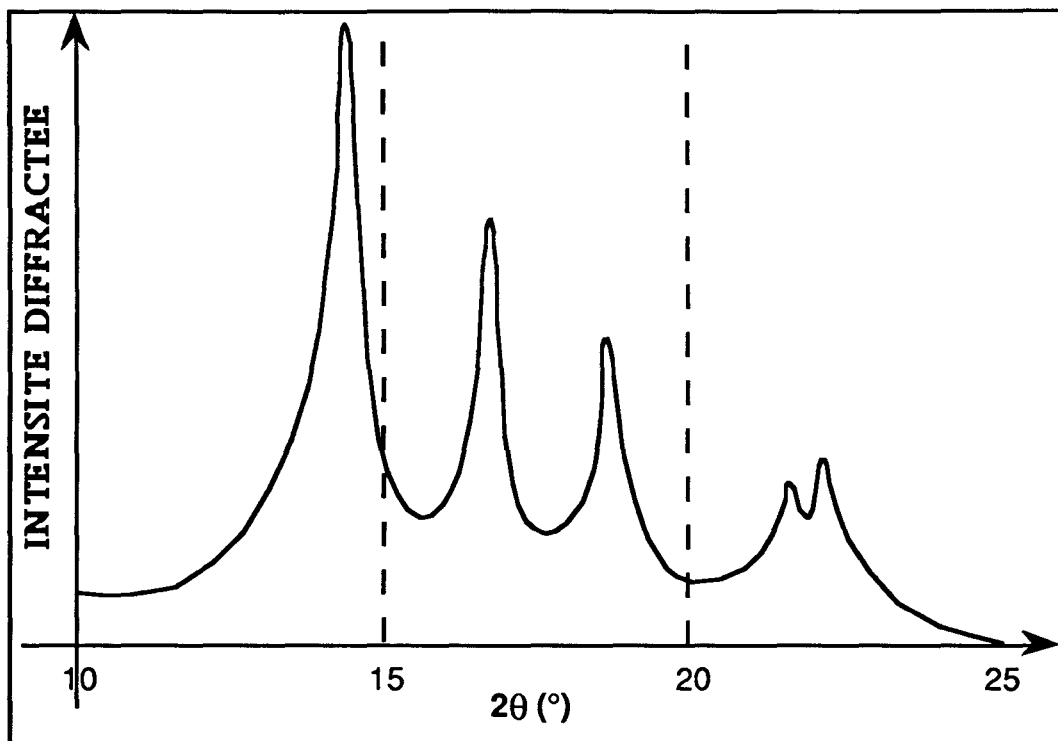


Figure II-6 Profil de diffraction des rayons X aux grands angles du polypropylène α .

Ces données concernant la forme α nous permettent d'interpréter le thermogramme de la forme **smectique** (fig. II-4). L'endotherme à 170°C est analogue à l'endotherme de fusion de la forme α , et met en jeu une enthalpie de fusion tout à fait comparable.

L'endotherme à 70°C met en jeu une enthalpie relativement faible, ce qui suggère que l'apport de mobilité moléculaire se traduit par une chute du degré d'ordre local relativement modeste.

Ceci nous conduit à interpréter le thermogramme de la figure II-4 comme suit:

- jusqu'à la température de 70°C, le **smectique** reste stable et ne subit pas de transformation.
- l'endotherme à 70°C indique la transformation de la phase **smectique** par perte de l'ordre local.
- l'exotherme qui suit correspond à une recristallisation en forme monoclinique.
- l'endotherme à 170°C correspond à la fusion des cristallites α formés lors de l'exotherme à 110°C.

Compte tenu que la phase α est la forme du polypropylène thermodynamiquement la plus stable, on peut affirmer que la forme **smectique** est une phase **métastable**, qui se transforme en α au-dessus d'une température de transition de **70°C**.

L'interprétation du spectre de diffraction des rayons X aux grands angles de la forme **smectique** (fig. II-3) est plus délicate. Le profil de diffraction d'un cristal est directement lié à la structure cristalline, mais la largeur des raies nous renseigne sur les dimensions et le degré de perfection des cristaux. On peut ainsi envisager plusieurs hypothèses pour expliquer la largeur du pic à 15° du **smectique**:

- On peut remarquer tout d'abord que cette raie couvre la zone spectrale correspondant aux trois premières raies du spectre de diffraction de la phase α .. Une première hypothèse consiste à associer la phase **smectique** à des **microcristaux** de forme α ⁽¹⁹⁾ donnant lieu à un élargissement considérable des raies cristallines qui convoluerait pour former un seul pic large. Dans le même ordre d'idées, certains auteurs ⁽²⁰⁾ suggèrent qu'il pourrait s'agir de **microcristaux** de forme β .
- Une deuxième hypothèse consiste à attribuer cet élargissement de la raie à $2\theta=15^\circ$ à un phénomène de paracristallinité, dû à la présence de fortes distorsions de la phase cristalline α ⁽⁶⁾.
- En troisième hypothèse, il a été proposé une structure constituée d'un arrangement parallèle d'hélices **3₁** disposées sur un réseau triangulaire, carré, ou hexagonal ⁽²¹⁻²³⁾, où les chaînes n'auraient pas de corrélation suivant l'axe c.

Par des mesures de diffraction des rayons X aux grands angles et d'analyse enthalpique différentielle sur des échantillons déformés qu'ils ont confrontés aux différentes hypothèses émises jusqu'alors, Saraf et Porter ⁽¹²⁾ ont donné une définition intéressante des caractéristiques structurales de la forme **smectique** du polypropylène isotactique:

- La phase **smectique** est formée d'hélices 3_1 présentant un fort degré d'ordre cristallographique suivant l'axe des chaînes;
- L'arrangement latéral des hélices est fortement désordonné, fait mis en évidence par un fort élargissement du pic à 15° en position équatoriale;
- La phase **smectique** présente les caractéristiques d'un état thermodynamiquement métastable; la transition **smectique** $\rightarrow \alpha$ est du premier ordre, avec une température de transition proche de **70°C** . Cette transition consiste essentiellement en un réarrangement latéral des hélices.

L'existence d'hélices 3_1 dans la phase **smectique** a en effet été montrée grâce à des études en spectroscopie Infra-Rouge ⁽²⁴⁻³²⁾:

Le spectre d'absorption IR du polypropylène **smectique** présente un doublet à 998cm^{-1} et 973cm^{-1} .

- Le pic d'absorption à 973cm^{-1} correspondant à des mouvements localisés dans le motif monomère reste très intense dans le PP fondu; d'autre part le fait que le pic à 973cm^{-1} soit totalement absent du spectre d'absorption IR du polypropylène **atactique** permet de l'attribuer au degré de tacticité des chaînes ⁽³²⁻³⁴⁾.

- Le pic à 998cm^{-1} correspondant à des mouvements des groupements méthyles couplés aux motifs CH et CH₂ adjacents (et donc à la conformation des chaînes) est représentatif du degré d'ordre dans le matériau; son intensité chute fortement dans le fondu, et Zerbi ⁽²⁴⁾ a pu montrer qu'il devient détectable dès lors qu'il existe dans le matériau des séquences en hélices comportant environ cinq à sept unités monomères.

Le rapport des absorbances de ces deux raies permet donc de rendre compte du taux d'hélices dans le polypropylène ⁽³⁵⁾. Pour le polypropylène **smectique**, **A_{998}/A_{973}** est proche de **0,8** à

température ambiante ⁽²⁹⁾. Ce rapport est également sensible à la cristallinité de l'échantillon et vaut environ 1 quand on est en présence d'un échantillon de polypropylène α à 50% cristallin ^(30,34).

Ceci conforte la définition de Saraf et Porter, en confirmant que la forme smectique est constituée d'hélices 3_1 , et que le degré d'ordre dans le matériau est proche de celui rencontré dans la forme cristalline α en termes de taux de conformation hélicoïdale.

II.2.2 Considérations sur la transition smectique / α

Nous avons vu plus haut (cf. § II.2.1), que la transformation **smectique** $\rightarrow \alpha$ est une transition du premier ordre, mise en évidence en analyse enthalpique différentielle par un endotherme à 70°C qui traduit la perte d'un degré d'ordre local, immédiatement suivi d'un exotherme de recristallisation en α .

Plusieurs auteurs ^(17,36,37) ont observé la présence d'une association endotherme-exotherme sur la courbe d'analyse enthalpique différentielle d'un échantillon de polypropylène smectique, soit après recuit à une température supérieure à la température de transition, soit après des cycles thermiques impliquant une augmentation progressive de la température maximale des cycles à partir de la température de transition. La position de cet endotherme-exotherme est décalée vers les plus hautes températures, et ce d'autant plus que la température du recuit ou la température maximale du cycle est élevée.

Ce phénomène semble contradictoire au premier abord avec la conclusion que la transition **smectique** $\rightarrow \alpha$ est une transition thermodynamique du premier ordre à $T_0=70^\circ\text{C}$, puisque la présence d'un endotherme repoussé une température T_1 supérieure à T_0 suggère que la phase smectique reste stable au-dessus de T_0 .

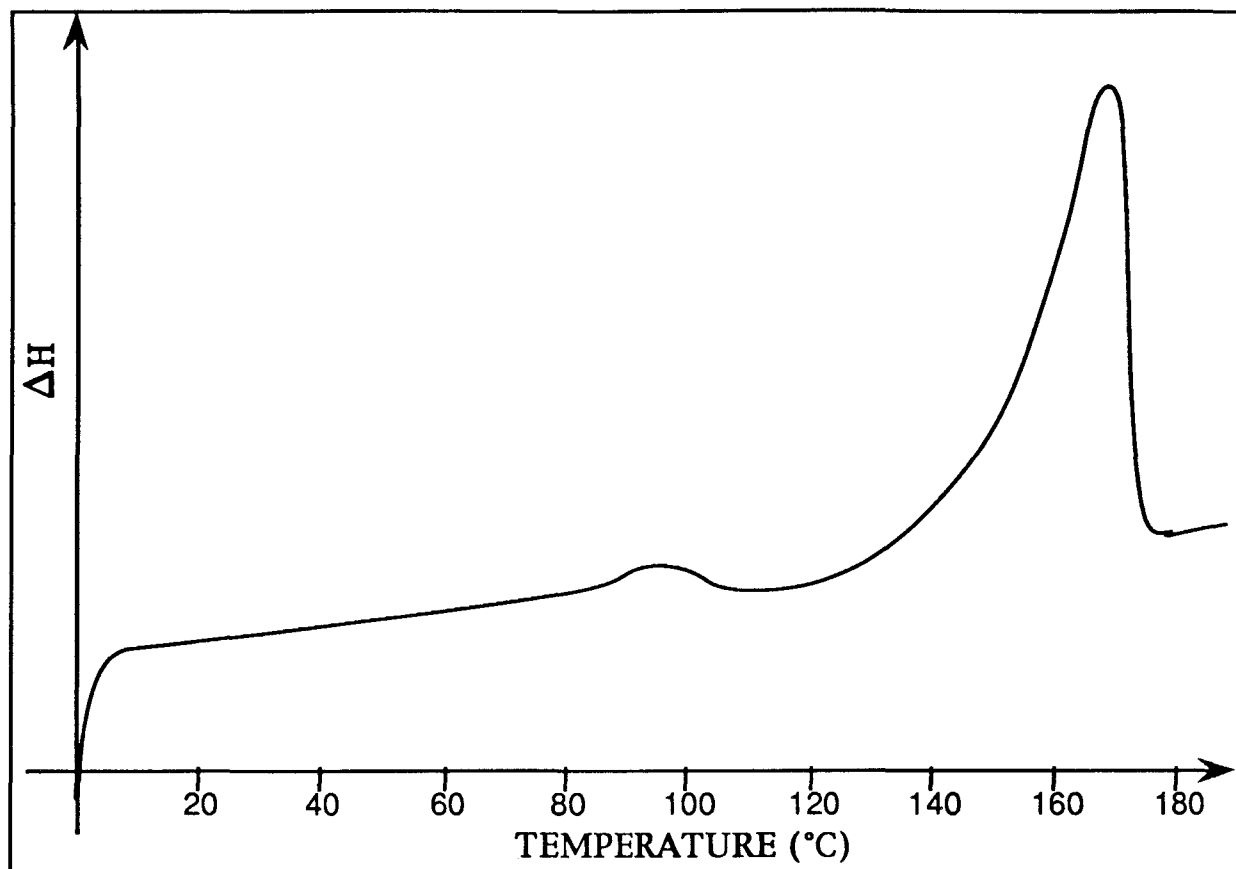


Figure II-7 Thermogramme réalisé à une vitesse de chauffe de 20 K/mn d'un échantillon de polypropylène smectique recuit à 90°C sous vide pendant deux heures.

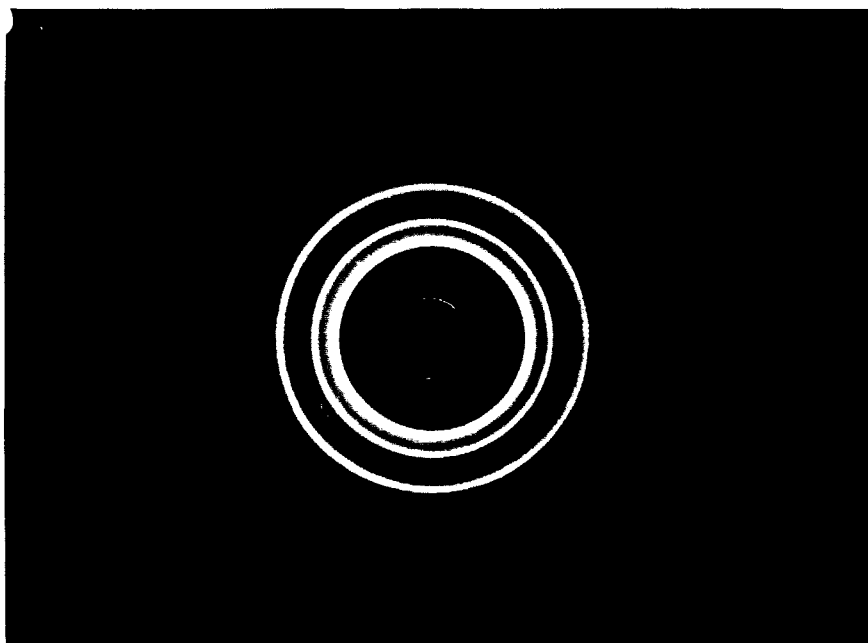


Figure II-8 Cliché de diffraction des rayons X aux grands angles d'un échantillon de polypropylène smectique recuit à 90°C sous vide pendant deux heures.

Nous avons effectué des recuits sous vide à 90°C sur les films de polypropylène smectique .

Avant recuit, nous avons réalisé un spectre en diffraction des rayons X aux grands angles, ainsi qu'un thermogramme en analyse enthalpique différentielle. Les courbes correspondantes ont été présentées respectivement sur les figures II-3 et II-4 , et montrent bien que le film est initialement constitué de polypropylène smectique.

La figure II-7 montre le thermogramme de l'échantillon de polypropylène smectique après recuit à 90°C pendant deux heures. On constate que l'endotherme caractéristique de la phase smectique se trouve décalé vers les hautes températures comme discuté plus haut. La position de cet endotherme est légèrement supérieure à 90°C.

Le diffractogramme effectué sur cet échantillon recuit est présenté sur la figure II-8. Il montre sans ambiguïté qu'après recuit le polypropylène est sous la forme α .

L'endotherme mis en évidence sur la figure II-8 ne peut donc en aucun cas être attribué à la transformation de la forme smectique.

La présence de cet endotherme à 90°C peut être interprétée en considérant la relation de Thomson-Gibbs ⁽³⁸⁾, qui relie la température de fusion d'un polymère à l'épaisseur moyenne des cristaux lamellaires:

$$T_f = T_{f0} \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H_{f0} \rho_c L} \right)$$

où T_{f0} est la température de fusion d'un cristal parfait de dimension infinie

σ_e l'énergie de surface des lamelles cristallines

ΔH_{fo} l'enthalpie de fusion du cristal parfait

ρ_c la densité du cristal

et L l'épaisseur moyenne des lamelles cristallines.

Cette relation nous indique que la température de fusion de ces lamelles est d'autant plus basse que l'épaisseur des lamelles cristallines est faible.

Si on considère que la transition **smectique** $\rightarrow \alpha$, correspond à l'activation de mobilités moléculaires comme le montre le maximum d'absorption dans le spectre viscoélastique (fig. II-9), il est aisé d'imaginer que le polypropylène va se réorganiser localement sous la forme stable α , mais la mobilité moléculaire n'est tout de même pas suffisante, et le temps de traitement trop court, pour permettre l'établissement d'un registre cristallographique à longue portée et l'épaississement des lamelles cristallines. On obtient alors des microcristaux de forme α .

On peut estimer la taille des microcristaux α ainsi formés en considérant la relation de Thomson-Gibbs: on conçoit assez aisément que la taille des cristaux doit être supérieure à la taille critique **L70** donnée par la relation de Thomson-Gibbs pour $T_f = T_0 = 70^\circ\text{C}$, sinon ces cristaux ne seraient pas stables et fondraient. Néanmoins, cette taille ne doit pas être beaucoup supérieure à **L70** étant donné la faible mobilité moléculaire.

Lors d'un recuit à une température T_r supérieure à 70°C , les microcristaux α formés lors de la transformation de phase vont épaissir pour former une population de cristaux dont la taille moyenne sera légèrement supérieure à leur taille initiale et qui donnera un endotherme de fusion décalé vers les hautes températures.

On peut alors interpréter la présence de l'endotherme de fusion à 90°C sur la figure II-7: lors du recuit, dès qu'on atteint 70°C , il y a

création de microcristaux α qui vont épaisir à 90°C; on obtient alors des cristaux dont la température moyenne de fusion doit être légèrement supérieure à 90°C (puisque leur taille moyenne est légèrement supérieure à L70).

En analyse enthalpique différentielle, lors de la montée en température, dès qu'on dépasse 90°C, on va donc observer un endotherme correspondant à la fusion de cette population de cristaux et assister à la recristallisation en cristaux plus gros qui fondront à leur tour à une température plus élevée, et ce jusqu'à la température de fusion maximale. Un tel processus de fusion-recristallisation continue a déjà été proposé par plusieurs auteurs^(39,40).

La comparaison du comportement viscoélastique du polypropylène smectique et du polypropylène α en fonction de la température peut également nous renseigner sur la transition **smectique** \rightarrow α .

Si on s'intéresse au module élastique E' mesuré par essai dynamique en traction en fonction de la température sur le graphe de la figure II-9, on peut schématiquement distinguer quatre zones:

- La zone I va de -70°C jusqu'à la température de transition vitreuse du polypropylène (soit 0°C). Les modules élastiques de la forme **smectique** et de la forme α sont identiques.
- La zone II va de T_g jusqu'à la température de transition **smectique** \rightarrow α (70°C). Le module de la forme smectique chute plus rapidement que celui de la forme α .
- La zone III va de 70°C jusqu'à environ 110°C, où le module de la forme smectique décroît peu, et tend à rattraper la valeur du module de la forme α .
- La zone IV, pour les températures supérieures à 110°C. Les modules des deux formes sont de nouveau identiques.

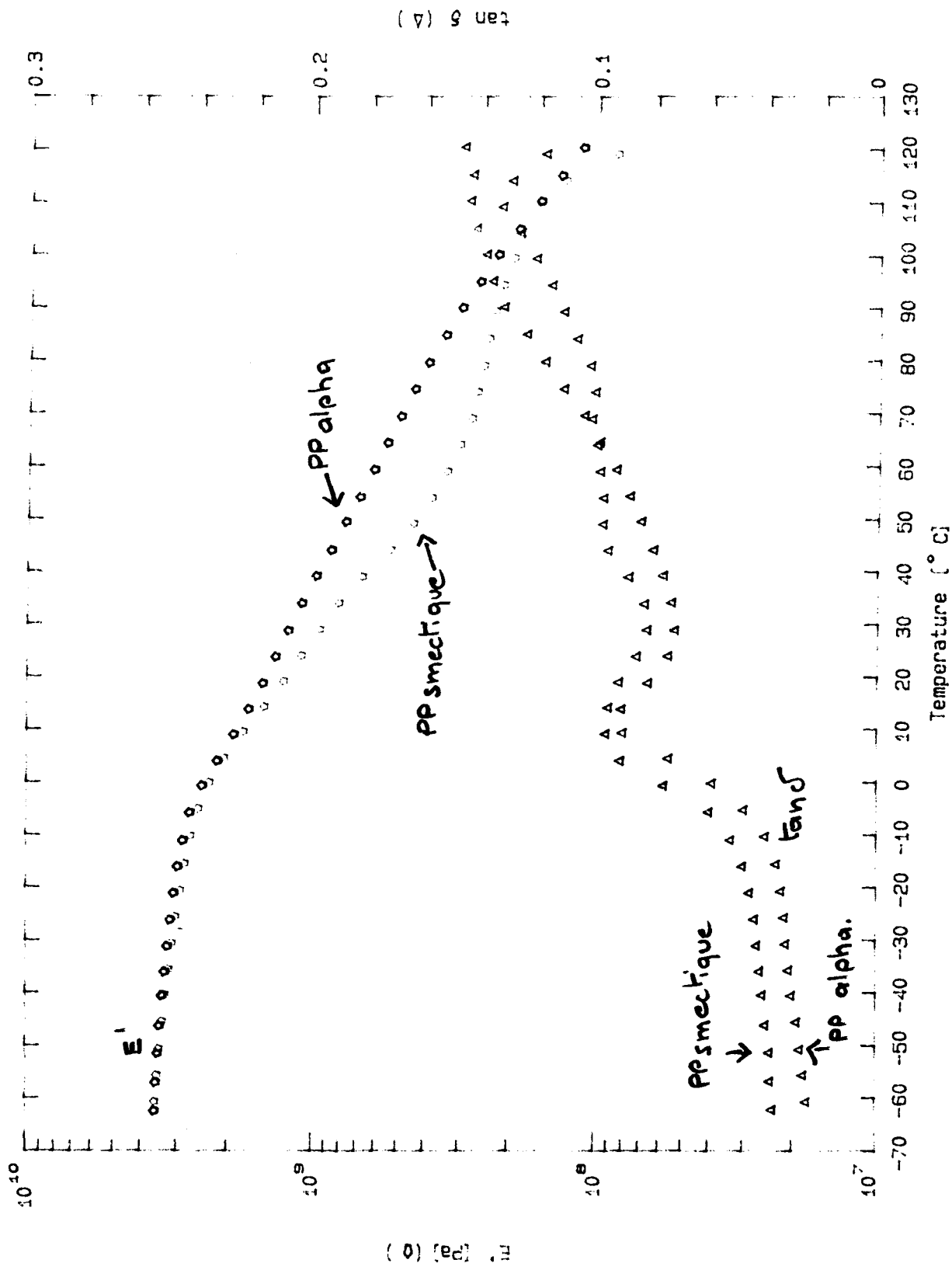


Figure II-9 Spectre d'absorption mécanique en traction à une fréquence de 1 Hz en fonction de la température pour un échantillon de polypropylène smectique, et un échantillon de polypropylène α .

Dans la zone I, les deux échantillons sont à l'état vitreux, c'est donc sans doute la contribution de la phase amorphe qui est prépondérante en terme de caractéristiques mécaniques. Ceci pourrait expliquer la concordance des modules de l' α et du **smectique**, étant donné que le matériau comporte environ 40 à 50% de phase amorphe.

Dans la zone II, on franchit la T_g ; la mobilité moléculaire augmente considérablement dans la phase amorphe, et c'est la contribution de la phase organisée qui gouverne le comportement global, d'autant plus qu'on s'éloigne de T_g . Le module élastique d'un cristal étant lié à la forme du puits de potentiel (il est proportionnel à la dérivée première du potentiel inter-atomique par rapport à l'écart à la position d'équilibre), le module du matériau chute plus rapidement dans le cas de l'échantillon smectique, car la force d'interaction y est plus faible du fait du désordre plus grand que dans la forme α .

Dans la zone III, on franchit la transition **smectique** $\rightarrow \alpha$. Comme nous l'avons souligné plus haut, les cristaux formés à cette température sont de faible épaisseur, et comportent un assez grand nombre de défauts. Leur module est probablement plus faible que celui d'un cristal de grande dimension formé à partir du fondu, mais sans aucun doute plus élevé que celui de la forme smectique. Le grossissement des cristaux avec la température explique le ralentissement de la chute du module de l'échantillon smectique.

Dans la zone IV, les cristaux α formés à partir du smectique ont maintenant atteint, par effet du recuit, une épaisseur et un degré de perfection comparables à ceux des cristaux présents dans l'échantillon α . Les modules des deux échantillons coïncident à nouveau.

Avec l'aide des données bibliographiques, l'interprétation des différents essais que nous avons mis en oeuvre dans cette partie, montre que:

- La forme smectique du polypropylène est une forme allotropique à part entière, et non une structure paracristalline d'une forme allotropique connue.
- La forme smectique est constituée d'hélices 3_1 qui sont quasiment en registre cristallographique suivant l'axe des chaînes, mais dont l'arrangement latéral est fortement désordonné.
- La phase smectique est un état thermodynamiquement métastable, donnant lieu à une transition **smectique** $\rightarrow \alpha$ du premier ordre à 70°C. Il ne peut pas exister de polypropylène sous la forme smectique au-dessus de cette température de transition (70°C).

Références Bibliographiques

- [1] **A. TURNER JONES, J.M. AIZLEWOOD, B.R. BECKETT.**
Makromol. Chem. , 75, 135, (1964)
- [2] **F.L. BIRGENSEN, B.G.M. DE LANGE.**
Polymer , 9, 23, (1968)
- [3] **P. JACOBY, B.H. BERSTED, W.J. KISSEL, C.E. SMITH.**
J. Polym. Sci. Polym. Phys. ed. , 24, 461, (1986)
- [4] **J.L. KARDOS, M. CHRISTIANSEN, E. BAER.**
J. Polym. Sci. Polym. Phys. ed. , 4, 777, (1966)
- [5] **G. NATTA, M. PERALDO, P. CORRADINI.**
Rend. Accad. Naz. Lincei. Rend. , 26, 14, (1959)
- [6] **R.L. MILLER.**
Polymer , 1, 135, (1960)
- [7] **S. KAPUR, C.E. ROGERS.**
J. Polym. Sci. Polym. Phys. ed. , 10, 2107 (1972)
- [8] **D.M. GEZOVICH, P.H. GEIL.**
Polym. Eng. Sci. , 8, 202, (1968)
- [9] **P. CORRADINI, G. NATTA, P. GANIS, P.A. TENUSSI.**
J. Polym. Sci. Part C , 16, 2477, (1967)
- [10] **B. WUNDERLICH.**
Crystal Structure, Morphology, Defects, Academic Press, 103, (1973)
- [11] **B. WUNDERLICH, J. GREBOWICZ.**
Adv. Polym. Sci. , 60/61, 1, (1984)
- [12] **R. SARAF, R.S. PORTER.**
Mol. Cryst. Liq. Cryst. Letters , 2, 85, (1985)
- [13] **V. VITTORIA.**
J. Macromol. Sci. Part B , 28, 97, (1989)
- [14] **V. VITTORIA.**
J. Macromol. Sci. Part B , 28, 489, (1989)

- (15) V. VITTORIA.
J. Polym . Sci . Polym. Phys. ed. , 24, 451 (1986)
- (16) R. ZANNETTI, G. CELOTTI, A. FICHERA.
Makromol. Chem . , 128, 137, (1969)
- (17) A. FICHERA, R. ZANNETTI.
Makromol. Chem . , 176, 1885, (1975)
- (18) D.M. GEZOVICH, P.H. GEIL.
Polym . Eng. Sci . , 8, 210, (1968)
- (19) G. BODOR, M. GRELL, A. KELLO.
Fazerforsch. Text. Technol. , 15, 5272, (1964)
- (20) P. CORRADINI, V. PETRACCONE, C. DE ROSA, G. GUERRA.
Macromolecules , 19, 2699, (1986)
- (21) G. NATTA.
15th Antec of Speny , 01, (1959)
- (22) R. ZANNETTI, G. CELOTTI, A. ARMIGLIATO.
Europ. Polym . J . , 6, 879, (1970)
- (23) P.B. MACALLISTER, T.J. CARTER, R.M. HINDE.
J. Polym . Sci . Polym. Phys. ed. , 24, 451, (1978)
- (24) G. ZERBI, M GUSSONI.
Spectrochem. Acta , 23 A, 301, (1967)
- (25) Y.V. KISSIN.
J. Polym . Sci . Polym. Phys. ed. , 21, 2085, (1983)
- (26) P.D. VASKO, J.L. KOENIG.
Macromolecules , 3, 599, (1970)
- (27) F.J. BOERIO, J.L. KOENIG.
J. Macromol . Sci . Macromol. Chem. , C7, 209, (1972)
- (28) G. ZERBI, F. CIAMPELLI.
J. Polym . Sci . Polym. Part C , 7, 141, (1964)
- (29) P.J. HENDRA, J. VILE, H.A. WILLIS, V. ZICHY, M.E.A. CUDBY.
Polymer. , 25, 785, (1984)

-
- (30) M. GLOTIN, R.R. RAHALKAR, P.J. HENDRA, M.E.A. CUDBY, H.A. WILLIS.
Polymer , 22, 731, (1981)
- (31) Y.V. KISSIN, L. RISHINA.
Europ. Polym . J . , 12, 757 (1976)
- (32) Y.V. KISSIN, V.I. TSVETKOVA, N.M. CHIRKOV.
Europ. Polym . J . , 8, 529 (1972)
- (33) J.P. LUONGO.
J. App. Polym . Sci . , 9, 302 (1960)
- (34) F.M. MIRABELLA, M.J. SHANKERNARAYANAN, P.L. FERNANDO.
J. App. Polym . Sci . , 37, 851 (1989)
- (35) J.W. COLETTE, D.W. OVENALL, H. BUCK, R.C. FERGUSON.
Macromolecules , 22, 3858, (1989)
- (36) R. SARAF, R.S. PORTER.
Polym . Eng. Sci . , 28, 842, (1988)
- (37) N. ALBEROLA, A. AGBOSSOU, M. FUGIER, D. PETIT, B. FILLON.
A paraître
- (38) J.M. SCHULTZ.
Polymer Material Science, Prentice Hall , Englewoods Cliffs , N.J, 76 (1974)
- (39) R. ELENGA, R. SEGUELA, F. RIETSCH.
Polymer , 32, 1975, (1991)
- (40) P.I. HOLDSWORTH, A. TURNER-JONES.
Polymer , 12, 195, (1971)

Chapitre III

CARACTERISATION DU COMPLEXE METAL-POLYMERE

INTRODUCTION	53
III.1 CARACTERISATION DU FILM DE POLYPROPYLENE DANS LE COMPLEXE DEFORME	54
III.1.1 Mesures de diffraction des rayons X aux grands angles	54
III.1.2 Analyse enthalpique différentielle	60
III.1.3 Mesures de diffraction des rayons X aux petits angles	62
III.1.4 Caractérisation en spectroscopie Infra -Rouge	63
III.2. INFLUENCE DE LA DEFORMATION SUR L'INTERFACE POLYMERE / METAL.	64
III.2.1. Considération sur la cohésion du complexe déformé	64
III.2.2 Microscopie Electronique à Balayage	65
RESUME	70

Ce chapitre est consacré au complexe aluminium polypropylène déformé, et plus particulièrement à la caractérisation de l'état structural du polypropylène dans le complexe après déformation.

Nous observerons également l'influence de la plasticité sur l'interface polymère / métal.

III.1. CARACTERISATION DU FILM DE POLYPROPYLENE DANS LE COMPLEXE DEFORME

Nous étudions dans cette partie des échantillons du complexe aluminium / polypropylène présenté au chapitre I qui ont été déformés à grande vitesse d'allongement (environ 5000 s^{-1}), dans le domaine des grandes déformations en superposant à la contrainte axiale, une contrainte normale de l'ordre de 300 MPa.

Nous disposons pour ces échantillons de trois taux d'allongement, 70%, 130%, et 240%; les échantillons correspondants seront notés dans la suite du texte **A1**, **A2**, **A3**.

Les essais ont été réalisés à température ambiante, mais étant donné la forte vitesse d'allongement, la déformation est adiabatique, et l'échantillon subi un échauffement dû au travail plastique dépensé. On ne connaît donc pas la température effectivement atteinte par le complexe, mais un rapide calcul permet de l'estimer à environ 60°C .

III.1.1. Mesures de diffraction des rayons X aux grands angles

Les premières mesures de diffraction des rayons X aux grands angles sur le film de polypropylène ont été effectuées sur des échantillons obtenus par dissolution chimique d'une fenêtre dans la couche de métal au moyen d'une solution molaire d'hydroxyde de sodium.

Etant donné le caractère amphotère de l'oxyde d'aluminium, la couche naturelle d'oxyde peut être dissoute par la soude, laissant place au métal, qui en s'oxydant permet de nouveau la dissolution, jusqu'à atteindre le polymère. Le polypropylène étant particulièrement inerte d'un point de vue chimique, il n'est pas altéré par la solution de soude.

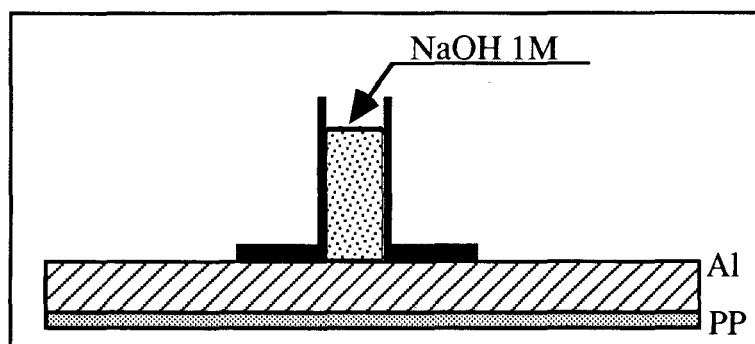


Figure III-1 Schéma du dispositif permettant l'obtention d'une fenêtre dans l'aluminium.

Comme le montre le schéma de la figure III-1, nous avons utilisé un petit tube collé au moyen d'un adhésif néoprène sur la face métallique du complexe, et dans lequel on introduit la solution molaire d'hydroxyde de sodium. On obtient ainsi une fenêtre dans l'aluminium qui permet d'effectuer les mesures de diffraction des rayons X directement sur le film de polypropylène.

Les mesures sont effectuées sur un échantillon ayant subi une déformation de 240% (**A3**) par méthode photographique sur un montage de type Laüé en transmission (voir au Chapitre I) en utilisant la raie $k\alpha$ du cuivre ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$).

Du fait de la faible épaisseur du polymère pour les échantillons **A3**, l'intensité diffractée est très faible, le cliché obtenu est peu lisible, mais suggère néanmoins la présence de trois raies distinctes. Le contraste étant trop faible pour permettre une reproduction sur papier, nous avons envisagé une autre méthode de préparation.

Le problème rencontré provenant de l'épaisseur insuffisante du polymère, une solution consiste à superposer plusieurs épaisseurs de matériau afin de multiplier d'autant l'intensité diffractée.

A cet effet, nous avons découpé (dans le sens de l'allongement) une bandelette de complexe provenant d'un échantillon **A3**, bandelette que nous pelons ensuite afin de ne conserver que le film de polypropylène. Cette opération est délicate, puisqu'il s'agit de ne déformer en aucun cas le film polymère au cours du pelage.

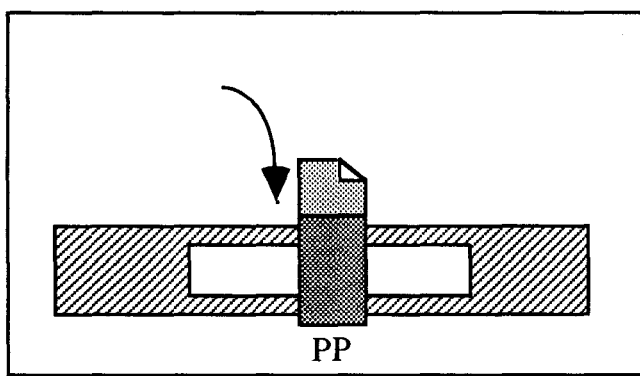


Figure III-2 Support permettant l'enroulement du film de polypropylène

Le film de polypropylène ainsi obtenu est ensuite enroulé autour d'une lame très mince (voir figure ci-dessus) de manière à obtenir une épaisseur totale d'environ 100 μ m.

Le cliché obtenu est reproduit sur la figure **III-3**. Il semble présenter trois taches en position équatoriale. La proximité et la largeur de ces taches ne permet pas de les séparer aisément, néanmoins, quand on s'éloigne de l'équateur, ces raies s'affinent, et deviennent parfaitement discernables.

L'existence de ces trois raies indique que le polypropylène se trouve sous la forme α après déformation, alors qu'il était initialement sous la forme smectique.

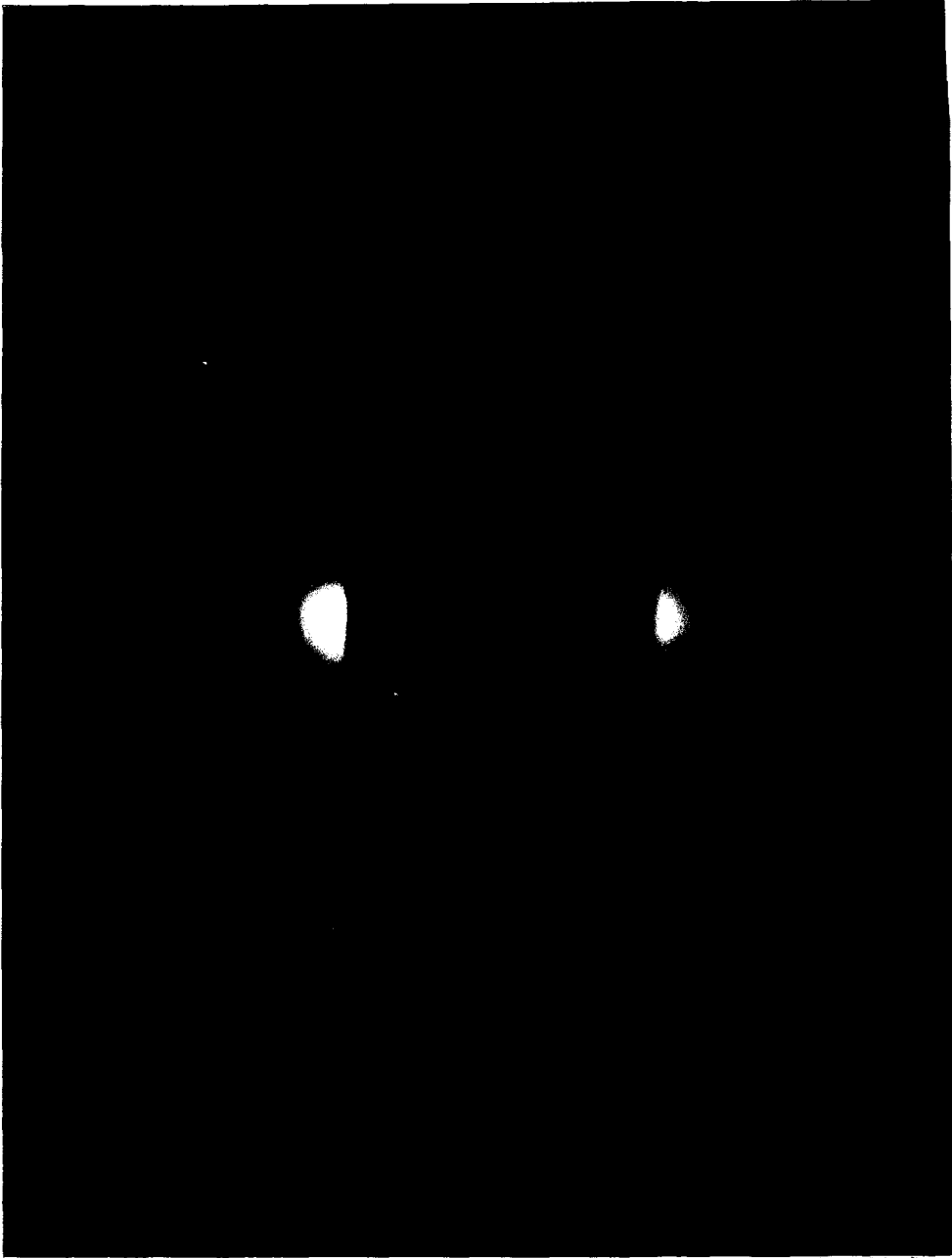


Figure III-3 Cliché de diffraction du film de polypropylène pour le complexe, déformé de 240% en allongement à 5000 s^{-1}

Pour confirmer la présence de ces trois raies, nous avons fait appel à la microdensitométrie optique. Cette technique consiste à éclairer le cliché par une source lumineuse quasi ponctuelle, et à mesurer, au moyen d'un capteur photoélectrique, l'intensité lumineuse transmise. Cette mesure est directement fonction de l'intensité diffractée et devrait donc permettre de tracer le profil d'intensité diffractée, et donc de séparer les trois pics (s'ils existent réellement). Cette méthode n'a pas donné de résultat satisfaisant en raison du profil complètement erratique sans doute dû au caractère discret du support (granulométrie du film) et au caractère diffus des raies. Des essais effectués avec des films moins sensibles (grain plus fin) en allongeant les temps de pose n'ont pas donné de résultats plus concluants.

Il était impératif de vérifier ce changement de phase par une méthode irréfutable. Nous avons utilisé la méthode diffractométrique, à l'aide d'un banc de diffraction équipé d'un détecteur courbe couplé à un analyseur multicanaux, et utilisant un monochromateur à cristal courbé afin d'obtenir une résolution optimale (cf. chapitre I). Comme dans le cas de la méthode photographique l'intensité diffractée par une seule épaisseur de polypropylène s'est avérée insuffisante.

Si on se réfère au diffractogramme obtenu par méthode photographique, il convient d'obtenir le profil correspondant à la partie équatoriale. Nous devons donc placer l'échantillon de manière à ce que l'axe de l'allongement soit rigoureusement perpendiculaire au détecteur. Nous avons donc été amenés à découper des bandelettes de polypropylène perpendiculairement à la direction de déformation du complexe, et de les enrouler sur elles mêmes de manière à obtenir un petit cylindre dont l'axe correspond à l'axe d'allongement. Ce cylindre est introduit dans un tube de Lyndemann de 0,7mm de diamètre, de sorte que le film reste enroulé et qu'il puisse être placé sur le banc de diffraction (voir figure III-4). Le positionnement de l'échantillon perpendiculairement au plan du détecteur courbe est contrôlé par une tête goniométrique. Au cours de la saisie du spectre, l'échantillon est maintenu en rotation sur lui même de sorte qu'un maximum de cristaux soit amené en position de Bragg.

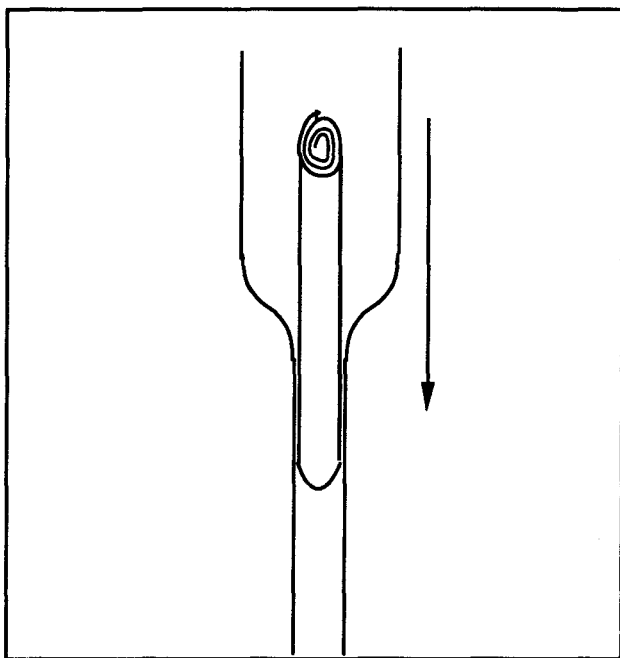


Figure III-4 Mise en place du film de polypropylène dans un tube de Lyndemann. L'axe de l'allongement est vertical.

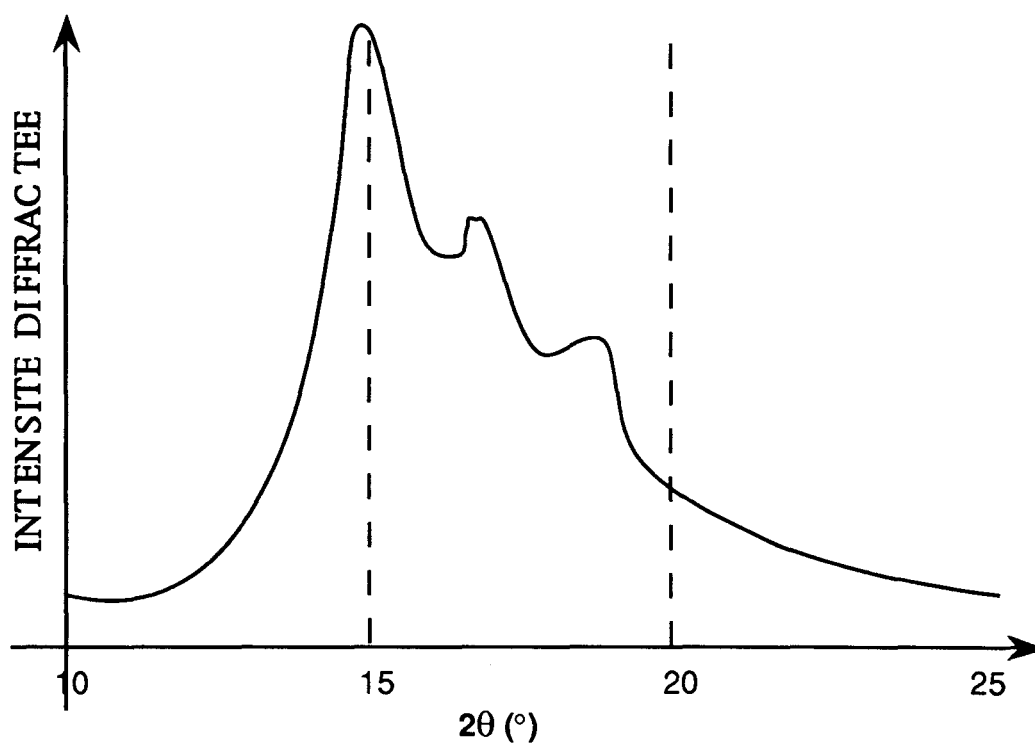


Figure III-5 Profil de diffraction du film de polypropylène provenant du complexe déformé de 240% à 5000 s^{-1} .

Le diffractogramme ainsi obtenu est présenté sur la figure III-5; il montre de manière indéniable l'existence de trois pics, qui correspondent aux trois raies de diffraction dans la zone spectrale $14^\circ < 2\theta < 20^\circ$ de la forme α du polypropylène. Ces pics sont relativement larges, et sont donc convolués, ce qui explique la difficulté que nous avons rencontrée pour les mettre en évidence par méthode photographique. Les deux raies à $20^\circ < 2\theta < 24^\circ$ ne sont plus visibles en position équatoriale du fait de l'orientation

Nous pouvons donc affirmer qu'au cours d'un allongement de 240% à grande vitesse, le polypropylène subi une transformation allotropique et se présente une fois déformé sous la forme α .

III.1.2. Analyse enthalpique différentielle

Pour confirmer les résultats obtenus par diffraction des rayons X aux grands angles, nous avons effectué des mesures en analyse enthalpique différentielle sur les films de polypropylène provenant d'un échantillon **A3**. Ces mesures ont été réalisées sur un calorimètre Perkin Elmer DSC 7 à une vitesse de montée en température de 20 K/min.

Bien qu'il soit possible d'effectuer des mesures directement sur le complexe en l'encapsulant, nous avons choisi de les effectuer sur le polymère seul en séparant les deux constituants, pour les raisons suivantes:

- tout d'abord, il serait difficile de mesurer la masse de polymère utilisée, ce paramètre étant indispensable pour calculer l'enthalpie de fusion par unité de masse.
- la couche d'aluminium présente dans la capsule peut induire des effets parasites en raison de son inertie thermique d'une part, et du fait d'un mauvais contact avec la capsule d'autre part, ce qui peut conduire à mesurer une température de fusion erronée.
- enfin, le polymère ne pouvant se rétracter librement, l'entropie de fusion diminue, ce qui peut entraîner une élévation du point de fusion mesuré (surchauffe).

Les échantillons ont été préparés de deux manières: soit par pelage, soit par dissolution du métal dans une solution molaire d'hydroxyde de sodium, afin de vérifier que ces deux méthodes (que nous avons employées pour préparer les échantillons pour la diffraction des rayons X aux grands angles) n'affectent pas l'état du polymère.

Les différents thermogrammes réalisés n'ont pas montré de différence sensible entre les deux méthodes de préparation. La figure III-7 montre la courbe obtenue pour un échantillon **A3**, ainsi que celle obtenue sur le film de polypropylène smectique non déformé.

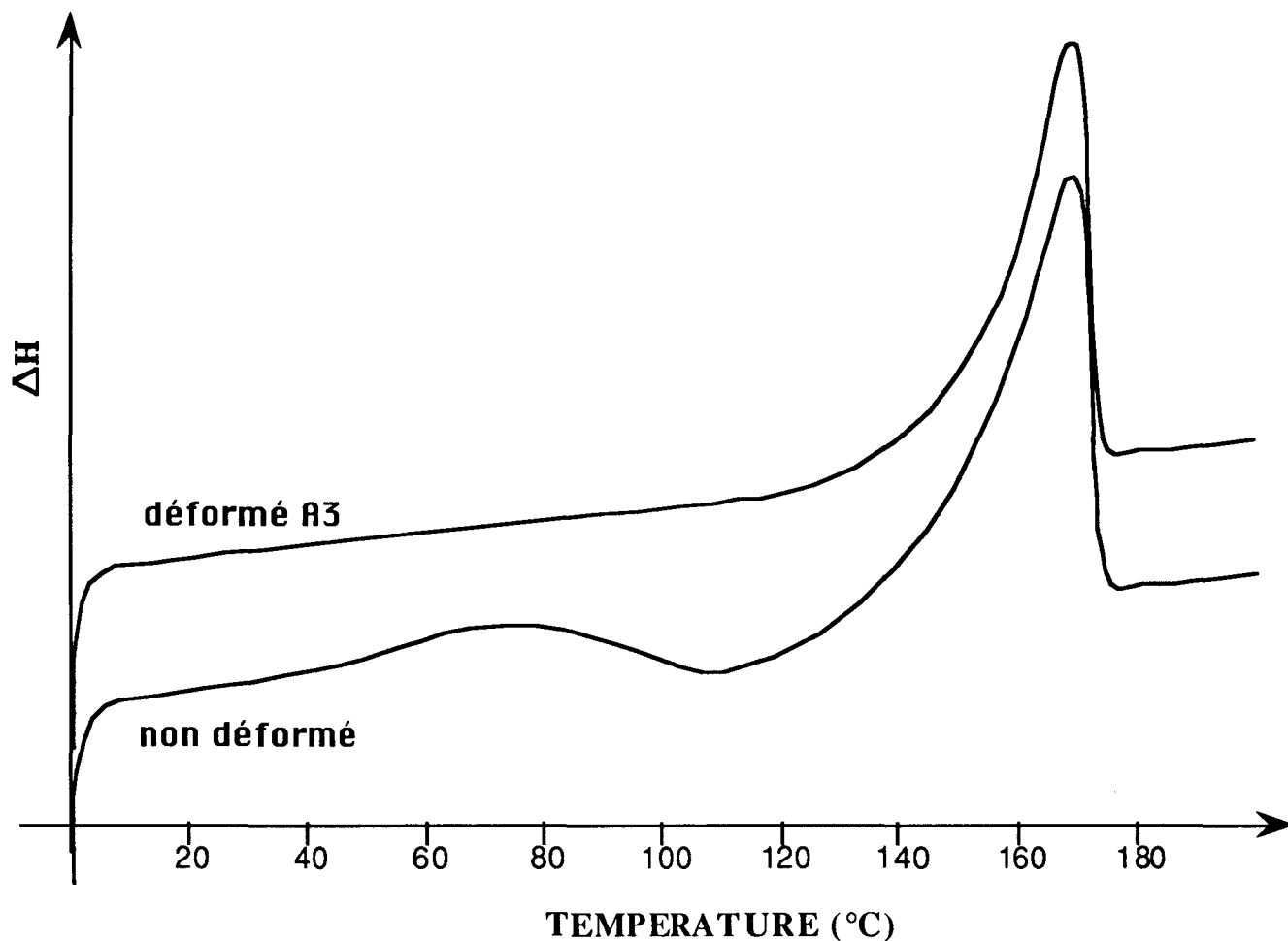


Figure III-6 Thermogramme d'analyse enthalpique différentielle du film de polypropylène smectique avant et après déformation de 240% à 5000 s⁻¹. Mesure effectuée à une vitesse de chauffe de 20 K/mn

On constate sur la figure III-6 que l'association de l'endotherme à 70°C et de l'exotherme à 110°C caractéristique de la forme smectique du polypropylène (cf. chap.I), est présente sur le thermogramme du film non déformé. Par contre, elle est complètement absente du thermogramme du film déformé qui ne montre que l'endotherme de fusion finale du polypropylène α .

Ceci confirme le changement de phase induit par la déformation plastique que nous avons mis en évidence par les mesures de diffraction des rayons X aux grands angles.

III.1.3. Mesures de diffraction des rayons X aux petits angles

La diffraction des rayons X aux petits angles nous renseigne sur l'organisation du matériau à l'échelle de plusieurs lamelles cristallines. En effet, la relation de Bragg pour les angles très petits correspond à des distances entre les entités diffractantes de l'ordre de quelques centaines d'angströms. Ainsi, l'angle de Bragg des pics de diffractions aux petits angles donne l'espacement moyen d des lamelles cristallines dans le matériau.

Nous avons effectué des mesures de diffraction des rayons X aux petits angles sur le film de polypropylène de départ, ainsi que sur des échantillons **A1** et **A3** (70% et 240% d'allongement).

On obtient les espacements moyens des cristallites suivants:

- Pour le film de départ (non déformé):

$$d = 84 \text{ \AA}$$

- Pour le film **A1**:

$$d = 97 \text{ \AA}$$

- Pour le film **A3**:

$$d = 99 \text{ \AA}$$

On peut remarquer que les espacements des cristallites d correspondant aux échantillons **A1** et **A3** sont très voisins, alors que celui mesuré pour le film non déformé est inférieur. Nous verrons dans le chapitre suivant l'importance de cette constatation.

III.1.4. Caractérisation en spectroscopie Infra-Rouge

Nous avons vu au chapitre I que le spectre du polypropylène présente un doublet à 998cm^{-1} et 973cm^{-1} , et que le rapport des absorbances de ces deux raies est sensible à la présence de séquences de chaîne en hélice **31**, mais aussi au degré d'ordre dans l'arrangement de ces hélices. La valeur du rapport **A998/A973** est d'environ **0,8** dans le cas du polypropylène smectique, et d'environ **1** dans le cas du polypropylène α .

Nous avons réalisé des spectres d'absorption Infra-Rouge en transmission sur des échantillons déformés à différents taux d'allongement, ainsi que sur le film smectique utilisé pour la réalisation de complexes métal-polymère, et sur ce même film après un recuit à 140°C pendant une heure.

	Smectique	A1	A3	Recuit
A998/A973	0,81	0,81	0,96	1,02

Tableau III-1 Valeurs du rapport des absorbances à 998cm^{-1} et 973cm^{-1} mesuré sur des échantillons à différents stades du procédé, ainsi que sur un film smectique et un film α .

On peut constater dans le tableau III-1 que les rapports déterminés pour le film smectique et le film α recuit sont conformes aux valeurs prévues. La valeur mesurée pour l'échantillon **A1** est proche de la valeur correspondant à la forme smectique, et ne va donc pas dans le sens d'une transformation allotropique.

En revanche, le rapport mesuré pour l'échantillon **A3** est très proche de la valeur prévue pour le polypropylène α , et confirme la transformation de phase smectique en α induite par la déformation à grande vitesse.

III.2. INFLUENCE DE LA DEFORMATION SUR L'INTERFACE POLYMERE / METAL.

III.2.1. Considération sur la cohésion du complexe déformé

Lors de la préparation par pelage des échantillons de polypropylène provenant du complexe métal-polymère pour la caractérisation par analyse enthalpique différentielle et par diffraction des rayons X, nous avons constaté qualitativement que la force nécessaire pour peler le film de polypropylène du support métallique est d'autant plus faible que le taux d'allongement est grand.

En effet, pour le complexe non déformé, l'adhérence est plus forte que la force de cohésion du polypropylène. Ce dernier cède avant le joint adhésif, et le pelage est impossible. Le pelage reste très difficile pour les complexes **A1**, la force d'adhésion est proche de la limite élastique du film de polypropylène. Les complexes **A3** se montrent en revanche beaucoup plus complaisants, et le pelage s'effectue sans endommagement du film polymère.

Partant de ce constat, et pour tenter de comprendre comment se déforme, la couche de polyuréthane utilisée comme adhésif dans la confection du complexe aluminium / polypropylène, nous avons envisagé d'utiliser les techniques de microscopie électronique.

III.2.2. Microscopie Electronique à Balayage

En premier lieu, l'observation au microscope électronique en transmission nous a semblé être la méthode la plus adaptée à ce type d'observations; cette technique nécessite l'obtention de lames minces (d'épaisseur submicronique). Malencontreusement, aucune des méthodes usuelles pour l'obtention de lames minces, à savoir l'amincissement chimique, ou le bombardement ionique, ou encore l'ultramicrotomie, ne s'est avérée efficace dans le cas du complexe aluminium/polypropylène, étant donné la trop grande disparité des caractéristiques physiques et chimiques des deux constituants.

Nous avons alors envisagé l'utilisation de la microscopie électronique à balayage, qui présente l'avantage d'être moins lourde en ce qui concerne la préparation des échantillons. Cette technique fait appel à deux types de contraste suivant la tension d'accélération et le type de détecteur utilisé:

- à forte tension d'accélération (40kV), le contraste dépend plutôt de la nature chimique des éléments présents sur la surface observée
- à faible tension d'accélération, ou en utilisant les électrons rétrodiffusés, le contraste est plutôt lié à la topologie de la surface observée.

Nous avons effectué des observations sur des échantillons déformés de 240%.

Ces échantillons ont été pelés de manière à enlever le polypropylène tout en laissant le polyuréthane sur l'aluminium (le pelage se fait par rupture adhésive au niveau de l'interface PU/PP).

Rapidement après le pelage, les échantillons sont métallisés à l'or dans un évaporateur sous flux d'argon, ce qui permet d'obtenir un dépôt mince et homogène. La métallisation permet de faire des observations à forte tension d'accélération, et donc d'augmenter la résolution des images, tout en prévenant les problèmes de charge au niveau du polymère.

La figure III-7 montre la surface du polyuréthane; ce cliché a été réalisé avec une tension d'accélération de 39 kV, c'est-à-dire

avec une profondeur de pénétration importante des électrons. On a donc, en plus du contraste topologique, un contraste chimique qui est dû à l'interaction des électrons avec des atomes situés sous la surface de l'échantillon.

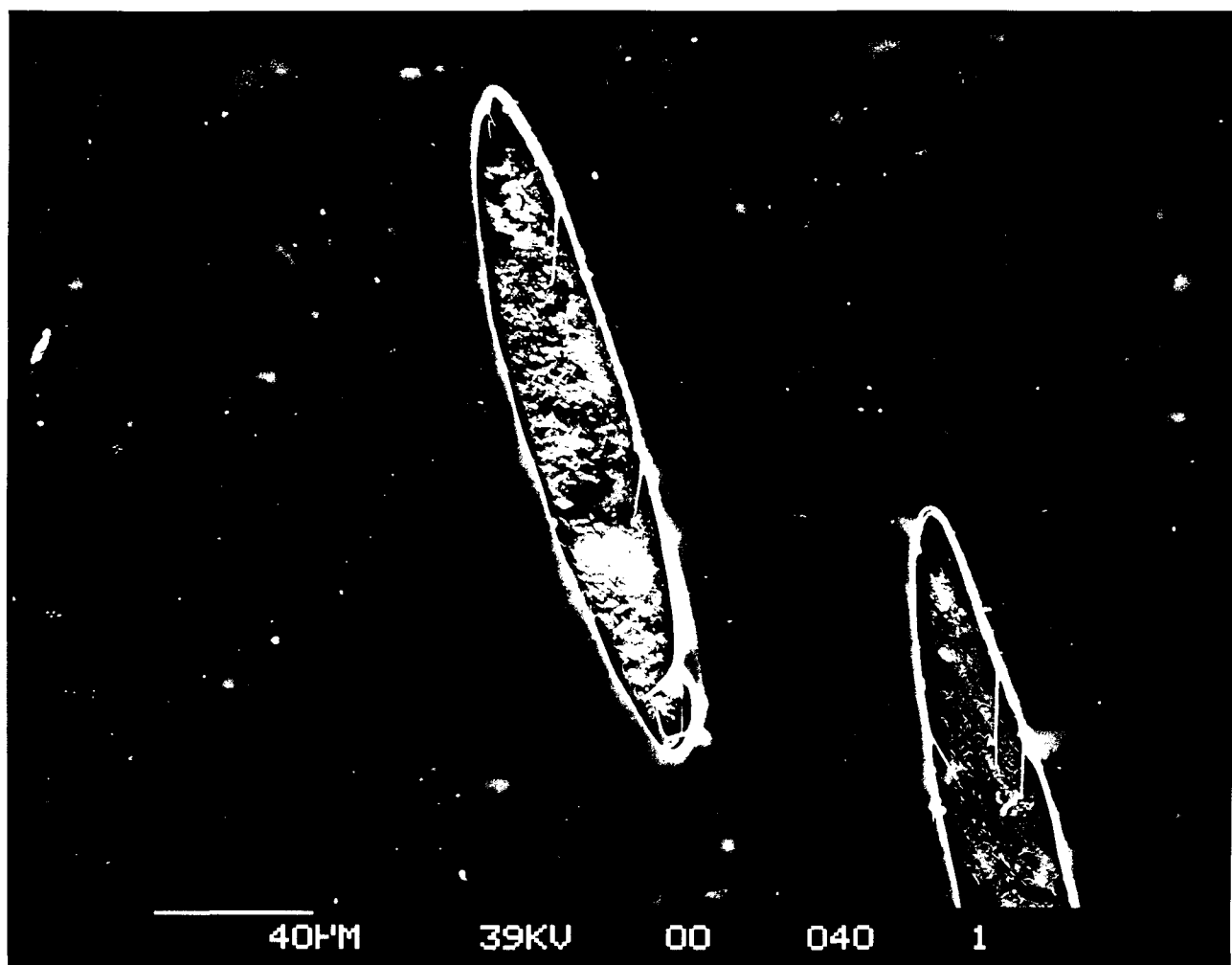


Figure III-7 Micrographie de la surface du polyuréthane d'un échantillon provenant du complexe déformé de 240% après enlèvement du polypropylène par pelage. Cliché pris en électrons secondaires à un grossissement de 500 fois sous une tension d'accélération de 39 kV.

On remarque ici la présence de deux craquelures dans le polyuréthane laissant apparaître le métal. Des zones brillantes et des zones sombres apparaissent au niveau du métal.

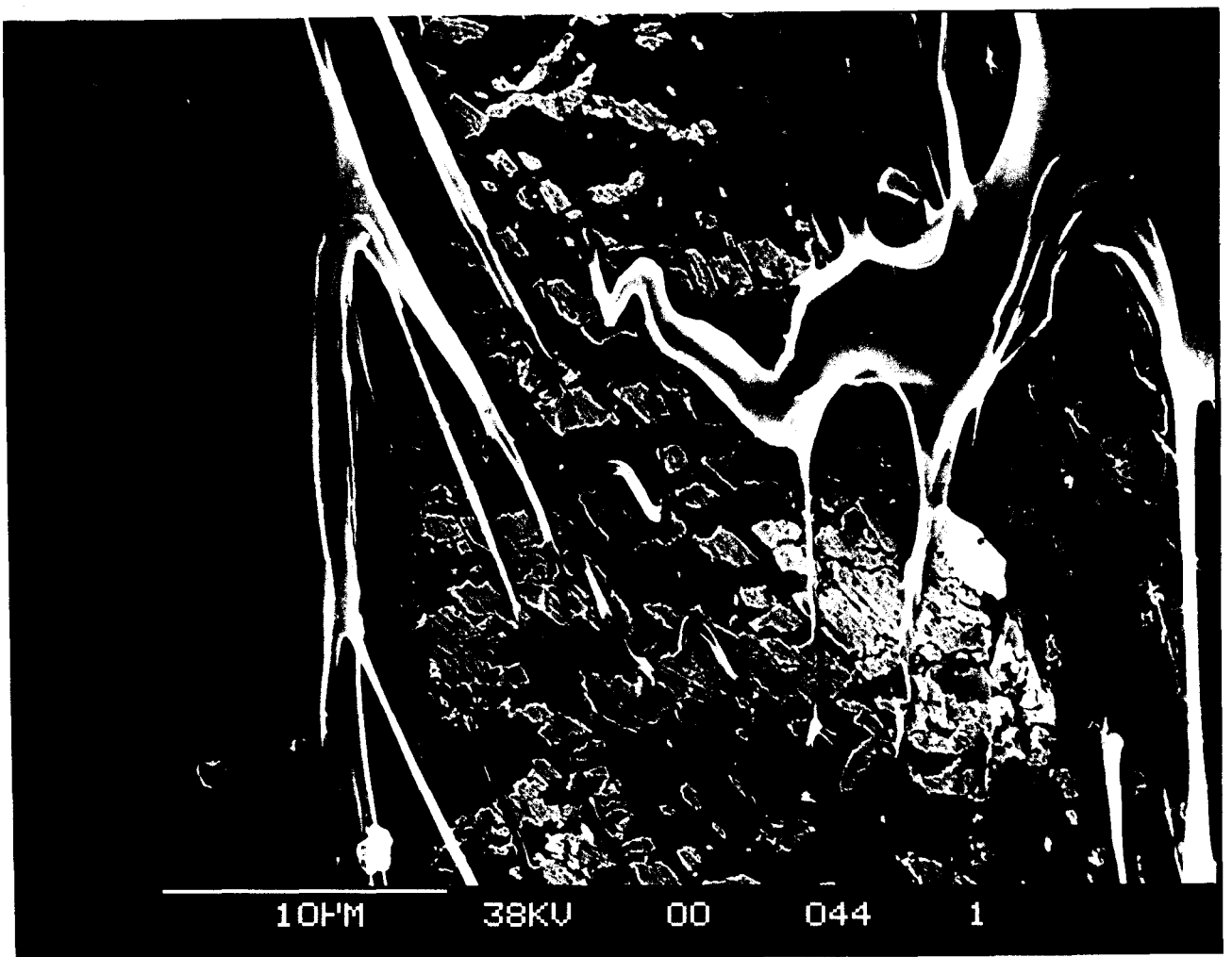


Figure III-8 Micrographie de la surface du polyuréthane du même échantillon Cliché pris en électrons secondaires à un grossissement de 4000 fois sous une tension d'accélération de 38 kV.

La figure III-8 montre un agrandissement d'une de ces craquelures; on peut remarquer que les zones plus claires présentent des pores qui rappellent la structure colonnaire de l'alumine obtenu par anodisation ou conversion chimique.

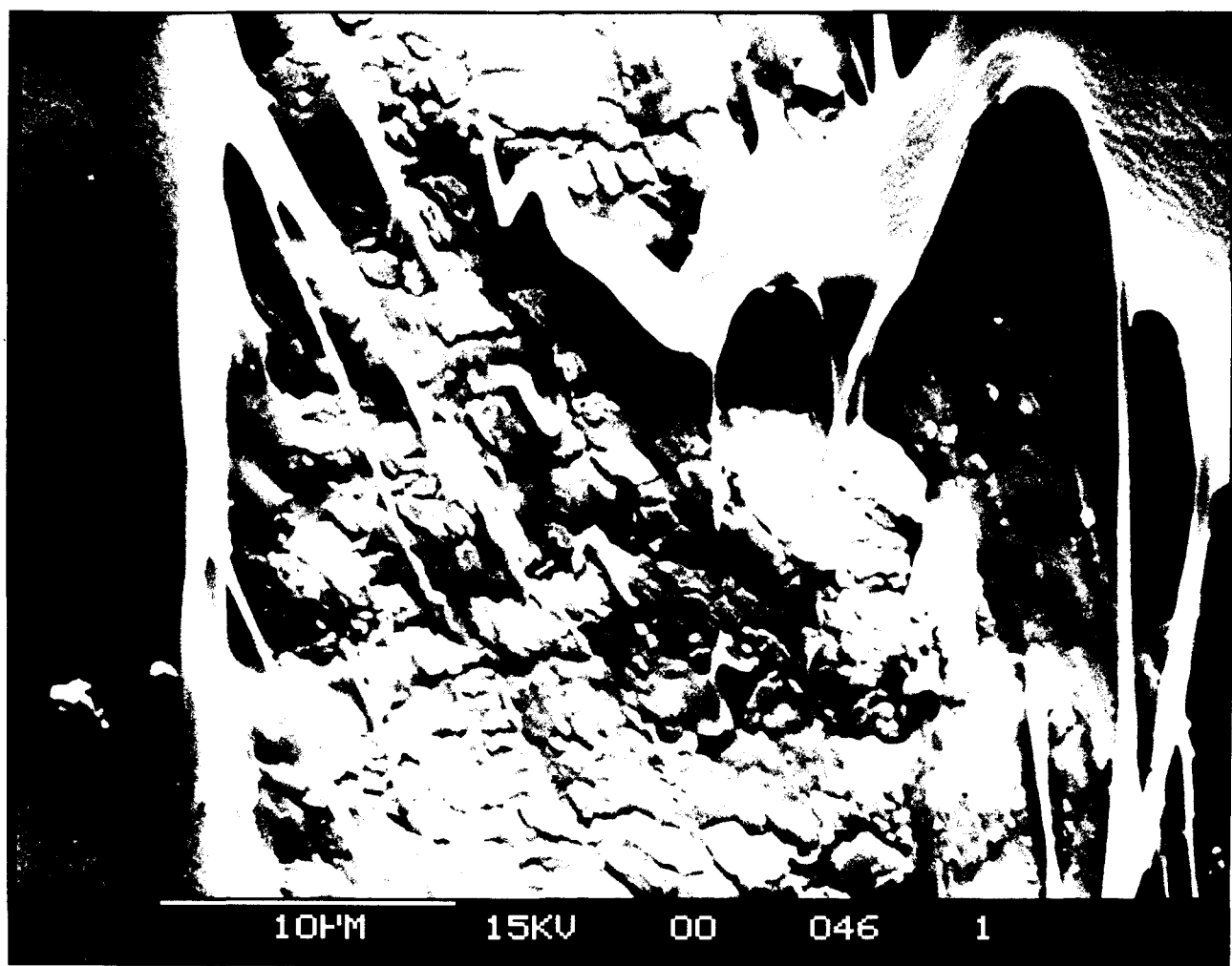


Figure III-9 Micrographie de la surface du polyuréthane du même échantillon. Cliché pris en électrons rétrodiffusés à un grossissement de 4000 fois sous une tension d'accélération de 15 kV.

La figure III-8 montre également que des lambeaux de polyuréthane restent accrochés sur les zones plus claires. Il est à noter qu'avant déformation, le polyuréthane est collé sur la couche d'oxyde d'aluminium obtenue par traitement de la surface. La figure III-9 montre une photo de la même zone, mais observée à plus faible tension d'accélération, dont le contraste est par conséquent essentiellement topologique. On remarque que les zones qui apparaissaient claires sur la photo III-8 apparaissent en relief sur la photo III-9. Ces deux photos permettent donc d'identifier ces zones claires; ce sont des îlots de l'alumine qui constituait la surface complète du métal avant déformation. Les zones plus sombres de la figure III-8 sont sans aucun doute les nouvelles surfaces d'aluminium créées par la déformation, et certainement recouvertes d'une très fine couche d'oxyde qui se forme spontanément après l'opération de pelage.

Ces photos montrent donc que la couche d'alumine présente initialement, ne se déforme pas de manière ductile, mais se fragmente au cours de la déformation. Or l'adhésion entre l'aluminium et le polypropylène se produit, du côté de l'aluminium, par ancrage du polyuréthane sur la couche d'alumine. On peut ainsi expliquer qualitativement la diminution de l'adhérence entre les constituants du complexe après déformation, par réduction du taux surfacique de points d'ancrage entre ces deux constituants.

RESUME:

Lors de la déformation plastique à grande vitesse du complexe métal-polymère soumis à une composante de pression normale de **300 MPa**, le polypropylène smectique subi une transformation allotropique et se trouve sous la forme α . Cette transformation a été constatée pour un allongement de 240%.

L'adhérence entre les constituants du complexe décroît avec le taux d'allongement du fait du caractère fragile de la couche d'oxyde d'aluminium, qui se fragmente au cours de la déformation.

Chapitre IV

ETUDE MECANIQUE ET STRUCTURALE DU POLYPROPYLENE

INTRODUCTION	73
IV.1. MODIFICATION STRUCTURALE DU POLYPROPYLENE SMECTIQUE INDUITE PAR LA DEFORMATION PLASTIQUE.	74
IV.1.1. Mise en évidence en traction uniaxiale	74
IV.1.1.a Diffraction des rayons X aux grands angles	75
IV.1.1.b Analyse enthalpique différentielle	82
IV.1.1.c Diffraction des rayons X aux petits angles	83
IV.1.2. Mise en évidence sur gallimètre	85
IV.1.2.a Diffraction des rayons X aux grands angles	85
IV.1.2.b Analyse enthalpique différentielle	86
IV.1.3. Discussion	87
IV.2. CARACTERISATION THERMO-MECANIQUE DU POLYPROPYLENE	91
IV.2.1. Analyse thermodynamique du seuil d'écoulement plastique	92
IV.2.2. Etude comparative des formes α et smectique du polypropylène	95
IV.2.2.a Traction uniaxiale	95
IV.2.2.b Caractérisation mécanique des matériaux déformés	99
IV.2.2.c Volume d'activation	100
IV.3. CONSIDERATION SUR LA DEFORMATION PLASTIQUE DU COMPLEXE ALUMINIUM / POLYPROPYLENE	103
IV.3.1. Bilan des essais sur gallimètre	104
IV.3.1.a Influence de la forme allotropique utilisée	104
IV.3.1.b Influence de l'adhérence	105
IV.3.2. Estimation expérimentale de la température de déformation	106
IV.3.2.a Diffraction des rayons X aux grands angles	107
IV.3.2.b Analyse enthalpique différentielle	107
IV.3.2.c Diffraction des rayons X aux petits angles	108
RESUME	109
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	110

Nous étudions ici l'influence de la déformation plastique sur les caractéristiques structurales du polypropylène, et plus précisément les conditions mécaniques qui induisent la transformation de la forme smectique en forme monoclinique que nous avons mise en évidence au chapitre précédent.

Les propriétés mécaniques du polypropylène smectique ayant été peu explorées, nous effectuons, dans un deuxième temps, une caractérisation thermo-mécanique comparative de la forme smectique et de la forme monoclinique.

Enfin, nous verrons comment on peut utiliser ces données pour accéder à une estimation expérimentale de la température atteinte par le complexe au cours de sa déformation à grande vitesse.

IV.1. MODIFICATION STRUCTURALE DU POLYPROPYLENE SMECTIQUE INDUITE PAR LA DEFORMATION PLASTIQUE.

Nous avons vu dans le chapitre précédent que le polypropylène smectique lorsqu'il est soumis à un allongement à grande vitesse subit une transformation allotropique, et se présente une fois déformé (de 240%) sous la forme monoclinique α . Cette transformation a lieu alors que la température atteinte au cours de la déformation est a priori inférieure à la température de transition **smectique** $\rightarrow \alpha$.

Nous nous proposons donc d'étudier l'influence conjointe de la température et de la déformation plastique sur la stabilité de la forme smectique du polypropylène.

IV.1.1. Mise en évidence en traction uniaxiale

La modification structurale du polypropylène smectique a été mise en évidence dans [1] pour une déformation axiale de 240%, effectuée à une vitesse de déformation de $5 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ et à une température de 60°C . Nous allons tenter d'étudier séparément l'incidence structurale des différents paramètres de la déformation.

Nous avons donc envisagé dans un premier temps d'étudier l'influence de la température, à taux et vitesse de déformation constants.

Les essais ont été effectués en traction uniaxiale sur le montage décrit au chapitre II, sur un film de polypropylène smectique identique à celui utilisé pour la confection des complexes métal-polymère (épaisseur $40\mu\text{m}$), de 25 mm de longueur.

Le polypropylène se déformant par striction, le taux de déformation atteint en traction est donc imposé, et est égal au taux de déformation maximal dans la striction. Ce taux de déformation dans la striction vaut environ 260%.

La deuxième limitation nous est imposée par la vitesse maximale que peut atteindre la traverse de notre machine de déformation (800 mm/min). Ceci correspond pour nos échantillons à une vitesse de déformation d'environ 2 s^{-1} , ce qui constitue une valeur très inférieure à la vitesse de déformation atteinte lors de l'allongement du complexe au chapitre III.

Nous avons effectué une première série d'essais à une vitesse de déformation de 2 s^{-1} , à un taux de déformation de 260%, et dans une gamme de températures allant de 20°C à 170°C.

IV.1.1.a Diffraction des rayons X aux grands angles

Comme nous l'avons montré au chapitre II, la technique expérimentale la mieux adaptée pour caractériser l'état structural des échantillons ainsi déformés est la diffraction des rayons aux grands angles.

En raison de l'anisotropie des diagrammes de diffraction, la méthode photographique de type Laüe en transmission est la plus appropriée.

La figure IV-1 montre le cliché de diffraction d'un échantillon de polypropylène smectique étiré à 20°C. L'axe vertical est suivant la direction d'étirage. On peut remarquer en position équatoriale la présence de trois raies bien distinctes.

On notera également la présence d'une raie unique, de même largeur que les raies équatoriales, et située sur chacune des bissectrices.

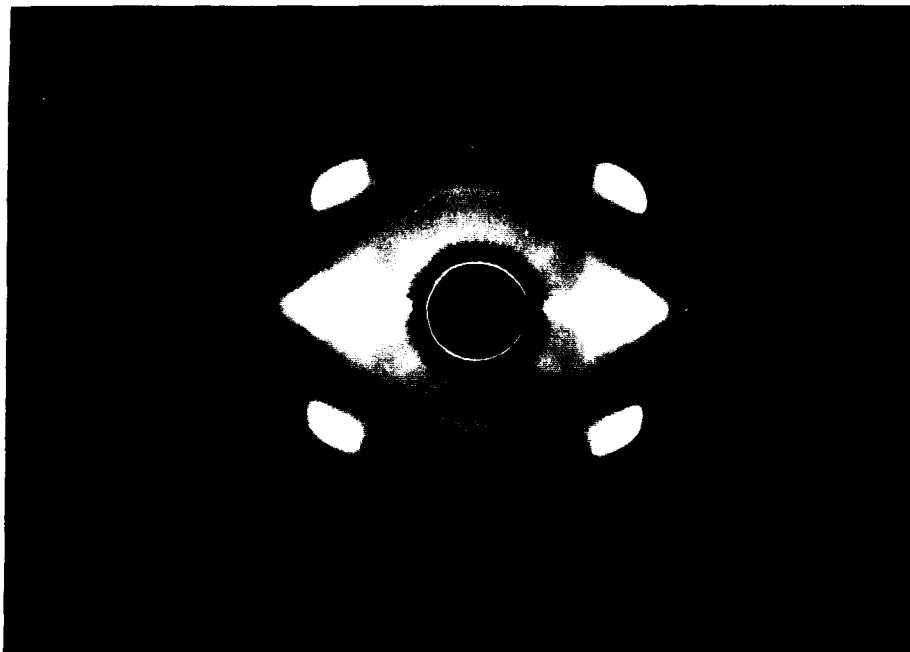


Figure IV-1 Cliché de diffraction d'un film de polypropylène smectique étiré de 260% à 2 s^{-1} et 20°C . L'axe vertical correspond à la direction d'étirage.

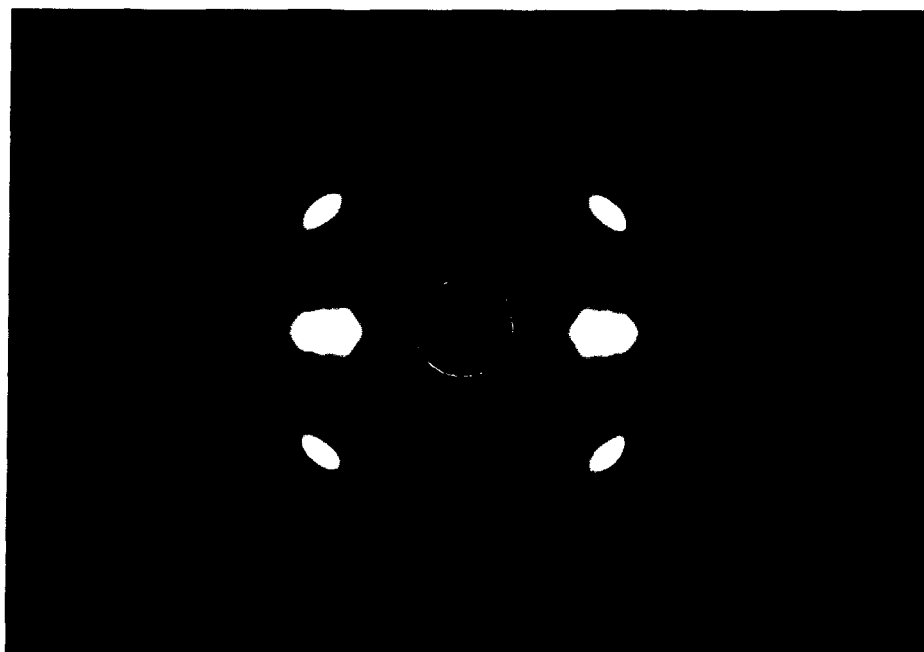


Figure IV-2 Cliché de diffraction d'un film de polypropylène smectique étiré de 260% à 2 s^{-1} et 50°C . L'axe vertical correspond à la direction d'étirage.

Le cliché représenté sur la figure IV-2 a été réalisé sur un échantillon étiré à 50°C. On constate également la présence des trois raies équatoriales, et de la raie diagonale.

Notons qu'il s'agit là de deux échantillons de polypropylène smectique qui ont été étirés nettement sous la température de transition **smectique**→ α et que les clichés de diffraction montrent clairement qu'ils se trouvent sous la forme monoclinique α après étirage, bien que les raies caractéristiques de cette phase soient larges.

La figure IV-3 montre le cliché de diffraction d'un échantillon étiré à 80°C, c'est-à-dire au-dessus de la température de transition **smectique**→ α . La transformation a donc lieu avant la déformation. Le cliché de diffraction présente des raies mieux séparées que les deux précédents, mais néanmoins encore assez larges.

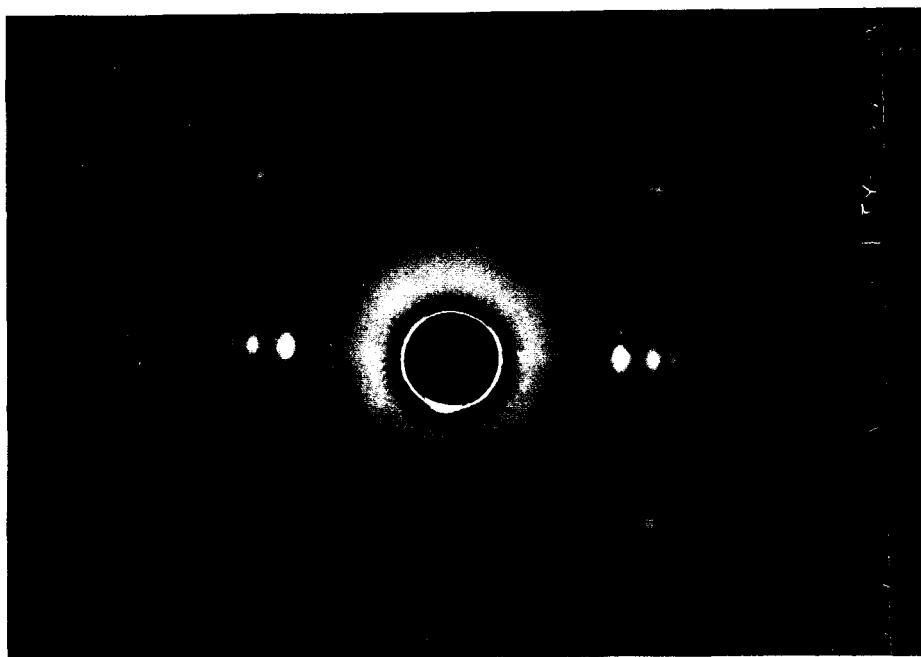


Figure IV-3 Cliché de diffraction d'un film de polypropylène smectique étiré de 260% à 2 s⁻¹ et 80°C . L'axe vertical correspond à la direction d'étirage.

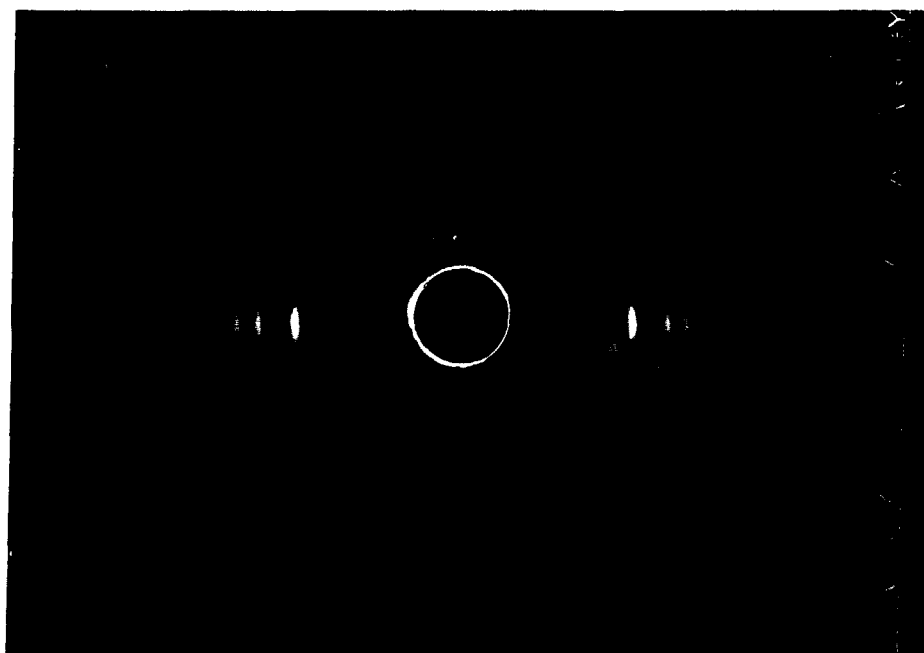


Figure IV-4 Cliché de diffraction d'un film de polypropylène smectique étiré de 260% à 2 s^{-1} et 140°C . L'axe vertical correspond à la direction d'étirage.

Contrairement aux échantillons étirés à 20 , 50 , et 80°C , le cliché de diffraction de l'échantillon étiré à 140°C de la figure **IV-4**, présente des raies plus fines. On voit clairement apparaître en outre, un dédoublement de la raie sur chacune des bissectrices ainsi qu'une raie en position méridienne.

Cet effet a déjà été mentionné par Samuels [1] pour des fibres de polypropylène filées à partir du fondu ou recuites à haute température, contrairement au polypropylène étiré à froid (voir figure IV-5). Il a attribué cet effet à une double orientation préférentielle à haute température. Aucun élément supplémentaire n'a été apporté à ce jour.

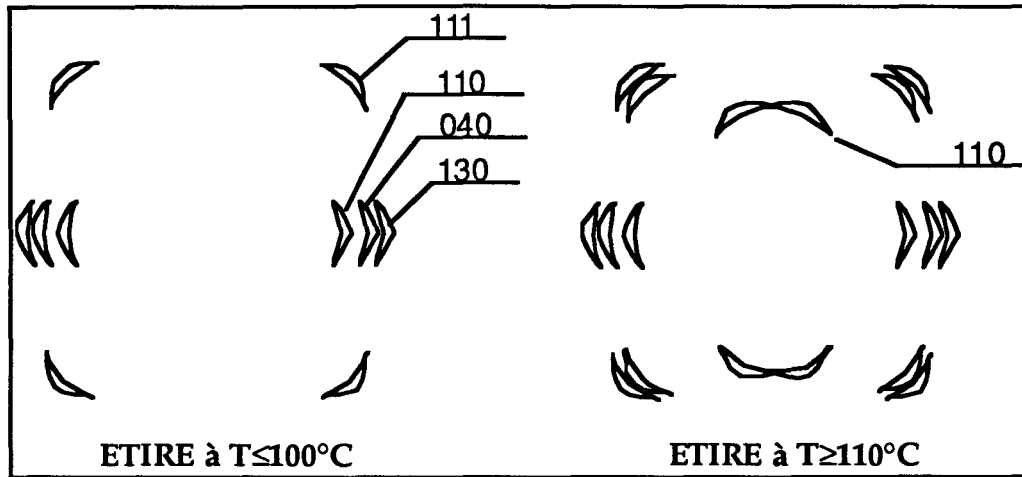


Figure IV-5 Attribution des raies diffractées, et allure du diffractogramme du polypropylène smectique étiré suivant la température de déformation.

En outre, la raie de faible intensité correspondant à la diffraction par les plans 110 qui est située en position méridienne pour les températures supérieures à 110°C se renforce considérablement quand la température de déformation devient proche de la température de fusion du polypropylène (voir cliché Fig. IV-4 et schéma Fig. IV-5).

Nous avons également fait la caractérisation structurale de film de polypropylène smectique étirés à des vitesses de déformation différentes, et pour des températures allant de 20°C à 60°C (c'est-à-dire inférieures à la température de transition **smectique** → α). Quelques uns des profils de diffraction correspondants sont présentés en annexe II.

Ces profils montrent tous que le polypropylène smectique subit une modification structurale induite par la déformation plastique, à des températures nettement inférieures à la température de transition **smectique** → α .

IV.1.1.b Analyse enthalpique différentielle

En complément des mesures de diffraction des rayons X aux grands angles, nous avons caractérisé en analyse enthalpique différentielle l'état structural du polypropylène smectique après déformation plastique .

La figure IV-6 montre la courbe obtenue pour un échantillon de polypropylène smectique étiré à 20°C; on constate que ce thermogramme ne présente pas l'endotherme-exotherme caractéristique de la forme smectique.

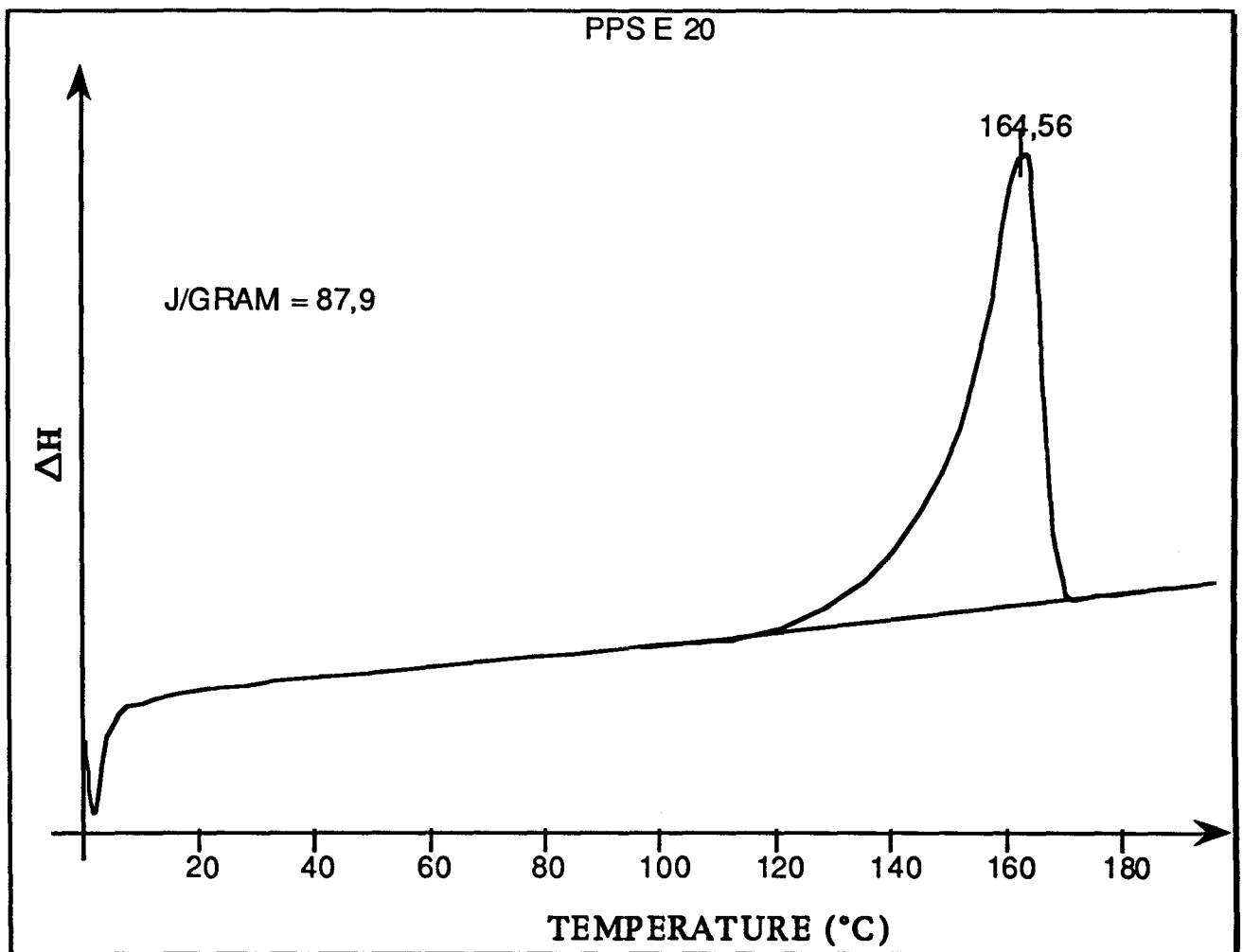


Figure IV-6 Thermogramme d'un échantillon de polypropylène smectique étiré de 260% à 20°C. L'axe des enthalpies est orienté dans le sens endothermique.

Nous avons mesuré, pour chaque échantillon, l'enthalpie ainsi que la température de fusion de la phase α formée au cours de la déformation plastique.

Ces données sont regroupées dans le tableau IV-1. Nous avons déterminé le taux de cristallinité, qui dépend de l'enthalpie de fusion par unité de masse par la relation suivante:

$$X_C = \frac{\Delta H}{\Delta H_\infty}$$

où X_C est le taux de cristallinité de l'échantillon, ΔH l'enthalpie de fusion mesurée, et ΔH_∞ l'enthalpie d'un cristal parfait de dimension infinie. Elle vaut 184,2 J/g pour l'iPP [2].

Température d'étirage (°C)	Température de fusion (°C)	Enthalpie de fusion (J/g)	Taux de cristallinité (%)
20	164,5	87,9	48
40	164,9	90,3	49
80	165,7	93,4	51
100	165,1	96,9	53
110	167,3	96,9	53
120	167,1	94,9	52
130	167,6	96,7	53
140	167,3	99,9	54
150	165,7	117,9	64
160	170,0	119,5	65
170	173,6	116,7	63

Tableau IV-1 Caractéristiques mesurées en D.S.C. de la phase α créée lors de la déformation plastique du polypropylène smectique (260%; 2 s-1) pour différentes températures d'étirage.

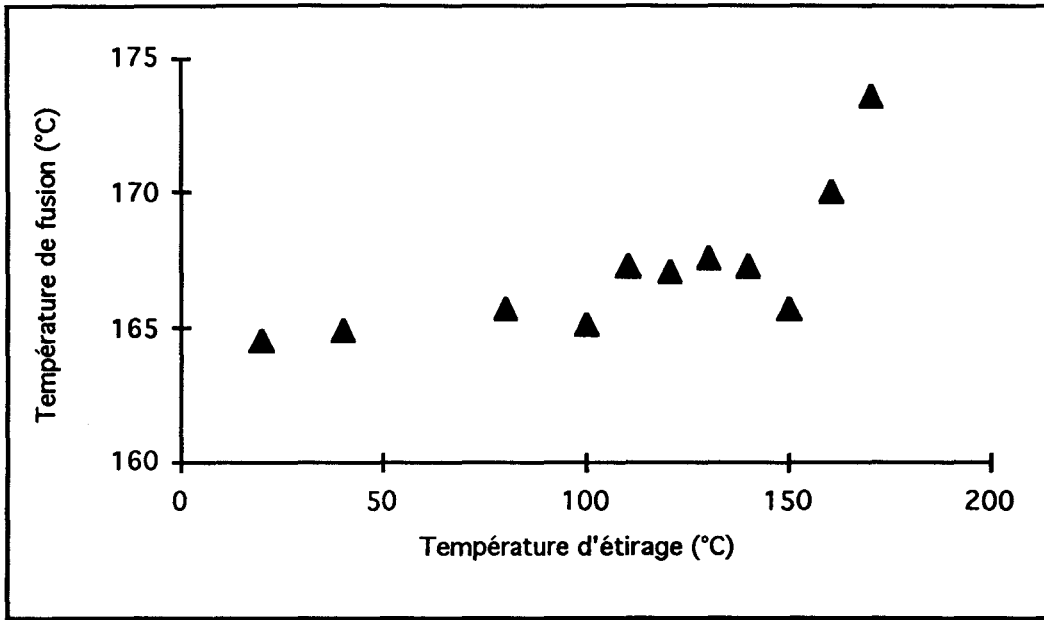


Figure IV-7 Evolution de la température de fusion de la phase α engendrée par déformation plastique du polypropylène smectique en fonction de la température d'étirage

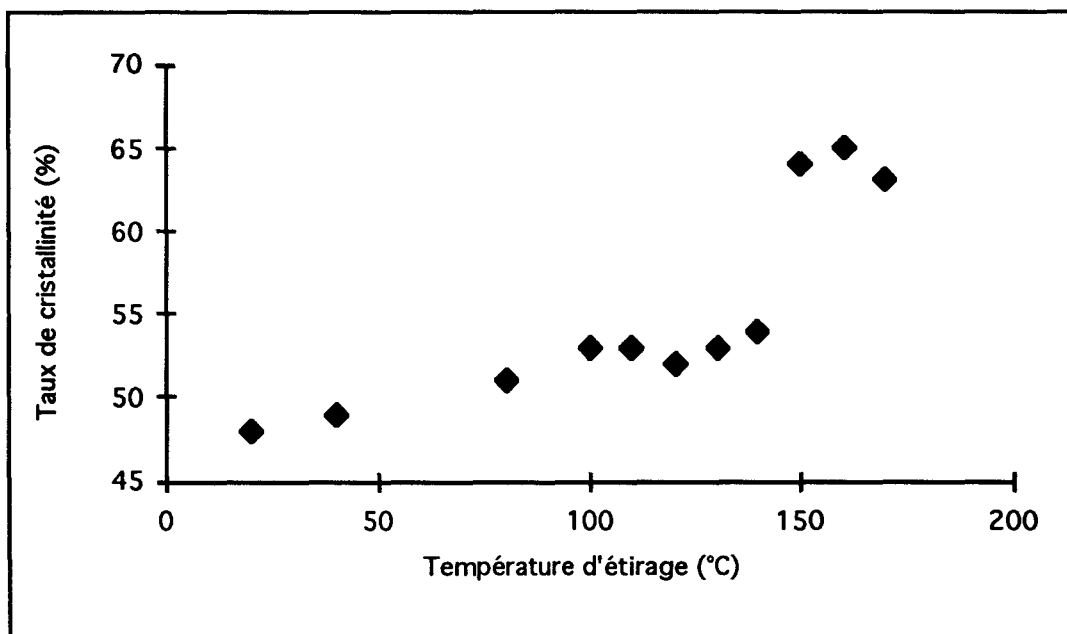


Figure IV-8 Evolution du taux de phase α engendrée par déformation plastique du polypropylène smectique en fonction de la température d'étirage

Comme on peut le constater sur les graphes IV-7 et IV-8, la température de fusion et le taux de cristallinité de la phase α formée par la déformation plastique du polypropylène smectique augmentent avec la température d'étirage. Cette augmentation s'accroît quand on s'approche de la température de fusion.

Les valeurs de la température de fusion et du taux de cristallinité mesurés après déformation sont donc toutes plus élevés que celles mesurées pour le film non déformé dont le taux de smectique est de 45% environ, et qui présente un endotherme de fusion à 162,5°C.

IV.1.1.c Diffraction des rayons X aux petits angles

La longue période L, qui mesure l'espacement moyen des lamelles cristallines est aussi une donnée importante pour la compréhension des mécanismes de déformation plastique du polypropylène smectique.

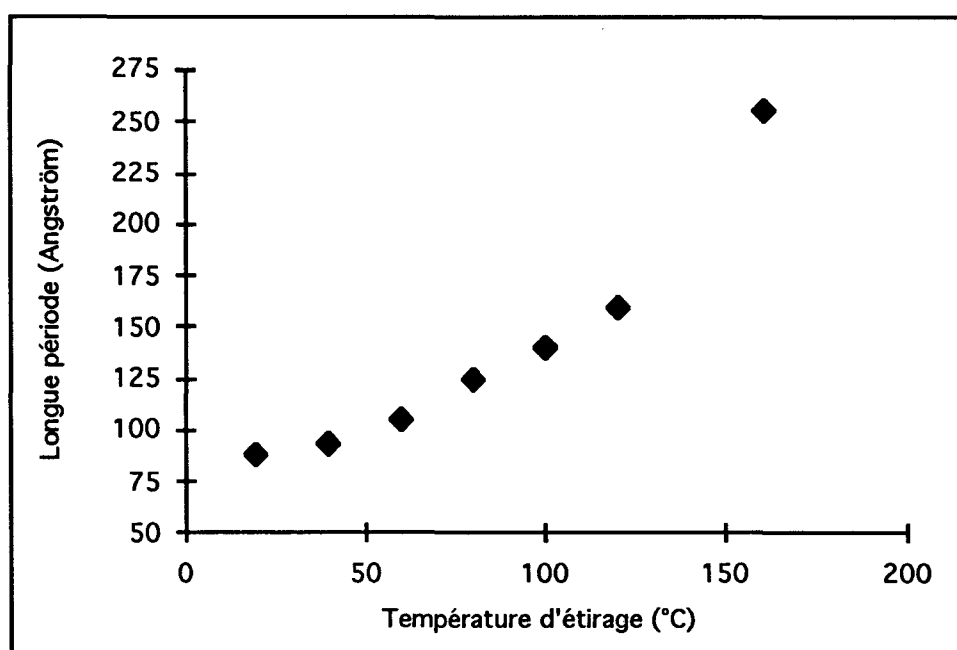


Figure IV-9 Evolution de la longue période en fonction de la température d'étirage

La longue période est un paramètre étroitement lié à l'épaisseur des cristaux. En effet, si on considère des lamelles cristallines dont les dimensions latérales sont beaucoup plus grandes que leur épaisseur (quelques nanomètres comparés à quelques micromètres), connaissant le taux de cristallinité et l'espacement moyen des lamelles cristallines, on peut estimer l'épaisseur des cristaux à $e_c = X_c \cdot L$.

Le fait que la longue période L augmente avec la température d'étirage (comme le montre la figure IV-9), tout comme le taux de cristallinité X_c (cf. § IV.1.1.b), indique que l'épaisseur e_c des cristaux α engendrés par la déformation du polypropylène smectique augmente également avec la température d'étirage.

En se référant à la relation de Thomson-Gibbs (voir Chapitre II), ceci permet d'expliquer l'augmentation de la température de fusion du polypropylène smectique étiré avec la température de déformation (figure IV-7).

IV.1.2. Mise en évidence sur gallimètre

Le gallimètre (cf. Chapitre I) est un montage expérimental destiné à l'origine aux études tribologiques [3]. Cette technique présente l'avantage de permettre l'obtention de taux de déformation intermédiaires qui ne peuvent pas être envisagés en traction uniaxiale.

La déformation se fait sur le complexe aluminium / polypropylène avec un flux de lubrifiant à 40°C.

IV.1.2.a Diffraction des rayons X aux grands angles

Nous avons effectué les mesures par méthode photographique sur des échantillons présentant des taux d'allongement de 100%, 125%, 135%, et 142%. Cette dernière valeur est le taux de déformation maximal que nous ayons pu atteindre sur le gällimètre.

Les clichés obtenus ne laissent aucun doute sur la forme allotropique engendrée par la déformation: il s'agit de la forme monoclinique α .

On constate la présence de trois anneaux bien distincts. Sur l'échantillon étiré à 100%, l'anneau correspondant à la réflexion 110 est quasiment complet, alors que les anneaux correspondant aux réflexions 040 et 130 sont déjà tronqués, ce qui est caractéristique d'un échantillon faiblement orienté. Ceci est compréhensible eu égard au taux de déformation relativement modeste.

IV.1.2.b Analyse enthalpique différentielle

La plupart des échantillons déformés au-dessus de 80% ne présentent plus l'association d'un endotherme suivi d'un exotherme.

Nous avons tracé sur la figure **IV-10** la température du premier endotherme, pour les échantillons qui en présentent un, en fonction du taux d'étirage. On peut remarquer sur cette figure que pour les échantillons présentant des taux de déformation de moins de 25%, la température du premier endotherme reste très voisine de celle de l'endotherme de fusion de la forme smectique. En revanche, tous les échantillons déformés de plus de 40% présentent un endotherme de fusion à une température supérieure.

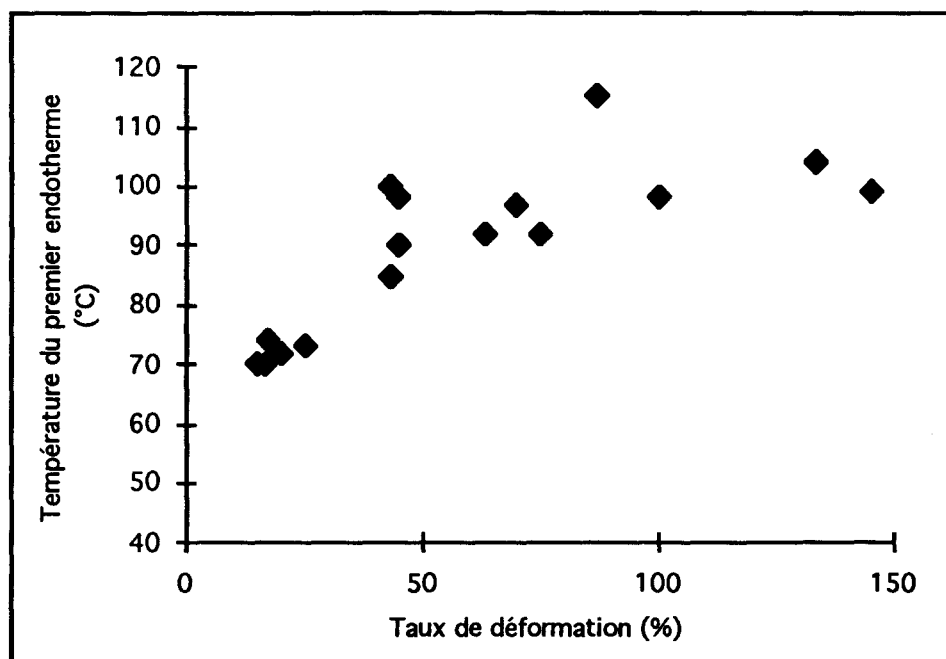


Figure IV-10 Evolution de la température du premier endotherme des échantillons déformés sur le gallimètre en fonction du taux de déformation .

Nous avons montré au Chapitre II que la présence d'un endotherme situé à une température supérieure à la température de transition **smectique** $\rightarrow \alpha$ correspond à la fusion de cristaux de forme monoclinique (α), mais dont la taille est inférieure à la taille des cristaux formés par cristallisation à partir du fondu.

IV.1.3. Discussion

Des études sur la plasticité en compression du polypropylène α menées par Porter et al. [4,5] ont mis en évidence la possibilité d'une transition "**ordre** \rightarrow **désordre**". L'interprétation des auteurs est que le passage par un état désordonné, en l'occurrence la forme smectique, constitue une force motrice de la plasticité.

L'étude expérimentale de l'influence de la déformation plastique du polypropylène smectique que nous avons effectuée montre à l'inverse l'existence d'une transition "**désordre—>ordre**" induite par la déformation plastique. En effet, nous avons pu constater, dans une large gamme de températures, de vitesses et de taux d'étirage, que la phase smectique disparaît au cours de la déformation plastique pour laisser place à la forme cristalline monoclinique α , la plus organisée et donc la plus stable.

Le phénomène de cristallisation sous étirement de certains polymères semi-cristallins est bien connu [6-10]. Il a été mis en évidence notamment dans le cas du poly(éthylène-téréphtalate) (PET) [7,8], ainsi que dans le cas du Poly(éther-éther-cétone) (PEEK) [9,10]. Il s'agit dans le cas de ces polymères d'une réorganisation d'une partie de la phase amorphe.

Le cas du polypropylène smectique est quelque peu différent, puisque la réorganisation du matériau s'effectue à partir d'une phase déjà relativement organisée, et non pas (ou très peu) au sein de la phase amorphe.

On pourrait être tenté d'expliquer ce phénomène en considérant que la forme smectique est proche d'un point de vue structural de la forme α (voir chapitre II) et que la déformation plastique apporte la mobilité moléculaire nécessaire à la réorganisation en forme α plus stable. Néanmoins ceci ne pourrait pas expliquer l'évolution avec la température d'étirage ni de la longue période, ni de la température de fusion de la phase α ainsi engendrée.

Un élément de réponse nous est fourni par le modèle de Peterlin [11] concernant le processus de transformation fibrillaire:

Ce modèle concerne les polymères semi-cristallins dont la déformation implique une instabilité plastique, comme c'est le cas pour le polypropylène, (cf. § IV.1.1.). Lors de la déformation par étirement, cette instabilité plastique provoque l'apparition d'une striction qui va conduire à la destruction des lamelles cristallines selon le processus schématisé sur les figures IV-11 et IV-12:

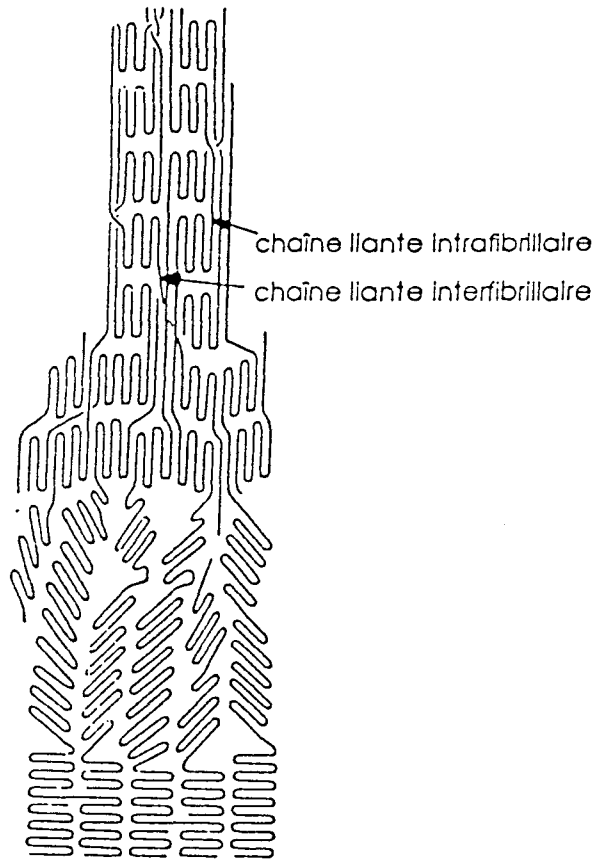


Figure IV-11 *Modèle moléculaire de la transformation fibrillaire*

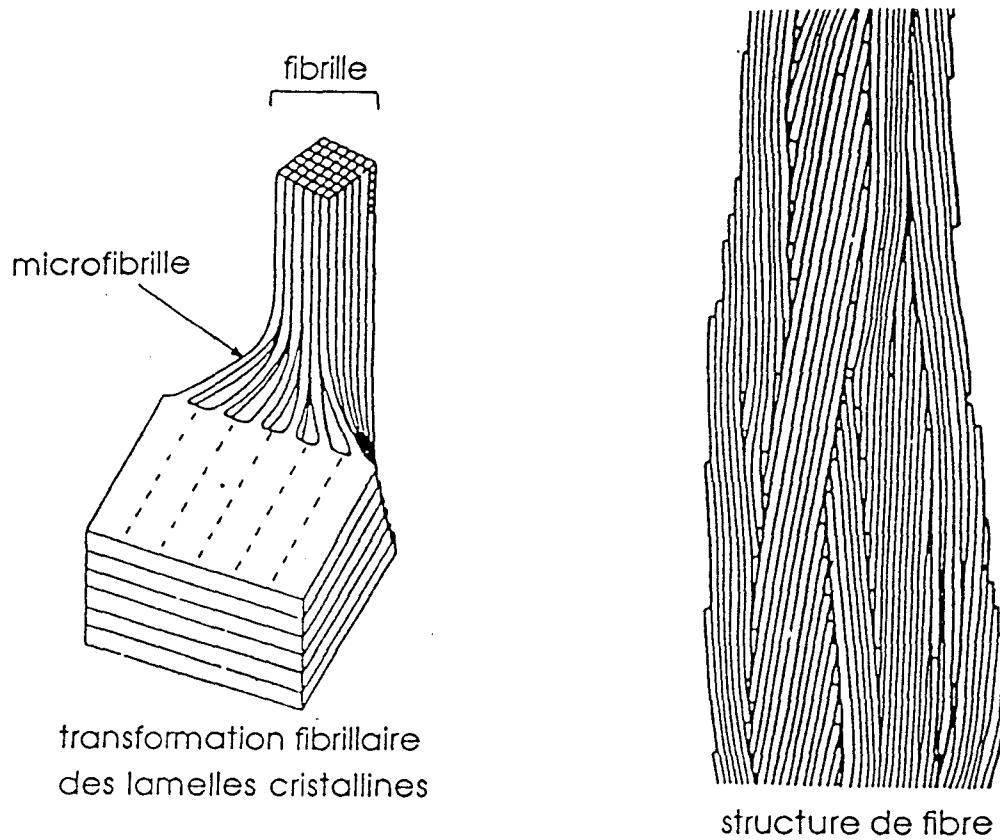


Figure IV-12 *Transformation fibrillaire des lamelles cristallines et structure de fibre*

- Sous l'effet de la contrainte, les lamelles cristallines vont subir des distorsions et réorientations par glissement interlamellaire.
- Ces processus amènent graduellement les lamelles dans une orientation favorable au cisaillement.
- Le cisaillement plastique localisé provoque une fragmentation de ces lamelles qui donnent ainsi des blocs cristallins plus petits.
- Ces blocs sont extraits de la lamelle cristalline, et s'orientent suivant l'axe d'étirage, donnant ainsi naissance à des microfibrilles
- Chaque lamelle est ainsi le siège d'une microstriction, et c'est l'avalanche de microstrictions dans une section droite de l'échantillon qui donne lieu à une striction macroscopique.

Plusieurs auteurs [12-15] ont montré que les caractéristiques de la phase cristalline engendrée par un tel processus de transformation ne dépendent que de la température à laquelle est effectué l'étirage, et notamment en ce qui concerne la longue période ou l'épaisseur des lamelles cristallines.

Ce processus est donc indépendant de la morphologie du matériau avant déformation, et s'apparente fortement à une sorte de recristallisation. Ceci pourrait expliquer la transformation observée dans le cas du polypropylène smectique, et en particulier la dépendance de la longue période et de la température de fusion avec la température d'étirage.

Pour corroborer cette interprétation, nous avons envisagé d'effectuer un essai de traction du polypropylène smectique en dessous de la température de transition vitreuse, ce qui devrait avoir pour effet, étant donné la mobilité moléculaire particulièrement réduite, d'inhiber le phénomène de recristallisation.

Nous avons choisi d'effectuer cet essai à 0°C, qui est la température de transition vitreuse mesurée par D.M.A. aux fréquences de l'ordre du Hertz (cf. Chapitre II). Le cliché de diffraction des rayons X aux grands angles relevé pour cet échantillon est présenté sur la figure IV-13. On peut constater sur qu'il n'apparaît qu'un seul pic large en position équatoriale. On est donc en présence d'un polypropylène smectique orienté.

Ce fait peut être expliqué en se référant au mécanisme d'apparition de la forme smectique à partir du fondu [16-18]: lors d'une trempe brutale du polypropylène fondu à une température inférieure à la température de transition vitreuse, le matériau est figé dans un état proche du fondu, et cristallise ensuite en forme smectique lorsqu'on le ramène à température ambiante.

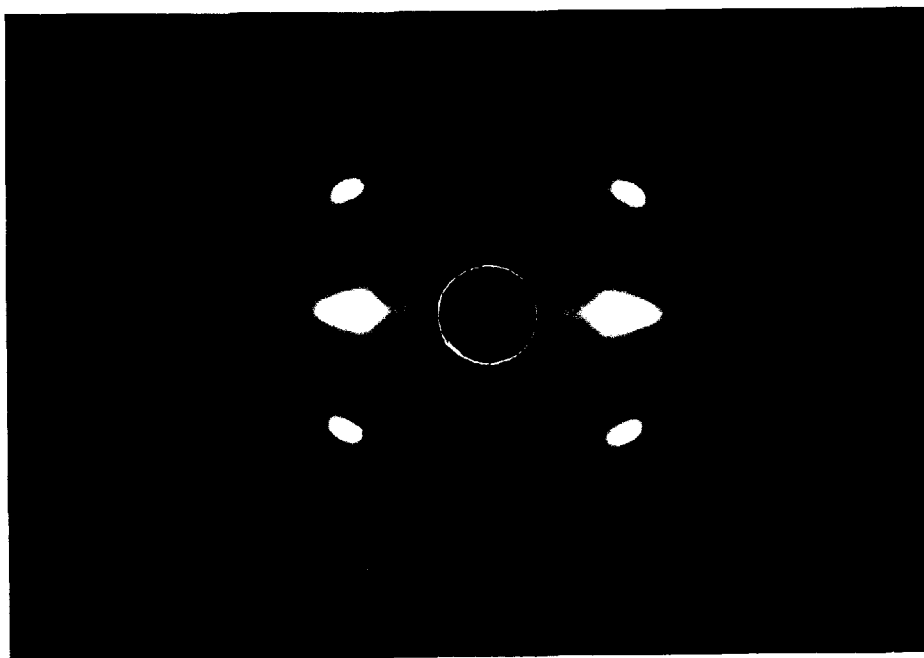


Figure IV-13 *Diffractogramme d'un film de polypropylène smectique étiré de 260% à 0°C et $10^{-3} s^{-1}$. L'axe vertical correspond à la direction d'étirage.*

Si on considère l'hypothèse d'une recristallisation lors de la déformation, dans le cas de notre échantillon étiré à 0°C cette cristallisation est rendue impossible du fait qu'on se trouve à l'état vitreux, mais la cristallisation peut ensuite avoir lieu dès le retour à température ambiante, ce qui provoque l'apparition de la phase smectique. Ce résultat vient donc conforter l'interprétation précédente.

IV.2. CARACTERISATION THERMO-MECANIQUE DU POLYPROPYLENE

La caractérisation mécanique des différentes formes cristallines du polypropylène a fait l'objet de nombreux travaux [19-26]. En ce qui concerne la forme smectique, si sa structure a été largement débattue, ses propriétés mécaniques n'ont pas réellement été explorées [27,28].

Nous nous proposons donc d'étudier le comportement mécanique du polypropylène smectique en fonction de la température et de la vitesse de déformation, comparativement aux propriétés mécaniques du polypropylène α .

Une précédente étude [29,30] effectuée au laboratoire concernant le polypropylène α et les mélanges renforcés d'élastomères a montré qu'on pouvait décrire le comportement plastique du polypropylène en utilisant une approche basée sur l'analyse thermodynamique du seuil d'écoulement plastique [31-33].

Nous allons donc dans un premier temps faire quelques rappels théoriques concernant cette approche.

IV.2.1. Analyse thermodynamique du seuil d'écoulement plastique

Cette approche est basée sur l'hypothèse que l'écoulement plastique est provoqué par la nucléation et la croissance de germes de plasticité liés à des défauts de structure. Pour se développer, ces germes de plasticité doivent franchir des obstacles localisés que constituent les interactions moléculaires.

Si on considère que le franchissement de ces obstacles est un phénomène thermiquement activé, on peut alors exprimer la vitesse de déformation plastique, $\dot{\epsilon}$, du matériau par une loi d'Arrhénius.

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

Le facteur pré-exponentiel $\dot{\epsilon}_0$ prend en compte des facteurs tel que la taille et le nombre de germes de plasticité, et dépend de la température et de la contrainte appliquée.

ΔG_a est l'énergie libre d'activation, qui dépend également de la contrainte et de la température.

Le volume d'activation est défini comme l'opposé de la dérivée partielle de l'énergie libre d'activation par rapport à la contrainte. Ce volume représente la taille minimale d'un germe de plasticité nécessaire à sa propagation au-delà des obstacles:

$$V_a = - \left(\frac{\partial(\Delta G_a)}{\partial \sigma} \right)_T$$

Les grandeurs accessibles à l'expérience sont l'enthalpie opérationnelle ΔH_0 et le volume opérationnel V_0 , qui sont reliées aux paramètres d'activation par:

$$V_0 = - \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \sigma} \right)_T = V_a + kT \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}_0}{\partial \sigma} \right)_T$$

$$\Delta H_0 = kT^2 \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}_p}{\partial T} \right)_\sigma = \Delta H_a + kT^2 \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}_0}{\partial T} \right)_\sigma$$

Pour un essai à vitesse de déformation constante, l'enthalpie opérationnelle peut être exprimée en fonction du volume opérationnel

$$\Delta H_0 = -TV_0 \left(\frac{\partial \sigma_y}{\partial T} \right)_{\dot{\epsilon}_p}$$

Dans le cas où le volume d'activation est égal au volume opérationnel, c'est-à-dire si le terme pré-exponentiel ne dépend ni de la température ni de la contrainte, on peut exprimer l'énergie libre d'activation en fonction des grandeurs opérationnelles:

$$\Delta G_a = \frac{\Delta H_0 + \frac{T}{\mu} \frac{d\mu}{dT} \sigma_y V_0}{1 - \frac{T}{\mu} \frac{d\mu}{dT}}$$

En inversant la loi d'Arrhénius, on obtient une autre expression de l'énergie d'activation:

$$\boxed{\Delta G_a = \alpha kT} \quad \text{avec} \quad \alpha = \ln\left(\frac{\dot{\epsilon}_0}{\dot{\epsilon}_p}\right)$$

Ce qui signifie que pour un essai à vitesse de déformation constante, l'énergie d'activation est une fonction linéaire de la température.

Si on considère la contrainte d'écoulement du matériau, on peut la décomposer en deux termes: le premier terme qui est proportionnel au module de cisaillement, prend en compte les contraintes internes, et le deuxième terme correspond à la composante thermique de la contrainte qui participe effectivement au franchissement des obstacles:

$$\boxed{\sigma = \sigma_i + \sigma^*(T, \dot{\epsilon})}$$

L'énergie d'activation peut être exprimée par rapport à cette contrainte effective():

$$\boxed{\Delta G_a = \Delta G_0 - \sigma^* V_a}$$

où ΔG_0 représente la barrière d'énergie correspondant au franchissement d'un obstacle.

Si on introduit le concept de température athermique, qui correspond à la température à partir de laquelle la contrainte effective est nulle, c'est-à-dire que l'agitation thermique seule suffit aux germes de plasticité pour franchir les obstacles, l'énergie d'activation est alors égale à ΔG_0 , qu'on peut exprimer en fonction de la température athermique [34]:

$$\boxed{\Delta G_0 = \alpha kT_a}$$

Dans le cas du polypropylène α , la température athermique a été déterminée à 351K pour une vitesse de déformation de $5 \cdot 10^{-5} s^{-1}$ [30].

IV.2.2. Etude comparative des formes α et smectique du polypropylène

Nous allons maintenant effectuer la caractérisation mécanique des formes α et **smectique** du polypropylène en traction uniaxiale. Les essais ont été réalisés avec le montage expérimental décrit au chapitre II, et les contraintes au seuil d'écoulement mesurées suivant la procédure décrite dans ce même chapitre.

Nous avons utilisé des éprouvettes de traction de 60mmx8mmx100 μ m. Pour pouvoir comparer le comportement plastique des deux formes allotropiques, nous avons utilisé des échantillons de polypropylène α obtenus par recuit à 140°C pendant une heure du film smectique, de sorte que toutes les caractéristiques physiques des deux types d'échantillons soient identiques, afin de s'attacher uniquement à l'influence de la forme allotropique sur les propriétés mécaniques.

IV.2.2.a Traction uniaxiale

Les essais de traction uniaxiale ont été réalisés dans la gamme de température (5°C; 60°C), pour des vitesses de déformation de 5.10⁻⁵s⁻¹ à environ 10⁻¹s⁻¹.

Etant donné le caractère fragile du polypropylène α à basse température, nous n'avons pas pu effectuer d'essai sur celui-ci aux températures inférieures à 40°C.

Les essais sont réalisés à vitesse de traverse constante.

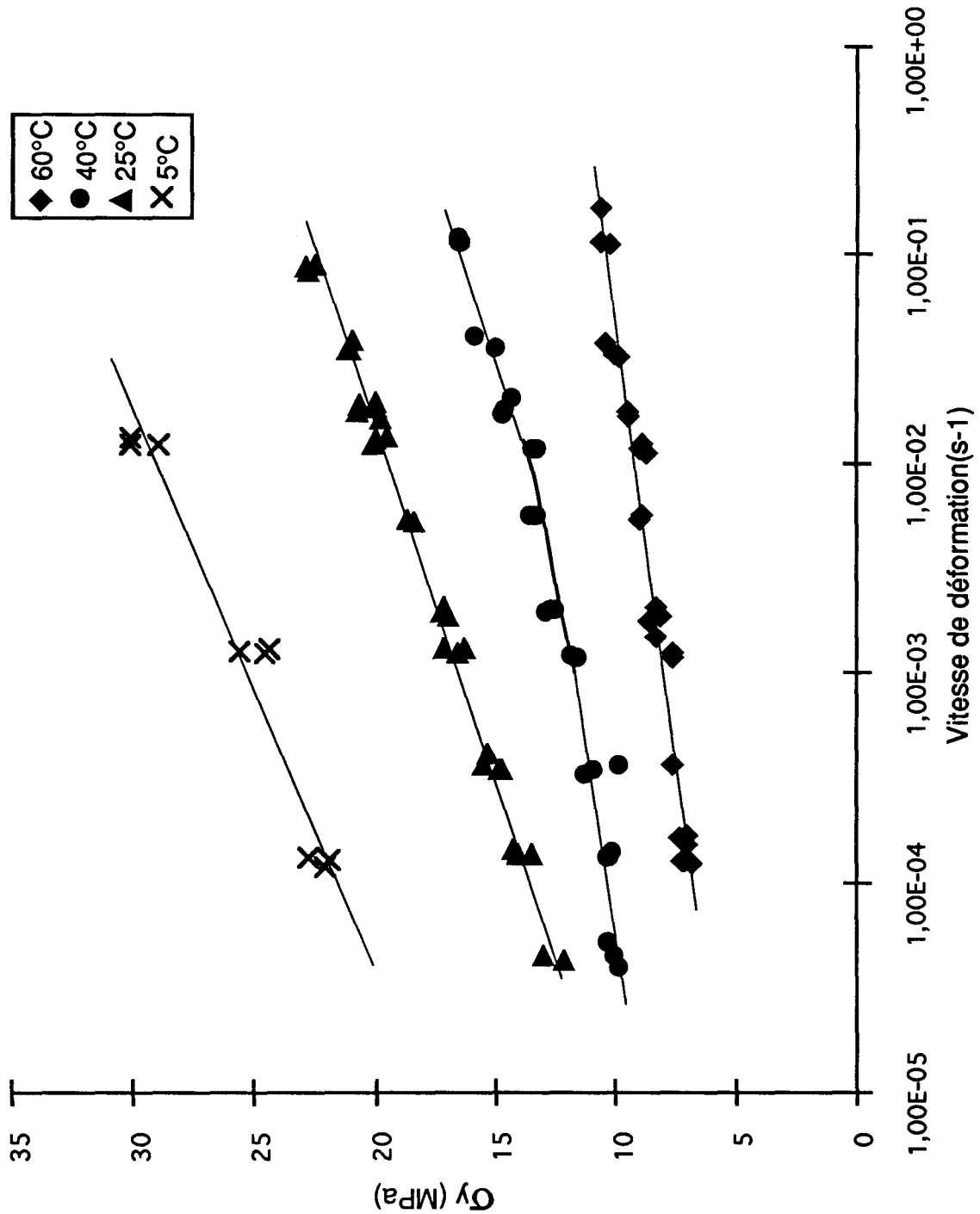


Figure IV-14 Evolution de la contrainte au seuil d'écoulement du polypropylène smectique en film mince en fonction de la température et de la vitesse de déformation.

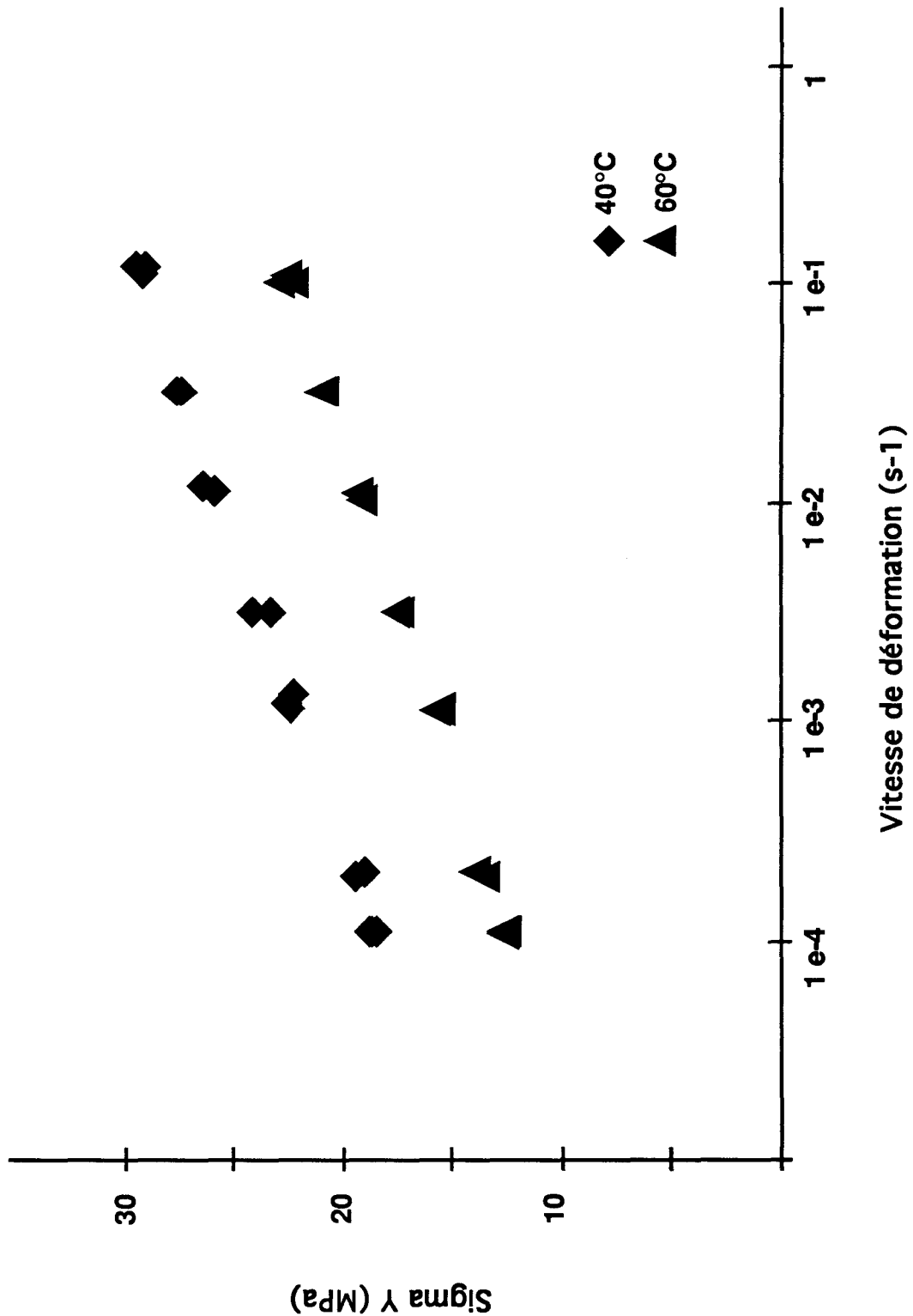


Figure IV-15 Evolution de la contrainte au seuil d'écoulement du polypropylène α en film mince en fonction de la température et de la vitesse de déformation.

Les figures IV-14 et IV-15 montrent les courbes d'évolution de la contrainte au seuil d'écoulement en fonction de la température et de la vitesse de déformation du polypropylène smectique et du polypropylène α respectivement.

Sur la figure IV-14, qui concerne la forme smectique, l'évolution de la contrainte d'écoulement pour une température donnée semble linéaire en fonction de la vitesse de déformation, sauf pour la courbe correspondant à 40°C.

La pente de la droite à 60°C est sensiblement égale à la pente de la droite à 40°C pour les faibles vitesses de déformation. D'autre part, les pentes des droites à 5°C et 25°C sont quasiment égales, et proches de la pente de la droite à 40°C pour les hautes vitesses de déformation.

Ceci suggère deux types de comportement: l'un correspondant aux basses températures et/ou fortes vitesses de déformation, l'autre aux hautes températures et/ou faibles vitesses de déformation, qui devraient se répercuter au niveau des volumes d'activation.

Les courbes "basse température" correspondent à des températures proches de T_g , et on pourrait expliquer cette différence de comportement par une plus grande contribution mécanique de la phase amorphe dont la mobilité moléculaire diminue à l'approche de la transition vitreuse.

La figure IV-15 qui concerne la forme α montre une évolution linéaire de la contrainte d'écoulement plastique en fonction de la vitesse de déformation dans la gamme de températures et de vitesses de déformation utilisée.

Si on compare deux à deux les valeurs de la contrainte au seuil d'écoulement à même température et même vitesse de déformation, on peut remarquer que :

$$\sigma_y^\alpha \approx 2 * \sigma_y^{smectique}$$

IV.2.2.b Caractérisation mécanique des matériaux déformés



Etant donné que le polypropylène smectique se transforme en polypropylène α sous l'effet de la déformation plastique, nous allons comparer les caractéristiques mécaniques de la forme α produite par la déformation avec celles du polypropylène α étiré.

Les échantillons ont été prélevés dans la partie déformée par striction d'éprouvettes de traction étirées préalablement à température ambiante. Ces échantillons sont sollicités à nouveau en traction afin de mesurer leur limite élastique.

Nous avons choisi d'effectuer cette caractérisation à une température de 60°C étant donné le caractère fragile de la forme α à basse température.

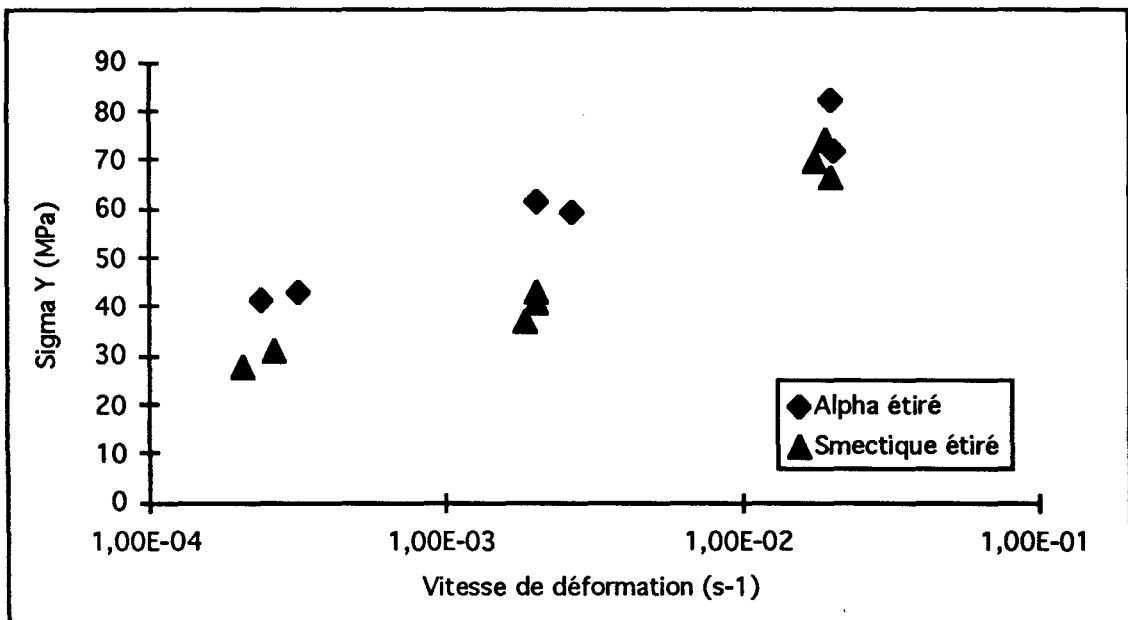


Figure IV-16 Evolution de la contrainte au seuil d'écoulement à 60°C en fonction de la vitesse de déformation du polypropylène smectique et du polypropylène α après déformation de 260% à température ambiante.

Comme on peut le constater sur la figure IV-16, la forme α formée par déformation plastique du polypropylène smectique présente une limite élastique un peu inférieure à celle de la forme α obtenue par cristallisation. Toutefois, les valeurs mesurées sont nettement plus proches que dans le cas des matériaux non déformés, où la limite élastique de la forme α est deux fois plus grande que celle de la forme smectique (cf. § IV.2.2.a).

IV.2.2.c Volume d'activation

Pour compléter cette caractérisation du comportement au seuil de plasticité du polypropylène α et du polypropylène smectique, nous avons mesuré les volumes d'activation des deux formes allotropiques à différentes températures et vitesses de déformation.

Les mesures sont présentées sur les figures IV-17 et IV-18:

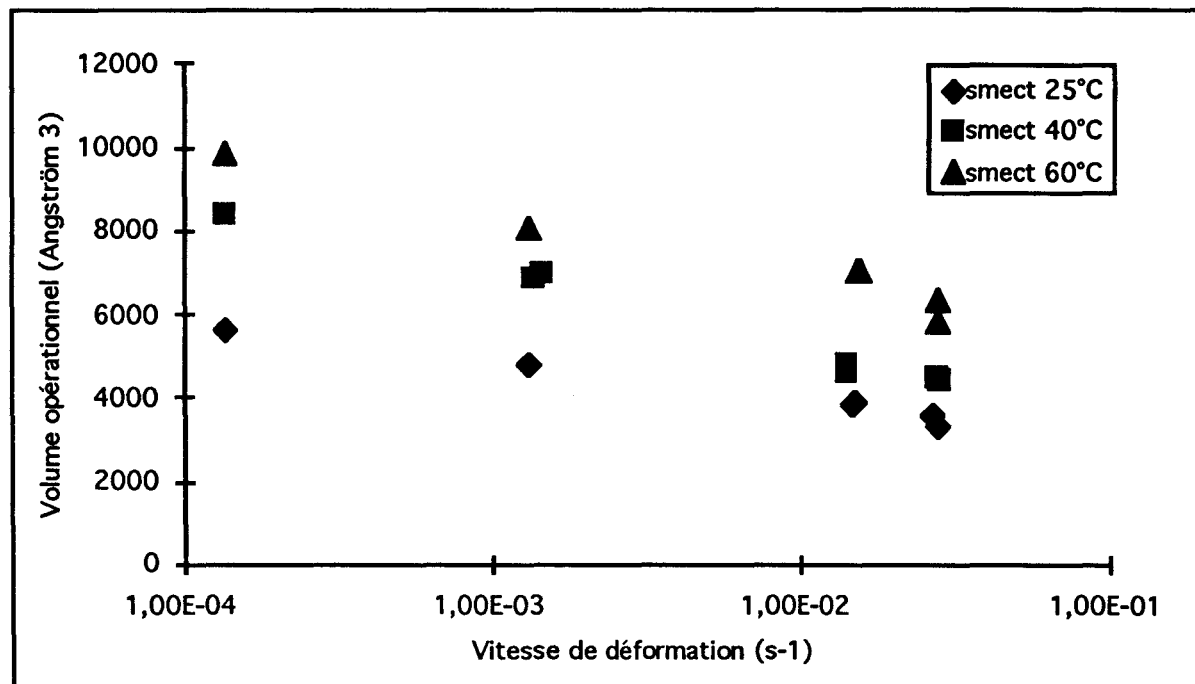


Figure IV-17 Evolution du volume opérationnel du polypropylène smectique avec la température et la vitesse de déformation.

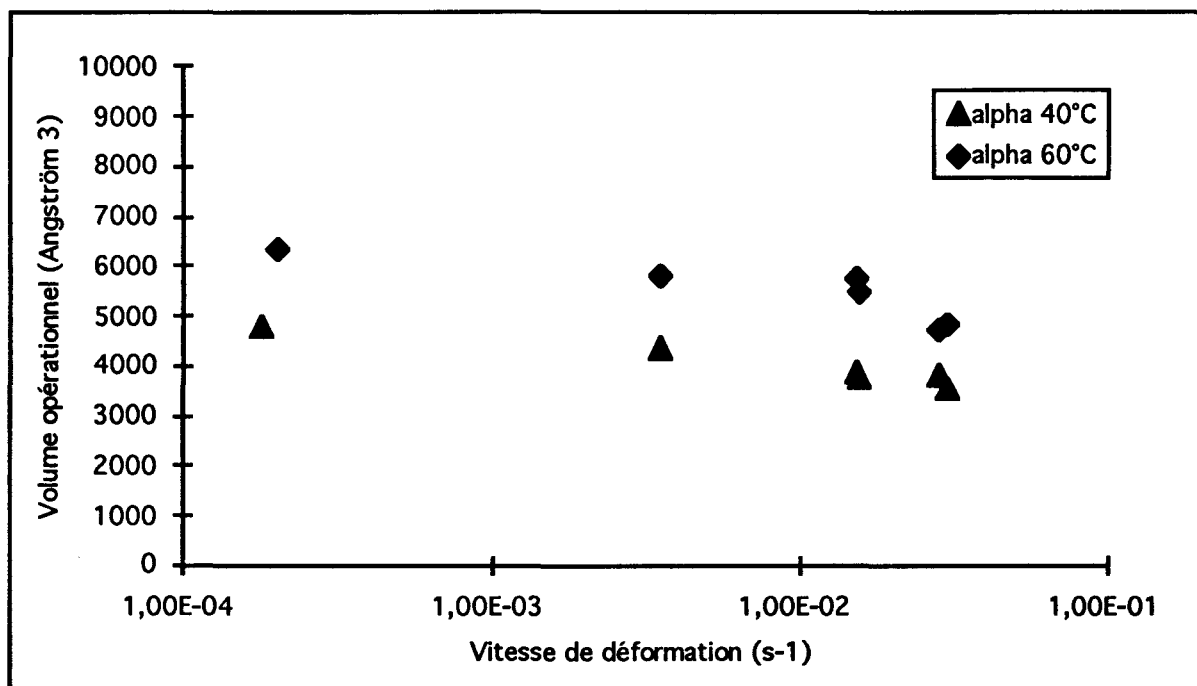


Figure IV-18 Evolution du volume opérationnel du polypropylène α avec la température et la vitesse de déformation.

Les figures IV-17 et IV-18 montrent, dans le cas du polypropylène smectique comme dans le cas du polypropylène α , que le volume d'activation augmente avec la température, et qu'à une température donnée, il décroît linéairement en fonction du logarithme de la vitesse de déformation, dans les gammes de température et de vitesse de déformation utilisées.

Pour les volumes mesurés à 40°C sur le polypropylène smectique, un changement de régime semble se dessiner au voisinage de $10^{-3} - 10^{-2} \text{s}^{-1}$, ce qui pourrait expliquer l'existence de deux régimes de déformation que nous avons observés précédemment sur la courbe contrainte - vitesse de déformation à cette température.

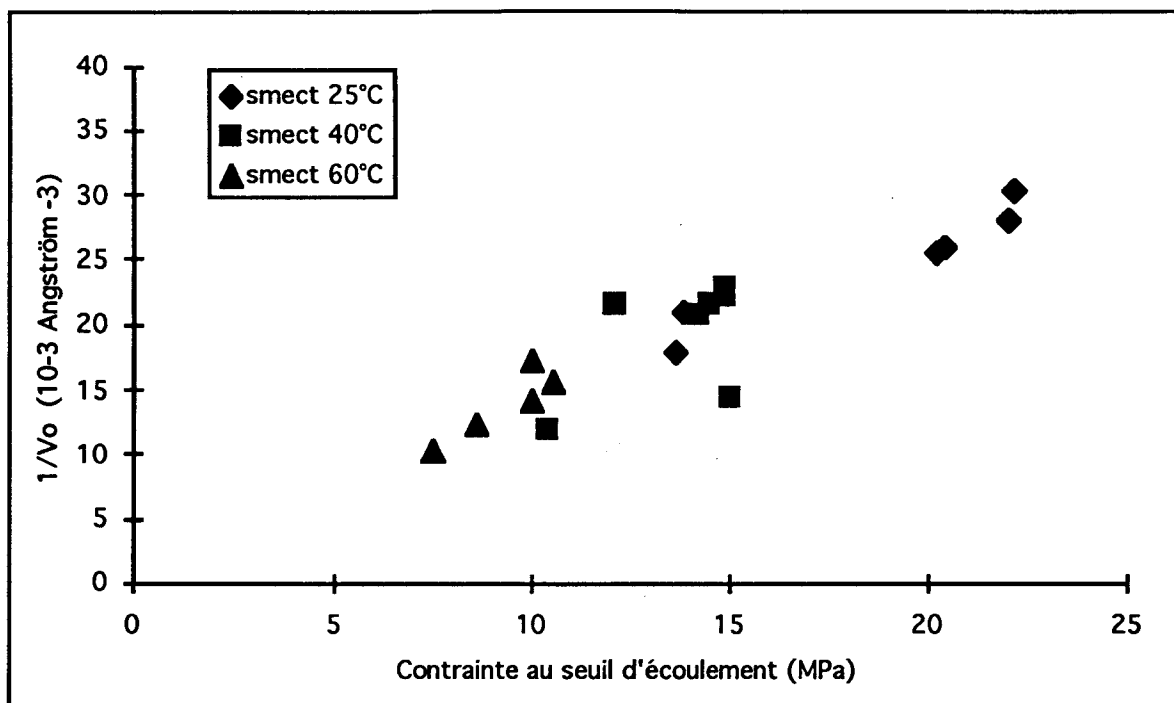


Figure IV-19 Evolution de l'inverse du volume opérationnel du polypropylène smectique en fonction de la contrainte au seuil d'écoulement plastique.

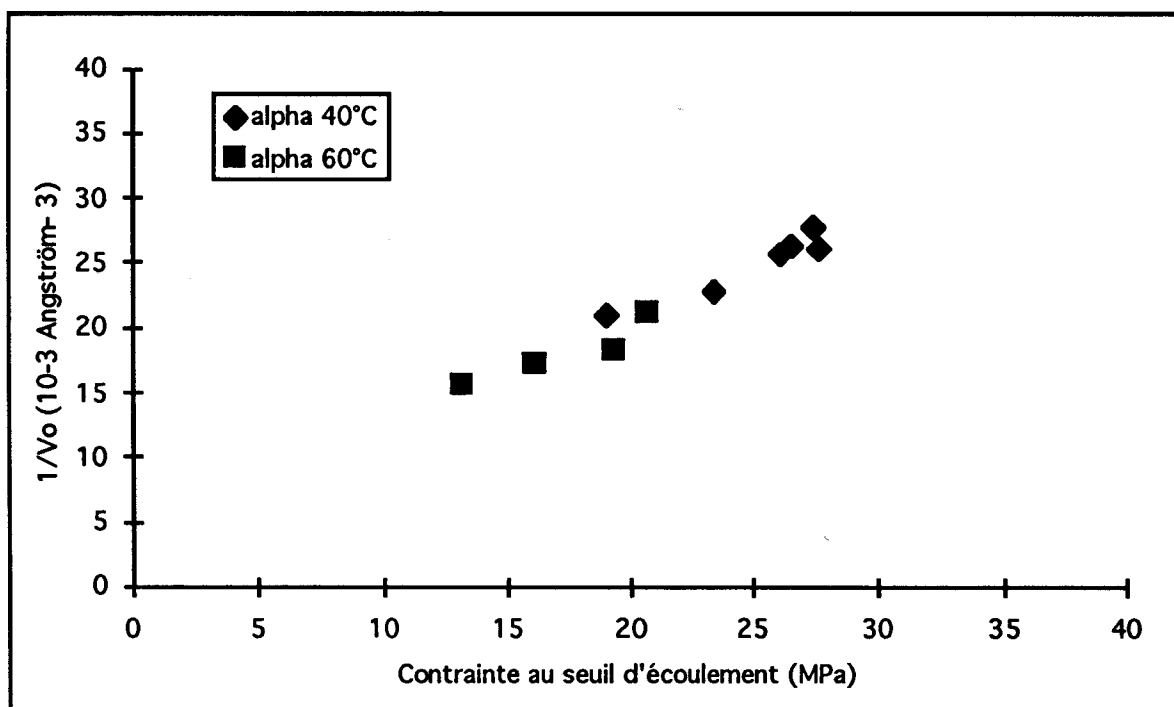


Figure IV-20 Evolution de l'inverse du volume opérationnel du polypropylène α en fonction de la contrainte au seuil d'écoulement plastique.

Nous avons tracé sur les figures IV-19 et IV-20 la variation avec la contrainte d'écoulement plastique de l'inverse du volume d'activation. Ces courbes suggèrent une dépendance linéaire entre ces deux paramètres, pour le polypropylène smectique comme pour le polypropylène α :

Ceci signifie que, dans le domaine de température étudié, le volume d'activation ne dépend pas de la température, mais uniquement de la contrainte et varie comme σ^{-1} .

Si on compare les valeurs de volume opérationnel du polypropylène obtenues en compression par Porzucek [29], soit 1500 \AA^3 à 40°C et $5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, avec la valeur 5300 \AA^3 extrapolée à partir de nos courbes réalisées en traction, le rapport des deux mesures vaut environ 0,28. Nous verrons dans le chapitre suivant, qu'en considérant un critère de plasticité de type Coulomb, on peut identifier le rapport des volumes opérationnels obtenus en compression et en traction, au coefficient de frottement du critère. Ce coefficient a été évalué à environ 0,25 à 40°C .

Ceci montre que les valeurs de volume d'activation que nous avons déterminées en traction sont en accord avec les valeurs déterminées par Porzucek en compression.

IV.3. CONSIDERATION SUR LA DEFORMATION PLASTIQUE DU COMPLEXE ALUMINIUM / POLYPROPYLENE

Après avoir caractérisé d'un point de vue structural et mécanique les formes smectique et α du polypropylène, nous allons nous intéresser d'un point de vue qualitatif à l'influence de la forme allotropique sur les propriétés mécaniques du complexe aluminium polypropylène.

Dans un deuxième temps, nous verrons que les résultats obtenus dans ce chapitre en analyse enthalpique différentielle et en diffraction des rayons X aux petits angles nous permettent de donner une estimation expérimentale de la température atteinte par le complexe au cours de l'allongement à grande vitesse de déformation .

IV.3.1. Bilan des essais sur gallimètre

Nous avons caractérisé, au début de ce chapitre, l'état structural des échantillons de forme smectique après déformation sur le gallimètre, nous ne reviendrons donc pas sur ce point. Nous nous intéressons ici uniquement à l'aspect mécanique.

IV.3.1.a Influence de la forme allotropique utilisée

Pour mettre en évidence une éventuelle influence de la forme allotropique utilisée sur le comportement mécanique du complexe métalloplastique, nous avons effectué conjointement des essais sur des échantillons de complexe Al / PP smectique, et sur des échantillons de complexe Al / PP α obtenus par recuit pendant une heure à 140°C de complexes à base de PP smectique.

Pour modifier le taux d'étirage sur le gallimètre, on doit jouer sur la force appliquée à l'indenteur (cf. chapitre I).

Nous avons pu constater que la force à appliquer sur l'indenteur pour obtenir un taux de déformation identique est environ 10% plus élevée pour les échantillons Al / PP α que pour les échantillons Al / PP smectique.

Ce constat montre bien que, malgré la faible épaisseur du polymère , et malgré la faiblesse des performances mécaniques du polymère en regard de celles du métal, le rôle du polymère dans les caractéristiques mécaniques du complexe est loin d'être

complexe est loin d'être négligeable, puisqu'une augmentation de la limite élastique ainsi que du module élastique du polymère entraîne une augmentation de la force à appliquer pour déformer le complexe. Il faut rappeler à cet égard que la limite élastique de la forme α est deux fois plus élevée que celle de la forme smectique, et que son module d'Young est également plus élevé pour les températures supérieures à la transition vitreuse.

IV.3.1.b Influence de l'adhérence

Le complexe métalloplastique étudié est obtenu par collage d'un film de polypropylène sur une feuille d'aluminium au moyen d'un adhésif polyuréthane élastomère (cf. chapitre I). Il a été envisagé de réaliser des complexes en remplaçant le polyuréthane, par un polymère fonctionnalisé, en l'occurrence du polypropylène greffé à l'anhydride maléïque, ce type de complexe étant obtenu par thermocollage.

Afin de suivre le comportement à l'étirage de ce type de complexe, nous avons réalisé un marquage à l'encre sur le côté aluminium et sur le côté polypropylène avant thermocollage, de manière à pouvoir déceler une éventuelle délamination du complexe au cours de l'essai sur gallimètre.

Si les essais ne nous ont pas permis d'observer un tel phénomène, en revanche ils nous ont permis de mettre en évidence le rôle crucial de l'adhérence sur l'aptitude du complexe à l'étirage.

En effet, nous avons pu constater que la quasi-totalité des ruptures qui se sont produites lors du passage au gallimètre suivent rigoureusement le contour des marques. Nous avons également constaté que les marques donnaient naissance sur la surface de l'aluminium opposée au marquage, c'est-à-dire la face externe, à un relief après déformation.

Nous avons interprété ce phénomène en termes d'adhérence:

La présence d'un marquage sur l'interface ne permet pas l'accrochage des "greffons" du polymère sur l'oxyde métallique à l'endroit des marques: en effet, la présence d'encre à ces endroits constitue une entrave aux interactions chimiques entre les deux constituants du complexe. En conséquence, l'adhérence des deux constituants à l'endroit des marques est très affaiblie.

Cette interprétation a été corroborée par des essais effectués sur un complexe où les deux constituants ont été simplement superposés, et donc sans aucune adhérence. La conséquence de cette absence d'adhérence a été catastrophique aussi bien au niveau du polymère qu'au niveau du métal : la déformation du complexe s'est opérée de manière totalement anarchique, et a mené à une rupture rapide dès la première passe.

L'enseignement qu'on peut tirer de ces observations est que l'aptitude à l'allongement du complexe métalloplastique est directement liée à la qualité de l'adhérence entre les constituants de ce complexe. Cette adhérence permet d'assurer la continuité de la déformation au travers de l'interface polymère / métal, condition absolument nécessaire surtout aux grandes déformations, étant donné la grande différence des comportements élasto-plastiques des deux constituants du complexe.

IV.3.2. Estimation expérimentale de la température de déformation

Nous allons ici essayer d'établir, d'un point de vue expérimental, la température atteinte par le complexe au cours de la déformation à grande vitesse que nous avons utilisé au chapitre III, en nous appuyant sur la caractérisation structurale du polypropylène que nous avons accomplie au début de ce chapitre:

IV.3.2.a Diffraction des rayons X aux grands angles

Le cliché de diffraction des rayons X aux grands angles du film de polypropylène sur le complexe après déformation de 240% à grande vitesse (cf. fig. III-3 p57), présente une seule raie diagonale caractéristique d'un polypropylène étiré à basse température (§ IV.1.1.a). Cette raie se dédouble uniquement en cas de déformation à une température supérieure à environ 100°C.

Ceci montre donc que la température atteinte par le complexe au cours de la déformation à grande vitesse est nécessairement inférieure à 100°C.

IV.3.2.b Analyse enthalpique différentielle

Les données concernant la température de fusion de la et du taux de cristallinité du polypropylène après déformation de 240 à grande vitesse ont été mesurées par analyse enthalpique différentielle sur plusieurs échantillons. Les valeurs relevées s'échelonnent de 160°C à 165°C pour la température de fusion, et de 45% à 48% pour les taux de cristallinité.

Si on se reporte aux courbes d'évolution de la température de fusion et du taux de cristallinité mesurées en fonction de la température de déformation (fig. IV-7 et IV-8), ces valeurs suggèrent une température de déformation qui devrait se situer entre 20°C et 80°C.

Cette estimation est cohérente avec la conclusion tirée précédemment du cliché de diffraction des rayons X aux grands angles.

IV.3.2.c Diffraction des rayons X aux petits angles

La longue période d'échantillons prélevés après déformation de 70% et 240% à grande vitesse du complexe a été mesurée par diffraction des rayons X aux petits angles (cf. § III.4.3.). Elle vaut respectivement 97 Å. et 99 Å.

En reportant ces valeurs sur le graphe de la figure IV-9 (§ IV.1.1.c), qui montre la dépendance de la longue période du polypropylène en fonction de la température de déformation, on peut estimer la température atteinte au cours de la déformation à grande vitesse à environ 60°C.

La longue période des polymères semi-cristallins est une grandeur liée aux événements de cristallisation [14,15]; dans le cas du polypropylène, il a été montré [12,13] que cette longue période ne dépend que de la température maximale atteinte localement dans les zones d'instabilité plastique (micro-strictions), et non de la température macroscopique.

En conséquence, on peut affirmer que la température maximale atteinte au cours de l'allongement à grande vitesse des échantillons du chapitre III est de l'ordre de 60°C ce qui est bien du même ordre de grandeur que l'estimation faite au chapitre III.

RESUME:

Nous avons montré que le polypropylène sous forme smectique subit une transformation allotropique sous l'effet d'une déformation plastique, quelle que soit la température au-dessus de T_g . Cette transformation est complète à partir de 50% d'allongement.

Cette transformation est analogue à une recristallisation, et les caractéristiques physiques de la phase α ainsi formée dépendent essentiellement de la température de la déformation.

En ce qui concerne le comportement plastique du polypropylène, nous avons montré que la contrainte au seuil d'écoulement de la forme α est double de celle de la forme smectique, et que, pour ces deux variétés allotropiques, le volume d'activation est inversement proportionnel à la contrainte.

Nous avons également montré l'influence des caractéristiques mécaniques du polymère sur le comportement du complexe AL/PP, ainsi que le rôle crucial de l'adhérence dans l'aptitude à la déformation du complexe.

Enfin, la caractérisation structurale du polypropylène smectique nous a permis d'accéder à une valeur expérimentale de 60°C pour la température atteinte au cours de la déformation plastique à grande vitesse du complexe.

Références Bibliographiques

- [1] **R.J. SAMUELS.**
"Structured Polymer Properties ", J. Wiley Inter-science, New-York. (1974)
- [2] **D.W. VAN KREVELEN.**
"Properties of Polymers", Elsevier, Amsterdam (1976)
- [3] **O. LEBAIGUE, P. DENEUVILLE, J. COURBON.**
Rapport CRV N° 2742 ,(1991)
- [4] **R. SARAF, R.S. PORTER.**
Polym . Eng. Sci . , 28, 842, (1988)
- [5] **R. SARAF, R.S. PORTER.**
J. Polym . Sci . Polym. Phys. ed. , 26, 1049, (1988)
- [6] **A.N. GENT, S. MADAN.**
J. Polym . Sci . Polym. Phys. ed. , 27, 1529, (1989)
- [7] **J.R.C PEIRERA R.S PORTER.**
J. Polym . Sci . Polym. Phys. ed. , 21, 1133, (1983)
- [8] **R. ELENGA, R. SEGUELA, F. RIETSCH.**
Polymer , 32, 1975, (1991)
- [9] **V. BASSIGNY.**
Thèse de Doctorat , U.S.T. Lille, (1991)
- [10] **M.C. CHIEN, R.A. WEISS.**
Polym . Eng. Sci . , 28, 6, (1988)
- [11] **A. PETERLIN.**
"The Strength and Stiffness of Polymers", ed. by Zacchariades and Porter, New-York, Chap.3, p97, (1983)
- [12] **D.T.F. PALS, P. VAN DER ZEE, J.H.M. ALBERS.**
J. Macromol. Sci . Part B , 6, 739, (1972)
- [13] **F.J. BALTA-CALLEJA, A. PETERLIN.**
J. Polym . Sci . Part A-2 , 7, 451 (1969)

- (14) J. CLEMENTS, I.M. WARD.
Polymer , 24, 27, (1983)
- (15) F.J. BALTA-CALLEJA, A. PETERLIN, B. CRIST.
J. Polym . Sci . Part A-2 , 10, 1749 (1972)
- [16] P.J. HENDRA, J. VILE, H.A. WILLIS, V. ZICHY, M.E.A. CUDBY.
Polymer. , 25, 785, (1984)
- (17) C.C. HSU, P.H. GEIL.
J. Polym . Sci . Polym. Phys. ed. , 24, 2379, (1986)
- (18) M. GLOTIN, R.R. RAHALKAR, P.J. HENDRA, M.E.A. CUDBY, H.A. WILLIS.
Polymer. , 22, 731, (1981)
- (19) F.J. BALTA-CALLEJA, A. PETERLIN.
J. Macromol.. Sci . - Phys.. , B4, 519, (1970)
- (20) J.A. ROETLING
Polymer , 7, 303, (1966)
- (21) B.E.READ.
Polymer , 30, 1439, (1989)
- (22) R.J. SAMUELS.
J. Polym . Sci . Part A-2 , 6, 1101, (1968)
- (23) C. SAWATARI, M. MATSUO.
Macromolecules , 19, 2653, (1986)
- (24) C. SAWATARI, M. MATSUO.
Macromolecules , 22, 2968, (1989)
- (25) R.J. ROLANDO, W.L. KRUEGER, H.W. MORRIS.
Plast. and Rubb. Process. and Appl.. , 11, 135, (1989)
- (26) T. ASANO, Y FUJIWARA.
Polymer , 19, 99, (1978)
- (27) W.J. O'KANE, R.J. YOUNG, A.J. RYAN.
Inst. of Mat. Conf. on Def. Yield and Fract of Polym. Cambridge, (1994)
- (28) D.M. GEZOVICH, P.H. GEIL.
Polym . Eng. Sci . , 8, 210, (1968)

- (29) **K. PORZUCEK.**
Thèse de Doctorat. , U.S.T.Lille, (1988)
- (30) **K. PORZUCEK, J.M. LEFEBVRE, G. COULON, B. ESCAIG.**
J. Mater. Sci. , **24**, 2533, (1989)
- (31) **B. ESCAIG.**
Ann. Phys. , **v.3**, 207, (1978)
- (32) **B. ESCAIG, J.M. LEFEBVRE.**
Rev. Phys. Appl , **13**, 285 (1978)
- (33) **B. ESCAIG.**
in "Plastic Deformation of Amorphous and Semi-crystalline Materials"
Les Editions de Physique, les Ulis, (1982)
- (34) **J.M. LEFEBVRE, B. ESCAIG.**
Polymer , **34**, 518 (1993)

Chapitre V

CRITERE DE PLASTICITE DU POLYPROPYLENE α

INTRODUCTION	115
V.1. NECESSITE D'ENVISAGER DES CRITERES DE PLASTICITE A DEUX PARAMETRES	116
V.1.1. Insuffisance des critères à un paramètre	116
V.1.2. Les critères à deux paramètres	118
V.2. COMPRESSION SOUS PRESSION DE CONFINEMENT	121
V.2.1. Les essais sous pression d'huile	121
V.2.2. Résultats expérimentaux	123
V.3. DISCUSSION	126
V.3.1. Calculs préliminaires	126
V.3.2. Confrontation aux résultats expérimentaux	134
V.3.3. Conclusion	134
V.4. ACTIVATION THERMIQUE ET PRESSION DE CONFINEMENT	139
RESUME	141
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	142

Nous traitons dans cette partie de différents modèles destinés à décrire la plasticité du polypropylène α . Nous montrons dans un premier temps pourquoi les modèles usuels ne peuvent pas rendre compte parfaitement du comportement plastique du polypropylène α , et qu'il est nécessaire pour bien décrire celui-ci, d'envisager des critères de plasticité à deux paramètres.

Nous verrons ensuite comment des essais de compression sous pression de confinement nous permettent de discuter les prévisions des différents critères de plasticité à deux paramètres. L'intérêt de ces essais est double, puisqu'ils nous permettent également de montrer la forte dépendance de la limite élastique du polypropylène α avec la pression de confinement.

Enfin, nous proposons un modèle pour décrire l'activation thermique de la plasticité du polypropylène α , qui tient compte de l'influence du deuxième paramètre.

V.1. NECESSITE D'ENVISAGER DES CRITERES DE PLASTICITE A DEUX PARAMETRES

Un critère de plasticité exprime les conditions qui doivent être satisfaites par le tenseur des contraintes appliquées sur un matériau pour que celui-ci se déforme plastiquement.

Exprimé sous forme analytique, un critère s'écrit comme une condition sur une fonction des composantes du tenseur des contraintes: fonction qui doit atteindre une valeur critique pour qu'il y ait déformation plastique:

$$F(\sigma_{1,1}, \sigma_{2,2}, \sigma_{3,3}, \sigma_{1,2}, \sigma_{1,3}, \sigma_{2,3}) \geq F_{\text{critique}}$$

Si on exprime le tenseur des contraintes dans les axes principaux de contrainte, le critère de plasticité s'écrira alors comme une fonction des trois invariants du tenseur des contraintes.

N.B. Dans la suite du texte, les tenseurs seront toujours exprimés dans les axes principaux de contrainte, et on notera σ_i les composantes $\sigma_{i,i}$.

V.1.1. Insuffisance des critères à un paramètre

Les deux critères généralement utilisés en plasticité sont ceux de Tresca [1], et de Von Mises [2]. Le premier exprime que la plasticité a lieu lorsque la contrainte de cisaillement maximale atteint une valeur critique; le second suppose que l'écoulement plastique se produit quand la densité d'énergie élastique emmagasinée dans le matériau atteint une valeur critique. Ce sont des critères de plasticité à un paramètre.

Exprimés analytiquement, ces critères s'écrivent:

- Critère de Tresca :

$$|\sigma_i - \sigma_j| = \sigma_{\text{critique}}$$

- Critère de Von Mises :

$$\sum_{i \neq j} (\sigma_i - \sigma_j)^2 = 6K^2$$

On constate que les prévisions de ces deux critères de plasticité ne dépendent pas du sens de la sollicitation: en effet, si on envisage des essais de déformation uniaxiale, ces critères donnent les mêmes prévisions, que la déformation soit effectuée en traction ou en compression.

En revanche, il est bien connu [3-6] que la contrainte au seuil d'écoulement des matériaux polymères présente une dissymétrie suivant qu'on la mesure en traction ou en compression.

Le tableau de la figure donne les valeurs de la limite élastique du polypropylène α mesurée en traction et en compression à différentes températures pour une vitesse de déformation de 10^{-4}s^{-1} .

	20°C	40°C	60°C
σ_y compression (MPa)	50	39	30
σ_y traction (MPa)	33	24	17

Tableau V-1 Valeurs de la limite élastique du polypropylène en traction et en compression

Comme on peut le constater sur le tableau V-1, les valeurs de la limite élastique du polypropylène en traction sont très différentes de celles mesurées en compression.

Par conséquent, les critères de plasticité de Tresca et de Von Mises ne peuvent pas rendre compte correctement du comportement plastique du polypropylène.

Il est donc nécessaire d'envisager d'autres critères de plasticité.

V.1.2. Les critères à deux paramètres

La différence essentielle entre traction et compression concerne la partie hydrostatique du tenseur des contraintes, ou encore la contrainte normale au plan de cisaillement. Il est judicieux d'envisager des critères de plasticité qui prennent en compte l'un ou l'autre de ces paramètres.

Des modifications à deux paramètres des critères de Tresca et Von Mises ont été proposées:

Par exemple, le critère de Tresca peut être modifié en introduisant comme valeur critique de la contrainte de cisaillement maximale une fonction linéaire de la composante hydrostatique du tenseur des contraintes [7,8,12]. Une modification analogue a également été proposée pour le critère de Von Mises [9-12].

On peut aussi citer un troisième critère à deux paramètres, celui de Mohr-Coulomb [11-14] qui prévoit une dépendance linéaire de la valeur critique de la contrainte dans un plan de cisaillement en fonction de la contrainte normale appliquée sur ce plan.

Les expressions analytiques des trois critères que nous venons de rappeler s'écrivent:

Critère de Tresca modifié:

$$|\tau| = \tau_0 - \mu \cdot \sigma_h$$

où σ_h est la composante hydrostatique de la contrainte, μ le coefficient de frottement interne, et τ_0 la contrainte de cisaillement critique en cisaillement pur.

Critère de Von Mises modifié:

$$\tau_{oct} = \tau_0 - \mu \cdot \sigma_h$$

où τ_{oct} est la contrainte octaédrique définie par:
 $\tau_{oct} = \frac{1}{3} \sqrt{\sum_{i \neq j} (\sigma_i - \sigma_j)^2}$, les autres paramètres ayant les mêmes significations que pour le critère de Tresca modifié.

Critère de Mohr-Coulomb:

$$|\tau| = S - \mu \cdot \sigma_n$$

où σ_n est la contrainte normale qui s'applique sur le plan de cisaillement, S mesure la résistance du matériau au cisaillement (c'est la contrainte d'écoulement en cisaillement pur), et μ le coefficient de frottement.

Considérons par exemple le critère de Tresca dans le cas d'une sollicitation uniaxiale:

- Dans le cas d'une traction uniaxiale, la partie hydrostatique du tenseur des contraintes vaut:

$$\sigma_h = \frac{\sigma}{3}.$$

- Pour le cas d'une compression uniaxiale la partie hydrostatique vaut:

$$\sigma_h = -\frac{\sigma}{3}.$$

Le critère de Tresca modifié prévoit donc:

$$|\tau_{traction}| = \tau_0 - \mu \cdot \frac{\sigma}{3}$$

$$|\tau_{compression}| = \tau_0 + \mu \cdot \frac{\sigma}{3}$$

Le critère de Tresca modifié peut donc rendre compte d'une dissymétrie de la limite élastique en traction et compression; on peut donc l'envisager pour décrire la plasticité des matériaux polymères.

On peut obtenir le même type de prévisions avec les critères de Von Mises et de Mohr-Coulomb.

Ces trois critères sont donc susceptibles de décrire la plasticité du polypropylène α , puisqu'ils peuvent rendre compte d'une différence de comportement plastique entre traction et compression. Il nous reste maintenant à déterminer lequel de ces trois critères convient le mieux. C'est dans ce but que nous avons envisagé des mesures sous pression de confinement.

V.2. COMPRESSION SOUS PRESSION DE CONFINEMENT

L'influence de la pression de confinement sur la contrainte d'écoulement plastique des matériaux polymères a été mise en évidence par plusieurs auteurs [8,15,16]. Pour "mettre à l'épreuve" les critères de plasticité présentés dans le paragraphe précédent (§ V.1.2), une méthode consiste à mesurer l'effet d'une pression de confinement sur la contrainte au seuil d'écoulement: cette approche permet en effet de modifier les conditions d'écoulement prévues par les critères, puisque l'application d'une pression modifie en proportion les valeurs de la composante hydrostatique du tenseur des contraintes, et de la contrainte normale au plan de glissement.

Les mesures sous pression de confinement ont été réalisées en milieu fluide dans une machine de déformation INSTRON de type 8075, avec le montage de confinement à pression d'huile présenté en figure 1.

Les échantillons, de forme cylindrique, de diamètre 6mm et de 15 mm de hauteur ont été moulés par compression à 200°C, puis soigneusement polis sur les faces perpendiculaires à l'axe de symétrie de l'échantillon, de manière à obtenir des surfaces parfaitement planes, rigoureusement parallèles entre elles.

V.2.1. Les essais sous pression d'huile

Les essais sont effectués en appliquant d'abord une pression de confinement hydrostatique P à l'échantillon, puis en lui superposant une contrainte axiale σ par translation du piston à vitesse imposée.

On peut alors décrire l'état de contrainte imposé à l'échantillon par le tenseur:

$$\underline{\underline{\sigma}} = \begin{pmatrix} -P & & \\ & -P & \\ & & -P-\sigma \end{pmatrix}$$

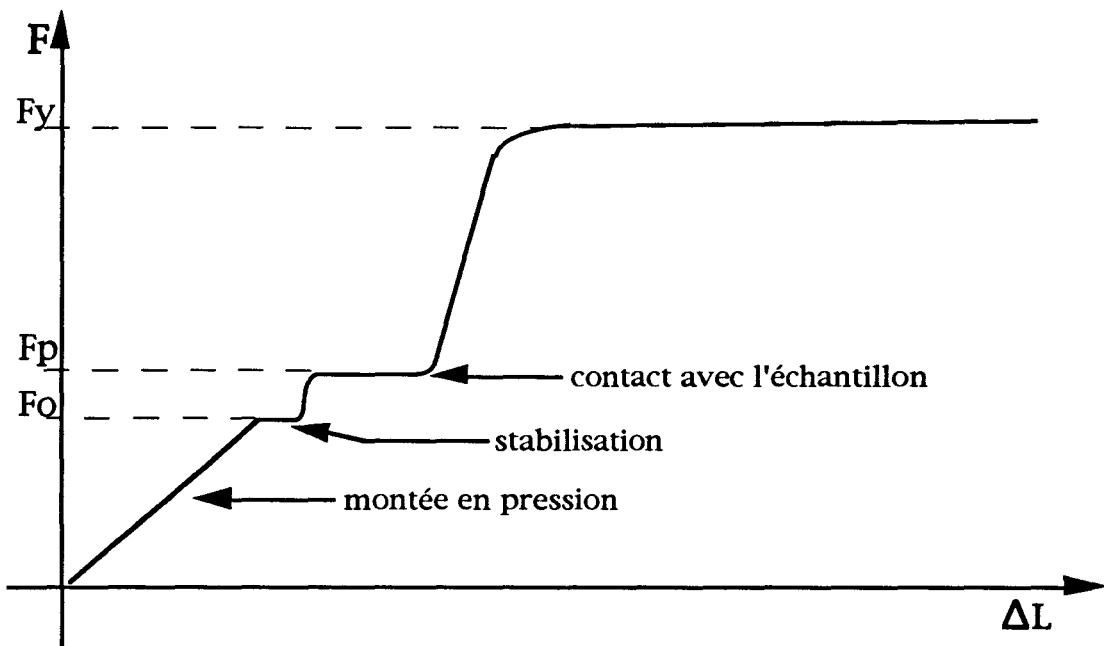


Figure V-1 Enregistrement de la force au cours d'un essai de compression sous pression de confinement

La figure V-1 montre l'allure d'une courbe expérimentale de compression sous pression de confinement. Après la montée en pression, la force mesurée sur le piston F_0 correspond à la résultante des forces de pression, déduction faite de la force de frottement au niveau des bagues d'étanchéité dont l'effet est de déléster le capteur de force.

Quand on met le piston en mouvement, il doit d'abord vaincre ces frottements avant de se déplacer; on constate alors un accroissement rapide de la force jusqu'à la valeur F_p qui est exactement égale à la résultante des forces de pression sur

l'ensemble "piston-échantillon". La déformation commence lorsque l'échantillon vient au contact de l'embase inférieure du montage.

Si S est la section de l'échantillon, on peut alors écrire les relations suivantes:

$$P = \frac{F_p}{S}, \text{ et } P + \sigma = \frac{F}{S},$$

$$\text{soit encore: } \sigma = \frac{F - F_p}{S}$$

La valeur de la contrainte au seuil d'écoulement plastique est donnée par:

$$\sigma_y = \frac{F_y - F_p}{S}$$

V.2.2. Résultats expérimentaux

Nous avons exploré le comportement sous pression de confinement du polypropylène α pour des pressions allant de quelques centaines de bars à quelques milliers de bars.

Ces essais ont été effectués à une vitesse de déformation de 10^{-4}S^{-1} , et à différentes températures: 20°C, 40°C et 60°C

Les résultats sont présentés sur les figures V-2 à V-4:

N.B. Les valeurs expérimentales reportées sur les graphiques sont données avec une incertitude de $\pm 5\%$

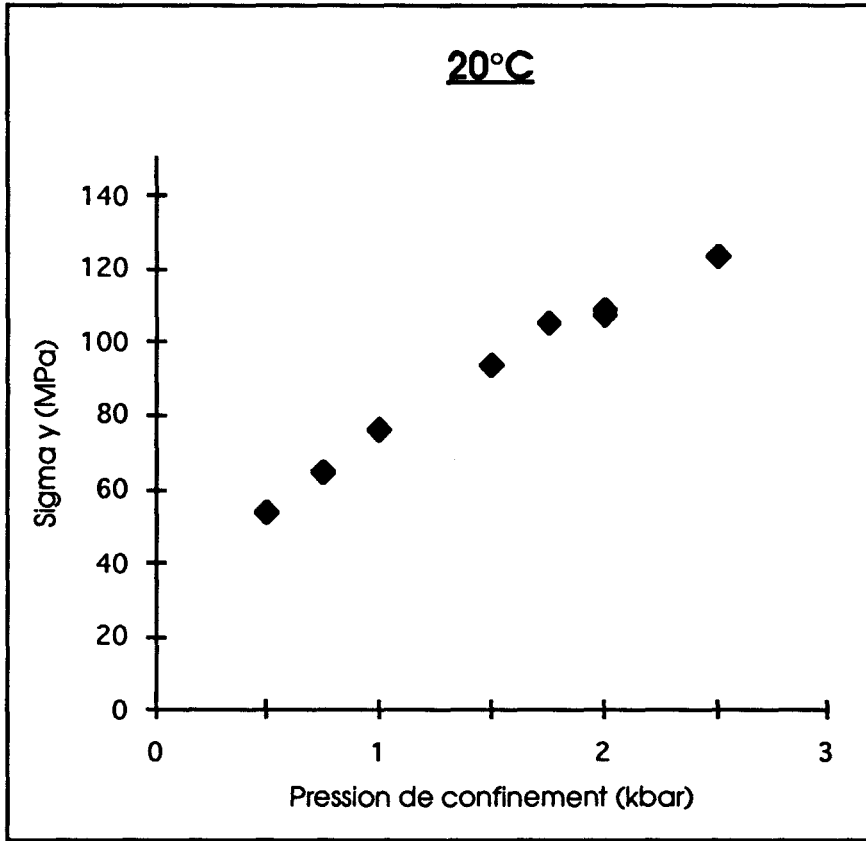


Figure V-2: Evolution de la contrainte d'écoulement en fonction de la pression à 20°C.

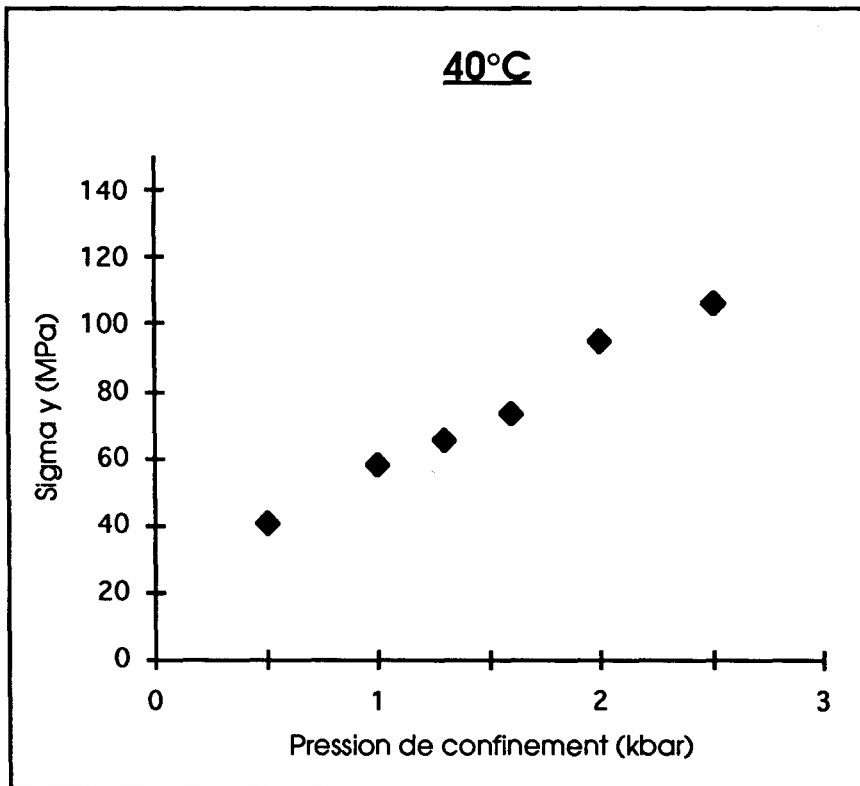


Figure V-3: Evolution de la contrainte d'écoulement en fonction de la pression à 40°C.

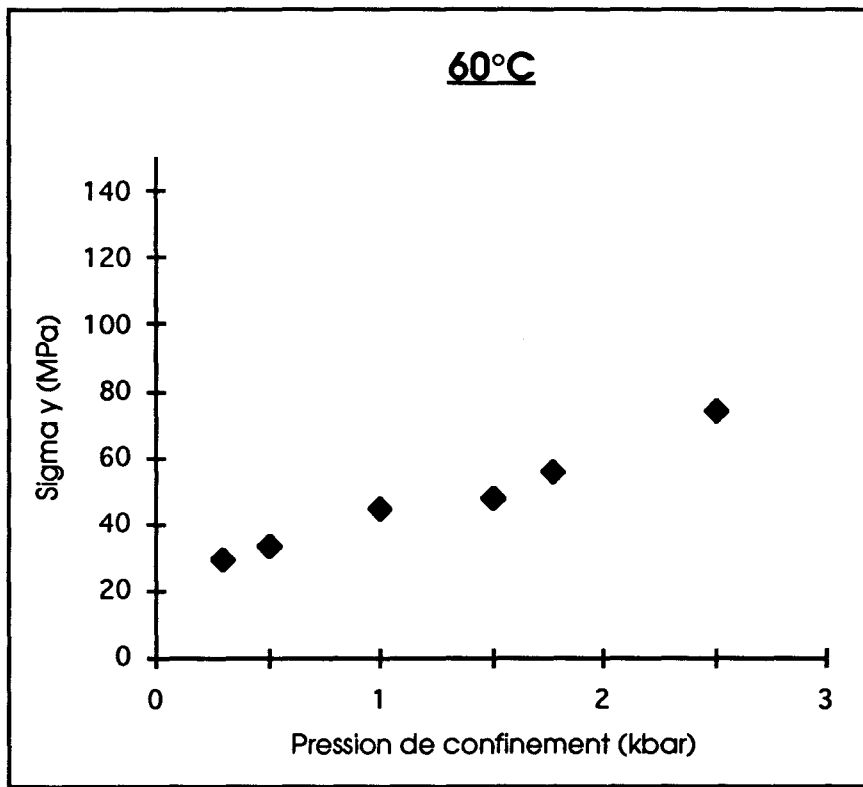


Figure V-4: Evolution de la contrainte d'écoulement en fonction de la pression à 60°C.

Ces essais montrent que la **pression de confinement exerce une influence considérable sur la contrainte au seuil d'écoulement du polypropylène**. On remarque en effet que celle-ci peut augmenter, suivant la température, d'un facteur 2,5 à 3 sous une pression de confinement de 3000 bars, par rapport à la valeur mesurée sous pression atmosphérique.

V.3. DISCUSSION

Nous allons maintenant exploiter les mesures effectuées sous pression de confinement pour discuter de l'adéquation des critères de plasticité à deux paramètres présentés plus haut (§ V.I.2.).

Cette discussion nécessite quelques développements théoriques préliminaires.

V.3.1. Calculs préliminaires

Pour tester la validité des différents critères et en calculer les paramètres, nous disposons de deux types de données:

- d'une part les valeurs de contrainte au seuil d'écoulement à pression atmosphérique en traction et en compression (§ V.I.1.),
- d'autre part les courbes expérimentales de variation de cette contrainte en fonction de la pression.

Nous allons donc exprimer formellement en fonction des paramètres de chaque critère, les limites élastiques en traction, en compression, et sous pression de confinement:

- Critère de Mohr-Coulomb:

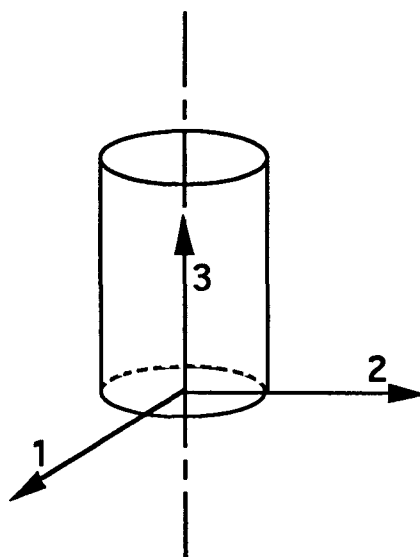


Figure V-5

Pour décrire l'état de contrainte de l'échantillon dans chacune des trois situations expérimentales envisagées, on utilisera le tenseur exprimé dans les directions principales définies figure V-5:

$$\underline{\underline{\sigma}} = \begin{pmatrix} -P & & \\ & -P & \\ & & -P-\sigma \end{pmatrix}$$

$$-\begin{cases} \sigma > 0 \\ P = 0 \end{cases} \text{ correspond à la compression,}$$

$$-\begin{cases} \sigma < 0 \\ P = 0 \end{cases} \text{ à la traction}$$

$$-\begin{cases} \sigma > 0 \\ P > 0 \end{cases} \text{ à la compression sous pression de confinement}$$

Le critère de Coulomb s'exprime par:

$$|\tau| = S - \mu \cdot \sigma_n$$

σ_n et τ étant respectivement la contrainte normale et le cisaillement dans un plan de glissement actif.

Exprimons tout d'abord σ_n et τ dans une section quelconque de l'échantillon définie par l'angle θ que fait sa normale avec la direction **3** (définie sur la figure V-6). Par raison de symétrie de révolution autour de **3**, on pourra, sans altérer la généralité du calcul, choisir le repère de manière à ce que la section considérée contienne la direction **1**.

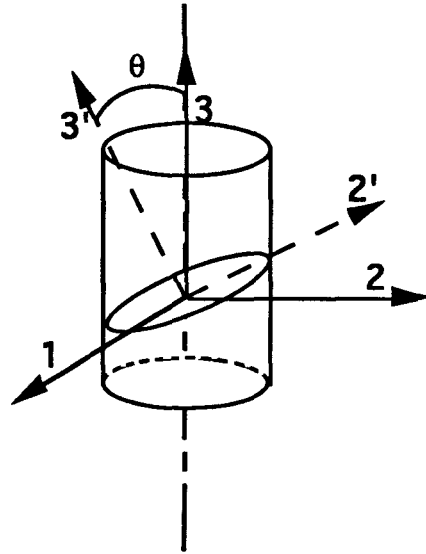


Figure V-6

En effectuant le changement d'axes indiqué sur la figure V-6, on peut exprimer la cission dans ce plan, ainsi que la contrainte normale à ce plan par:

$$\tau = \sigma_{23} = -\sigma \sin \theta \cos \theta,$$

$$\sigma_n = \sigma_{3'3'} = -P - \sigma \cos^2 \theta$$

Le cisaillement a lieu dans la section où la cission résolue est la plus grande par rapport à la contrainte normale; soit θ_m l'angle correspondant. En projection dans le repère lié à cette section, le critère de Coulomb s'écrit:

$$|-\sigma \sin \theta_m \cos \theta_m| = S - \mu(-P - \sigma \cos^2 \theta_m)$$

La plasticité a lieu dans les sections dont l'angle θ rend maximale l'expression:

$$|-\sigma \sin \theta \cos \theta| + \mu(-P - \sigma \cos^2 \theta),$$

soit encore:

$$|\sigma| \sin \theta \cos \theta + \mu(-P - \sigma \cos^2 \theta).$$

puisque, par symétrie, des valeurs de θ comprises entre 0 et $\frac{\pi}{2}$ permettent de décrire tous les plans de glissement possibles.

Pour nous affranchir de la valeur absolue nous devons envisager deux cas:

1^{er} cas: $\sigma > 0$ (déformation en compression)

L'expression devient: $\sigma \sin \theta \cos \theta + \mu(-P - \sigma \cos^2 \theta)$;
dont la dérivée s'annule quand:

$$\sigma \cos 2\theta + \mu \sigma \sin 2\theta = 0,$$

μ étant un coefficient de frottement, on peut définir l'angle de frottement ϕ ($\phi \in]0, \frac{\pi}{2}[$) par: $\mu = \tan \phi$, la condition s'écrit alors:

$$\cot 2\theta = -\tan \phi, \text{ c'est à dire: } \tan \left(\frac{\pi}{2} + 2\theta \right) = \tan \phi, \text{ d'où:}$$

$$\phi = \frac{\pi}{2} + 2\theta \text{ } [\pi], \text{ c'est à dire: } \theta = \frac{\phi}{2} - \frac{\pi}{4} \text{ } \left[\frac{\pi}{2} \right]$$

La seule solution positive est: $\theta_c = \frac{\phi}{2} + \frac{\pi}{4}$

2nd cas: $\sigma < 0$ (déformation en traction)

L'expression s'écrit alors: $-\sigma \sin \theta \cos \theta + \mu(-P - \sigma \cos^2 \theta)$; on obtient dans ce cas, après un calcul similaire:

$$\theta_c = \frac{\pi}{4} - \frac{\phi}{2}$$

Nous allons maintenant exprimer en fonction des deux paramètres S et μ du critère, les valeurs de la contrainte axiale au seuil d'écoulement dans les trois cas expérimentaux envisagés (traction à pression atmosphérique, compression à pression atmosphérique, et compression sous pression de confinement).

Nous devons encore une fois envisager deux cas suivant le sens de sollicitation:

1^{er} cas: $\boxed{\sigma > 0}$ (compression)

Nous envisageons ici les deux cas: compression sous pression de confinement, et compression à pression atmosphérique, ce dernier sera considéré comme cas limite du premier quand P tend vers 0.

Le critère de Coulomb s'écrit dans ce cas:

$$\sigma \sin \theta_c \cos \theta_c = S + \mu(P + \sigma \cos^2 \theta_c)$$

avec $\theta_c = \frac{\phi}{2} + \frac{\pi}{4}$, c'est-à-dire $\cot 2\theta_c = -\tan \phi$, d'où:

$$\sigma(\sin \theta_c \cos \theta_c + \cos^2 \theta_c \cot 2\theta_c) = S - \cot 2\theta_c P,$$

$$\text{soit} \quad \sigma \cos \theta_c \left(\sin \theta_c + \frac{\cos 2\theta_c}{2 \sin \theta_c} \right) = S - \cot 2\theta_c P,$$

$$\text{c'est-à-dire,} \quad \sigma \cos \theta_c \left(\frac{2 \sin^2 \theta_c + \cos 2\theta_c}{2 \sin \theta_c} \right) = S - \cot 2\theta_c P,$$

$$\text{soit encore,} \quad \frac{\sigma}{2 \tan \theta_c} = S - \cot 2\theta_c P,$$

$$\text{d'où:} \quad \sigma = 2S \tan \theta_c - \frac{\cos 2\theta_c}{\cos^2 \theta_c} P$$

$$\text{qu'on peut écrire:} \quad \sigma = 2S \tan \theta_c - (1 - 2 \tan^2 \theta_c) P$$

$$\text{soit finalement:} \quad \boxed{\sigma + P = 2S \tan \theta_c + \tan^2 \theta_c P}$$

2nd cas: $\boxed{\sigma < 0}$ (traction)

Nous présentons ici les résultats du calcul général de la contrainte au seuil d'écoulement en traction, en incluant le cas de la traction sous pression de confinement (bien qu'au cours de cette étude, aucun essai de traction n'ait été effectué sous pression de confinement).

Le critère de Coulomb s'écrit maintenant:

$$-\sigma \sin \theta_t \cos \theta_t = S + \mu(P + \sigma \cos^2 \theta_t),$$

avec ici, $\cot 2\theta_t = \tan \phi$, c'est-à-dire $\theta_t = \frac{\pi}{4} - \frac{\phi}{2}$

on obtient alors: $\sigma + P = -2S \tan \theta_t + P \tan^2 \theta_t$,

c'est-à-dire, la contrainte étant négative:

$$\boxed{|\sigma| - P = 2S \tan \theta_t - P \tan^2 \theta_t}$$

Nous pouvons ainsi maintenant exprimer la contrainte au seuil d'écoulement dans les trois situations considérées:

On posera: $\boxed{m = \tan \left(\frac{\pi}{4} + \frac{\phi}{2} \right) = \tan \theta_c}$;

on pourra remarquer qu'alors: $\boxed{\tan \theta_t = \tan \left(\frac{\pi}{4} - \frac{\phi}{2} \right) = \frac{1}{m}}$

Pour les essais de compression sous pression de confinement, on aura :

$$\sigma_{y_c} = 2mS + (m^2 - 1)P$$

Pour les essais de compression à pression atmosphérique:

$$\sigma_{y_c}^0 = 2mS$$

Enfin, pour les essais de traction à pression atmosphérique:

$$\left| \sigma_{y_t}^0 \right| = \frac{2S}{m}$$

- Critère de Tresca modifié:

En utilisant les conventions précédentes, le critère de Tresca modifié s'écrit:

$$|-\sigma \sin \theta \cos \theta| = \tau_0 - \mu \left(-P - \frac{\sigma}{3} \right)$$

Un calcul, analogue montre facilement que les plans de cisssion maximale sont situés dans des sections orientées à 45° des directions principales . Le critère de Tresca s'écrit alors plus simplement:

$$\frac{|\sigma|}{2} = \tau_0 + \mu \left(P + \frac{\sigma}{3} \right)$$

C'est-à-dire:

En compression sous pression de confinement:

$$\sigma_{y_c} = \left(\frac{6\tau_o}{3-2\mu} \right) + \left(\frac{6\mu}{3-2\mu} \right) P$$

En compression à pression atmosphérique:

$$\sigma_{y_c}^o = \frac{6\tau_o}{3-2\mu}$$

Enfin, en traction à pression atmosphérique:

$$\left| \sigma_{y_t}^o \right| = \frac{6\tau_o}{3+2\mu}$$

- Critère de Von Mises modifié:

La contrainte octaédrique définie au paragraphe V.1.2.,
vaut ici:

$$\tau_{oct} = \frac{\sqrt{2}}{3} |\sigma|$$

d'où l'expression du critère de Von Mises modifié:

$$\frac{\sqrt{2}}{3} |\sigma| = \tau_o + \mu \left(P + \frac{\sigma}{3} \right)$$

On obtient aisément les expressions de la contrainte au seuil d'écoulement dans les trois cas expérimentaux considérés:

En compression sous pression de confinement:

$$\sigma_{y_c} = \left(\frac{3\tau_o}{\sqrt{2}-\mu} \right) + \left(\frac{3\mu}{\sqrt{2}-\mu} \right) P$$

En compression à pression atmosphérique:

$$\sigma_{y_c}^o = \frac{3\tau_o}{\sqrt{2}-\mu}$$

Enfin, en traction à pression atmosphérique:

$$\left| \sigma_{y_t}^o \right| = \frac{3\tau_o}{\sqrt{2} + \mu}$$

V.3.2. Confrontation aux résultats expérimentaux: choix du critère:

Nous venons de voir que le fait d'adopter l'un des trois critères de plasticité à deux paramètres proposés pour décrire le comportement plastique d'un matériau donné, impose:

- d'une part, des relations entre les valeurs de la contrainte au seuil d'écoulement en traction et en compression à pression atmosphérique et les paramètres du critère considéré,
- et d'autre part, qu'en compression sous pression de confinement, la contrainte au seuil d'écoulement soit décrite, en fonction de la pression, par une loi linéaire dont les coefficients sont liés aux paramètres du critère.

La démarche que nous nous proposons d'adopter pour juger de l'adéquation de chacun de ces critères de plasticité à décrire le comportement plastique du polypropylène, est la suivante:

A partir des données expérimentales en traction et en compression à pression atmosphérique, nous allons calculer les paramètres de chacun des critères.

Ces valeurs nous permettront alors d'exprimer numériquement la loi qui décrit la limite élastique sous pression de confinement pour chaque critère.

Nous comparerons ensuite cette loi, pour chaque critère, avec les courbes expérimentales de compression sous pression de confinement.

N.B. Pour alléger, on notera dans la suite du texte respectivement σ_c et σ_t les valeurs de la contrainte au seuil d'écoulement en compression et en traction à pression atmosphérique.

On obtient alors les expressions:

- Pour le critère de Mohr-Coulomb:

$$\begin{cases} S = \frac{1}{2} \sqrt{\sigma_c \sigma_t} \\ \mu = \frac{\sigma_c - \sigma_t}{2\sqrt{\sigma_c \sigma_t}} \end{cases}$$

La limite élastique sous pression de confinement vérifie:

$$\sigma_{y+P} = \sigma_c + \frac{\sigma_c}{\sigma_t} P$$

- Pour le critère de Tresca modifié:

$$\begin{cases} \tau_o = \frac{\sigma_c \times \sigma_t}{\sigma_c + \sigma_t} \\ \mu = \frac{3(\sigma_c - \sigma_t)}{2(\sigma_c + \sigma_t)} \end{cases}$$

La limite élastique sous pression de confinement vérifie:

$$\sigma_{y+P} = \sigma_c + \left(\frac{3\sigma_c - \sigma_t}{2\sigma_t} \right) P$$

- Pour le critère de Von Mises modifié:

$$\begin{cases} \tau_o = \frac{2\sqrt{2} \sigma_c^2}{3(\sigma_c + \sigma_t)} \\ \mu = \frac{\sqrt{2}(\sigma_c - \sigma_t)}{(\sigma_c + \sigma_t)} \end{cases}$$

La limite élastique sous pression de confinement vérifie:

$$\sigma_{y+P} = \sigma_c + \left(\frac{3\sigma_c - \sigma_t}{2\sigma_t} \right) P$$

On peut remarquer que les critères de Tresca et de Von Mises modifiés prévoient rigoureusement les mêmes coefficients en ce qui concerne la dépendance en pression.

Les valeurs de la contrainte au seuil d'écoulement du polypropylène mesurées en traction et en compression à pression atmosphérique à 20°C, 40°C, et 60°C ont été présentées au paragraphe V.I.1.

Les paramètres des critères ainsi que les pentes théoriques des droites $\sigma_y + P$, calculés à partir de ces valeurs, sont regroupées dans les tableaux suivants :

Paramètres du critère de Coulomb:

	20°C	40°C	60°C
S (MPa)	20,3	15,3	11,3
μ	0,21	0,25	0,29
Pente	1,52	1,63	1,76

Tableau V-2

Paramètres du critère de Tresca:

	20°C	40°C	60°C
S (MPa)	19,9	14,9	10,9
μ	0,31	0,36	0,41
Pente	1,8	1,94	2,15

Tableau V-3

Paramètres du critère de Von Mises:

	20°C	40°C	60°C
S (MPa)	28,4	22,8	18,1
μ	0,29	0,34	0,39
Pente	1,8	1,94	2,15

Tableau V-4

Les figures V-7 à V-9 montrent la comparaison des limites élastiques mesurées sous pression de confinement avec les valeurs prévues par les trois critères :

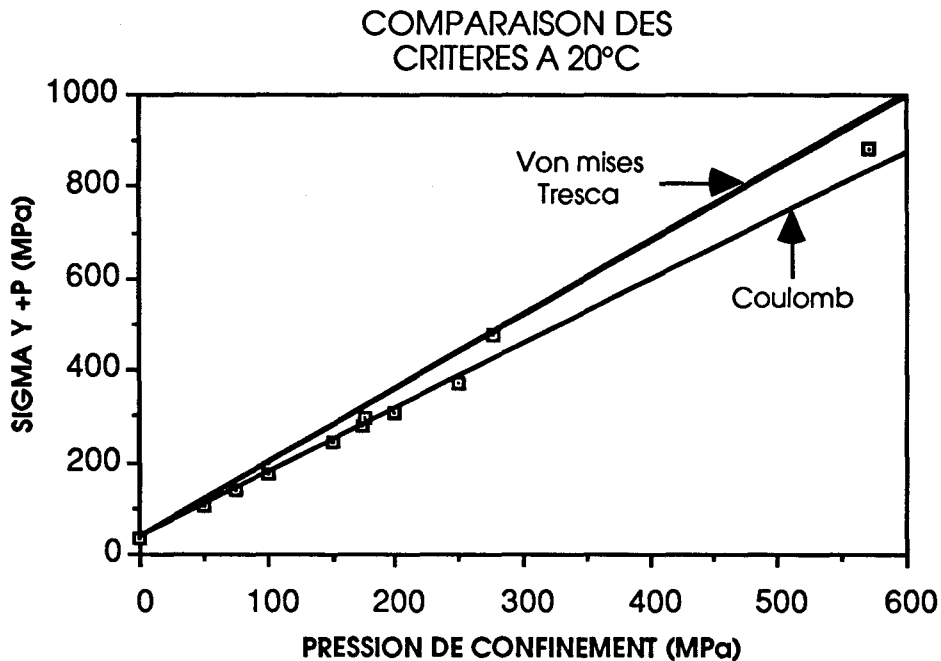


Figure V-7 Comparaison des prévisions des trois critères de plasticité avec les valeurs mesurées en compression sous pression de confinement. à 20°C

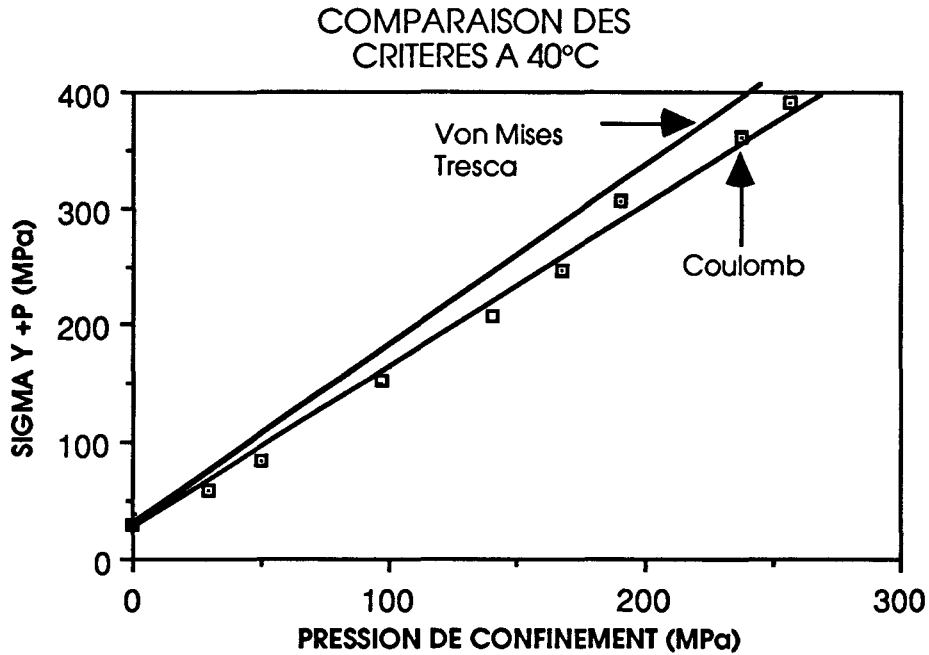


Figure V-8 Comparaison des prévisions des trois critères de plasticité avec les valeurs mesurées en compression sous pression de confinement à 40°C.

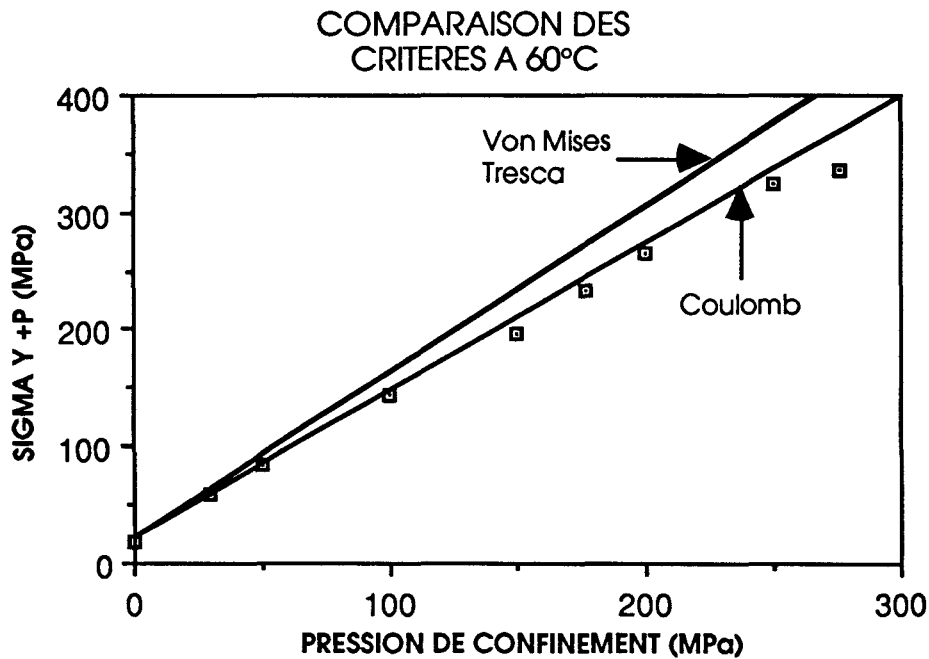


Figure V-9 Comparaison des prévisions des trois critères de plasticité avec les valeurs mesurées en compression sous pression de confinement à 60°C.

V.3.3. Conclusion

On peut constater sur les figures V-7 à V-9, que pour les trois températures étudiées, la droite théorique correspondant au critère de Mohr-Coulomb est plus proche des valeurs expérimentales de la contrainte au seuil d'écoulement sous pression de confinement que les droites prévues par les deux autres critères.

Par conséquent, on peut affirmer que c'est le critère de Mohr-Coulomb qui décrit le mieux le comportement plastique du polypropylène.

V.4. ACTIVATION THERMIQUE ET PRESSION DE CONFINEMENT

Pour décrire l'activation thermique de la plasticité des polymères, on peut utiliser une loi, qui relie entre eux les paramètres de l'écoulement plastique, c'est-à-dire la vitesse de déformation, la température, et la contrainte appliquée, comme la loi d'Eyring [17], ou l'approche d'Escaig [18]:

$$\dot{\epsilon}_p = \dot{\epsilon}_0 e^{-\left(\frac{\Delta G_0 - \sigma V^*}{kT}\right)}$$

Cette loi de comportement ne tient pas compte d'un éventuel effet de contrainte hydrostatique ou de contrainte normale. Ward [3] a déjà proposé, dans le cas de matériaux polymères obéissant au critère de Tresca, d'introduire dans le développement de

l'énergie libre, un deuxième terme de la forme P^*V , pour rendre compte de l'influence de la contrainte hydrostatique. Eyring [19] a également envisagé une prise en compte d'un deuxième terme.

Etant donné que le comportement plastique du polypropylène α est régi par le critère de Mohr-Coulomb, on peut proposer de manière analogue une modification de la loi de comportement, en introduisant un terme qui rend compte plutôt de l'influence de la contrainte normale.

La loi de comportement s'écrit alors:

$$\dot{\epsilon}_p = \dot{\epsilon}_0 e^{-\left(\frac{\Delta G_0 - |\tau|V_c + \sigma_n V_n}{kT}\right)}$$

avec:

$$\left\{ \begin{array}{l} V_c = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial |\sigma_c|}\right)_{\sigma_n, T} \\ \text{et} \\ V_n = +\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial |\sigma_n|}\right)_{\sigma_c, T} \end{array} \right.$$

Cette écriture tient uniquement compte de l'effet de la contrainte normale. Le critère de Mohr-Coulomb impose en outre que la contrainte de cisaillement dépend linéairement de la contrainte normale. On peut alors facilement montrer que cela impose:

$$\frac{V_c}{V_n} = +\mu$$

Les valeurs du volume d'activation mesurées en traction et en compression pour 40°C et 60°C donnent respectivement un rapport de 0,28 et 0,30 environ, ce qui est en accord avec les valeurs du coefficient μ du critère de Coulomb calculées pour ces deux températures (cf. Tableau V-2), à savoir 0,25 et 0,29 respectivement.

RESUME:

Pour décrire la plasticité du polypropylène α , il est nécessaire d'envisager un **critère de plasticité à deux paramètres**, ce qui permet de rendre compte de la différence de comportement entre traction et compression, ainsi que de l'influence de la pression hydrostatique sur la contrainte au seuil d'écoulement.

Les essais de déformation sous pression de confinement montrent que parmi les trois critères proposés, c'est le critère de Mohr-Coulomb qui décrit le mieux le comportement plastique du polypropylène α .

Dans l'étude de l'activation thermique de la plasticité du polypropylène, il est nécessaire de prendre en compte l'effet de contrainte normale lié au critère de Mohr-Coulomb

Références Bibliographiques

- [1] R. VON MISES
Gottinger Nachrichten, Math.Phys. Klasse 582 (1913)
- [2] H. TRESCA
Comp. Rend. Acad. Sci. Paris ; 64 (1867) 809
- [3] I.M. WARD
J. of Mater. Sci. ; 6, 1397;(1971)
- [4] R.A. DUCKETT, A.M. ZIHLIF
Egypt. J. Phys., 6, 1, 59 (1975)
- [5] P.B. BOWDEN, J.A.J UKES
J. of Mater. Sci ; 7, 52;(1972)
- [6] A.S. WRONSKI, M. PICK
J. of Mater. Sci. ; 12, 28;(1977)
- [7] D.C. DRUCKER
J. Mech. Phys. Solids , 1, 217; (1953)
- [8] R.H. SIGLEY, A.S. WRONSKI, T.V. PARRY
J. of Mater. Sci. ; 26, 1985;(1991)
- [9] J.C. BAUWENS
J. Polym. Sci .A-2 , 8, 893 (1970)
- [10] S.S. STERSTEIN; L. ONGCHIN
ACS Polym. Preprints , 10, 225, (1969)
- [11] S. RABINOWITZ, I.M. WARD, J.S.C PARRY
J. of Mater. Sci. ; 5, 29;(1970)
- [12] D.R. MEARS, K.D. PAE, J.A. SAUER
J. App. Phys. , 40, 11, 4229; (1969)

- [13] A.W.CHRISTIANSEN, E. BAER, S.V. RADCLIFFE
Phil. Mag., **24**, 451;(1971)
- [14] J.C.M. LI, J.B.C. WU
J. of Mater. Sci.; **11**, 445;(1976)
- [15] R.W. TRUSS, P.L. CLARCKE, R.A. DUCKETT, I.M. WARD
J. Polym. Sci, Polym. Phys .ed. , **22**, 191; (1984)
- [16] S.H JOSEPH, R.A. DUCKETT
Polymer , **19**, 837, (1978)
- [17] H. EYRING
J. Chem. Phys. , **4**, 283; (1936)
- [18] B. ESCAIG
Ann Phys. , **3**,207; (1978)
- [19] A.S.KRAUSZ, H. EYRING
"Deformation kinetics"; J WILEY & SONS (1975)

CONCLUSIONS

CONCLUSIONS

Lorsqu'on soumet un complexe métal-polymère constitué d'une feuille d'aluminium et d'un film de polypropylène smectique à un allongement à des vitesses et des taux de déformation très importants, en présence d'une contrainte normale on constate que les deux matériaux se déforment harmonieusement malgré la grande différence de leurs propriétés mécaniques.

Partant de ce constat, l'objectif de ce travail était de contribuer à la compréhension des mécanismes de déformation du complexe. Cette compréhension implique une parfaite connaissance caractéristiques mécaniques et structurales du polymère, et c'est dans cette direction que nous avons choisi d'orienter notre étude. Cela nous a permis de mettre en évidence les points suivants:

- Tout d'abord l'existence d'une transformation de phase smectique -> monoclinique induite par la plasticité dans le polypropylène, cette transformation étant complète pour des taux de déformation supérieur à 50%, et ce pour toute température supérieure à la transition vitreuse du polypropylène. Cette transformation est due à un réarrangement local des chaînes activé par la déformation plastique, au cours de la transformation fibrillaire décrite par Peterlin.

- Le comportement mécanique du polypropylène est fortement influencé par la température et la vitesse de déformation, mais également par la structure. On montre en effet que la contrainte au seuil d'écoulement de la forme monoclinique est double de celle de la forme smectique mesurée dans les mêmes conditions de température et de vitesse. Le volume d'activation des deux variétés allotropiques est en outre inversement proportionnel à la contrainte d'écoulement.

CONCLUSIONS

- Les essais sur gallingmètre montrent l'influence cruciale de l'adhérence sur l'aptitude à la déformation du complexe aluminium polypropylène.

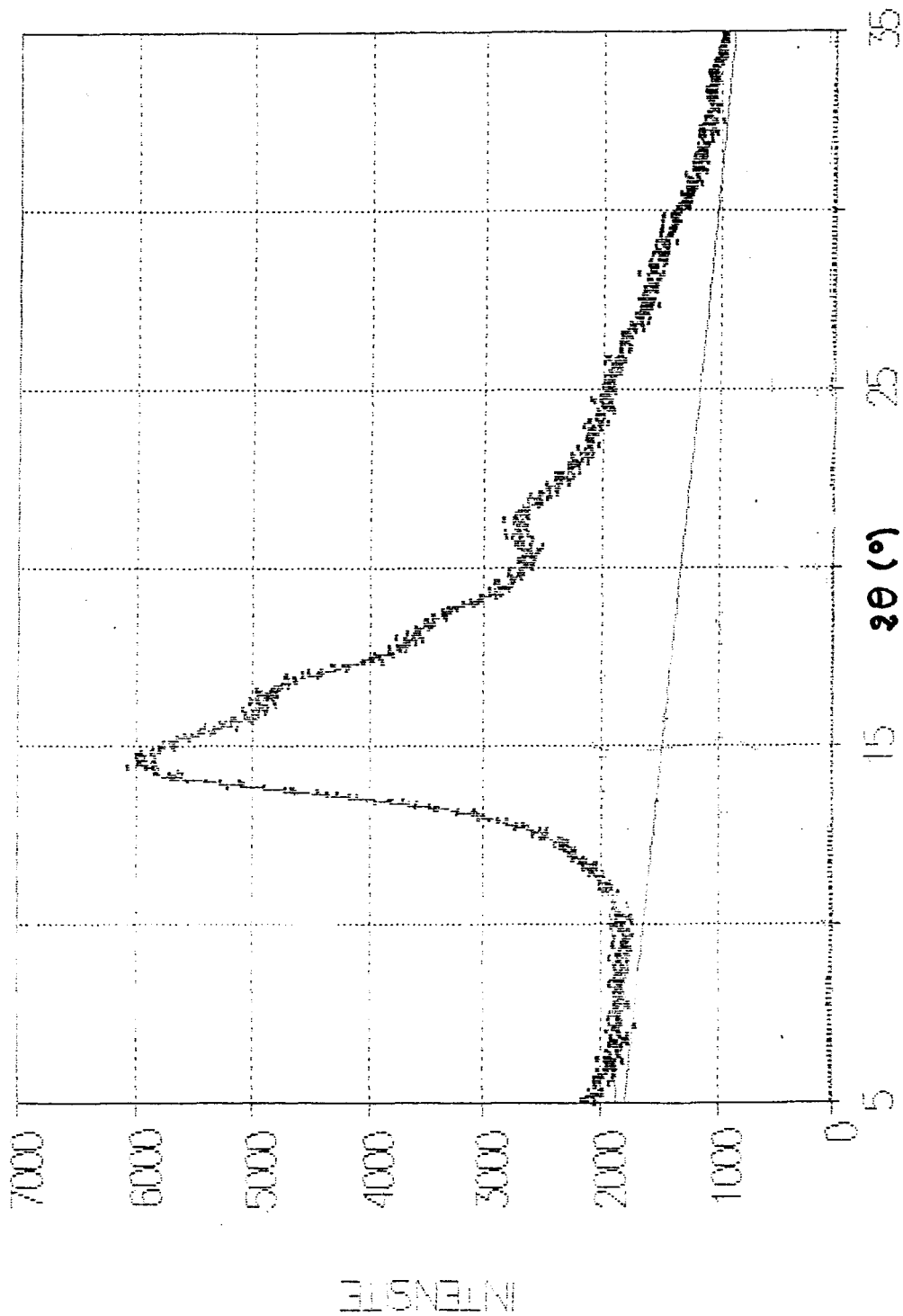
- La caractérisation mécanique du polypropylène sous pression hydrostatique permet de montrer que l'on peut décrire son comportement plastique par le critère de Coulomb. Elle met en évidence la forte dépendance de la limite élastique du polypropylène avec la pression de confinement. On pourrait extrapoler à environ 240 MPa la valeur de la limite élastique du polypropylène dans les conditions de déformation utilisées pour les essais à grande vitesse, soit une valeur très proche de celle de l'aluminium.

Finalement, on peut en conclure que l'aptitude du complexe aluminium/polypropylène à subir une déformation plastique résulte de deux ingrédients:

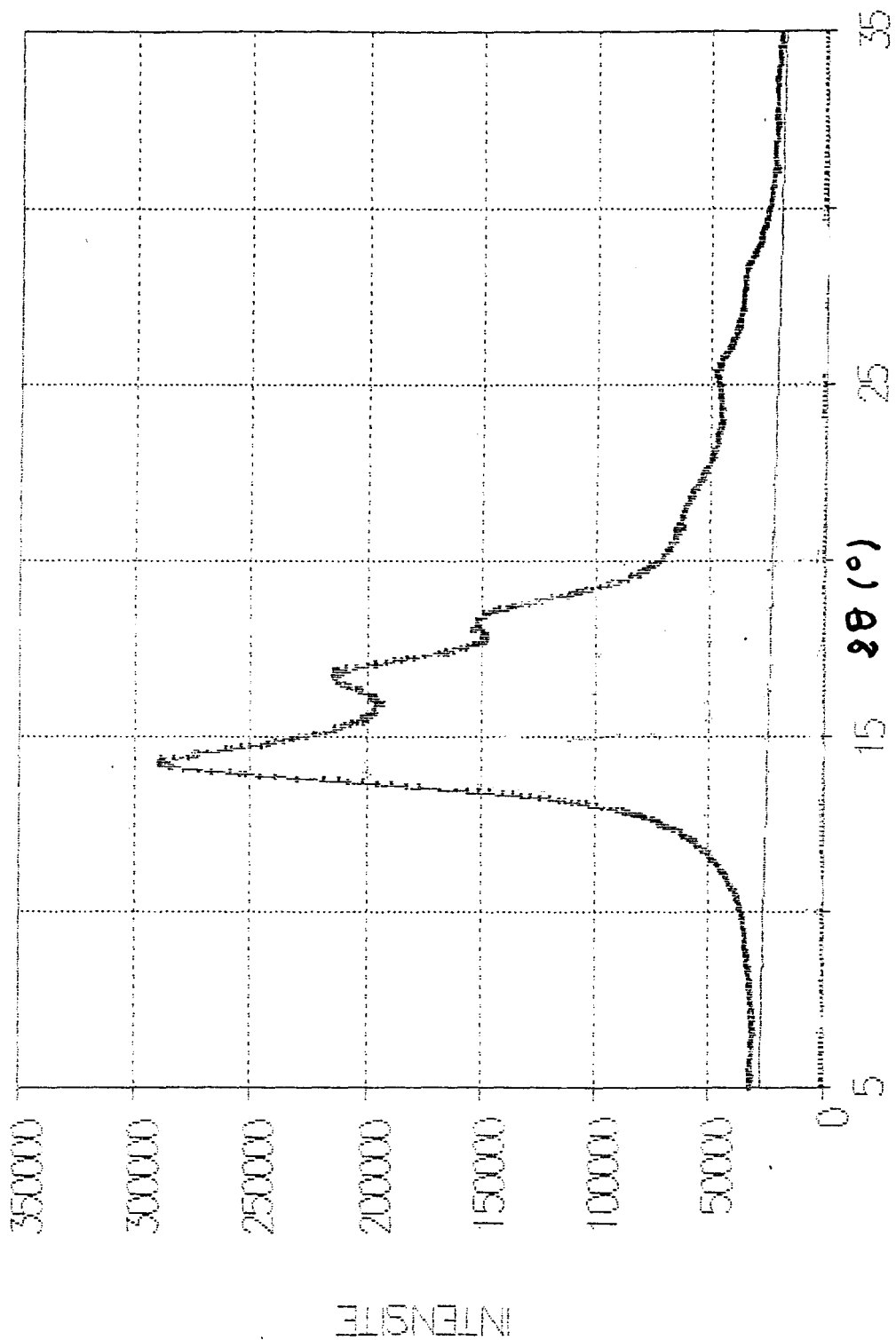
- D'une part, la qualité de l'adhérence entre les deux constituants du complexe, qui permet la continuité des déformations au travers de l'interface polymère/métal.

- D'autre part, la contrainte normale appliquée lors de la déformation à grande vitesse et la forte piézo - dépendance de la contrainte d'écoulement du polypropylène, font que les caractéristiques mécaniques plastiques des deux constituants se trouvent très proches.

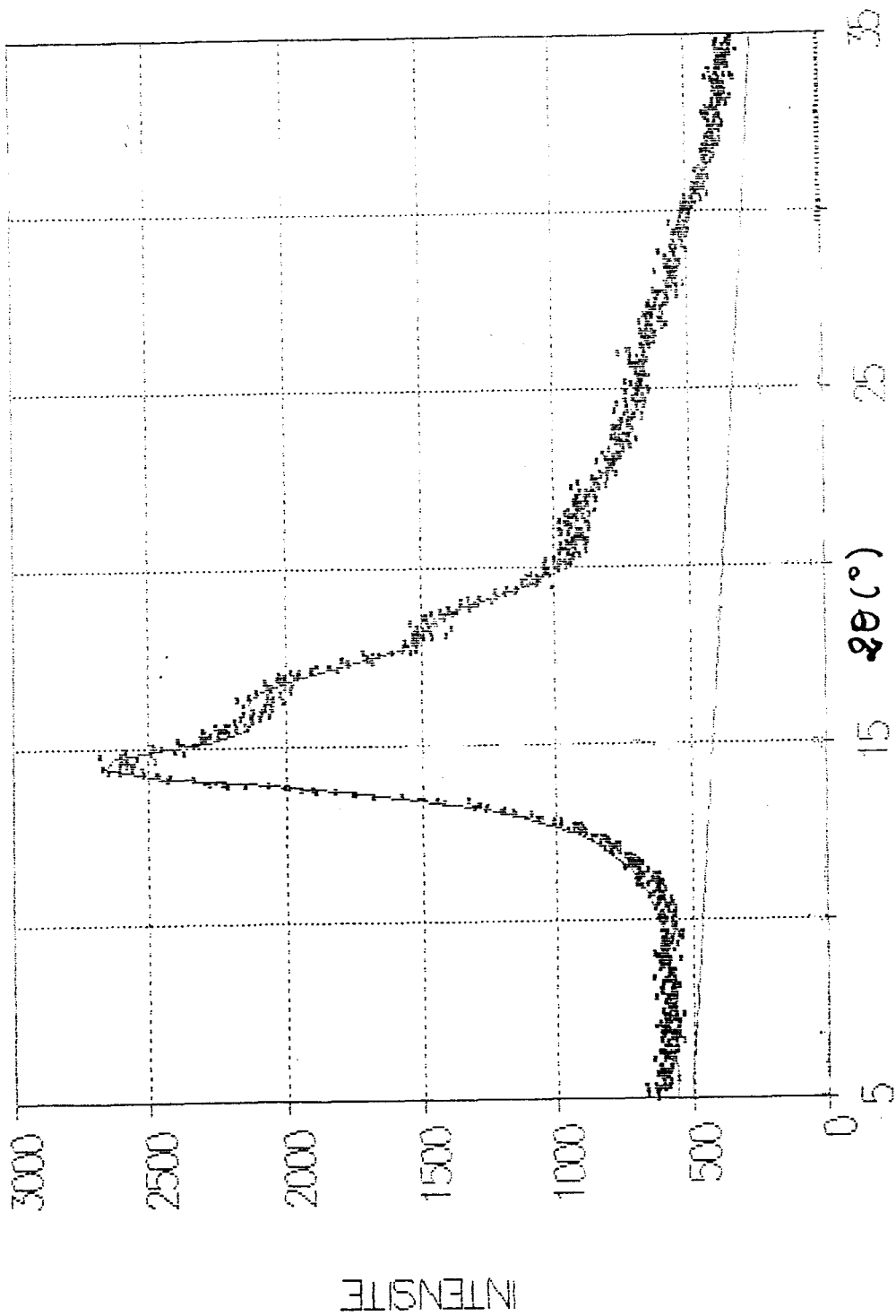
ANNEXE



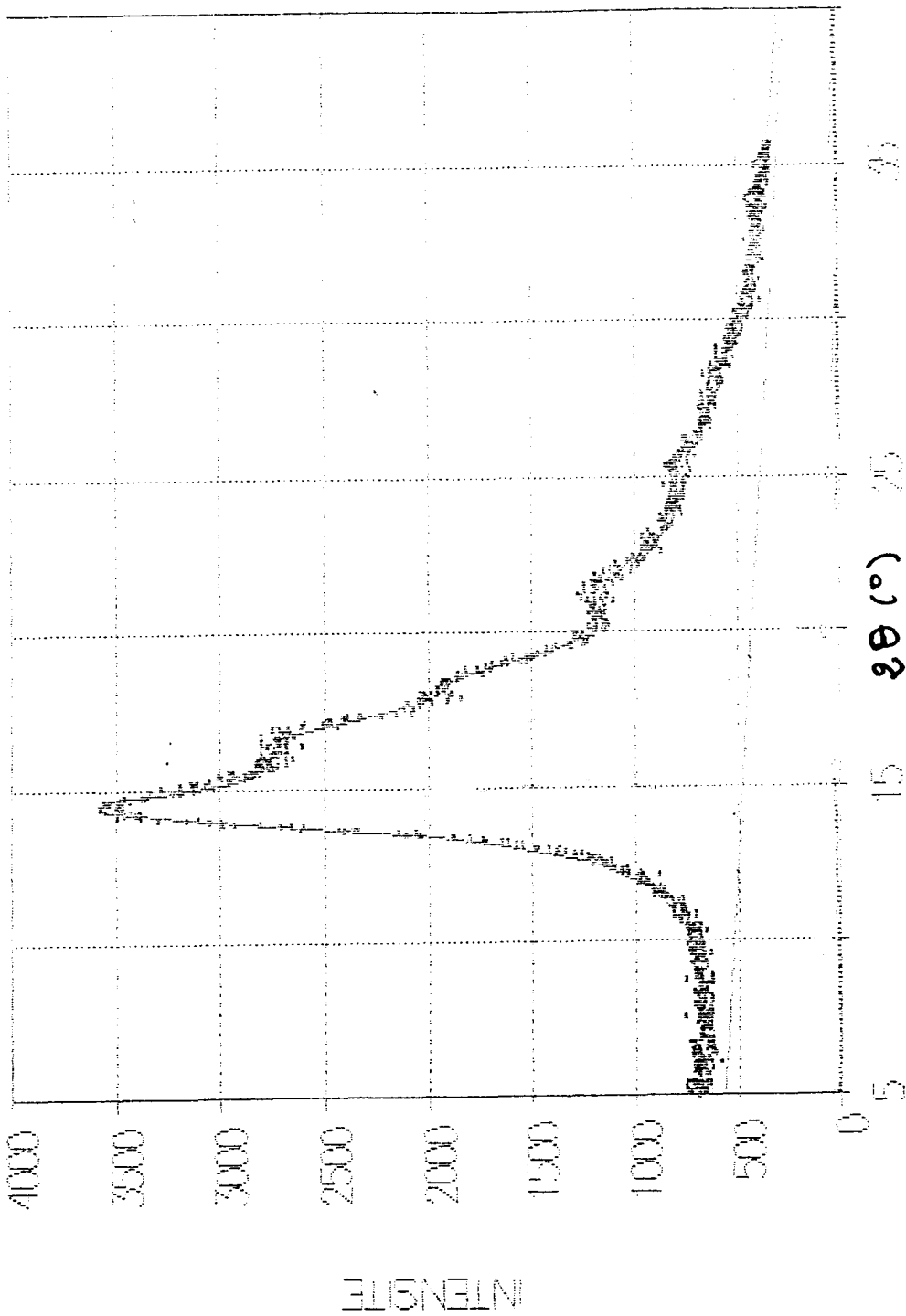
Spectre de diffraction d'un film de polypropylène smectique étiré à 25 °C pour une vitesse de déformation de $5 \cdot 10^{-2} s^{-1}$.



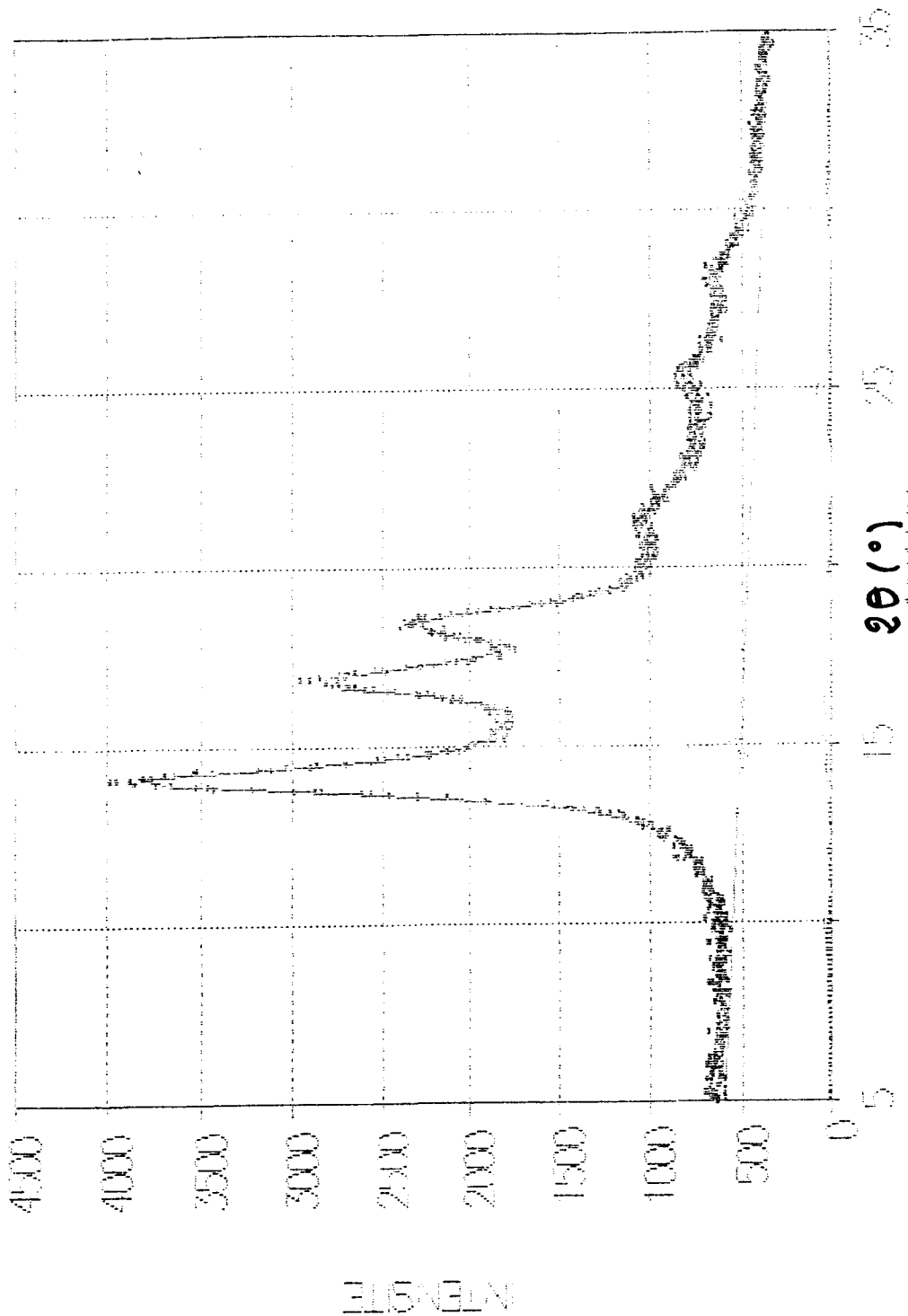
Spectre de diffraction d'un film de polypropylène smectique étiré à 40 °C pour une vitesse de déformation de $1,4 \cdot 10^{-2} s^{-1}$.



*Spectre de diffraction d'un film de polypropylène smectique étiré à 40 °C
pour une vitesse de déformation de $5 \cdot 10^{-2} \text{s}^{-1}$.*



Spectre de diffraction d'un film de polypropylène smectique étiré à 40 °C pour une vitesse de déformation de $1,5 \cdot 10^{-1} \text{s}^{-1}$.



Spectre de diffraction d'un film de polypropylène smectique étiré à 60°C pour une vitesse de déformation de $1,5 \cdot 10^{-1}\text{s}^{-1}$.

**INDEX DES AUTEURS
CITES EN REFERENCE**

A

AGBOSSOU, A.	40
AIZLEWOOD, J.M.	33
ALBEROLA, N.	40
ALBERS, J.H.M.	89
ARMIGLIATO, A.	38
ASANO, T.	91

B

BAER, E.	33, 118
BALTA-CALLEJA, F.J.	89, 108, 91
BASSIGNY, V.	87
BAUWENS, J.C.	118
BECKETT, B.R.	33
BERSTED, B.H.	33
BIRGENSEN, F.L.	33
BODOR, G.	38
BOERIO, F.J.	39
BOWDEN, P.B.	117
BOYD, R.H.	20
BOYER, R.F.	20
BUCK, H.	39

C

CARTER, T.J.	38
CELOTTI, G.	38, 34
CHIEN, M.C.	87
CHIRKOV N.M.	39
CHRISTIANSEN, A.W.	118
CHRISTIANSEN, M.	33
CIAMPELLI, F.	39
CLARCKE, P.L.	121
CLEMENTS, J.	89, 108
COLETTE, J.W.	39
CORRADINI, P.	33, 34, 38
COULON, G.	91, 94
COURBON, J.	21, 84
CRIST, B.	89, 108
CUDBY, M.E.A.	39, 40, 90

D

DE LANGE, B.G.M.	33
DE ROSA, C.	38
DENEUVILLE, P.	21, 84
DRUCKER, D.C.	118
DUCKETT, R.A.	117, 121, 139

	E	
ELENGA, R.		87, 44
ESCAIG, B.		19, 91, 94, 139
EYRING, H.		139, 140
	F	
FERGUSON, R.C.		39
FERNANDO, P.L.		39, 40
FICHERA, A.		34, 40
FILLON, B.		40
FRANCOIS, P.		13, 16
FUGIER, M.		40
FUJIWARA, Y		91
	G	
GANIS, P.		33
GAUCHER, V.		13
GEIL, P.H.		33, 36, 90, 91
GENT, A.N.		87
GEZOVICH, D.M.		33, 36, 91
GLOAGEN, J.M.		13
GLOTIN, M.		39, 40, 90
GREBOWICZ, J.		34
GRELL, M.		38
GUERRA, G.		38
GUSSONI, M		39
	H	
HENDRA, P.J.		39, 40, 90
HINDE, R.M.		38
HOLDSWORTH, P.I.		44
HSU, C.C.		90
HUE, B		13
	J	
JACOBY, P.		33
JOSEPH, S.H		121, 139
JUKES, J.A.		117
	K	
KAPUR, S.		33
KARDOS, J.L.		33
KELLO, A.		38
KISSEL, W.J.		33
KISSIN, Y.V.		39
KOENIG, J.L.		39
KRAUSZ, A.S.		140
KRUEGER, W.L.		91

	L	
LEBAIGUE, O.		21, 84
LEFEBVRE, A.		16
LEFEBVRE, J.M.		13, 91, 94
LI, J.C.M.		118
LUONGO, J.P.		39
	M	
MACALLISTER, P.B.		38
MADAN, S.		87
MATSUO, M.		91
MEARS, D.R.		118
MILLER, R.L.		33, 34, 38
MIRABELLA, F.M.		39, 40
MORRIS, H.W.		91
	N	
NATTA, G.		33,34, 38
	O	
O'KANE, W.J.		91
ONGCHIN, L.		118
OVENALL, D.W.		39
	P	
PAE, K.D.		118
PALS, D.T.F.		89
PARRY, J.S.C.		118
PARRY, T.V.		118,121
PEIRERA, J.R.C.		87
PERALDO, M.		33,34
PETERLIN, A.		87, 89, 108, 91
PETIT, D.		40
PETRACCONI, V.		38
PICK, M.		117
PORTER, R.S.		34, 38, 86, 87
PORZUCEK, K.		91, 94, 103
	R	
RABINOWITZ, S.		118
RADCLIFFE, S.V.		118
RAHALKAR, R.R.		39, 40, 90
READ, B.E.		91
RIETSCH, F.		44, 87
RISHINA, L.		39
ROETLING, J.A.		91
ROGERS, C.E.		33
ROLANDO, R.J.		91
RYAN, A.J.		91



	S	
SAMUELS, R.J.		78, 91
SARAF, R.		34, 38, 40, 86
SAUER, J.A.		118
SAWATARI, C.		91
SCHULTZ, J.M.		42
SEGUELA, R.		13, 44, 87
SHANKERNARAYANAN, M.J.		39, 40
SIGLEY, R.H.		118, 121
SMITH, C.E.		33
STERSTEIN, S.S.		118
	T	
TENUSSI, P.A.		33
TRESCA, H.		116
TRUSS, R.W.		121
TSVETKOVA, V.I.		39
TURNER JONES, A.		33, 44
	V	
VAN DER ZEE, P.		89
VAN KREVELEN, D.W.		23, 97
VANDERSCHAEVE, G.		16
VASKO, P.D.		39
VILE, J.		39, 40, 90
VITTORIA, V.		34
VON MISES, R.		116
	W	
WARD, I.M.		89, 108, 117, 118, 121
WEISS, R.A.		87
WILLIS, H.A.		39, 40, 88
WRONSKI, A.S.		117, 118, 121
WU, J.B.C.		118
WUNDERLICH, B.		33, 34
	Y	
YOUNG, R.J.		91
	Z	
ZANNETTI, R.		34, 40, 38
ZERBI, G.		39
ZICHY, V.		39, 40, 90
ZIHLIF, A.M.		117

